

Selektive Adsorption von Nickel(II)- und Cobalt(II)-Ionen aus sauren Prozesslösungen

Von der Fakultät für Maschinenbau und Bauingenieurwesen

der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktor-Ingenieurin / eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Friederike Karolin Kriese

aus Hannover

Hamburg, 2024

Datum der mündlichen Prüfung: 25.03.2024

Erstgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg

Zweitgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Meier

Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg

Die vorliegende Arbeit entstand teilweise im Rahmen des Projektes *WIPA* (Az.: 17-04.02.01-10/2018), das aus Mitteln des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert wurde.

Danksagung

Ich möchte besonders Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer für die Bereitstellung des interessanten Themas und die wissenschaftliche Betreuung danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Meier danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Kolleginnen und Kollegen Dr.-Ing. Helena Horn, Björn Robeck, Katharina Hoff, Dr. rer. nat. Stephan Lassen, Lea Koch, Tatjana Distel und Beate Scheepker danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit, die interessanten Diskussionen und die gemeinsam verbrachte Zeit.

Allen Studierenden, die ihre Abschlussarbeiten bei mir geschrieben oder anderweitig zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich ganz besonders herzlich für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Freunden, meiner Familie und insbesondere meinen Eltern sowie meiner Schwester danke ich für die fortwährende Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Jonas, danke, dass du zur richtigen Zeit in mein Leben getreten bist.

Kurzfassung

Der Bedarf an Rohstoffen wie Nickel, Cobalt und Lithium ist aufgrund der wachsenden Nachfrage an Batterien stark angestiegen. Zur Abdeckung dieser hohen Nachfrage wird der Einsatz von effizienten Recyclingverfahren immer wichtiger. Die Adsorption als verfahrenstechnische Grundoperation ist ein leistungsfähiges Trennverfahren, da unter anderem eine hohe Selektivität einstellbar ist.

In dieser Arbeit erfolgte die Identifizierung und Charakterisierung eines funktionalisierten Silica-basierten Adsorbens zur selektiven Abtrennung von Nickel(II)-Kationen in Anwesenheit von Cobalt(II)-Kationen mit dem Ziel dieses im Batterierecycling bzw. in der galvanischen Beschichtungen von Bauteilen mit Gold einzusetzen. Herausfordernd war zum einen, selektiv bindende Liganden zu finden, da die beiden Zielstoffe physikalisch-chemisch ähnliche Eigenschaften aufzeigen. Zum anderen lagen mit sauren pH-Werten und erhöhten Temperaturen Prozessbedingungen vor, die ungünstig für eine adsorptive Bindung sind.

Im Zuge des Auswahlverfahrens für das Adsorbens wurde identifiziert, dass trotz initialem sauren pH-Wert der pH-Wert während der Adsorption durch einige der funktionalisierten Adsorbentien in das basische Milieu verschoben wurde, sodass die Abtrennung durch Metallhydroxid-Fällung anstatt Adsorption erfolgte. Dies wurde in früheren Studien in der Literatur nicht berücksichtigt. Die Kontrolle des pH-Wertes im Gleichgewichtszustand in diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten wurde daher als erstes Screening-Kriterium etabliert.

Das für die Anwendung schließlich favorisierte Adsorbens HSU331 ermöglichte die Abtrennung von Nickel(II) und Cobalt(II) durch Chelat-Komplexbildung unter den gegebenen Prozessbedingungen. Dabei brachte der Komplex Nickel(II)/HSU331 im direkten Vergleich zu Cobalt(II)/HSU331 stets eine höhere Gleichgewichtskonstante hervor. Als Selektivitätsmechanismus wurde dadurch der energetische Effekt ausgenutzt. Folglich konnten hohe integrale Selektivitäten für Nickel(II) bis $S_{\text{Nickel(II)/L,L}} = 0,98$ quantifiziert werden. Voraussetzung für das Eintreten der Selektivität war, dass die gesamte initiale Adsorptivstoffmenge ungefähr der Stoffmenge der vorliegenden Bindungsstellen entsprach. Die Selektivität bezüglich Nickel(II) blieb vergleichbar bis zu $S_{\text{Nickel(II)/L,L}} = 0,97$ bei Erweiterung des Modellsystems Nickel(II)/Cobalt(II) um Lithium(I) bzw. einer Goldelektrolytlösung. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Gleichgewichtsbeladungen nach 5 bis 10 min erreicht wurden, sodass kurze Verweilzeiten für eine spätere kontinuierliche Betriebsweise der Adsorption eingestellt werden können. Desorptionsuntersuchungen bestätigten die unterschiedliche Gleichgewichtslage zwischen Nickel(II)/HSU331 und Cobalt(II)/HSU331. Cobalt(II) wurde bereits vollständig durch eine verdünnte Salpetersäurelösung mit pH = 1,0 desorbiert, Nickel(II) hingegen erst bei pH = 0,5.

Abstract

The demand for raw materials such as nickel, cobalt and lithium has risen due to the growing demand for batteries. In order to meet this high demand, the use of efficient recycling processes is becoming important. Adsorption as a basic process engineering operation is an efficient separation process, since e.g. a high selectivity can be set.

In this work, a functionalized silica-based adsorbent for the selective separation of nickel(II) cations in the presence of cobalt(II) cations was identified and characterized with the aim of using it in battery recycling or in the electroplating of components with gold. On the one hand, it was challenging to find selectively binding ligands, as the two target substances have similar physical-chemical properties. On the other hand, acidic pH values and increased temperatures are unfavorable process conditions for adsorptive bonding.

In the course of the screening process for the adsorbent, it was identified that despite the initial acidic pH value, the pH value was shifted to the basic environment during adsorption by some of the functionalized adsorbents, so that separation took place by metal hydroxide precipitation instead of adsorption. This was not considered in previous studies in the literature. The control of the pH value in the equilibrium state in discontinuous adsorption experiments was therefore established as the first screening criterion.

The adsorbent HSU331, finally favored for the application, enabled the separation of nickel(II) and cobalt(II) by chelate complexation under the given process conditions. The complex nickel(II)/HSU331 always produced higher equilibrium constants in direct comparison to cobalt(II)/HSU331. Thus, the energetic effect was exploited as a selectivity mechanism. Consequently, high integral selectivities for nickel(II) up to $S_{\text{Nickel(II)/L,L}} = 0.98$ could be quantified. A requirement for the occurrence of selectivity was that the total initial adsorptive amount corresponded approximately to the amount of substance of the binding sites present. The selectivity with respect to nickel(II) (up to $S_{\text{Nickel(II)/L,L}} = 0.97$) remained comparable when the model system nickel(II)/cobalt(II) was extended by lithium(I) or a gold electrolyte solution. Kinetic investigations showed that the equilibrium loadings were reached after 5 to 10 min, so that short residence times can be set for a later continuous operation of the adsorption. Desorption tests confirmed the difference in equilibrium state between nickel(II)/HSU331 and cobalt(II)/HSU331. Cobalt(II) was already completely desorbed by a diluted nitric acid solution with $\text{pH} = 1.0$, whereas nickel(II) was only desorbed at $\text{pH} = 0.5$.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	IX
1 Motivation und Zielsetzung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Adsorption	5
2.1.1 Gleichgewichtsthermodynamik	7
2.1.2 Adsorptions-Isothermen	8
2.1.3 Kinetik und Stofftransport	10
2.1.4 Selektivität	13
2.1.5 Adsorptionsmechanismen	15
2.2 Desorption	16
2.3 Adsorbentien	17
2.3.1 Matrixmaterialien	17
2.3.2 Liganden	18
2.3.3 pH-Wert-Abhängigkeit der Oberflächenladung	19
2.4 Adsorptive	19
2.5 Chemie der Metallkomplexe	21
2.6 Metallhydroxid-Fällung	25
2.7 Analytik	26
2.7.1 Massenspektrometrie	26
2.7.2 Quantitative Elementaranalyse	29
2.7.3 Digitalmikroskopie	30
3 Material und Methoden	32
3.1 Adsorbentien	32
3.2 Synthese der Adsorbentien	34
3.3 Analytik	35
3.3.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	35
3.3.2 Quantitative Elementaranalyse	37
3.3.3 Digital mikroskopische Untersuchung	39
3.3.4 Potentiometrische Titration	39
3.4 Versuchsaufbauten und experimentelles Vorgehen	39
3.4.1 Adsorptionsuntersuchungen im Gleichgewichtszustand	40
3.4.2 Adsorptionsuntersuchungen mit kontinuierlicher Versuchsführung im Adsorbens-Auswahlverfahren 1	45

3.4.3 Kinetische Untersuchungen.....	47
3.4.4 Desorption	48
3.5 Fehlerdiskussion.....	49
4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation.....	52
4.1 Adsorbens-Entwicklung	52
4.1.1 Adsorbens-Auswahlverfahren 1.....	53
4.1.2 Adsorbens-Auswahlverfahren 2.....	67
4.2 Charakterisierung von Adsorbens HSU331 – Einzelkomponenten-Adsorption	71
4.2.1 Isothermen	72
4.2.2 Adsorptionsmechanismus	73
4.2.3 Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtslage	78
4.2.4 Kinetik.....	80
4.2.5 Desorption	84
4.3 Charakterisierung von Adsorbens HSU331 – Konkurrenzadsorption	86
4.3.1 Isothermen	86
4.3.2 Kinetik.....	91
4.3.3 Selektivität	95
4.4 Einordnung der Ergebnisse in industrielle Anwendungsfelder	97
4.4.1 Anwendung im Umfeld der Galvanik	97
4.4.2 Anwendung im Umfeld des Li-Ionen-Batterie-Recyclings.....	104
5 Zusammenfassung	109
6 Ausblick.....	112
Literaturverzeichnis.....	XVII
Abbildungsverzeichnis	XXIX
Tabellenverzeichnis	XXXII
Anhang	XXXV
Lebenslauf	XXXVIII

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen, allgemein

CHNS	Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel-Elementaranalyse
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
DETA	Diethylentriamin
EU	Europäische Union
GC	Gas-Chromatographie
HDPE	High-density Polyethylen
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ISTD	Interner Standard
HSU3XX	Adsorbens mit Porengröße 60 Å mit Ligand XX
HSU5XX	Adsorbens mit Porengröße 100 Å mit Ligand XX
L	Ligand
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
p. a.	pro analysi, Verwendung für analytische Verfahren
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen

Abkürzungen, Chemische Komponenten

As(III)	Arsen-Kation, trivalent
Au	Gold-Atom
[Au(CN) ₂] ⁻	Dicyanoaurat-Anion
Bi	Bismut-Atom
C	Kohlenstoff-Atom
Ca(II)	Calcium-Kation, bivalent
Cd(II)	Cadmium-Kation, bivalent
Ce	Cerium-Atom

Co	Cobalt-Atom
Co(II)	Cobalt-Kation, bivalent
Co(III)	Cobalt-Kation, trivalent
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	Cobalt(II)-Kation, hydratisiert
Co(OH) ₂	Cobalt(II)-hydroxid
Co(NO ₃) ₂ ·(H ₂ O) ₆	Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat
[Co(OH) ₄] ²⁻	Cobaltat-Komplex
[Co(OH) ₆] ⁴⁻	Cobaltat-Komplex
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cu(II)	Kupfer-Kation, bivalent
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
Fe(II)	Eisen-Kation, bivalent
Ge	Germanium
H	Wasserstoffatom
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂ O	Wasser-Molekül
H ⁺ /H ₃ O ⁺	Proton/Oxonium-Ion
[H ₅ EDTA] ⁺	fünffach protoniertes EDTA
IDA	Iminodiessigsäure
L	Ligand
Li	Lithium-Atom
⁶ Li	Lithium-Isotop, Atommasse 6 u
Li(I)	Lithium-Kation, monovalent
[Li(H ₂ O) ₄] ⁺	Lithium-Ion, hydratisiert
LiNO ₃	Lithium(I)-nitrat
MA-DTPA	Melamin-Diethylentriaminpentaessigsäure

MIDA	<i>N</i> -Methyliminodiessigsäure
Mn(II)	Mangan-Kation, bivalent
M ²⁺	Metall-Kation, bivalent
N	Stickstoff-Atom
N ₂	Molekularer Stickstoff
Ni	Nickel-Atom
Ni(II)	Nickel-Kation, bivalent
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	Nickel-Kation, hydratisiert
Ni(OH) ₂	Nickel(II)-hydroxid
Ni(NO ₃) ₂ ·(H ₂ O) ₆	Nickel(II)-nitrat Hexahydrat
[Ni(OH) ₆] ⁴⁻	Nickel(II)-hydroxo-Komplex
NO _x	Stickstoffoxide
NTA	Nitrilotriessigsäure
OH ⁻	Hydroxid-Ion
Pb(II)	Blei-Kation, bivalent
R-NH ₂	Amino-Gruppe, gebunden an einen Rest
R-NH ₃ ⁺	Protonierte Amino-Gruppe, gebunden an einen Rest
S	Schwefel-Atom
Sc	Scandium-Atom
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
Tl	Thalium-Atom
Y	Yttrium-Atom
Zn(II)	Zink-Kation, bivalent

Symbole

Arabische Formelzeichen

a	Anteil der zugänglichen Oberfläche für Silane	-
a_{ads}	Massenspezifische Adsorbens-Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
A_{ads}	Adsorbens-Oberfläche	m^2
a_i	Aktivität der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
b	Freundlich-Exponent	-
B	Bezugsgröße der Gleichgewichtsbeladung	$\text{g} / \mu\text{mol}_L / \text{m}^2$
C	Integrationskonstante	- / $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$
c_i	Konzentration der Komponente i	$\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$
c^*	Gleichgewichtskonzentration	$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
c_i^*	Gleichgewichtskonzentration der Komponente i	$\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$
$c_{i,0}$	Initiale Konzentration der Komponente i	$\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$
c_{ges}	Gesamt-Konzentration	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$c_{\text{H}^+, \text{freig}}$	Konzentration der freigesetzten Protonen	$\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$c_{M, \text{ads}}$	Konzentration des Adsorpts	$\mu\text{mol}_M \cdot \text{L}^{-1}$
$c_{M, t}$	Metall-Kation-Konzentration zum Zeitpunkt t	$\mu\text{mol}_M \cdot \text{L}^{-1}$
d_i	Durchmesser des Adsorptivs	Å
D_{ij}	Binärer Diffusionskoeffizient (Komponente i in Phase j)	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_p	Partikeldurchmesser	μm
d_{pore}	Porendurchmesser	Å
\bar{d}_{pore}	Mittlerer Porendurchmesser	Å
f	Überschussfaktor	-
F	Faraday-Konstante	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
$F_{\text{Ligand}, a}$	Ligand-Funktionalisierungsdichte	$\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$
$F_{\text{Ligand}, i}$	Massenspezifische Stoffmenge des Liganden analysiert über Komponente i	$\mu\text{mol}_L \cdot \text{g}^{-1}$
f_o	Objektivbrennweite	mm
f_t	Brennweite der Tubuslinse	mm

G	Funktionalisierungsgrad	%
i	Anzahl der freigesetzten Protonen	-
J_i	Teilchenstromdichte der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k_1	Geschwindigkeitskonstante Pseudo 1. Ordnung	s^{-1}
k_2	Geschwindigkeitskonstante Pseudo 2. Ordnung	$\mu\text{mol} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_a	Dissoziationskonstante	s^{-1}
k_A	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption	$(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{m-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_D	Geschwindigkeitskonstante der Desorption	$(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^{m-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K'	Effektive Stabilitätskonstante	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
K_F	Freundlich-Gleichgewichtskonstante	$\text{L}^n \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{1-n}$
K_H	Henry-Konstante	$\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$
K_i	Stabilitätskonstante des Komplexes i	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$
k_{id}	Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden intrapartikulären Diffusionsprozesses	$\mu\text{mol} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-0,5}$
K_L	Langmuir-Gleichgewichtskonstante	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_{L,M(OH)_m}$	Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxids	$\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$
K_{ML}	Gleichgewichtskonstante der Metall-Kation/ Ligand-Wechselwirkung	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
K_{Silanol}	Kiselev-Zhuravlev-Konstante	$\mu\text{mol}_{\text{Silanol}} \cdot \text{m}^{-2}$
K_s	Säure-Dissoziationskonstante	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
m	Wertigkeit der Ladung / Anzahl der Moleküle / Reaktionsordnung	-
M	Gesamtvergrößerung	-
m_i	Masse der Komponente i	g
M_i	Molare Masse der Komponente i	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_M	Monitorvergrößerung	-
M_O	Optische Vergrößerung durch das Objektiv	-
m_S	Sensor-Vergrößerung	-
n	Anzahl der Liganden oder der Versuche	-
$n_{\text{ads},i}$	Adsorbierte Stoffmenge der Komponente i	μmol

$n_{des,i}$	Desorbierte Stoffmenge der Komponente i	μmol
$n_{\text{H}^+, \text{neutralisiert}}$	Stoffmenge der neutralisierten H_3O^+ -Ionen	μmol
n_i	Stoffmenge der Komponente i	μmol
$n_{i,0}$	Initiale Stoffmenge der Komponente i	μmol
n_i^*	Gleichgewichtsstoffmenge der Komponente i	μmol
$n_{i,\text{wt}}$	Massenspezifische Stoffmenge der Komponente i	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$
n_k^*	Gleichgewichtsstoffmenge des Produktes k	μmol
$n_{\text{M},t}$	Metall-Kation-Stoffmenge zum Zeitpunkt t	μmol_M
p	Druck	MPa
p	Anzahl der Wasser-Moleküle	-
pH_0	Initialer pH-Wert	-
pH_{aus}	pH-Wert am Ausgang der Kolonne	-
pH_{ein}	pH-Wert am Eingang der Kolonne	-
pH_{GG}	Gleichgewichts-pH-Wert	-
pH_{pzc}	pH-Wert, bei dem die Oberflächenladung null ist	-
$\text{p}K_{\text{b},i}$	Negativer lg der Basendissoziationskonstante	-
$\text{p}K_{\text{S}}$	Negativer lg der Säuredissoziationskonstante	-
$\text{p}K_{\text{W}}$	Ionenprodukt des Wassers	-
q	Oberflächenbeladung	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
q^*	Gleichgewichtsbeladung	$\mu\text{mol}_\text{M}\cdot\mu\text{mol}_\text{L}^{-1}$
q_t	Adsorbensbeladung zum Zeitpunkt t	$\mu\text{mol}_\text{M}\cdot\mu\text{mol}_\text{L}^{-1}$
q_{max}	Maximale Gleichgewichtsbeladung (Langmuir)	$\mu\text{mol}_\text{M}\cdot\mu\text{mol}_\text{L}^{-1}$
Q_s	Oberflächenladung	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$S_{k,i}$	Integrale Selektivität des Produktes k zum umgesetzten Edukt i	-
$S_{\text{M(OH)}_m}$	Sättigungskonzentration des Metallhydroxids	$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
t	Zeit	s / min / h
T	Temperatur	K / °C

V	Volumen	L
V_{Pore}	Spezifisches Porenvolumen	mL·g ⁻¹
\dot{V}	Volumenstrom	mL·min ⁻¹
w	Massenanteil der Komponente i	-
x	Weg in x-Richtung	m
x_M	Diagonale Monitorgröße	Zoll
x_S	Größe des Bildsensors	Zoll
X_i	Umsatz des Edukts i	-
$Y_{k,i}$	Ausbeute des Produktes k zum eingesetzten Edukt i	-
z_i	Anzahl des Atoms i im Liganden	-

Griechische Formelzeichen

α_L	Nebenreaktionskoeffizient der Liganden	-
α_M	Nebenreaktionskoeffizient des Adsorptivs	-
$\alpha_{M1,M2}$	Selektivitätskoeffizient für die Kationen M1 und M2	-
ΔH_{ads}	Änderung der Adsorptionseenthalpie	J·mol ⁻¹
ΔH_{ads}^0	Änderung der Standardadsorptionseenthalpie	J·mol ⁻¹
ΔG_{ads}	Änderung der freien Adsorptionseenthalpie	J·mol ⁻¹
ΔG_{ads}^0	Änderung der freien Standardadsorptionseenthalpie	J·mol ⁻¹
ΔS_{ads}^0	Änderung der Standardadsorptionseentropie	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
λ_{max}	Absorptionsmaximum	nm
$\eta_{\text{DE},i}$	Desorptionseffizienz	-
σ_S	Oberflächenladungsdichte	mC·m ⁻²
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
ν_k	Stöchiometrischer Koeffizient des Produktes k	-
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
Λ_i	Freie Weglänge des Adsorptivs i	Å

Indizes

a	Säure
ads	Adsorbens

Adsorpt	Adsorpt
b	Base
C	Kohlenstoff
exp	Experimentell ermittelt
H	Wasserstoff
L	Ligand
M ^{m+}	Metall-Kation
M ₁	Metall-Kation 1
M ₂	Metall-Kation 2
M ^{m+} /L	Metall-Kation/Ligand-Wechselwirkung
Modell	Modelliert
N	Stickstoff
p	Druck
Silan	Silan
Silica	Silica
T	Temperatur

1 Motivation und Zielsetzung

Im Rahmen der Energiewende werden zunehmend Batterien für die Speicherung von elektrischer Energie benötigt. Die Bereitstellung der zur Batterieherstellung benötigten Ressourcen ist daher von zunehmender Wichtigkeit. Für die häufig eingesetzten Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind als Kathodenmaterialien u.a. Nickel und Cobalt von Bedeutung. Cobalt ist bereits von der Europäischen Union (EU) als kritischer Rohstoff eingestuft worden [1, S. 2]. Schon im Jahr 2015 war 49 % der weltweiten Förderung auf den Bedarf für die Batterieherstellung zurückzuführen [2, S. 14]. Schätzungen zur Folge werden im Jahre 2030 etwa 1,1 Mt Nickel ausschließlich für die Batterieproduktion benötigt, was 50 % der weltweiten Nickelproduktion im Jahre 2017 betrug [3, S. 8]. Die EU plant ab 2030 feste Recyclinganteile (bis zu 95 % für Nickel und Cobalt) für die Rohstoffe in neu hergestellten Batterien [4, S. 31]. Die Entwicklung von effizienten und nachhaltigen Verfahren zur Rückgewinnung von Nickel und Cobalt ist daher eine essentielle Aufgabe zum Erreichen dieser ambitionierten Ziele.

Eine zusätzliche Motivation für die Abtrennung von Nickel und Cobalt aus industriellen Abwässern folgt aus der hohen Toxizität der Schwermetalle. Sie können sich bei Exposition in einem Ökosystem anreichern und über die Nahrungskette an Lebewesen weitergegeben werden. Dies stellt ein gefährliches Gesundheitsrisiko für Menschen dar [5, S. 3, S. 13] [6, S. 1] [7, S. 1] [8, S. 29930] [9, S. 43].

Der Prozessschritt, in dem in gängigen Batterie-Recyclingprozessen, wie dem Batrec oder Duesenfeld-Verfahren u.a. die Wertstoffe Nickel und Cobalt aus dem festen Kathodenmaterial in die wässrige Phase als Ni(II) und Co(II) gelöst werden, ist die Säurelaugung (*Leaching*) mit organischen oder anorganischen Säuren [10, S. 202] [11, S. 132]. Zur Steigerung der Löslichkeit der Metall-Kationen werden Temperaturen bis zu 90 °C eingestellt [12, S. 185] [13, S. 479]. Für die Wertstoffrückgewinnung der einzelnen gelösten Komponenten erfolgen im Anschluss verschiedene kombinierte hydrometallurgische Verfahren wie Extraktions-, Fällungs- und elektrochemische Prozesse, die im Detail in der Literatur aufgrund von Patenten nicht einzeln dokumentiert sind.

Ein weiteres Anwendungsgebiet mit ähnlichen Prozessbedingungen (20-50 °C, pH = 3,5), das eine Abtrennung von Ni(II) in Anwesenheit von Co(II) erfordert, ist die saure Oberflächenbeschichtung von Bauteilen mit Gold. Hierbei reichert sich Ni(II) als Störkomponente im Prozesswasser an, und muss für eine nachhaltige Prozessgestaltung im kontinuierlichen Betrieb oder am Ende aus dem anfallenden Abwasser häufig in Anwesenheit der Prozesskomponente Co(II) selektiv separiert werden, wofür es noch keinen wirtschaftlichen, etablierten Prozess gibt [14, S. 191] [15, S. 2418 f.] [16, S. 8]. Allein 9 % der weltweiten Nickelproduktion wurde 2015 für galvanische Beschichtungen eingesetzt [3, S. 8].

Gängige Technologien zur Abtrennung bivalenter Metall-Kationen aus wässrigen Lösungen basieren auf Adsorptionsverfahren, Membrantechniken, Fällung, Flotation, Koagula-

tion, Flockung oder elektrochemischen Verfahren [17, S. 408 ff.]. Speziell für die Ni(II)- und Co(II)-Abtrennung werden Verfahren wie die Komplexbildung mit Chelatbildnern [18, S. 352] [19, S. 3] in Kombination mit Elektrodialyse [20, S. 33 ff.] [21, S. 439 ff.], Adsorption [15, S. 2420 ff.] [22, S. 120 ff.] [23, S. 4814 ff.] [24, S. 652 ff.] und Fällung [25, S. 5 ff.] [26, S. 41] gekoppelt mit einem elektrochemischen Verfahren [27, S. 286] eingesetzt. Aufgrund der physikalisch-chemisch ähnlichen Eigenschaften von Ni(II) und Co(II) ist die selektive Trennung eine Herausforderung. Ein weit verbreiteter selektiver Ansatz in der analytischen Chemie ist die spezifische Fällung von Ni(II) mit Dimethylglyoxim in Gegenwart von Co(II) in neutraler bis alkalischer Lösung [28, S. 385].

Einen Beitrag für die Entwicklung von optimalen Recycling-Prozessen könnte insbesondere das Verfahren der Adsorption leisten, da eine Abtrennung von geringen Konzentrationen möglich ist [29, S. 775]. Allgemein ist dies relevant für die Abtrennung verbleibender Restkonzentrationen der Zielstoffe in Prozesswässern. Dies trifft beispielsweise für Ni(II) als Störkomponente im Gold-Beschichtungsprozess zu. Für das Batterierecycling im Speziellen erlaubt es den Einsatz der Adsorption als anschließenden Prozessschritt an die bereits eingesetzten hydrometallurgischen Verfahren, um die gesamte Recyclingeffizienz zu steigern [30, S. 439] [31, S. 352] [32, S. 8.]. Adsorbentien haben zudem den Vorteil, dass durch gezieltes Surface-Engineering eine hohe Selektivität gegenüber der Zielkomponente erreicht werden kann, was für die Auftrennung der Kationen Ni(II) und Co(II) essentiell ist [29, S. 775]. Die Integration der Adsorption in eine saure Prozessumgebung bei erhöhter Temperatur stellt jedoch eine weitere Herausforderung dar. Einerseits fördert eine Temperaturerhöhung die entgegengesetzte, verfahrenstechnische Operation (Desorption), weil es sich bei der Adsorption meistens um exotherme Vorgänge handelt. Zusätzlich begünstigen niedrige pH-Werte für Kationen (Ni(II), Co(II)) die Desorption [29, S. 771] [33, S. 259 f.], da eine steigende Anzahl an Protonen in der Lösung zunehmend um die Bindungsstellen der Kationen konkurriert, sodass die adsorptiven Bindungen schwächer werden.

Das Ziel dieser Arbeit war die Identifizierung und Charakterisierung eines geeigneten Adsorbens, das selektiv Ni(II) in Anwesenheit von Co(II) unter den gegebenen Prozessbedingungen ($\text{pH}_0 = 3,5$; $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$) abtrennt. Die Erkenntnisse aus diskontinuierlichen Laborversuchen dienen als Parameter für die Auslegung von kontinuierlichen Adsorptionsprozessen, die in das hydrometallurgische Verfahren im Batterierecycling bzw. in einen galvanischen Goldbeschichtungsprozess integriert werden sollen.

Für die Auslegung eines kontinuierlich betriebenen Adsorptionsprozesses ist die Identifizierung eines selektiven Adsorbens der erste Entwicklungsschritt. Im großen Maßstab wird in der Praxis Aktivkohle als Adsorbens eingesetzt [34, S. 554] [35, S. 219 f.]. Aufgrund der hochporösen Struktur und nahezu grenzenloser Möglichkeiten zur Oberflächenmodifikation findet Silica als Matrixmaterial in zahlreichen Studien Beachtung. Speziell für die

Abtrennung von Übergangsmetallen bringen verschiedene Amin-funktionalisierte Silica-basierte Adsorbentien bei unterschiedlichen sauren pH-Werten hohe Adsorbensbeladungen für Ni(II) und Co(II) hervor [36, S. 74 ff.] [37, S. 66] [38, S. 218] [39, S. 1071 ff.] [40, S. 318] [41, S. 117] [42, S. 228 f.]. Dabei wird diskutiert, dass die Adsorption nicht im basischen Milieu durchgeführt werden kann, da dies zur Ausfällung von Metallhydroxiden führt. Aufgrund sich überschneidender Fällungs-pH-Bereiche von Ni(II) und Co(II) steht dieses Phänomen als nicht selektiver Trennmechanismus zur Adsorption in Konkurrenz. Da der basische Charakter der Amin-Liganden bekannt ist [43, S. 5068] [44, S. 197] bzw. die Ausbildung von positiv geladenen Oberflächen im sauren Bereich bei den Adsorbentien beobachtet wird [45, S. 5], liegt nahe, dass sich bei derart funktionalisierten Adsorbentien in wässriger Lösung ein pH-Wert im alkalischen Bereich einstellen kann, selbst wenn der initiale pH-Wert der Arbeitslösung im sauren Bereich lag. Dieses Phänomen wird jedoch in vielen Studien nicht berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Sachverhalt in einem ersten Adsorbens-Auswahlverfahren identifiziert. Zur Aufklärung des tatsächlich stattfindenden Trennmechanismus bei der Abtrennung von Ni(II) und Co(II) wurden systematische diskontinuierliche und kontinuierliche Versuche der für die mit 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-[2-[2-Aminoethylamino]-ethylamino]-propyltrimethoxysilan funktionalisierten Silica-Adsorbentien durchgeführt.

Aufgrund der in dieser Arbeit festgestellten Dysfunktionalität dieser Amin-funktionalisierten Adsorbentien für die Adsorption im sauren Milieu erfolgte im nächsten Schritt ein zweites Adsorbens-Auswahlverfahren. Als erstes Screening-Kriterium wurde folglich die Untersuchung der Neigung eines Adsorbens zur pH-Wert-Erhöhung etabliert, um basischen Charakter ausschließen zu können. Bei diesem zweiten Adsorbens-Auswahlverfahren wurden unter anderem mit Amino-Polycarbonsäuren funktionalisierte Silica-Adsorbentien untersucht, da diese Liganden allgemein in nicht-immobilisierter Form mit Ni(II) und Co(II) Komplexbindungen mit hoher Stabilität ausbilden [46, S. 141]. Außerdem wurden bei Repo et al. [39, S. 1075] hohe Adsorptionskapazitäten mit einem mit Amino-Polycarbonsäure funktionalisierten Silica-Adsorbens beschrieben. Ebenfalls wurde eine Selektivität gegenüber Ni(II) bei analoger Verwendung von Chitosan als Matrixmaterial bei Raumtemperatur identifiziert [47, S. 80] [48, S. 212].

Nach der Auswahl des favorisierten Adsorbens HSU331 wurde für die Adsorption der betreffenden Zielstoffe die Gleichgewichtslage sowie die Kinetik in diskontinuierlichen Versuchen charakterisiert, um die Adsorptionskapazität und die benötigte Verweilzeit für die spätere Auslegung von kontinuierlich betriebenen Adsorbentien zu bestimmen. Durch die Untersuchung der Einzelkomponenten-Adsorption mit Ni(II) bzw. Co(II) wurden Gleichgewichtskonstanten und die Affinität zwischen dem Liganden und den Adsorptiven sowie thermodynamische Kenngrößen wie die Änderung der freien Standardadsorptionsenthalpie, der Standardadsorptionsenthalpie und der Standardadsorptionsentropie ermittelt. In der an-

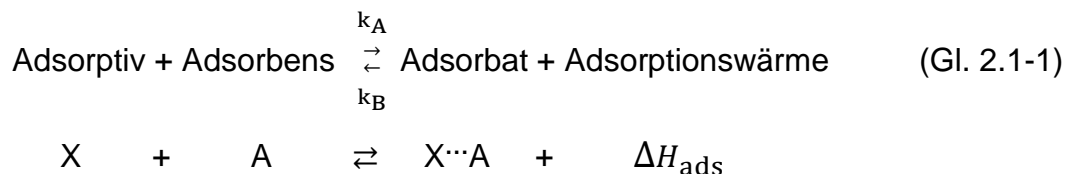
schließenden Konkurrenzadsorption mit dem Modellsystem Ni(II)/Co(II) wurde die Selektivität des Adsorbens zu den einzelnen Zielstoffen, die für die reine Wertstoffrückgewinnung essentiell ist, untersucht. Zur letztendlichen Wertstoffrückgewinnung und Regeneration wurde abschließend ein Desorptionsverfahren analysiert. Das Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) mit der Modelllösung wurde am Ende durch Lithium-Kationen (Li(I)) bzw. eine Goldelektrolyt-Prozesslösung erweitert, um den Einsatz im prozessnahen Umfeld zu erproben.

2 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein geeignetes Adsorbens zur selektiven Trennung der physikalisch-chemisch ähnlichen Schwermetall-Kationen Ni(II) und Co(II) unter den gegebenen Prozessbedingungen identifiziert. Die Auswahl basiert auf der Charakterisierung des Adsorptionsgleichgewichts und der Kinetik des Systems. Dafür bedarf es der interdisziplinären Kenntnis von verfahrenstechnischen und chemischen Grundlagen. Neben dem Quantifizieren von Stofftransportvorgängen und Beladungszuständen im Gleichgewichtszustand, ist zum Verständnis der spezifischen adsorptiven Anbindung theoretisches Wissen zur Thermodynamik der Adsorption und Metall-Komplexierung sowie das Erkennen von möglichen Nebenreaktionen notwendig. Außerdem ist es grundlegend wichtig, Mechanismen der Selektivität zu verstehen, um diese ausnutzen bzw. gezielt durch Modifizierung des Adsorbens einstellen und quantifizieren zu können. Zur industriellen Prozessgestaltung ist zusätzlich ein Einblick in Desorptionsvorgänge essentiell. Weiterhin erfordert der Einsatz geeigneter Analysemethoden das Verständnis über deren technische Funktionsweise.

2.1 Adsorption

Das Trennverfahren der Adsorption gehört zu den thermischen Trennverfahren. Hierbei handelt es sich um den Stofftransport eines Moleküls (Adsorptiv) (Abbildung 2.1-1) aus einer fluiden Phase (flüssig oder gasförmig) über einen Grenzfilm an die feste Phase zum Aufbau einer inter- oder intramolekularen Wechselwirkung mit dieser. Die meist poröse feste Phase (Adsorbens) wird in Kombination mit dem gebundenen Zielstoff (Adsorpt) als Adsorbat bezeichnet. Grundlegend bestehen Adsorbentien aus einem Material mit meistens unspezifischen Bindungsstellen für eine Vielzahl von Adsorptiven. In gezielt modifizierten Adsorbentien fungiert dieses Material meist als Matrix, an die zusätzliche Moleküle (Liganden) gebunden sind. Die Liganden weisen meist spezifische Bindungsstellen auf, die die Selektivität des Adsorbens erhöhen. Die folgende Gleichgewichtsbeziehung liegt der häufig exotherm ablaufenden Adsorption zugrunde:



Der Adsorptionsvorgang kann analog einer chemischen Reaktion behandelt werden. Die Umkehrreaktion wird als Desorption (Abschnitt 2.2) bezeichnet. Für technisch effiziente Anwendungszwecke steht das Adsorbens idealerweise nach der Desorption und ggf. erfolgreichen Regeneration wieder für eine neue Adsorption zur Verfügung.

Die Adsorption kommt im Vergleich zu anderen thermischen Trennverfahren vorteilhaft zum Einsatz, wenn es notwendig ist, eine besonders geringe Konzentration einer Komponente aus einem großen Volumenstrom abzutrennen, z.B. zum Einhalten von niedrigen

gesetzlichen Grenzwerten. Besonders günstig ist der Einsatz, wenn aus einem Mehrkomponentengemisch nur eine Zielkomponente (Adsorptiv) abgetrennt werden soll und gemäß Abschnitt 2.1.4 für diese ein Selektivitätseffekt ausgenutzt werden kann [29, S. 775] [51, S. 1229] [146, S. 373].

In dieser Arbeit findet die Adsorption in der Flüssigphase statt, sodass nachfolgende Beschreibungen schwerpunkthaft diesen Prozess thematisieren. Im Gegensatz zur Adsorption von Molekülen aus der Gasphase spielen in der Flüssigphase Wärmeeffekte kaum eine Rolle, da neben der Adsorption kein Kondensationsprozess überlagert stattfindet. Folglich entfällt die Kondensationswärme, was auch einen Hysterese-Effekt zwischen Adsorption und Desorption verhindert. Zusätzlich ist die Wärmekapazität der flüssigen Phase höher als die der Gasphase, sodass Adsorptionsprozesse aus der flüssigen Phase heraus nahezu isotherm ablaufen [49, S. 5]. Eine Druckabhängigkeit der adsorptiven Anbindung tritt, anders als bei Prozessen in der Gasphase aufgrund der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten, erst bei einem hohen Druck auf. Dabei verändern sich z.B. pH-Werte, die das Bindungsverhalten beeinflussen können, was unter anderem für hochmolekulare Zielstoffe Anwendung findet [50, S. 389 f.] [51, S. 1234] [52, S. 9 ff.].

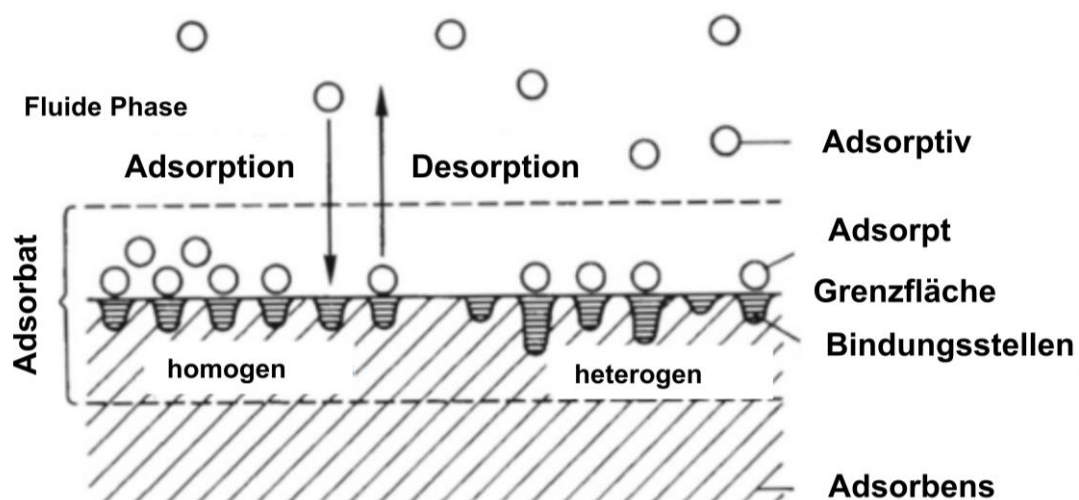


Abbildung 2.1-1: Schematische Darstellung der Adsorption bzw. Desorption nach [53, S. 5]



Für den Fall der Adsorption eines Metall-Kations (M^{m+}) aus der flüssigen Phase an eine spezifische Anbindungsstelle auf dem Adsorbens, dem Liganden L , entsteht, entsprechend Gleichung 2.1-2 mit v_i als stöchiometrische Koeffizienten der einzelnen Komponenten, eine Wechselwirkung zwischen dem Kation und dem Liganden. Dieses Produkt M^{m+}/L wird als Adsorbat bezeichnet.

2.1.1 Gleichgewichtsthermodynamik

Solange noch kein Phasengleichgewicht erreicht ist bzw. eine Triebkraft für den Stofftransport zwischen der flüssigen und festen Phase aufgrund von verschiedenen chemischen Potentialen zwischen beiden Phasen vorliegt, findet auf makromolekularer Ebene die Adsorption statt. Sobald ein Phasengleichgewicht bzw. ein Reaktionsgleichgewicht eingestellt ist, kommt die Netto-Adsorption zum Erliegen und thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen können in diesem Zustand vorgenommen werden. Im Gleichgewichtszustand gilt für die Änderung der freien Adsorptionsenthalpie $\Delta G_{\text{ads}} = 0$, woraus folgender Ausdruck für die Änderung der freien Standardadsorptionsenthalpie ΔG_{ads}^0 in Abhängigkeit der Aktivitäten a_i der einzelnen Komponenten i bzw. der Gleichgewichtskonstante K_{ML} folgt:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \cdot \ln K_{\text{ML}} = -RT \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad \text{mit } a_i = c_i^* \cdot \gamma_i \quad (\text{Gl. 2.1-3})$$

Für Komponenten in sehr verdünnten Lösungen werden die Aktivitätskoeffizienten γ_i gleich eins, sodass die Gleichgewichtskonzentrationen c_i^* der Komponenten aus Gleichung 2.1-2 für die Berechnung ausreichen [50, S. 377 ff.]. Die Berechnung von K_{ML} erfolgt in dieser Arbeit mit dem Ansatz aus Gleichung 2.1-3; die explizite Gleichung ist in Abschnitt 3.4.1 (Gleichung 3.4-2) aufgeführt.

Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_{ML} des Adsorptionsvorgangs von Metall-Kationen als Adsorptiv werden verschiedene weitere Definitionen in der Literatur verwendet, was bei einem Vergleich von K_{ML} - oder ΔG_{ads}^0 -Werten aus verschiedenen Quellen zu berücksichtigen ist. Exemplarisch sind einige gängige alternative Definitionen im Folgenden aufgeführt. Häufig wird das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen des Adsorpts c_{Adsorpt}^* zum Adsorptiv $c_{\text{M}^{m+}}^*$ gebildet (analog Verteilungskoeffizient [50, S. 350]) [22, S. 121] [54, S. 1350] [55, S. 588] [56, S. 237] [57, S. 53]. Hierbei wird erneut die Annahme getroffen, dass die Aktivitätskoeffizienten für kleine Konzentrationen bzw. bei unendlicher Verdünnung gleich eins sind, sodass mit den Gleichgewichtskonzentrationen gerechnet wird:

$$K_{\text{ML}} = \frac{c_{\text{Adsorpt}}^*}{c_{\text{M}^{m+}}^*} \quad (\text{Gl. 2.1-4})$$

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung der Langmuir-Gleichgewichtskonstante K_L aus Gleichung 2.1-12 [50, S. 430 ff.] [58, S. 407] [59, S. 354]. Außerdem wird das Verhältnis aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Adsorption k_A zur Desorption k_D herangezogen [50, S. 180] [60, S. 310 f.]:

$$K_{\text{ML}} = \frac{k_A}{k_D} \quad (\text{Gl. 2.1-5})$$

Die Änderung der freien Standardadsorptionsenthalpie ΔG_{ads}^0 ist ein Parameter, der den Grad des spontanen Ablaufens der Adsorption beschreibt, folglich den exergonischen oder endergonischen Charakter der Adsorption identifiziert. Über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ist ΔG_{ads}^0 von der Änderung der Standardadsorptionsenthalpie ΔH_{ads}^0 , der Änderung der Standardadsorptionsentropie ΔS_{ads}^0 und der Temperatur T abhängig [33, S. 2] [50, S. 399]:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (\text{Gl. 2.1-6})$$

Trennprozesse rufen eine Entropieerniedrigung im System hervor, wenn durch die Trennung die Anzahl der sich unabhängig bewegenden Moleküle im System sinkt. Dies führt bei der Adsorption folglich zu $\Delta S_{\text{ads}}^0 < 0$. Für eine exergonisch ($\Delta G_{\text{ads}}^0 < 0$) ablaufende Adsorption muss nach Gleichung 2.1-6 ein exothermer Prozess ($\Delta H_{\text{ads}}^0 < 0$) vorliegen und die Ungleichung $|\Delta H_{\text{ads}}^0| > |T \cdot \Delta S_{\text{ads}}^0|$ erfüllt sein. Ausnahmen treten auf, wenn die Adsorption mit Verdrängungsvorgängen gekoppelt ist, d.h. durch den Adsorptionsmechanismus mehr Moleküle desorbiert als adsorbiert werden. In diesem Fall ist $\Delta S_{\text{ads}}^0 > 0$. Folglich kann eine exergonische ablaufende Adsorption entweder exotherm ($\Delta H_{\text{ads}}^0 < 0$) oder endotherm ($\Delta H_{\text{ads}}^0 > 0$) sein, wenn für letzteres $\Delta H_{\text{ads}}^0 < T \cdot \Delta S_{\text{ads}}^0$ gilt [29, S. 275, 771] [33, S. 2].

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ist über die van't Hoffsche Reaktionsisobare definiert:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{\text{ML}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT^2} \quad (\text{Gl. 2.1-7})$$

Die unbestimmte Integration der Gleichung 2.1-7 führt zu folgendem Ausdruck:

$$(\ln K_{\text{ML}})_p = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT} + C \quad (\text{Gl. 2.1-8})$$

Durch den Vergleich mit Gleichung 2.1-3 und 2.1-6 kann die Konstante C aus Gleichung 2.1-8 als $\Delta S_{\text{ads}}^0/R$ bestimmt werden. Die aufgetragenen Messdaten von $(\ln K_{\text{ML}})_p$ auf der Ordinate gegen T^{-1} auf der Abszisse werden folglich mit einer linearen Regression angenähert. Die Steigung ist proportional zu ΔH_{ads}^0 und der Schnittpunkt mit der Ordinate liefert eine approximierete Lösung für $\Delta S_{\text{ads}}^0/R$, sodass diese Größen graphisch bestimmt werden können. Für den linear approximierten engen Temperaturbereich der Messdaten kann ΔH_{ads}^0 und ΔS_{ads}^0 als temperaturunabhängig angenommen werden [50, S. 386 ff.].

2.1.2 Adsorptions-Isothermen

Zur Charakterisierung von Adsorbentien bzw. der Auslegung von Adsorptionsprozessen wird die Gleichgewichtsbeladung q^* als Funktion der Gleichgewichtskonzentration des Ad-

sorptiv (hier: Metall-Kation) $c_{M^{m+}}^*$ unter isothermen Bedingungen experimentell ermittelt (Gleichung 2.1-9). Die Auftragung von q^* auf der Ordinate gegen $c_{M^{m+}}^*$ auf der Abszisse wird als Adsorptions-Isotherme bezeichnet.

$$(q^*)_{T=\text{const.}} = f(c_{M^{m+}}^*) \quad (\text{Gl. 2.1-9})$$

Dabei wird die Stoffmenge der gebildeten M^{m+}/L -Wechselwirkungen indirekt über das Produkt des Volumens der Lösung V und der Differenz der gemessenen Molaritäten bzw. Massekonzentrationen zu Beginn $c_{M^{m+},0}$ und im Gleichgewicht $c_{M^{m+}}^*$ in der Lösung berechnet. Dies wird auf eine Bezugsgröße B , wie die Masse des Adsorbens m_{ads} , die Oberfläche des Adsorbens A_{ads} oder die Stoffmenge n_L der Liganden des Adsorbens (ermittelt über die massenspezifische Stoffmenge des funktionalisierten Liganden $F_{\text{Ligand},i}$ in $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) bezogen (Gleichung 2.1-10) [33, S. 43 f.] [61, S. 3] [62, S. 611].

$$q^* = \frac{(c_{M^{m+},0} - c_{M^{m+}}^*) \cdot V}{B} \quad (\text{Gl. 2.1-10})$$

$$\text{mit } B = m_{\text{ads}}; \quad B = A_{\text{ads}} = a_{\text{ads}} \cdot m_{\text{ads}}; \quad B = n_L = F_{\text{Ligand},i} \cdot m_{\text{ads}}$$

Dabei stellt a_{ads} die massenspezifische Adsorbens-Oberfläche dar.

Zur Modellierung der experimentellen Daten für Einzelstoffsysteme, mit dem Ziel weitere unbekannte Daten vorhersagen zu können, wird als einfachster Fall das Modell nach Henry [63, S. 41 f.] eingesetzt. Es stellt eine lineare Beziehung zwischen der Gleichgewichtsbeladung und der Gleichgewichtskonzentration dar (Gleichung 2.1-11) und hat Gültigkeit im Bereich niedriger Gleichgewichtskonzentrationen ($c_{M^{m+}}^* \rightarrow 0$). Der Linearitätsfaktor ist die Henry-Konstante K_H .

$$q^* = K_H \cdot c_{M^{m+}}^* \quad (\text{Gl. 2.1-11})$$

Das am Häufigsten verwendete Modell ist das physikalisch-begründete Langmuir-Modell [64, S. 1368 ff.], das die Parameter K_L (Langmuir-Gleichgewichtskonstante) und q_{max} (maximale Gleichgewichtsbeladung, Sättigungsbeladung) enthält:

$$q^* = \frac{q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot c_{M^{m+}}^*}{1 + K_L \cdot c_{M^{m+}}^*} \quad (\text{Gl. 2.1-12})$$

Die beiden Grenzfälle $c_{M^{m+}}^* \rightarrow 0$ bzw. $c_{M^{m+}}^* \rightarrow \infty$ vereinfachen die Gleichung 2.1-12 zu

$$q^* = q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot c_{M^{m+}}^* \text{ bzw. zu}$$

$$q^* = q_{\text{max}} \text{ (Sättigungsbeladung).}$$

Der erste Grenzfall beschreibt die Anfangssteigung der Isothermen (linear, Annäherung Henry-Isotherme). Dabei ist der in der Steigung berücksichtigte Parameter K_L ein Maß für

die Affinität bzw. attraktiven Kräfte zwischen Adsorptiv und Adsorbens nach Brunauer et al. [65, S. 312 ff.] [66, S. 1724]. Dem Modell liegen die Annahmen zu Grunde, dass die Oberfläche des Adsorbens ausschließlich durch eine Mono-Adsorpt-Schicht bedeckt ist, alle Adsorptionsplätze energetisch homogen sind und dass es keine Wechselwirkung zwischen den Adsorpt-Molekülen gibt.

Ein weiteres häufig verwendetes Modell ist das empirische Modell mit der Freundlich-Gleichgewichtskonstante K_H [67, S. 390] und dem Exponenten b (Gleichung 2.1-13).

$$q^* = K_F \cdot (c_{M^{m+}}^*)^b \quad (\text{Gl. 2.1-13})$$

Dieses Modell bildet häufig den mittleren Konzentrationsbereich gut ab. Der Exponent b spiegelt die energetische Heterogenität der Adsorbensoberfläche wider und gibt die Krümmung der Isotherme vor. Ist $b = 1$, liegt eine Linearität vor und das Modell gleicht dem Henry-Modell. Isothermenverläufe mit einem niedrigen Wert für b bringen besonders hohe Gleichgewichtsbeladungen bei niedrigen Anfangskonzentrationen hervor, sodass diese in der Adsorbens-Auswahl bevorzugt werden [33, S. 50].

Im Gleichgewichtszustand kann die Trennleistung als weitere charakteristische Größe definiert werden. Die Trennleistung (*Removal Efficiency*), die das Verhältnis des gebildeten Adsorpts zum eingesetzten Adsorptiv (hier $i = M^{m+}$, Metall-Kation) angibt [37, S. 63] [40, S. 317], wird für diskontinuierlich betriebene Adsorptionsversuche analog zum verfahrenstechnischen Umsatz X_i bestimmt (Gleichung 2.1-14) [68, S. 40].

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i^*}{n_{i,0}} \quad (\text{Gl. 2.1-14})$$

Dabei ist $n_{i,0}$ die eingesetzte Stoffmenge zum Startzeitpunkt und n_i^* die Gleichgewichtsstoffmenge des Adsorptivs.

2.1.3 Kinetik und Stofftransport

Der Adsorptionsprozess besteht aus mehreren Teilschritten (Abbildung 2.1-2). Für die Ermittlung der Geschwindigkeit des gesamten Adsorptionsvorganges vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes muss der Teilschritt identifiziert werden, der geschwindigkeitsbestimmend ist. Der erste Schritt ist der konvektive Stofftransport des Adsorptivs durch die fluide Phase bis zur äußeren Grenzschicht des Adsorbens, dieser wird jedoch quantitativ nicht zur Adsorptionszeit gerechnet. Anschließend läuft der Stofftransport durch die Grenzschicht des Adsorbens zur äußeren Oberfläche des Adsorbens (externe Diffusion, Filmdiffusion) ab (Abbildung 2.1-2, Schritt 2). Im dritten Teilschritt findet die Porendiffusion statt (intrapartikuläre Diffusion). Sobald das Adsorptiv bis zur Oberfläche an eine Bindungsstelle diffundiert ist, erfolgt die Adsorption (Abbildung 2.1-2, Schritt 4). Die dabei freigesetzte Adsorptionswärme (bei exothermer Adsorption) wird in entgegengesetzte Richtung durch

Wärmeleitungsprozesse von der Adsorbensoberfläche wegtransportiert und an das umgebene Fluid abgegeben (Abbildung 2.1-2, Schritt 5-8). In der Flüssigphasenadsorption hat dieser Aspekt wie in Abschnitt 2.1 ausgeführt, wenig Einfluss auf die Adsorption [29, S. 880] [33, S. 123f.].

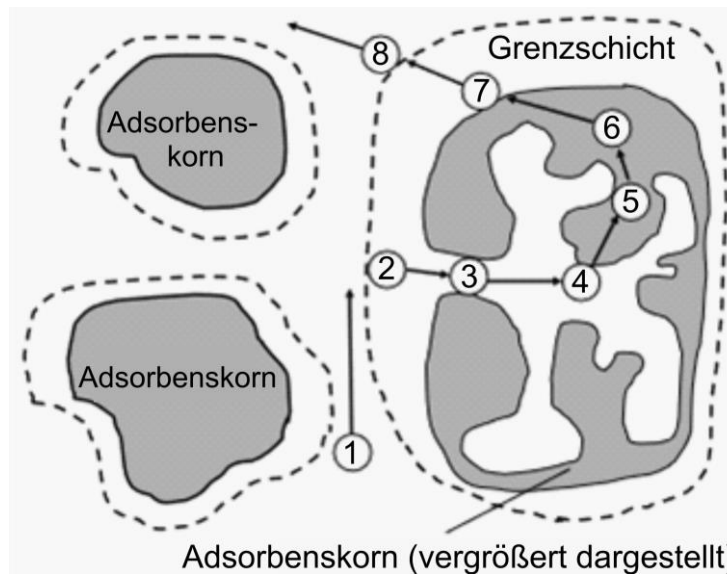


Abbildung 2.1-2: Schematische Darstellung des Stoff- und Wärmetransportes bei der Adsorption [69, S. 310]

Die Porendiffusion besteht aus verschiedenen Mechanismen, die sich im Verhältnis der freien Weglänge Λ_i des Adsorptivs i zum Porendurchmesser d_{pore} unterscheiden (Abbildung 2.1-3 a, b, d). Bei der freien Diffusion gilt $d_{\text{pore}} > \Lambda_i$ (a), hingegen für die Knudsen-Diffusion der umgekehrte Fall $d_{\text{pore}} < \Lambda_i$ (b). Wenn der Durchmesser d_i des Adsorptivs i etwa dem Porendurchmesser entspricht, liegt aktive Spaltdiffusion vor (d). Poren werden gemäß Durchmesser in Makro- ($d_{\text{pore}} > 500 \text{ \AA}$), Meso- ($20 < d_{\text{pore}} < 500 \text{ \AA}$) und Mikroporen ($d_{\text{pore}} < 20 \text{ \AA}$) eingeordnet [29, S. 880 f.]. Anschließend an die Adsorption erfolgt an der Oberfläche der Poren die Oberflächendiffusion (Abbildung 2.1-3, c). Wenn die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens verhältnismäßig gering sind, findet eine Bewegung der Adsorpt-Moleküle auf der Adsorbensoberfläche in Richtung des Konzentrationsgefälles statt [29, S. 82 ff.].

Die Triebkraft für die diffusiven Stofftransportvorgänge einer Komponente i in der ruhenden Phase j ist durch die Gesetzmäßigkeit des 1. Fick'schen Gesetzes über den Konzentrationsgradienten beschrieben. Dabei ist für den eindimensionalen Fall in x -Richtung die Teilchenstromdichte J_i proportional zum Konzentrationsgradienten dc_i/dx entgegen der Diffusionsrichtung:

$$J_i = -D_{ij} \cdot \frac{dc_i}{dx} \text{ mit } \frac{dc_i}{dx} < 0 \quad (\text{Gl. 2.1-15})$$

Der Proportionalitätsfaktor wird als binärer Diffusionskoeffizient D_{ij} definiert [29, S. 53 f.] [70, S. 17 f.] [71, S. 67f.].

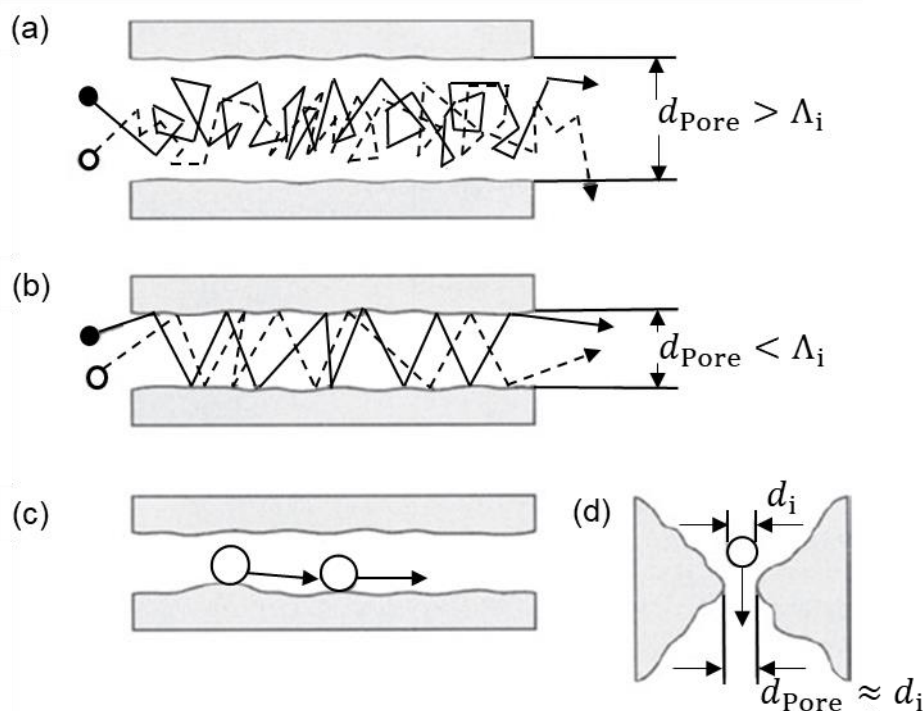


Abbildung 2.1-3: Schematische Darstellung der Mechanismen der Porendiffusion: (a) freie Diffusion, (b) Knudsen-Diffusion, (c) Oberflächendiffusion und (d) aktive Spaltdiffusion nach [29, S. 881]

Eine einfache Methode zur intrapartikulären Diffusionsbeschreibung stellt das empirische *Intraparticle Diffusion* Modell (Weber-Morris-Gleichung) dar, das auf Grundlage des Fick'schen Gesetzes entwickelt wurde und einen linearen Verlauf für die Abhängigkeit der Adsorptiv-Beladung zum Zeitpunkt t von der Quadratwurzel der Zeit beschreibt [72, S. 41]:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Gl. 2.1-16})$$

k_{id} stellt dabei die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden intrapartikulären Diffusionsprozesses dar. C ist der Schnittpunkt mit der Ordinate. In einigen Studien sind mehrere lineare Bereiche identifiziert worden, sodass während der Adsorptionszeit verschiedene Prozesse geschwindigkeitsbestimmend sind [47, S. 78] [73, S. 264] [74, S. 1225].

Zur Untersuchung der Mikrokinetik des Adsorptionsprozesses werden häufig die einfachen empirischen Modelle Pseudo 1. Ordnung und Pseudo 2. Ordnung herangezogen, die aus der Reaktionskinetik abgeleitet sind. Die Lagergren-Gleichung (Pseudo 1. Ordnung) [75, S. 13] setzt voraus, dass die Adsorption nach dem Geschwindigkeitsgesetz der ersten Ordnung abläuft und ist folgendermaßen definiert:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q^* - q_t) \quad (\text{Gl. 2.1-17})$$

Dabei ist q_t die Adsorptiv-Beladung zum Zeitpunkt t und k_1 die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung. Durch Integration mit den Randbedingungen $q_t(t = 0) = 0$ und $q_t(t = t) = q_t$ wird über die lineare Form der Gleichung die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante möglich:

$$\ln(q^* - q_t) = \ln(q^*) - k_1 \cdot t \quad (\text{Gl. 2.1-18})$$

Die Modellierung liefert in vielen Fällen gute Ergebnisse für den Anfangsbereich der Adsorption [76, S. 579 ff.]. Des Weiteren wird die Blanchard Gleichung (Modell Pseudo 2. Ordnung) zur Modellierung eingesetzt [77, S. 1502]. Dieser liegt die Annahme zu Grunde, dass die Anbindungskinetik in der Adsorption durch das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung mit k_2 als Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung beschrieben werden kann:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q^* - q_t)^2 \quad (\text{Gl. 2.1-19})$$

Nach Integration mit den Randbedingungen $q_t(t = 0) = 0$ und $q_t(t = t) = q_t$ wird folgende lineare Form der Gleichung zur Ermittlung von k_2 angewandt:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q^*} + \frac{1}{k_2 \cdot (q^*)^2} \quad (\text{Gl. 2.1-20})$$

Die Interpretation einer hinreichend guten Approximation von Datenpunkten durch die Modelle Pseudo 1. Ordnung und Pseudo 2. Ordnung sollte mit Vorsicht erfolgen, da die Modelle empirischer Natur sind und die Aspekte der Diffusion nicht berücksichtigen. Folglich bilden sie die physikalisch ablaufenden Prozesse in porösen Adsorbentien nicht ab, wobei häufig Poren- und Oberflächendiffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind [33, S. 163 f.].

2.1.4 Selektivität

In der industriellen Trenntechnik treten Systeme mit Mehrstoffgemischen auf. Jede Komponente im System kann die Effizienz der Adsorption der Ziel-Komponente beeinflussen. Deshalb ist es notwendig, das Adsorbens-Trägermaterial für die Ziel-Komponente so zu wählen bzw. spezifisch chemisch zu modifizieren (Abschnitt 2.3.2), dass eine Selektivität bezüglich dieser erreicht wird. Dabei stehen drei Mechanismen der Selektivität zur Verfügung, die ausgenutzt werden können (Abbildung 2.1-4). Bei verhältnismäßig kleinen Ziel-Molekülen kann das Prinzip des Größenausschlusses (sterischer Effekt) durch die Einstellung der Porengröße erfolgen, sodass gerade die Ziel-Komponente in die Pore diffundiert, und sich größere Moleküle außerhalb des Adsorbenspartikels in der freien Lösung anreichern.

Wenn die einzelnen Komponenten im System verschieden große Diffusionskoeffizienten aufweisen, ist es möglich, die Komponente mit dem größten Koeffizienten selektiv abzu-

trennen (kinetischer Effekt). Durch den geringeren Widerstand diffundiert diese Komponente schneller in die Poren und adsorbiert folglich zuerst, während Moleküle mit höherem Widerstand erst nach längerer Zeit die Adsorptionsbindungsstellen erreichen. Die Adsorptionszeit muss hierbei hinreichend kurz gewählt werden, um eine Selektivität gewährleisten zu können. Verschieden starke physikalisch-chemische Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiven und den Liganden ermöglichen gezielt das Adsorbens für eine Ziel-Komponente chemisch zu modifizieren, um für diese die höchste freie Standardadsorptionsenthalpie bei einer Wechselwirkung mit dem Liganden hervorzurufen. Letzteres wird als energetischer Effekt bezeichnet und in dieser Arbeit ausgenutzt [34, S. 553, 601] [51, 1229] [78, S. 4].

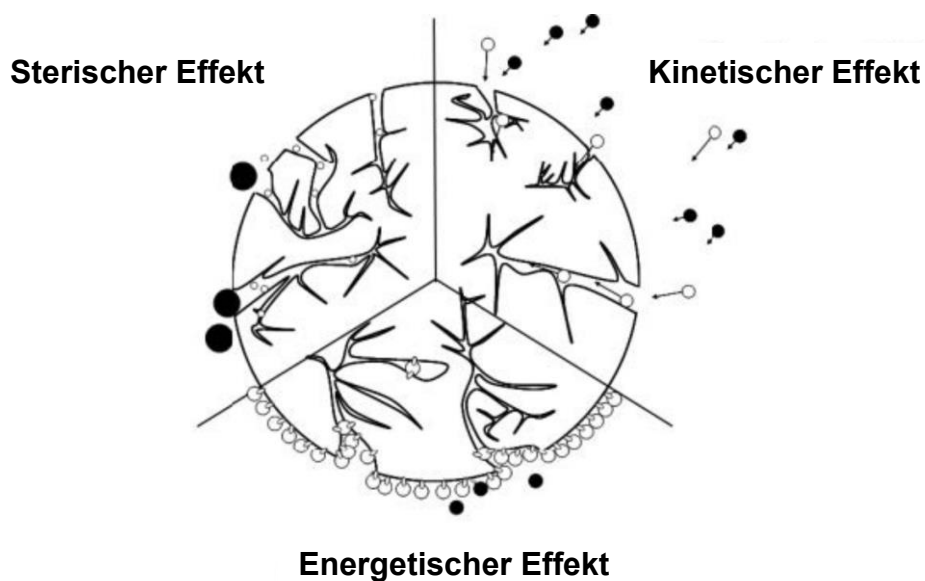


Abbildung 2.1-4: Mechanismen der Selektivität an einem porösen Adsorbenspartikel [51, S. 1230]

Quantitativ wird die Selektivität auf verschiedene Arten berechnet. In der technischen Chemie wird die integrale Selektivität $S_{k,i}$ aus dem Verhältnis der Ausbeute $Y_{k,i}$ zum Umsatz X_i definiert, was den Anteil des Ziel-Produktes k (hier: Adsorbat: M^{m+}/L) im Verhältnis zum umgesetzten Edukt i wiedergibt (Gleichung 2.1-21). Indirekt ist dies ein Maß für die Quantifizierung von gebildeten Nebenprodukten [68, S. 697 f.].

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{X_i} = \frac{n_k^*}{n_{i,0} - n_i^*} \cdot \left| \frac{v_i}{v_k} \right| \quad (\text{Gl. 2.1-21})$$

Für die Adsorption ergibt sich die Selektivität $S_{M^{m+}/L,L}$ bezogen auf das bevorzugt gebildete Adsorbat M^{m+}/L mittels Gleichung 2.1-2 zu folgendem Ausdruck:

$$S_{M^{m+}/L,L} = \frac{n_{M^{m+}/L}^*}{n_{L,0} - n_L^*} \cdot \left| \frac{v_L}{v_{M^{m+}/L}} \right| \quad (\text{Gl. 2.1-22})$$

Für den Fall einer Zweikomponenten-Adsorption mit äquimolarer initialer Konzentration liegt in Bezug auf die integrale Selektivität bei Werten $> 0,5$ eine Selektivität des Adsorbens für das gewünschte Adsorptiv vor.

Speziell in der Trenntechnik wird ein weiterer Selektivitätskoeffizient $\alpha_{M1,M2}$ bzw. Trennfaktor definiert, der die Gleichgewichtskonstanten (Gleichung 2.1-3) des Ziel-Adsorptivs (M1) ins Verhältnis zum Stör-Adsorptiv (M2) setzt bzw. die Verteilungskoeffizienten (q_i^*/c_i^*) aufeinander bezieht [50, S. 350] [51, S. 1231] [68, S. 258] [79, S. 618]:

$$\alpha_{M1,M2} = \frac{K_{M1L}}{K_{M2L}} = \frac{\frac{q_{M1}^*}{c_{M1}^*}}{\frac{q_{M2}^*}{c_{M2}^*}} \quad (\text{Gl. 2.1-23})$$

Für den Selektivitätskoeffizienten $\alpha_{M1,M2}$ stellt ein Wert > 1 eine Selektivität bezüglich der Zielkomponente dar.

2.1.5 Adsorptionsmechanismen

Bei der Anbindung der Adsorptive an das Adsorbens wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei ersterem Prozess beruht die Adsorpt/Adsorbens-Bindung auf intermolekularen Wechselwirkungen. Diese gliedern sich in unpolaren (van der Waals-Kräfte), polaren, elektrostatischen und komplexbildenden Charakter auf. Für diese Wechselwirkungen gilt definitionsgemäß näherungsweise $|\Delta H_{\text{ads}}^0| < 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der flüssigen Phase. Bei der Chemisorption stellt der adsorptive Bindungsprozess eine chemische Reaktion dar, was Bindungskräfte in der Größenordnung einer kovalenten Bindung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens hervorruft. Durch die stärkeren Bindungskräfte bei der Chemisorption ist die freigesetzte Adsorptionseenthalpie größer. In der flüssigen Phase liegt definitionsgemäß eine Chemisorption bei etwa $|\Delta H_{\text{ads}}^0| > 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vor [33, S. 2] [49, S. 6] [51, S. 1229 f.].

Abgrenzend zur Adsorption existiert der Trennmechanismus des Ionenaustausches. Dabei erfolgt die Abtrennung eines Ions aus der fluiden Phase durch eine funktionelle Gruppe, die in einer festen Phase gebunden ist (Ionenaustauscher), durch gleichzeitiges Freisetzen von zuvor an dieser Bindungsstelle schwächer gebundene Ionen im stöchiometrischen Verhältnis. Ionenaustauscher bestehen meist aus einem unpolaren Grundgerüst (Polymer), welches durch polare Gruppen funktionalisiert wurde. Je nach Eigenschaft der funktionellen Gruppen gliedern sich diese in kationische, anionische und Chelat-bildende Ionenaustauscher [15, S. 2418] [80, S. 9]. Letztere trennen dabei Ionen durch Komplexbildung ab, die anderen beiden Ionenaustauscher durch elektrostatische Wechselwirkungen. Der Definition nach können teilweise als Adsorption beschriebene Prozesse mechanistisch auch dem Ionenaustausch zugeordnet werden, wenn elektrostatische Wechsel-

wirkungen oder Komplexbildung auftritt und durch die Adsorption auch eine Verdrängung von Molekülen stattfindet [39, S. 1076] [81, S. 276 f.].

2.2 Desorption

Die Desorption ist die verfahrenstechnische Gegenoperation zur Adsorption und in der Regel der ihr anschließende Verfahrensschritt. Dabei ist das Ziel, die Wertkomponente (Adsorptiv) in reiner Form zurückzugewinnen und gleichzeitig das Adsorbens zu regenerieren, sodass es für weitere Adsorptionszyklen bereitsteht. Die Prozessparameter der Desorption werden so eingestellt, dass das Gleichgewicht aus Gleichung 2.1-1 nach dem Prinzip von LeChatelier auf die Eduktseite verschoben wird. In der Flüssigphase wird häufig mit dem Konzentrationswechselfahren gearbeitet, was bedeutet, dass die Zusammensetzung der fluiden Phase für die Desorption im Vergleich zur Adsorption verändert wird. Die Verschiebung der Gleichgewichtslage durch Temperaturerhöhung ist durch häufig endotherme Desorptionsvorgänge und höhere Löslichkeit der Adsorptive in wässriger Phase funktional. Die hohe Wärmekapazität der fluiden Phase minimiert jedoch die Kosteneffizienz des Verfahrens. Abweichend davon kommt in der Gasphasenadsorption neben der Erhöhung der Temperatur hauptsächlich eine Druckerniedrigung zum Einsatz.

Das Konzentrationswechselfahren beruht auf einer Verdrängungsdesorption. Eine geeignete Desorptionlösung erfüllt die folgenden zwei Eigenschaften. Einerseits ist das Bestreben des Adsorpts sich in dieser fluiden Phase zu lösen größer als das Bestreben zur Aufrechterhaltung der physikalischen Bindungskräfte zum Adsorbens. Gleichzeitig sollte mindestens ein Bestandteil der Desorptionlösung eine hohe Neigung zum Aufbau von Wechselwirkungen zu den Bindungsstellen auf der Oberfläche des Adsorbens aufweisen. In einigen Fällen ist es möglich, zwischen einer Lösung mit hoher und niedriger Ionenstärke zwischen Adsorption und Desorption zu wechseln, wenn eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit des Adsorptivs von der Ionenstärke existiert [29, S. 779 ff.] [49, S. 139 ff.].

Die Veränderung der Gleichgewichtslage kann durch eine pH-Wert-Verschiebung, bedingt durch Zugabe von Oxonium- (H_3O^+) oder Hydroxid-Ionen (OH^-), hervorgerufen werden. Dies hat einen Einfluss, wenn Adsorptive als Ionen vorliegen. Außerdem ist dies von Bedeutung, wenn Liganden oder Adsorptive als Säuren oder Basen fungieren und demzufolge deprotoniert oder protoniert werden können. Folglich verändert sich das Bindungsbestreben zwischen Adsorptiv und Ligand bzw. das Löslichkeitsbestreben des Adsorpts zur fluiden Phase. Wenn die Liganden pH-Wert abhängig sind, liegt eher eine positive Ladung der Oberfläche bei niedrigeren pH-Werten vor, sodass besonders Kationen verdrängt werden. Hingegen werden bei höheren pH-Werten eher Anionen durch negative Oberflächen abgestoßen [33, S. 259 f.] [49, S. 139 ff.].

Liegen, wie in dieser Arbeit untersucht, adsorbierte Metall-Kationen vor, werden diese hauptsächlich durch Kontakt mit Säuren, wie Salzsäure (HCl) oder Salpetersäure (HNO_3)

desorbiert [39, S. 1079] [47, S. 77] [82, S. 146] [83, S. 738] [84, S. 5069] [85, S. 1503]. In einigen Studien wird der Chelat-Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) in wässriger Lösung zur Desorption von Metall-Kationen eingesetzt [59, S. 356] [86, S. 452].

Damit die Adsorptionsleistung nach der Desorption erhalten bleibt, darf das Adsorbens grundsätzlich nicht während des Verfahrens chemisch und mechanisch beeinträchtigt werden bzw. sollte thermisch stabil sein. Außerdem muss das gewählte Verfahren so ausgelegt sein, dass das Desorptionsmittel gesamthaft ausgewaschen und alle Adsorpt-Moleküle desorbiert werden. Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass die zur Verdrängung eingesetzten Komponenten wieder von den Liganden lösbar sind, wenn diese nicht zur ursprünglichen chemischen Zusammensetzung des Adsorbens beitragen [49, S. 139 ff.] [81, S. 269 ff.]. Letzteres kann bedingen, dass ein zusätzlicher Desorptionsprozess zur vollständigen Adsorbens-Regeneration erforderlich ist, um die adsorbierten Verdrängungs-Komponenten wieder mit einem geeigneten Verfahren (z.B. Temperaturänderung, pH-Wert-Verschiebung) zu desorbieren.

2.3 Adsorbentien

Wie in Abschnitt 2.1 definiert, ist ein Adsorbens ein Feststoff, der aus einem Grundmaterial (Matrixmaterial) besteht und ggf. zusätzlich an der Oberfläche mit Liganden funktionalisiert ist. Adsorbentien müssen folgende Anforderungen erfüllen: Große massenspezifische Oberfläche, hohe Adsorptionskapazität (bedingt durch hohe Dichte an Bindungsstellen und Affinität zum Zielstoff), chemische, thermische und mechanische Stabilität, hohe intrapartikuläre Diffusionskoeffizienten, Desorbier- und Regenerierbarkeit [29, S. 823].

2.3.1 Matrixmaterialien

Die in der Industrie weit verbreitet eingesetzte Aktivkohle ist in hoher Qualität sehr teuer und durch den hydrophoben Charakter hauptsächlich zur Abtrennung unpolarer, organischer Moleküle geeignet [34, S. 554]. Die Adsorption von anorganischen Molekülen kann ausschließlich im kleineren Umfang an funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Aktivkohle oder durch zusätzlich eingesetzt Komplexbildner stattfinden [33, S. 14 f.] [35, S. 219f]. Weitere eingesetzte Materialien sind Zeolithe, Kohlenstoff-Molekularsiebe, poröse Kieselsäure (Silica), (Bio-) Polymere (z.B. Chitosan, Polyacrylate), Aktivtonerde (aktiviertes Aluminiumoxid) und Mineralien (z.B. Hydroxyapatit) [24, S. 649 f.] [34, S. 554] [87, S. 1 f.].

Der Einsatz von Silica als Matrixmaterial eignet sich aufgrund mechanischer und thermischer Stabilität, großer spezifischer Oberflächen, geringer Kosten sowie der Möglichkeit das Material zu funktionalisieren. Außerdem quillt Silica nicht auf und hat eine konstante Zusammensetzung [88, S. 46]. Das Material weist einen pH_{pzc} (pH-Wert bei neutraler Oberflächenladung, isoelektrischer Punkt, Abschnitt 2.3.3) von 3,0 auf und adsorbiert

bevorzugt polare Moleküle wie Anionen (z.B. Phosphat) oder Kationen (z.B. Schwermetall-Kationen) [34, S. 554] [89, S. 44 ff.]. Chemische Stabilität wird in der wässrigen Phase im pH-Bereich von 1 bis 9 weitestgehend erreicht [90, S. 13]. Im großen Maßstab wird es als Säulenmaterial in der Flüssigchromatographie eingesetzt [90, S. XI].

Zur Erhöhung der Selektivität, besonders zur Ausnutzung des energetischen Effekts, werden auf die Oberfläche des Matrixmaterials chemische Moleküle (Liganden) mit spezifischen funktionellen Gruppen, wie z.B. Amine, angebunden. Neben der Selektivitätssteigerung kann dies auch eine höhere chemische Stabilität des Matrixmaterials sowie höhere Adsorptionskapazitäten bewirken [23, S. 4825] [39, S. 1074].

2.3.2 Liganden

Liganden sind hauptsächlich organischer Natur und besitzen funktionelle Gruppen wie z.B. Amino-, Carboxy-, Carbonyl-, Hydroxy-, Nitril-, Thiol-, Nitro-, Azo- oder Phosphat-Gruppen [91, S. 1006] [92, S. 1877 f.]. In der Disziplin des Surface Engineerings kann die Funktionalisierung von Silica-Material auf zwei verschiedene Herangehensweisen erfolgen. Bei dem *grafting* bzw. der Post-Synthese werden Silane (z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan) in einer Kondensationsreaktion an zuvor hergestellte poröse Silica-Materialien kovalent gebunden. Hingegen findet bei der Co-Kondensation innerhalb eines Syntheseschrittes sowohl der Aufbau der porösen Silica-Matrix als auch gleichzeitig die Kondensationsreaktion zwischen den Silanen und den Hydroxy-Gruppen des Silicas statt [52, S. 31ff.] [93, S. 146] [126, S. 1331] [127, S. 24] [128, S. 128] [129, S. 63]. Eine weitere Methode der Modifizierung stellt die Imprägnierung der Oberflächen dar, wobei ausschließlich intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Liganden (meist organisch, z.B. 2-Mercaptobenzo-thiazol) und dem Silica durch Einschluss in den Poren der Matrix oder Adhäsion an der Matrixoberfläche aufgebaut werden [94, S. 1031].

Durch die chemische oder physikalische Bindung der Liganden an ein Matrixmaterial können sich deren Eigenschaften im Vergleich zum gelösten, analogen Molekül ändern. Einerseits sind durch den Verlust von Freiheitsgraden durch die Bindung an das Matrixmaterial nicht mehr alle Bindungsstellen (Ligandzähne) für eine Komplexierung frei zugänglich, sodass im Fall der Adsorption durch Komplexbildung weniger Ligandzähne an einer Komplexierung beteiligt sein können. Somit können im Vergleich zum analogen freibeweglichen Komplex in der Lösung weniger Koordinationsstellen eines Adsorptivs durch Ligandzähne komplexiert werden, sodass einige Koordinationsstellen weiterhin mit Wassermolekülen besetzt bleiben [23, S. 4814] [55, S. 597] [80, S. 12] [82, S. 137] [84, S. 5067] [95, S. 120]. Zusätzlich können sich veränderte pK_s -Werte der Liganden einstellen, z.B. durch stärkere induktive Effekte, was insgesamt die Stabilität der Bindung eines Adsorptivs an den Liganden beeinflusst [91, S. 1006] [96, S. 860].

2.3.3 pH-Wert-Abhängigkeit der Oberflächenladung

Im Falle, dass das Adsorbens als Säure oder Base reagiert, hat der pH-Wert einen Einfluss auf dessen Oberflächenladung. Folglich liegt in bestimmten pH-Wert-Bereichen eine positive oder eine negative Oberflächenladung vor, die jeweils entgegengesetzt geladene Ionen anzieht und gleichgeladene Ionen abstößt. Eine pH-Wert-Veränderung beeinflusst insgesamt die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Dieser Effekt wird auch bei der Verdrängungsdesorption mit pH-Wert-Verschiebung ausgenutzt (Abschnitt 2.2). Der vorherrschende pH-Wert bei neutraler Oberflächenladung, wird als *point of zero charge* pH_{pzc} bzw. isoelektrischer Punkt bezeichnet und ermöglicht eine Vorhersage über die Adsorpt/Adsorbens Wechselwirkung bei einem bestimmten pH-Wert. Der pH_{pzc} kann über eine potentiometrische Titration mit einer starken Säure bzw. Base bestimmt werden. Dafür wird die Oberflächenladung Q_s für jeden Titrationspunkt über eine Masse zu Ladungsbilanz ermittelt [33, S.34]:

$$Q_s = q(\text{H}^+) - q(\text{OH}^-) = \frac{V}{m_{\text{ads}}} \cdot (c_a - c_b - c^*(\text{H}^+) + c^*(\text{OH}^-)) \quad (\text{Gl. 2.3-1})$$

Dabei ist q die Oberflächenbeladung mit H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen, c_a bzw. c_b sind die Konzentrationen der für die Titration eingesetzte Säure bzw. Base und c^* die Gleichgewichtskonzentration von H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionen, die über den Gleichgewichts-pH-Wert berechnet werden. Über die Oberflächenladung lässt sich mit der Faraday-Konstante F und der spezifischen Oberfläche des Adsorbens die Oberflächenladungsdichte berechnen:

$$\sigma_s = \frac{Q_s \cdot F}{a_{\text{ads}}} \quad (\text{Gl. 2.3-2})$$

Der Schnittpunkt mit der Abszisse bei der Auftragung der Oberflächenladungsdichte gegen den pH-Wert der Titration gibt den pH_{pzc} an [33, S. 34 f.] [97, S. 58 f.].

2.4 Adsorptive

In der Flüssigphasen-Adsorption können organische und anorganische Moleküle sowie biologische Makromoleküle als Adsorptive abgetrennt werden. In Tabelle 2.4-1 sind exemplarisch adsorbierbare Moleküle zusammengefasst.

Die selektive Auftrennung von Gemischen aus verschiedenen Adsorptiven zur vollständigen Wertstoffrückgewinnung jeder Komponente vereinfacht sich, wenn verschiedene Stoffklassen vorkommen und folglich verschiedene Eigenschaften zur spezifischen Abtrennung ausgenutzt werden können (Abschnitt 2.1.4). Die in dieser Arbeit als Adsorptive untersuchten Übergangsmetalle Nickel und Cobalt weisen hingegen sehr ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften auf. Beide gehören zu den Nebengruppenelementen der

1. Übergangsreihe, die aufgrund partiell gefüllter 3d-Orbitale bevorzugt zur Komplexbildung neigen.

Tabelle 2.4-1: Beispiele für Adsorptive geordnet nach Stoffklassen

Kategorie	Stoffklasse	Adsorptive	Referenzen
Organische Moleküle	Aromaten	Phenol	[98, S. 4012] [99, S. 393]
	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS)	Perfluorooctansäure	[100, S. 14086 ff.]
	Chlorkohlenwasserstoffe	Tetrachlorethen	[101, S. 1483 f.]
Anorganische Moleküle	Säurerest-Ionen	Phosphat	[102, S. 14] [103, S. 387]
	Schwermetall-Ionen	Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II)	[36, S. 70 ff.] [39, S. 1071] [40, S. 315]
	Halbmetall-Ionen	As(III)	[104, S. 408]
	Alkalimetall-Ionen	Li(I)	[105, S. 16]
Biologische Makromoleküle	Enzyme	Alkohol-Dehydrogenase	[52, S. 20 ff.]

Zweiwertiges Ni(II) hat eine Außenelektronenkonfiguration von d^8 und liegt in saurer bis neutraler wässriger Lösung als hydratisierter grüner $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex vor [106, S. 39] [107, S. 1304 f.]. Die Außenelektronenkonfiguration von zweiwertigem Co(II) unterscheidet sich mit d^7 um ein Elektron von Ni(II). In saurer bis neutraler Lösung bildet Co(II) rosa-farbene $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexe [107, S. 1683, S. 1304 f.] [108, S. 450]. Häufig werden Ni(II) und Co(II) durch Silica-Adsorbentien, die mit Amin-haltigen Liganden funktionalisiert sind, adsorbiert [36, S. 74 ff.] [37, S. 66] [38, S. 218] [39, S. 1071 ff.] [40, S. 318] [41, S. 117] [42, S. 228 f.]. Eine selektive Abtrennung von Ni(II) in Gegenwart von Co(II) wird mit Amino-Polycarbonsäuren funktionalisiertem Chitosan bei Raumtemperatur erzeugt [47, S. 80] [48, S. 212].

Als Konkurrenzadsorptiv im Batterierecycling wurde in dieser Arbeit Lithium untersucht. Lithium gehört zu der Gruppe der Alkalimetalle. In wässriger Phase liegt es als einwertiges Li(I)-Ion hydratisiert als $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ vor. Die Hydratationsenthalpie beträgt $-521 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist damit die größte innerhalb der Alkalimetall-Kationen [107, S. 1261 f.]. Entgegen den Übergangsmetallen besitzt es keine d-Orbitale, sodass die Neigung zur Komplexbildung geringer ist. Wechselwirkungen mit anderen Molekülen werden primär durch Ionenbindungen hervorgerufen [46, S. 129] [80, S. 9]. Eine selektive Adsorption von Lithium findet z.B. im kontinuierlich betriebenen Aufkonzentrierungs-Prozess von Lithium während dessen Gewinnung aus Salzwasser an einem hydratisierten Aluminiumoxid-Lithiumchlorid-Granulat statt [105, S. 16].

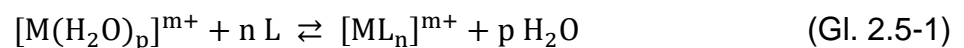
Das in dieser Arbeit weiterhin untersuchte mögliche Konkurrenzadsorptiv Gold liegt als Dicyanoaurat-Anion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ vor. In wässriger Lösung ist dieses Molekül oberhalb eines pH-Wertes von 3 stabil, sodass es in Goldbeschichtungsprozessen in schwach sauren, neutralen und alkalischen Prozesslösungen Anwendung findet [14, S. 191] [16, S. 5, S. 8]. Die Abtrennbarkeit von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ wurde in [15, S. 2418 ff.] in einer Konkurrenzadsorption mit Ni(II) mittels eines Chelat-bildenden Ionenaustauscher-Harzes analysiert, wobei sich eine starke Selektivität gegenüber Ni(II) herausstellte. Gängige Verfahren zur Goldrückgewinnung aus verbrauchten $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Elektrolyt-Bädern sind hauptsächlich Elektrolyse und Fällung, aus Spülwässern auch Ionenaustausch [16, S. 6].

2.5 Chemie der Metallkomplexe

Einen möglichen Bindungsmechanismus in der Adsorption stellt die Bildung von Komplexgleichgewichten zwischen Adsorptiv (hier: Metall-Kation) und chemisch funktionalen Strukturen am Adsorbens, den Liganden, dar. Liganden fungieren als Lewis-Basen, da sie jeweils freie Elektronenpaare besitzen, die sie für die Bindung mit einer Lewis-Säure, dem Metall-Kation, zur Verfügung stellen [109, S. 422] [110, S. 99].

Für Übergangsmetalle ist die niedrigste Koordinationszahl in Komplexen zwei, die höchste Koordinationszahl hingegen neun. Am häufigsten tritt jedoch eine Koordinationszahl von sechs auf [109, S. 407]. Bei der Komplexbildung mit einem einzähnigen Liganden liegt eher eine elektrostatische Wechselwirkung vor [45, S. 9]. Bei der sechsfachen Koordination ist die räumliche Anordnung des Komplexes ein idealer, oder tetragonal verzerrter Oktaeder, wobei die Metall-Ligand-Bindungsenergie durch Minimierung der Ligand/Ligand Abstoßung maximiert wird [109, S. 413].

Das grundlegende Gleichgewicht der Bildung eines Metall-Ligand-Komplexes $[\text{ML}_n]^{m+}$ aus einem mit p Wassermolekülen hydratisierten Metall-Kation $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{m+}$ und n Liganden L folgt der Gleichung:



Die Komplexbildungskonstante ergibt sich gemäß Gleichung 2.5-1 zu [107, S. 1328]:

$$K_{\text{ML}} = \frac{c^*([\text{ML}_n]^{m+})}{c^*([\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{m+}) \cdot (c^*(L))^n} \quad (\text{Gl. 2.5-2})$$

Die Berechnung in Gleichung 2.5-2 gilt für Lösungen mit unendlicher Verdünnung, andernfalls muss mit der Aktivität gerechnet werden. Die thermodynamische Stabilität ist umso größer, je höher K_{ML} ist [107, S. 1329].

Häufig treten Nebenreaktionen der Liganden bzw. der Metall-Kationen auf. Ersteres begründet sich darin, dass Liganden oft als starke Brønsted-Basen reagieren, sodass sie teilweise in ihrer protonierten Form vorliegen und nicht für eine Komplexbildung zur Ver-

fügung stehen. Der pH-Wert einer Lösung beeinflusst somit die Komplexbildungskonstante, was mit folgendem Nebenreaktionskoeffizienten α_L quantifiziert werden kann:

$$\alpha_L = \frac{c^*(\text{nicht protonierte Liganden})}{\sum c^*(\text{alle Formen der Liganden}) - c^*([\text{ML}_n]^{m+})} \quad (\text{Gl. 2.5-3})$$

Mit Hilfe der Nebenreaktionskoeffizienten α_L (Liganden) und $\alpha_{M^{m+}}$ (Metall-Kationen) wird eine effektive Stabilitätskonstante bestimmt, bei der der Einfluss der Nebenreaktionen mitberücksichtigt wird [107, S. 1332] [110, S. 105]:

$$K' = K_{ML} \cdot \alpha_L \cdot \alpha_{M^{m+}} \quad \text{bzw.} \quad \lg K' = \lg K_{ML} + \lg \alpha_L + \lg \alpha_{M^{m+}} \quad (\text{Gl. 2.5-4})$$

Im Fall der Metall-Kationen treten als Nebenreaktion vor allem die Bildung von Hydroxo-Komplexen, wie u.a. $[\text{M}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^+$ oder $[\text{M}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_3]^-$, auf. In saurer Lösung, welche das Prozessfenster dieser Arbeit darstellt, existieren diese jedoch nahezu nicht. Folglich nähert sich der Nebenreaktionskoeffizient der Metall-Kationen $\alpha_{M^{m+}}$ einem Wert von eins an [110, S. 106].

Voraussagen über die Stabilität von Komplexen lassen sich z.B. mit der von Irving und William [145, S. 746] definierten Reihe machen. Diese gibt eine relative Abschätzung der Komplexbildungskonstanten zwischen Kationen der ersten Übergangsreihe und Stickstoff- bzw. Sauerstoff-haltigen Liganden zueinander an:

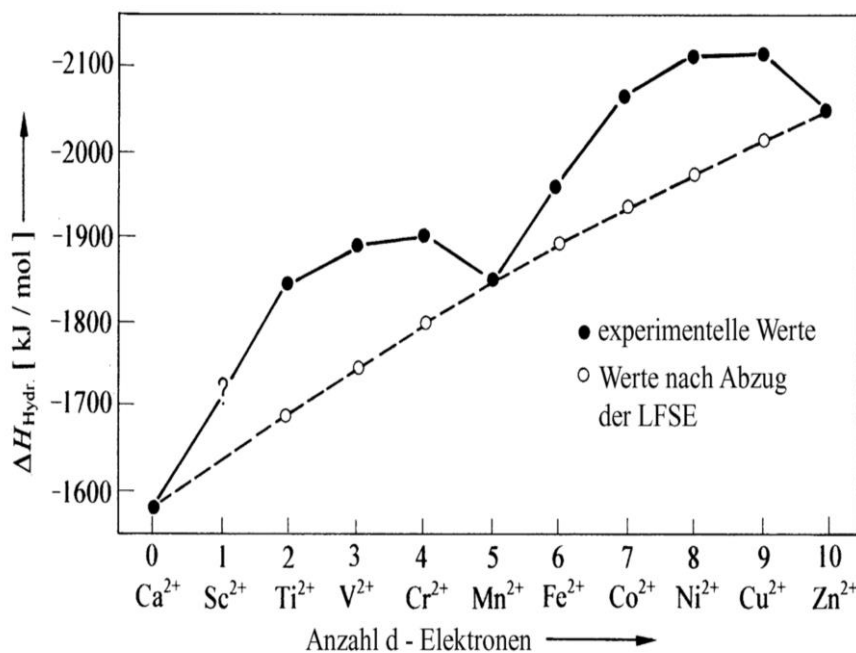
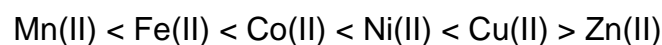


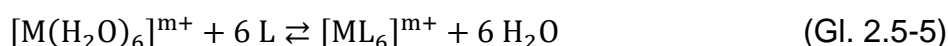
Abbildung 2.5-1: Freigesetzte Hydratisierungsenthalpien in Abhängigkeit der Anzahl der d-Elektronen bivalenter Metall-Kationen der 1. Übergangsreihe (einschließlich Ca^{2+}) [107, S. 1365]

Begründen lässt sich dies mit dem Zusammenhang zum analogen Verlauf der freigesetzten Hydratationsenthalpien (Abbildung 2.5-1, Kurvenverlauf schwarze ausgefüllte Punkte) bei der Bildung des Komplexes $[M(H_2O)_6]^{2+}$ in Abhängigkeit der Anzahl der d-Orbital-Elektronen der bivalenten Metall-Kationen der 1. Übergangsreihe. Da mit wachsender Anzahl an d-Orbital-Elektronen der Ionenradius abnimmt, wird theoretisch angenommen, dass die freigesetzte Hydratisierungsenergie linear steigen müsste (Abbildung 2.5-1, Kurvenverlauf offene Kreise). Experimentelle Daten bestätigen dies für die Kationen Ca(II), Mn(II) und Zn(II). Die weiteren Ionen weisen höhere Hydratationsenthalpien auf. Nach der Theorie der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) liegt bei einigen Kationen beim Anordnen in einem nicht-kugelsymmetrischen Ligandenfeld ein Energiegewinn für die d-Elektronen vor, was zu einer höheren Stabilität beiträgt [107, S. 1364 f.] [109, S. 481].

Cu(II) ruft gemäß der Irving-Williams-Reihe stabilere Komplexe als Ni(II) hervor, obwohl die LFSE für Cu(II) in Abbildung 2.5-1 (Differenz zwischen den Kurven) kleiner ist. Das liegt daran, dass bei Cu(II) bei der Komplexbildung zusätzlich der Jahn-Teller-Effekt auftritt, der zu einer verstärkten Stabilisierung führt [46, S. 143] [107, S. 1368].

Einzähnige Liganden vs. Chelat-bildende Liganden

Liganden können einzähnig, zweizähnig bzw. n-zähnig sein, was bedeutet, dass entweder eine, zwei oder n funktionelle Gruppen in einem Liganden vorhanden sind, die jeweils bei der Komplexbildung eine Koordinationsstelle eines Metall-Kations besetzen können. Mehrzähnige Liganden sind als Chelat-bildende Liganden definiert. Die Komplexbildungskonstante ist für Komplexe mit n-zähnigen Chelat-bildenden Liganden L' (Gleichung 2.5-6) höher als für Komplexe mit chemisch analogen n einzähnigen Liganden L (Gleichung 2.5-5). Die Erhöhung der Komplexstabilität wird als Chelateffekt bezeichnet.



Thermodynamisch ist dies hauptsächlich mit der Zunahme der Reaktanden nach der Chelat-Komplexbildung (Gleichung 2.5-6) im Gegensatz zur unveränderten Anzahl an Reaktanden vor und nach der Komplexbildung mit einzähnigen Liganden (Gleichung 2.5-5) zu erklären. Ersteres steigert die Entropie des Systems, sodass die freie Standardbildungsenthalpie sinkt (analog zu Gleichung 2.1-6). Damit ist analog zu Gleichung 2.1-3 die Zunahme der Komplexbildungskonstante durch die Chelat-Komplexbildung verständlich. Dies ist mathematisch auch in Gleichung 2.5-2 ersichtlich, da für den Exponenten im Nenner $n = 1$ gilt, wenn ein Chelat-Komplex vorliegt und somit die Komplexbildungskonstante verhältnismäßig im Vergleich zu größeren Werten für n zunimmt. Aus kinetischer Sichtweise ist die Wahrscheinlichkeit bzw. Geschwindigkeit ab der Besetzung der zweiten Koordinationsstelle mit einer weiteren funktionellen Gruppe eines Chelat-bildenden Ligan-

den höher als bei der Koordination mit einem weiteren einzähnigen Liganden, da durch die chemische Bindung von beiden funktionellen Gruppen in einem Liganden die effektive Konzentration des Zweitdonators am Komplexzentrum automatisch größer ist [107, S. 1330] [109, S. 486] [110, S. 109] [111, S. 272].

Zur Erzeugung von hohen Chelat-Effekten und stabilen Komplexen müssen die einzelnen funktionellen Gruppen im Liganden, die als Donator agieren, so angeordnet sein, dass eine spannungsfreie Ringbildung (ideal aus fünf Atomen) um das Zentral-Ion möglich ist (Abbildung 2.5-2) [110, S. 99].

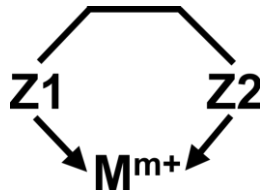


Abbildung 2.5-2: Ideale Anordnung eines zweizähnigen Liganden (Z1, Z2) zur Bildung eines spannungsfreien Fünfrings bei der Komplexbildung eines Metall-Kations M^{m+} nach [110, S. 101]

Für einen Chelat-bildenden Liganden mit n K_s -Werten kann der Nebenreaktionskoeffizient der Liganden für einen bestimmten pH-Wert aus Gleichung 2.5-3 mittels folgender Gleichung mit den einzelnen K_s -Werten sowie der herrschenden Gleichgewichts-Protonenkonzentration ermittelt werden [111, S. 276]:

$$\alpha_L = \frac{\prod_{i=1}^n K_{s,i}}{(c^*(H^+))^{n + \sum_{i=1}^n (\prod_{m=1}^i K_{s,m})} \cdot (c^*(H^+))^{n-i}} \quad (\text{Gl. 2.5-7})$$

Häufig werden als Chelat-Komplexbildner synthetische Amino-Polycarbonsäuren eingesetzt. Sie werden u.a. als Additive in Konsumprodukten [46, S. 125], für Trennprozesse [21, S. 439 ff.] [112, S. 111 ff.] und für die komplexometrische Titration, eine quantitative Analyseverfahren für Metall-Kationen [111, S. 271 f.], eingesetzt. Zum einen werden verhältnismäßig hohe Komplexbildungskonstanten bei der Komplexbildung von Schwermetall-Kationen (für Ni(II) bzw. Co(II) bis zu $\lg K_{ML} = 20,2$ bzw. $19,7$ bei Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) [46, S. 141]) durch das Vorliegen von Sauerstoff- und Stickstoffatomen hervorgerufen, die als Elektronendonatoren bei der Komplexbildung fungieren. Zum anderen sind zwischen den funktionalen Atomen jeweils zwei Kohlenstoffatome gebunden, was die Bildung von Chelat-Komplexen mit spannungsfreien Fünfringen ermöglicht [110, S. 101].

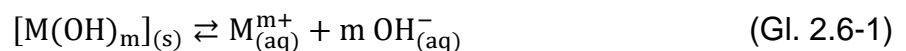
Bei der Abtrennung von Übergangsmetallen aus einer wässrigen Phase funktionieren Amino-Polycarbonsäuren folglich gut, jedoch ist die reine Wertstoffrückgewinnung schwierig, da für die anschließende erforderliche Trennung von Chelat-Molekül und Metall-Kation starke Säuren notwendig sind, um eine hohe Protonen-Konzentration als Konkurrenz zu

den positiv geladenen Metall-Kationen bereitzustellen und die Komplexbildung wieder umzukehren [23, S. 4825].

2.6 Metallhydroxid-Fällung

Die Fällung stellt eine Grundoperation zur Abtrennung von Molekülen in der Chemie dar, wobei aus einer Lösung eine neue, feste Phase aus schwerlöslichen Verbindungen gebildet wird [113, S. 206]. Selektive Fällungsprozesse finden z.B. in Batterierecyclingverfahren Anwendung [25, S. 5ff.] [26, S. 41]. Herausforderungen bezüglich einer selektiven Stofftrennung treten auf, sobald Elemente ähnliche thermodynamische Eigenschaften aufweisen, sodass die Fällung mit weiteren Verfahren (z.B. Extraktion) kombiniert werden muss [11, S. 131].

Die Bildung bzw. Dissoziation speziell von Metallhydroxiden $M(OH)_m$ wird mit folgendem Gleichgewicht beschrieben:



Dabei steht M^{m+} für das Metall-Kation und OH^- für das Hydroxid-Ion.

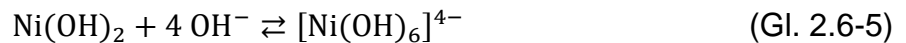
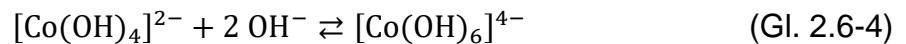
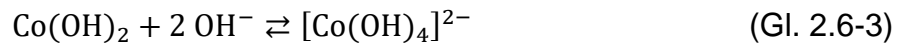
Durch die Bildung von Hydroxid-Ionen ist das Gleichgewicht neben der Konzentration, der Temperatur und der Zeit auch von dem pH-Wert der Lösung abhängig [110, S. 127 f.] [113, S. 220]. Je höher die Hydroxidkonzentration in einer Lösung ist, desto stärker wird das Gleichgewicht nach LeChatelier in Gleichung 2.6-1 auf die Seite des Feststoffes (Metallhydroxid) verschoben. Bei Abfall des pH-Wertes in der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht hingegen auf die Seite der dissoziierten Ionen, da die Hydroxid-Ionen verstärkt durch die Oxonium-Ionen zu Wasser neutralisiert werden. Ob bei einem bestimmten pH-Wert und einer Temperatur eine Metallhydroxid-Fällung stattfindet, kann mit der Sättigungskonzentration $S_{M(OH)_m}$ quantifiziert werden:

$$\lg S_{M(OH)_m} = \lg K_{L,M(OH)_m} + m \cdot pK_w - m \cdot pH \quad (\text{Gl. 2.6-2})$$

Hierbei ist $K_{L,M(OH)_m}$ das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxids und pK_w das Ionenprodukt des Wassers, das bei $T = 25 \text{ °C}$ und $p = 0,1 \text{ MPa}$ einen Wert von 13,99 misst. Unterschreitet die Konzentration eines Metall-Kations in einer Lösung $S_{M(OH)_m}$, dann liegt das Metall-Kation vollständig dissoziiert vor (rechte Seite Gleichung 2.6-1). Beim Überschreiten fällt jedoch die überschüssige Konzentration als Metallhydroxid aus [110, S. 129].

Für die in dieser Arbeit untersuchten Adsorptive Ni(II) und Co(II) betragen die logarithmierten Löslichkeitsprodukte $\lg K_{L,M(OH)_m}$ -15,2 bzw. -14,9 bei $T = 25 \text{ °C}$ und einer Ionenstärke von 0 [114, S. 6]. Nickel(II)-hydroxid fällt als voluminöser grüner Niederschlag und Cobalt(II)-hydroxid als rosafarbener Feststoff beim Erreichen der jeweiligen Sättigungskonzentration im basischen Milieu aus [107, S. 1715, S. 1687]. In Anwesenheit starken Basen

reagiert das Cobalt(II)-hydroxid weiter zu gelöstem tiefblauem Cobaltat(II) in Form von $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ oder $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{4-}$ gemäß der folgenden Gleichungen 2.6-3 und 2.6-4 [107, S. 1687]:



Analog ist dies auch für Nickel(II)-hydroxid im äußerst basischen Milieu zu beobachten (Gleichung 2.6-5) [107, S. 1715].

2.7 Analytik

Die grundlegende Funktionalität der im Abschnitt 3.3 eingesetzten Geräte wird in diesem Kapitel hervorgehoben. Diese ermöglichen zum einen die Bestimmung der (Schwermetall-) Ionen-Konzentration in einer Lösung, zum anderen die Ermittlung der massenspezifischen Ligandbelegung der Adsorbentien, sowie die optische Darstellung der verfärbten Adsorbensoberflächen.

2.7.1 Massenspektrometrie

Allgemein ermöglicht die Massenspektrometrie die Bereitstellung von Daten über die qualitative und quantitative Zusammensetzung organischer und anorganischer Analyten und die Struktur vieler komplexer Moleküle. Außerdem lassen sich die Isotopenverhältnisse eines Elements in einer Probe und die Zusammensetzung von Festkörperoberflächen bestimmen.

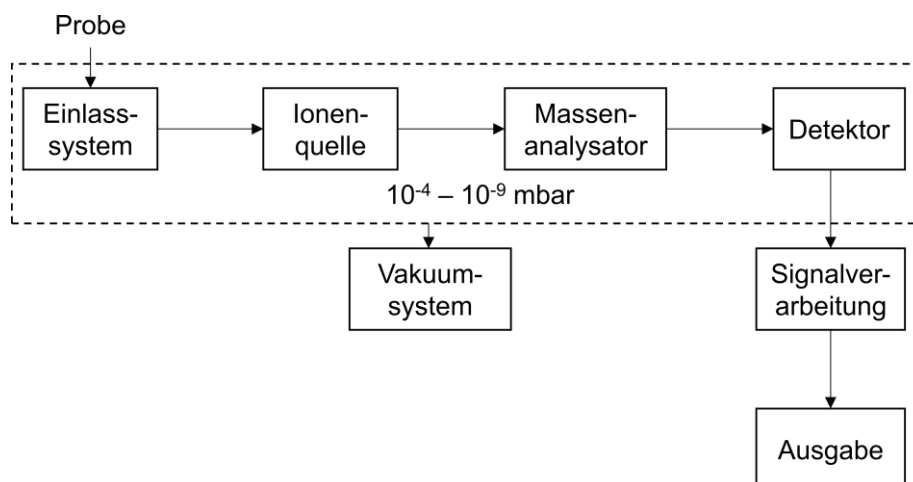


Abbildung 2.7-1: Schematische Darstellung der Funktionseinheiten eines Massenspektrometers nach [115, S. 455]

Das Grundprinzip beruht dabei auf der Umwandlung der zu analysierenden Substanzen einer Probe in Ionen und einer Auftrennung dieser nach ihren Masse-zu-Ladungs-Verhält-

nissen (m/z -Verhältnis). Dadurch können Masse und Häufigkeit der Ionen quantitativ und qualitativ analysiert werden. Ein Massenspektrometer besteht aus den folgenden grundlegenden Funktionseinheiten: Einlasssystem, Ionenquelle, Massenanalysator, Vakuumsystem (Hoch- bis Ultrahochvakuum), Detektor, Signalverstärker sowie einer Ausgabereinheit (Abbildung 2.7-1) [115, S. 453] [116, S. 7ff.].

Molekülstudien in organischen, biologischen oder metallorganischen Lösungen erfolgen meist durch gekoppelte Chromatographie-Massenspektrometrie-Systeme. Als Ionisationsquellen werden beispielsweise Elektrospray-Ionisation oder Laserdesorption verwendet. Zur Ermittlung der Konzentrationen von Elementen, zum Beispiel bei der Multielementanalyse von Schwermetallen in anorganischen Proben, findet die Zerlegung der Komponenten in deren atomare Bestandteile hauptsächlich durch Ionisierungs-Techniken wie Funkenionisation oder induktiv gekoppeltes Plasma statt [115, S. 473, S. 489]. Letztere Technologie wurde in dieser Arbeit eingesetzt.

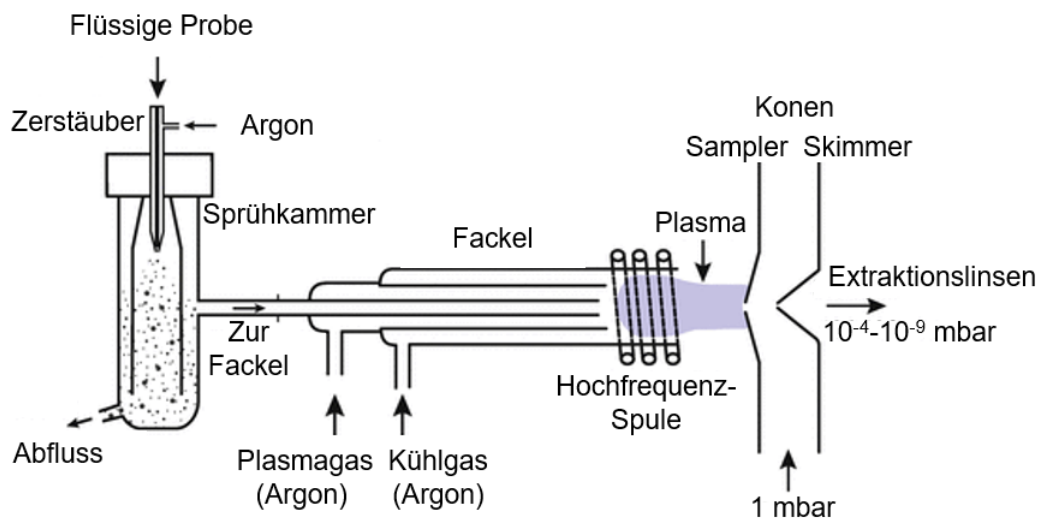


Abbildung 2.7-2: Schematischer Aufbau der Funktionseinheiten des Probeneinlasssystems und der Ionisationsquelle mit Übergang in den Hochvakuumbereich eines ICP-MS nach [117, S. 724]

Die grundlegende Funktionsweise eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) ist in den Abbildungen 2.7-2 (Einlasssystem, Ionisation) und 2.7-3 schematisch dargestellt. Die zu analysierende flüssige Probe wird in einen Zerstäuber geleitet, dem Argon als Trägergas zugeführt wird, sodass beim Austreten aus der Düse ein Aerosol entsteht, was in die anschließende Sprühkammer eintritt (Abbildung 2.7-2). Die Sprühkammer gewährleistet stabile Plasmabedingungen durch die Erzeugung eines homogenen Tropfenspektrums. Bei Durchströmung der Sprühkammer prallen größere Tropfen an den Wänden ab und werden durch einen Abfluss ausgeschleust. Die im Aerosol verbleibenden Tropfen weisen Größen unterhalb von 10 μm auf. Anschließend gelangt das Aerosol durch ein Injektionsrohr in die Plasma-Fackel. Das Injektionsrohr wird koaxial von zwei weiteren Quarzröhrchen ummantelt. Über das innere

ummantelnde Quarzröhrchen wird kontinuierlich Argon als Plasmagas in die Fackel injiziert. In das äußere Rohr wird Argon als Kühlgas eingeleitet. Eine mit Wasser oder Argon gekühlte Hochfrequenz-Spule umhüllt die drei Röhrchen entlang der zentralen Achse. Zu Beginn werden mit einem Hochspannungs-Zündfunken einige Argon-Atome ionisiert, wobei die Atome in Elektronen und Kationen zerfallen, welches als Plasma bezeichnet wird. Im vorliegenden Plasma kann mit dem oszillierenden Magnetfeld der Hochfrequenz-Spule Strom in das Gas induziert werden, sodass sich das in Teilbereichen schon vorhandene Plasma aufheizt (6000 bis 10000 K). Dadurch pflanzt sich die Ionisierung im Gas weiter fort.

Bei Kontakt mit dem Plasma verdampft die Flüssigkeit in den Tröpfchen des Aerosols durch die hohe Temperatur und einzelne Moleküle bleiben zurück. Diese spalten sich bis auf die atomare Ebene auf und werden ebenfalls durch Abgabe von Elektronen zu Kationen ionisiert. Überwiegend entstehen einfach geladene Kationen, selten zweifach geladene Kationen. Außerdem können auch ionisierte einfache Moleküle (z.B. $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ oder $^{29}\text{Si}_2^+$, Interferenz mit ^{58}Ni) gebildet werden, die zu polyatomigen Interferenzen führen können.

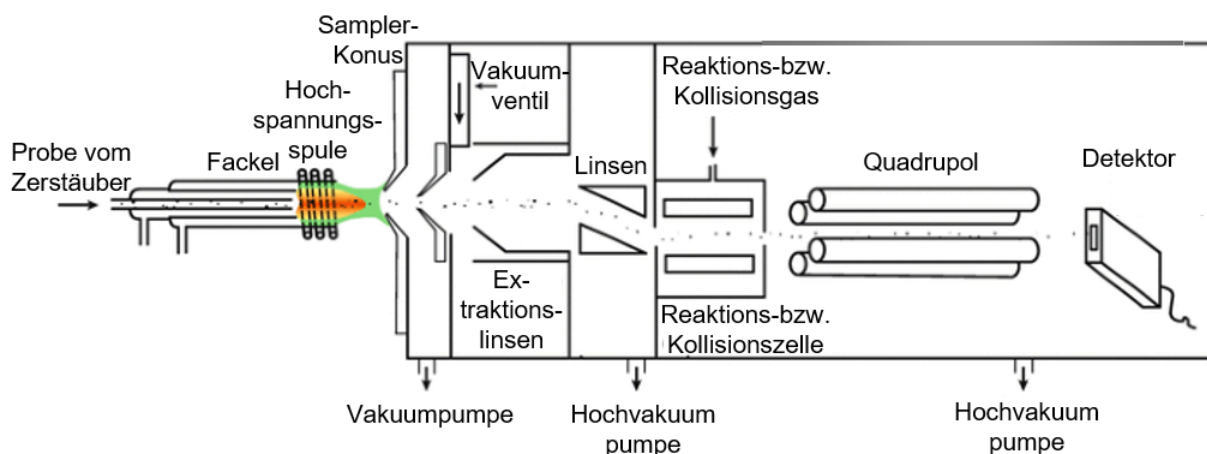


Abbildung 2.7-3: Schematischer Aufbau eines ICP-MS nach [117, S. 725]

Über einen wassergekühlten Probenkonus (*Sampler*) gelangt ein Teil des Plasmas in den Vakuumbereich des Gerätes (Abbildung 2.7-3). Durch Druckdifferenzen zwischen den sich anschließenden Funktionsräumen des Messgerätes (Extraktionslinienbereich, Kollisions- bzw. Reaktionszelle, Quadrupol, Detektor), bewegt sich das Plasma durch den Vakuumbereich. Dabei passiert dieses einen weiteren wassergekühlten Konus (*Skimmer*) sowie zur Fokussierung des positiv geladenen Plasmastrahls eine negativ geladene Linse (Extraktionslinse) und gelangt in die Kollisions- bzw. Reaktionszelle. Beim Einsatz einer Kollisionszelle bewirkt einströmendes Helium, dass vorliegende isobare Molekül-Ionen durch Stöße mit den Helium-Atomen zerfallen. Dies vermeidet polyatomige Interferenzen. Die Verwendung einer Reaktionszelle setzt den Einstrom von Wasserstoff-Gas (H_2) voraus. H_2 bewirkt, dass bestimmte isobare Molekül-Ionen mit diesem zu neutralen Atomen oder an-

deren Molekül-Ionen reagieren (z.B. $^{40}\text{Ar}^+ + {}^2\text{H}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2^+ + {}^{40}\text{Ar}$ (neutralisiert)), um gezielt die Bestimmung eines Atoms zu verbessern (hier: ^{40}Ca).

Anschließend erfolgt im Quadrupol-Massenseparator die Auftrennung der Ionen aufgrund verschiedenen m/z -Verhältnissen. Durch das Anlegen einer spezifischen Spannung an vier parallelen Metallstäben werden ausschließlich Kationen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis auf stabile spiralförmige Bahnen gelenkt, sodass diese den Quadrupol passieren können. Alle anderen Kationen mit differenziertem m/z -Verhältnis bewegen sich auf instabilen Bahnen, deren Durchmesser zunehmen, sodass sie auf die Metallstäbe des Quadrupols stoßen. Folglich können sie den Quadrupol nicht durchqueren und werden nicht detektiert. Durch eine Variation der Spannung treffen Ionen mit unterschiedlichem m/z -Verhältnis nacheinander auf den Detektor.

Als Detektor kommt meistens ein Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden zum Einsatz. Der energiereiche Kationen-Strahl aus dem Quadrupol trifft dabei auf eine erste Dynode und löst durch den Aufprall Elektronen aus dem Material heraus. Die Anzahl ist von der Geschwindigkeit und Elektronenaustrittsarbeit an der Oberfläche abhängig. Die herausgeschlagenen Elektronen werden zur nächsten Dynode gezogen, da zwischen diesen Spannungsunterschiede herrschen. Durch die Reihenschaltung mehrerer Dynoden wird so eine Elektronenkaskade erzeugt, welche auf der letzten Dynode zu einem Stromimpuls führt. Dieser kann in eine Spannung überführt und durch einen Vorverstärker aufbereitet werden. Schlussendlich wird das Signal über einen Analog-Digital-Wandler in einen Intensitätswert (*counts per second*) umgewandelt.

Die Nachweisgrenze erstreckt sich für die meisten Elemente zwischen 10 ppt und 10 ppb. Die Elemente von Lithium (7 u) bis Uran (238 u) werden mit einer Auflösung von 1 zwischen den einzelnen m/z -Werten der Ionen detektiert und es können Konzentrationen über einen Messbereich von ppt bis ppm gemessen werden [111, S. 562 ff.] [116, S. 225, 744] [117, S. 723 ff.] [118, S. 425 ff.] [119, S. 258 ff.].

2.7.2 Quantitative Elementaranalyse

Zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades eines funktionalisierten organischen Liganden mit bekannter Summenformel auf einem anorganischem Matrixmaterial eignet sich die CHNS-Elementaranalyse, wobei die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) einer Probe bestimmt werden. In Abbildung 2.7-4 ist das Prinzip der CHNS-Analyse schematisch dargestellt. Das Verfahren beruht auf der Kombination einer Verbrennung, der chromatographischen bzw. adsorptiven Trennung der Verbrennungsgase sowie der abschließenden Gas-Detektion.

Zunächst wird eine eingewogene Probe bei 1800 °C in einer Sauerstoff-Atmosphäre verbrannt, wobei die organischen Moleküle (hauptsächlich bestehend aus C, H, N und S) der Probe zu den Verbrennungsgasen CO_2 , H_2O , SO_2/SO_3 und N_2/NO_x oxidiert werden.

Inertes Helium transportiert die entstandenen Gase aus der Verbrennungskammer und leitet diese über hochreines Kupfer (ca. 600 °C), sodass überschüssiger Sauerstoff entfernt und NO_x zu N_2 -Gas umgewandelt werden. Anschließend werden die Gase nach der *Purge and Trap* Technik über drei selektive Adsorptionssäulen geleitet und jeweils adsorbiert, wobei N_2 direkt zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor strömt. Die adsorbierten Gase werden jeweils desorbiert, wenn der vorherige Gaspeak die Basislinie erreicht hat, sodass sie einzeln mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert werden können.

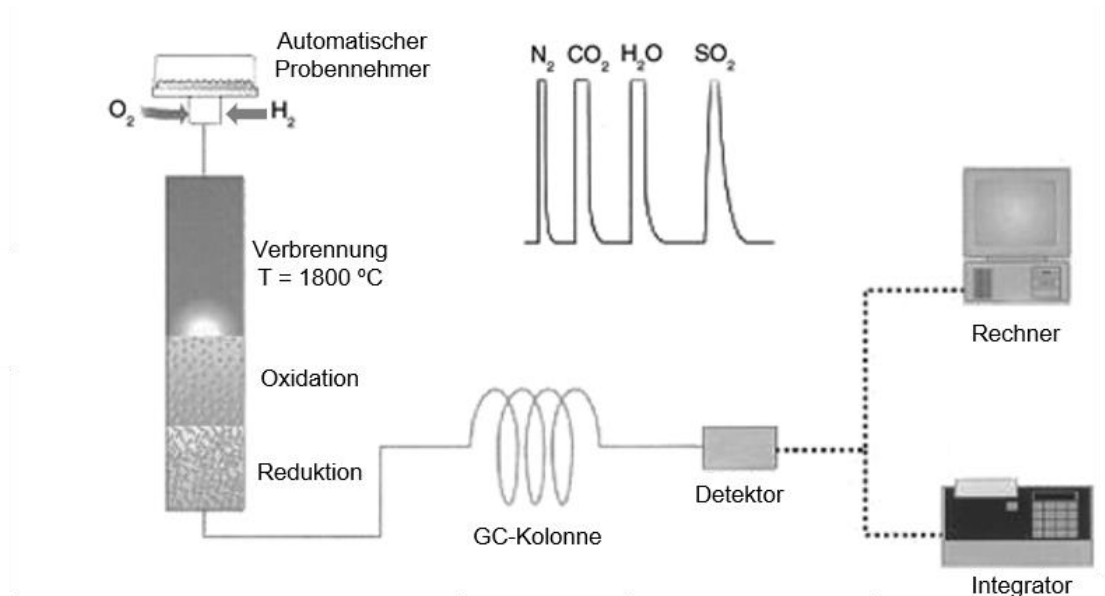


Abbildung 2.7-4: Schematischer Aufbau der CHNS-Analyse nach [120, S. 570]

Die Gastrennung kann auch durch eine Frontalchromatographie mit einer Gas-Chromatographie-Kolonne (GC-Kolonne, Abbildung 2.7-4) erfolgen, wobei Schwefel mit diesem Aufbau nicht bestimmt werden kann. Alternativ gibt es Geräte, in denen keine Gastrennung stattfindet. Stattdessen werden einzelne Infrarot-Messzellen für die Verbrennungsgase (CO_2 , H_2O , SO_2/SO_3) bzw. für Stickstoff wiederum ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt [120, S. 570 ff.].

2.7.3 Digitalmikroskopie

Die Digitalmikroskopie stellt eine Weiterentwicklung des konventionellen Lichtmikroskops dar. Ein Digitalmikroskop besteht aus einer Lichtquelle, einem Zoom-Objektiv, einem Bildsensor (z.B. einen Complementary Metal Oxide Semiconductor-Sensor (CMOS-Sensor) und einem Rechner. Der Bildsensor ersetzt dabei das Okular in einem optischen Lichtmikroskop. Vorteile gegenüber einem Lichtmikroskop sind die höhere Vergrößerung und Auflösung, die direkte Bild-Dokumentation, die gleichzeitige Begutachtung eines vergrößerten Objektes auf dem digitalen Bildschirm durch mehrere Wissenschaftler und die einfache Handhabung. Die erreichte Gesamtvergrößerung M eines Digitalmikroskops

setzt sich aus den Multiplikatoren der optischen Vergrößerung durch das Objektiv M_O und die Monitorvergrößerung M_M zusammen:

$$M = M_O \cdot M_M \quad (\text{Gl. 2.7-1})$$

Dabei wird M_O durch das Verhältnis aus der Brennweite der Tubuslinse f_t und der Objektivbrennweite f_o bestimmt:

$$M_O = \frac{f_t}{f_o} \quad (\text{Gl. 2.7-2})$$

Hingegen berechnet sich M_M aus der diagonalen Monitorgröße x_M , der diagonalen Größe des Bildsensors x_S sowie der Vergrößerung durch den Sensor m_S :

$$M_M = \frac{x_M \cdot m_S}{x_S} \quad (\text{Gl. 2.7-3})$$

Ein Digitalmikroskop ermöglicht deutlich höhere Vergrößerungen (~ Faktor 7000) als ein Lichtmikroskop (Faktor 1600) [121, S. 80], jedoch erreicht es nicht die Vergrößerungen eines Elektronenmikroskops (Faktor 10^6) [122, S. 5] [123, S. 148 ff.] [124, S. 1 ff.].

3 Material und Methoden

In diesem Abschnitt wurden zunächst alle Adsorbentien, die in den Adsorbens-Auswahlverfahren gescreent wurden, vorgestellt. Anschließend erfolgte die Beschreibung der Synthese der Adsorbentien aus dem ersten Auswahlverfahren. Zur Quantifizierung der Stoffmenge der funktionalisierten Liganden wurde eine Elementaranalyse (CHNS) durchgeführt. Eine zentrale analytische Methode stellte das ICP-MS-Messverfahren dar. Diese ermöglichte durch die Konzentrationsmessung von Metall-Kationen in Lösungen den Erfolg der Adsorption zu analysieren. Ein Großteil der Erkenntnisse in Bezug auf die Auswahl der Adsorbentien, der Adsorptionskapazität, des Bindungsmechanismus, der Selektivität, der Einfluss des pH-Wertes auf den Prozess sowie die Überführung einer Modelllösung in prozessnähere Lösungen konnte durch diskontinuierliche Adsorptionsversuche erlangt werden, da sich in diesen ein Gleichgewichtszustand einstellte. Zur Unterstützung der Bewertung von möglichen Abtrennmechanismen im ersten Adsorbens-Auswahlverfahren wurde ein Digitalmikroskop hinzugezogen. Die Erkenntnisse zu den Abtrennmechanismen wurden durch das Durchführen von kontinuierlichen Adsorptionsuntersuchungen bestärkt. Außerdem konnte der Einfluss des pH-Wertes auf die Abtrennung evaluiert werden. Zusätzliche Erkenntnisse, insbesondere über die Selektivität des favorisierten Adsorbens HSU331 vor Eintritt des Gleichgewichtszustandes, lieferten hochaufgelöste Kinetik-Versuche. Desorptionsexperimente mit dem Adsorbens HSU331 schlossen dessen Charakterisierung in Bezug auf die selektive Rückgewinnung von Ni(II) und Co(II) ab.

Für die experimentellen Versuche und Analytik wurde ausschließlich Reinstwasser (Qualität Typ-1-Wasser) aus der Wasseraufbereitungsanlage B30 Integrity (AQUAlab, Höhr-Grenzhausen, DE) bezogen.

3.1 Adsorbentien

In den Tabellen 3.1-1 (Adsorbens-Auswahlverfahren 1) und 3.1-2 (Adsorbens-Auswahlverfahren 2) sind alle Adsorbentien aufgelistet, die im Rahmen dieser Arbeit gescreent wurden. Zu Beginn der Arbeit wurden für die Auswahl eines Adsorbens bezüglich der Anwendung im sauren Bereich ($\text{pH}_0 = 3,5$) und bei erhöhter Temperatur ($T = 50\text{ °C}$) sechs funktionalisierte Silica-Adsorbentien (Synthese Abschnitt 3.2) mit ein- bis dreizähligen Liganden getestet. Untersucht wurden dabei zwei Amin-funktionalisierte Liganden (Mono- und Triamin-Derivate), die bereits zahlreich für die Adsorption von Übergangsmetall-Ionen in der Literatur diskutiert wurden [36, S. 74 ff.] [37, S. 66] [38, S. 218] [39, S. 107 ff.] [40, S. 318] [41, S. 117] [42, S. 228 f.]. Außerdem wurden Benzol-Derivate (π -Elektronen-Donatoren) und Cyanid-Derivate als Liganden ausgewählt, da diese im nicht-funktionalisierten Zustand Komplexe mit Ni(II) und Co(II)-Ionen bilden können [107, S. 1319, S. 1686, S. 1694, S. 1714, S. 1720] [109, S. 541]. Thiol- und Ester-Derivate bilden allgemein Komplexe mit Übergangsmetallen aus [92, S. 1868 f.] [107, S. 1365] [109, S. 485], sodass diese zusätzlich erprobt wurden. Als Referenz diente das nicht-funktionalisierte,

3 Material und Methoden

sphärische Matrix-Material Silica ($d_p = 200-500 \mu\text{m}$, $\bar{d}_{\text{Pore}} = 100 \text{ \AA}$, $V_{\text{Pore}} = 0,75 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, $a_{\text{ads}} = 339 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Silicycle, Quebec City, CAN).

Tabelle 3.1-1: Auflistung der Adsorbentien und deren Materialeigenschaften aus dem ersten Adsorbens-Auswahlverfahren

Adsorbens	Partikelgröße / μm	Porengröße / Å	Spez. Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Ligand
Silica	200-500	100	339	-
HSU501	200-500	100	339	Triamin-Derivat
HSU503	200-500	100	339	Monoamin-Derivat
HSU510	200-500	100	339	Thiol-Derivat
HSU516	200-500	100	339	Cyanid-Derivat
HSU517	200-500	100	339	Ester-Derivat
HSU518	200-500	100	339	Benzol-Derivat

Bei der Auswahl galt als erstes Kriterium eine hinreichend hohe Trennleistung bei $\text{pH}_0 = 3,5$ und Raumtemperatur ($T = 20 \text{ °C}$) zu erzielen, die sich deutlich von dem nicht-funktionalisiertem Matrix-Material unterschied. Als weitere Kriterien wurden die Selektivität des Adsorbens gegenüber einer Komponente (Gleichungen 2.1-22 und 2.1-23) sowie das Bindungsbestreben zwischen Adsorptiv und Adsorbens bei $T = 50 \text{ °C}$ untersucht.

Tabelle 3.1-2: Auflistung der Adsorbentien und deren Materialeigenschaften aus dem zweiten Adsorbens-Auswahlverfahren

Adsorbens	Partikelgröße / μm	Porengröße / Å	Spez. Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Ligand
HSU331	40-63	58	510	Amino-Polycarbonsäure-Derivat
HSU332	40-63	59	480	Amino-Polycarbonsäure-Derivat
HSU333	40-63	63	480	Amino-Polycarbonsäure-Derivat
HSU334	40-63	58	480	Aminomethylphosphonsäure-Derivat
HSU335	40-63	63	480	Diethanolamin-Derivat
HSU336	40-63	58	480	Trithiocyanursäure-Derivat
HSU337	40-63	59	485	Imidazol-Derivat
HSU338	40-63	59	485	Cystein-Derivat
HSU339	40-63	58	485	Thiocarbamid-Derivat

Für das anschließende zweite Adsorbens-Auswahlverfahren wurden kommerziell erworbene, nicht-sphärische Adsorbentien (Tabelle 3.1-2) eingesetzt. Das Matrixmaterial bestand aus Silica ($d_p = 40-63 \mu\text{m}$, $\bar{d}_{\text{Pore}} = 60 \text{ \AA}$, $V_{\text{Pore}} = 0,76 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, $a_{\text{ads}} = 506 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Die ausgewählten Liganden waren mehrzählig, sodass die Möglichkeit zur Bildung von Chelat-

Komplexen mit den Adsorptiven Ni(II) bzw. Co(II) bestand (Abschnitt 2.5). Abweichend zum Auswahlverfahren 1 lag der Schwerpunkt zunächst auf dem Kriterium der Untersuchung des basischen Charakters des Adsorbens in einer sauren wässrigen Lösung ($pH_0 = 3,5$ bzw. $6,0$). Potentiell geeignete Adsorbentien durften dabei keine pH-Wert-Verschiebung in das basische Milieu hervorrufen.

3.2 Synthese der Adsorbentien

Die Herstellung von HSU501, HSU503, HSU510, HSU516, HSU517 und HSU518 erfolgte durch die Funktionalisierung der sphärischen Silica-Matrix SiliaSphere PC ($d_p = 200$ bis $500 \mu\text{m}$, $\bar{d}_{\text{Pore}} = 100 \text{ \AA}$, $V_{\text{Pore}} = 0,75 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, $a_{\text{ads}} = 339 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Silicycle, Quebec City, CAN) mit den Silanen (abc, Karlsruhe, DE) gemäß Tabelle 3.2-1 in einem postsynthetischen Verfahren.

Tabelle 3.2-1: Eingesetzte Silane zur Synthese der Adsorbentien

Adsorbens	Silan	Reinheit / %
HSU501	3-[2-[2-Aminoethylamino]-ethylamino]-propyltrimethoxysilan	85
HSU503	3-Aminopropyltriethoxysilan	98
HSU510	3-Mercaptopropyltriethoxysilan	97
HSU516	Bis(3-cyanopropyl)dimethoxysilan	95
HSU517	2-(Carbomethoxy)ethylmethyldimethoxysilan	97
HSU518	(3-Phenylpropyl)methyldimethoxysilan	97

Vor der Synthese wurde das Silica-Material für 12 h in dem Vakuumtrockenschrank VDL 23 (Binder, Tuttlingen, DE) bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ konditioniert. Die benötigte Silan-Stoffmenge n_{Silan} wurde mit der zu synthetisierenden Silica-Masse m_{Silica} , der spezifischen Oberfläche, der Kiselev-Zhuravlev-Konstante K_{Silanol} [125, S. 1], der Anteil der für die Silane zugänglichen Oberfläche a (Annahme 90 %) und einem Überschussfaktor f von zwei berechnet:

$$n_{\text{Silan}} = m_{\text{Silica}} \cdot a_{\text{ads}} \cdot a \cdot f \cdot \frac{K_{\text{Silanol}}}{2} \quad (\text{Gl. 3.2-1})$$

Da bei der Silanisierungsreaktion ein Silan mit zwei funktionellen Ethoxy- oder Methoxy-Silan-Gruppen mit zwei Hydroxy-Gruppen an der Silica-Oberfläche reagiert, wurde die Kiselev-Zhuravlev-Konstante in der Berechnung halbiert.

Die Synthese wurde nach Braaß et al. [126, S. 1331], Thiesen et al. [127, S. 24], Helmholz et al. [128, S. 128] und Kötke [129, S. 63] durchgeführt. Abweichend davon wurde die Synthesetemperatur auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Reaktionsdauer auf 4 h gesetzt. Als Lösemittel wurde Toluol durch Xylol (reinst, BASF, Ludwigshafen, DE) ersetzt.

Das synthetisierte Material wurde anschließend in vier Waschschrinen mit 2-Propanol Rotipuran® und in einem abschließenden Waschschrin mit Aceton Rotipuran® (p.a., Carl

Roth, Karlsruhe, DE) für jeweils 15 min gewaschen. Am Ende wurde das Material bei $T = 60\text{ °C}$ im Trockenschrank ULE600 (Mettler, Schwabach, DE) für 24 h getrocknet.

3.3 Analytik

Zur Quantifizierung der abgetrennten Stoffmenge während der Adsorption wurde die Veränderung der Adsorptivkonzentration in der Lösung mittels der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma bestimmt. Die Kapazität der Adsorbentien für die Bindung von Zielstoffen ist von der Art und der Anzahl der Liganden auf der Oberfläche abhängig. Letzteres wurde über die Elementaranalyse gemessen. Zur Aufklärung der vorliegenden Trennmechanismen bei der Anwendung von HSU501 und HSU503 wurden diese Adsorbentien mit einem Digitalmikroskop untersucht. Die Oberflächenladung der Adsorbentien HSU331, HSU501 und HSU503 wurde mittels der potentiometrischen Titration ermittelt.

3.3.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Für die Analytik der Elemente Ni, Co, Li und Au wurde das Verfahren der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Abschnitt 2.7.1) mit dem Gerät Agilent 7800 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) herangezogen. Das Gerät wurde mit dem automatischen Probengeber SPS 4, dem Umlauf-Wasserkühler G3292A, der Vakuumpumpe MS40-S und der Software MassHunter Workstation 4.2 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) betrieben. Die Argon-Gasversorgung wurde durch Argon N46 LCG (Reinheit: 99,9996 %, Airliquide, Paris, FR) gewährleistet. Der Volumenstrom des Argons wurde im Plasma auf $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und im Zerstäuber auf $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Als Zerstäuber wurde ein MicroMist Zerstäuber aus Borosilikatglas eingebaut. Für *Sampler* und *Skimmer* wurden, anstelle von Nickel-beschichteten Bauteilen, Komponenten auf Kupfer-Basis mit Platin-Beschichtung eingesetzt, da Nickel als Analyt vermessen werden sollte. Als Detektor fungierte ein Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden mit zwei Ausgabesignalen je nach Anzahl der detektierten Impulse pro Sekunde (*counts per second*, *Pulse*: geringe Anzahl an Impulsen; *Analog*: hohe Anzahl an Impulsen), der eine Integrationszeit für die einzelnen Elemente von 0,1 s aufwies.

Zur Vermeidung von polyatomigen Interferenzen [130, S. 151 f.] wurde mit dem zusätzlichen inertem Zellgas Helium 6.0 (Reinheit: 99,9999 %, Linde Gas, Pullach, DE) im Kollisionsmodus ($\dot{V} = 5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) gearbeitet. Ausschließlich das Element Li wurde im sogenannten *no gas* Modus vermessen, da die molare Masse zu gering ist, um nach der Kollision mit Helium noch detektiert werden zu können [131, S 236].

Analytiklösungen

Für den Betrieb des ICP-MS werden die im Folgenden beschriebenen wässrigen Lösungen benötigt. Die im Weiteren eingesetzten Verdünnungslösungen aus Salpetersäure wurden mit der 65 wt% Suprapur® Salpetersäure (Merck, Darmstadt, Deutschland) und Reinst-

wasser angesetzt. Zum Einstellen des Geräts (*Tuning*) wurde die ICP-MS *Tuning* Lösung ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Ce, Co, Li, Tl, Y; Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) verwendet und mit einer 2 wt% Salpetersäure verdünnt, sodass eine Konzentration der Ionen von $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ vorlag. Als *Blank* Lösung wurde eine 1 wt% und als Waschlösung eine 3 wt% Salpetersäure-Lösung hergestellt. Jede Messung wurde durch den Einsatz eines internen Standards (ISTD) in Bezug auf auftretende physikalische Matrixeffekte kontrolliert und kalibriert. Dafür wurde eine Multistandard-Lösung mit $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ mit den Elementen Bi, Ge, In, ^6Li , Sc, Tb und Y (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) mit 5 wt% Salpetersäure verdünnt, sodass sich jeweils eine Konzentration von $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in der Lösung befand. Da die zu analysierenden Gesamt-Ionen-Konzentrationen $< 10 \text{ ppm}$ (*clean matrices*) bzw. $< 1000 \text{ ppm}$ (*moderate matrices*) betragen, wird eine Konzentration des ISTD von max. $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ empfohlen [131, S. 208]. Deshalb wurde der ISTD über ein T-Mischer mit der Probe durch kontinuierliche Förderung mittels einer im ICP-MS integrierten Schlauchpumpe vermischt, dabei betrug der Schlauchdurchmesser des ISTD-Zustroms nur 1/20 des Schlauchdurchmessers des Probe-Zustroms.

Tabelle 3.3-1: Zuordnung eines ISTD-Elements zu jedem Analyten nach Vergleich der molaren Masse und 1. Ionisierungsenergie.

Analyt	Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1. Ionisierungsenergie / eV	ISTD-Element	Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1. Ionisierungsenergie / eV
Ni	58,69	7,64	Sc	44,96	6,56
Co	58,93	7,88	Sc	44,96	6,56
Li	6,94	5,39	^6Li	6,0	5,39
Au	196,97	9,23	Bi	208,98	7,29

Das ISTD-Element für einen Analyt wurde so ausgewählt, dass ähnliche molare Massen und 1. Ionisierungsenergien existierten. Die Zuordnung der in dieser Arbeit untersuchten Analyten zu den verwendeten ISTD-Elementen ist in Tabelle 3.3-1 aufgelistet. Im Falle von Ni und Co eignete sich sowohl Sc als auch Ge als ISTD-Element, es wurde jedoch mit Sc gearbeitet.

Kalibrierung

Die vier analysierten Elemente sowie die ISTD-Elemente wurden mit den von Agilent Technologies empfohlenen molaren Massen der Isotope gemäß Tabelle 3.3-2 vermessen. Für die Kalibrierung des Messsystems wurden zunächst Stammlösungen mit einer Konzentration von jeweils 100 ppm vorbereitet. Dazu wurden die Salze Lithiumnitrat (LiNO_3 , Reinheit $> 99,5 \%$), Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$, Reinheit $> 98 \%$, Carl Roth, Karlsruhe, DE) und Nickel(II)-nitrat Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$, Reinheit: 99% , Merck, Darmstadt, DE) eingewogen sowie jeweils in 0,65 wt% Salpetersäure gelöst.

Tabelle 3.3-2: Auflistung der detektierten Isotope der einzelnen Elemente und deren jeweilige Abundanz

Analyt	Molare Masse / g·mol ⁻¹	Vermessenes Isotop / g·mol ⁻¹	Abundanz / %
Ni	58,69	60	26,22
Co	58,93	59	100
Li	6,94	7	92,41
Au	196,97	197	100
Sc	44,96	45	100
⁶ Li	6,00	6	7,59
Bi	208,98	209	100

Anschließend wurden durch serielle Verdünnung mit 0,65 wt% Salpetersäure Kalibrierungsreihen hergestellt. Die einzelnen Konzentrationen sind in Tabelle A1 dokumentiert. Jede zu analysierende Probe wurde mit einem Volumen von 150 µL aus dem Experiment entnommen und mit 5 mL 0,65 wt% Salpetersäure verdünnt.

Au-Analytik

Abweichend zu allen anderen ICP-MS Messungen wurde für Proben mit dem Element Au eine Waschlösung mit 3 wt% bzw. eine *Blank* Lösung mit 1 wt% Salzsäure hergestellt. Dafür wurde die 30 wt% Salzsäure Suprapur® (Merck, Darmstadt, DE) mit Reinstwasser verdünnt. Die Verdünnung des ISTD erfolgte mit Reinstwasser. Die Kalibrierungslösung wurde aus den Ni(II)- und Co(II)-Stammlösungen (100 ppm) sowie dem Multielement-Kalibrierungsstandard-3 (u.a. 10 µg·mL⁻¹ Au, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) produziert. Durch serielle Verdünnung mit 3 wt% Salzsäure wurde eine Kalibrierungsreihe erzeugt (Tabelle A2). Zur Probenverdünnung für das ICP-MS fand die Herstellung einer salzsäurehaltigen Lösung mit pH = 4,0 statt. Das Probenvolumen betrug 20 µL, welches 10000-fach seriell in zwei Schritten verdünnt wurde.

3.3.2 Quantitative Elementaranalyse

Zur Quantifizierung der Stoffmenge der immobilisierten Liganden auf der Oberfläche der Silica-Matrix wurde eine CHNS-Elementaranalyse durchgeführt. Hierfür wurde der Elementaranalysator Vario EL cube (Elementar Analysensysteme, Langenselbold, DE) verwendet. Die Probenkonditionierung erfolgte in dem Vakuumtrockenschrank VDL 23 (Binder, Tuttlingen, DE) bei 120 °C für 12 h. Pro zu analysierender Probe wurde in dreifacher Ausführung jeweils $m_{\text{ads}} = 10$ mg mit der Analysewaage XP6 (Mettler Toledo, Greifensee, Schweiz) eingewogen. Aufgrund der starken elektrostatischen Abstoßung der einzelnen Partikel wurde zum einfacheren Handling ein Antistatikkitt (Mettler Toledo, Greifensee, CHE) herangezogen. Ein integrierter automatischer Probengeber schleuste die Probe in die Verbrennungskammer ein.

Für die Analyse wurde als Transportgas Helium Alphagaz 1 und als Verbrennungsgas Sauerstoff 4.5 (Reinheit 99,999 bzw. 99,995 %, Airliquide, Paris, FR) eingesetzt. Benzoesäure (Standard für die Elementaranalyse, Merck, Darmstadt, DE) diente zur Kalibrierung des Messsystems vor jeder Messreihe. Die Analysesoftware der Version 3.1.5 des Elementaranalysators gab als Messwerte die Massenanteile der Analyseproben w_C , w_H , w_N und w_S aus. Mittels der Molaren Masse M_i des Atoms berechnet sich die massenspezifische Stoffmenge $n_{i,wt}$ in dem Adsorbens nach folgender Gleichung:

$$n_{i,wt} = \frac{w_i}{M_i} \quad (\text{Gl. 3.3-1})$$

Bei Kenntnis der Summenformel des zu quantifizierenden Liganden kann über die Anzahl z_i der Atome i die massenspezifische Stoffmenge des Liganden $F_{\text{Ligand},i}$ angegeben werden:

$$F_{\text{Ligand},i} = \frac{n_{i,wt}}{z_i} \quad (\text{Gl. 3.3-2})$$

Für die Charakterisierung von Silica mit funktionalisierten organischen Liganden ist die Berechnung in allen Fällen über die Anzahl der Kohlenstoffatome möglich, daher erfolgte dies in der Regel im Rahmen dieser Arbeit. Die alternative Bestimmung über Stickstoff und Schwefel wurde ausschließlich im Falle des Vorliegens dieser Atome im Liganden durchgeführt. Die Bestimmung über Wasserstoff ist hier nicht geeignet, da es sowohl im Liganden als auch in der Silica-Matrix existiert. Wenn Stickstoff oder Schwefel im Molekül vorhanden sind, kann zur Kontrolle, ob ausschließlich der gewünschte Ligand gemäß Summenformel vorliegt, das Verhältnis zwischen den einzelnen $F_{\text{Ligand},i}$ gebildet werden und sollte ~ 1 ergeben.

Die oberflächenbezogene Anzahl der Liganden $F_{\text{Ligand},a}$ (Funktionalisierungsdichte) ergibt sich mit der massenspezifischen Oberfläche a_{ads} zu:

$$F_{\text{Ligand},a} = \frac{F_{\text{Ligand},i}}{a_{\text{ads}}} \quad (\text{Gl. 3.3-3})$$

Zur Beurteilung der prozentualen Belegung der Silica-Oberfläche (Funktionalisierungsgrad G) kann die oberflächenspezifische Dichte auf die Hälfte der Kiselev-Zhuravlev-Konstante K_{Silanol} von $7,64 \mu\text{mol}_{\text{Silanol}} \cdot \text{m}^{-2}$, welche die Anzahl der durchschnittlichen Hydroxy-Gruppen auf der Oberfläche angibt [125, S. 1] bezogen werden:

$$G = \frac{F_{\text{Ligand},a}}{0,5 \cdot K_{\text{Silanol}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 3.3-4})$$

3.3.3 Digital mikroskopische Untersuchung

Die Adsorbentien HSU501 und HSU503 wurden nach den diskontinuierlichen (Abschnitt 3.4.1 – Adsorbens-Auswahlverfahren 1, $c_{M^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) und kontinuierlichen Versuchen (Tabelle 3.4-7) optisch mit dem Digitalmikroskop VHX-6000 (Keyence, Osaka, JPN) untersucht und in 100-facher Vergrößerung dokumentiert. Die in der Probenlösung befindliche Adsorbens-Probe wurde nach dem Experiment aus dem Zentrifugenröhrchen entnommen und auf einem Objektträger mit Vertiefung (BMS Microscopes, Capelle a. d. IJssel, NL) platziert. Das Adsorbens lag auf diese Weise stets im feuchten Zustand vor.

3.3.4 Potentiometrische Titration

Für die Adsorbentien HSU331, HSU501 und HSU503 wurde der pH_{pzc} nach Abschnitt 2.3.3 bestimmt. Dafür wurden diese Adsorbentien ($m_{\text{ads}} = 50 \text{ mg}$) für 24 h in Kontakt mit 5 mL Lösungen jeweils mit den pH-Werten 1, 2, 4, 6, 8 und 10 gebracht und im Rotator (Sunlab, Mannheim, DE) bei 40 rpm geschüttelt. Anschließend wurde der pH-Wert gemessen. Zur pH-Wert-Einstellung wurde 65 wt% Suprapur® Salpetersäure (Merck, Darmstadt, DE) bzw. 1 M Natronlauge (Th. Geyer, Renningen, DE) eingesetzt. Als pH-Meter kam das SI Analytics Lab875 (Xylem, Washington, DC, USA) zum Einsatz.

3.4 Versuchsaufbauten und experimentelles Vorgehen

Im Rahmen dieser Arbeit fanden primär diskontinuierliche Adsorptionsuntersuchungen statt. Diese fanden zunächst Anwendung in den Adsorbens-Auswahlverfahren. Zur Bestätigung der Erkenntnisse im ersten Auswahlverfahren wurden kontinuierliche Adsorptionsversuche hinzugezogen. Für das favorisierte Adsorbens HSU331 erfolgten neben diskontinuierlichen Versuchen im Einzelkomponenten-System (jeweils Ni(II) bzw. Co(II)) auch Versuche zur Konkurrenzadsorption (Ni(II)/Co(II)). Abschließend wurde dieses Modellsystem um Li(I) bzw. eine anwendungsnahe Goldelektrolytlösung erweitert. Kinetische Experimente wurden mit der Modelllösung im Einzelkomponenten- und im Konkurrenz-System untersucht. Im Anschluss an die Adsorption wurden durch Desorptionsversuche in den Einzelkomponenten-Systemen Erkenntnisse zu einem möglichen Desorptionsverfahren gewonnen.

In den nachfolgend beschriebenen experimentellen Methoden wurden die Analysewaage BP 160P (Sartorius, Göttingen, DE), die Pipetten Eppendorf Research plus (10-100 μL , 100-1000 μL , 0,5-5 mL) sowie die jeweils zugehörigen Pipettenspitzen des Typs epT.I.P.S®. Standard Eppendorf Quality™ (Eppendorf, Hamburg, DE) eingesetzt. Als Reaktionsgefäße für die Untersuchung des Gleichgewichtszustands bei Adsorption und Desorption wurden 15 mL Zentrifugenröhrchen (VWR International, Darmstadt, DE) aus Polypropylen (PP) und High-density Polyethylen (HDPE, Deckel) verwendet. Als Analyse-

gefäße für die spätere ICP-MS-Analytik dienten Reagenzröhren mit einem Volumen von 16,5 mL aus PP (Sarstedt, Nümbrecht, DE).

3.4.1 Adsorptionsuntersuchungen im Gleichgewichtszustand

Zunächst erfolgten diskontinuierliche Adsorptionsuntersuchungen, in denen sich ein Gleichgewichtszustand einstellte. Im Folgenden wird grundsätzlich auf den Aufbau und die Durchführung der Versuche eingegangen. Im Anschluss werden die genauen Parameter für jede Versuchsreihe dargestellt.

Am Anfang erfolgte die Einwaage von 50 mg Adsorbens. Arbeitslösungen ($V = 5 \text{ mL}$) mit den jeweils benötigten Adsorptivkonzentrationen wurden aus vorliegenden Adsorptiv-Stammlösungen ($30 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) produziert. Diese Stammlösungen wurden jeweils mit den Salzen Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, Reinheit $> 98 \%$, Carl Roth, Karlsruhe, DE), Lithium(I)-nitrat (LiNO_3 , Reinheit $> 99,5$, Carl Roth, Karlsruhe, DE), und Nickel(II)-nitrat Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, Reinheit: 99% , Merck, Darmstadt, DE) mit einer angesäuerten Lösung ($\text{pH} = 3,5$, Salpetersäure) angesetzt. Die Herstellung der Arbeitslösungen erfolgte durch Verdünnung der Stammlösung mit Reinstwasser sowie mit $0,1 \text{ wt}\%$ Salpetersäure zur pH-Wert-Einstellung. Der pH-Wert jeder Lösung wurde durch Messung mit dem pH-Meter SI Analytics Lab875 (Xylem, Washington, DC, USA) kontrolliert. Generell erfolgte jeder Versuch in dreifacher Ausführung. Der Versuch wurde durch den Kontakt der Arbeitslösung mit dem Adsorbens gestartet. Die Zentrifugenröhrchen, in denen der Versuch stattfand, wurden auf einen Überkoprotator (Sunlab, Mannheim, DE) gesteckt und für 24 h bei 40 rpm und Raumtemperatur ($T = 20^\circ\text{C}$) rotiert. Eigene Vorversuche haben gezeigt, dass 24 h ausreichen, um Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten. Für Experimente bei $T = 50^\circ\text{C}$ wurde der Rotator in einen temperierten Wärmeschrank ULE600 (Memmert, Schwabach, DE) platziert. Für jede Parametereinstellung wurde ein Versuchsröhrchen nur mit der jeweiligen Arbeitslösung befüllt, um diese als Referenzprobe für die Anfangskonzentration $c_{M^{m+},0}$ zu nutzen. Wenn nach dem Versuch keine selbstständige Phasentrennung zwischen dem Adsorbens und der Lösung vorlag, wurde die Zentrifuge 4k15 (Sigma, Osterode am Harz, DE) mit einer Umdrehung von 4780 rpm für 2 min eingesetzt. Nach 24 h wurde aus jedem Ansatz eine Probe für die ICP-MS-Analytik genommen und der pH-Wert gemessen.

Mit der Änderung des pH-Wertes vom Anfang pH_0 zum Gleichgewichtszustand pH_{GG} und der Differenz der Anfangs- und Gleichgewichts-Adsorptivkonzentration konnte das Verhältnis von den freigesetzten Protonen zu den adsorbierten Metall-Kationen bestimmt werden:

$$\frac{c_{\text{H}^+, \text{freig.}}}{c_{\text{M}^{m+}, \text{ads}}} = \frac{(10^{-\text{pH}_{\text{GG}}} - 10^{-\text{pH}_0}) \cdot 10^6}{c_{\text{M}^{m+}, 0} - c_{\text{M}^{m+}}^*} \quad (\text{Gl. 3.4-1})$$

Das Verhältnis kann mit der Anzahl der Ligandzähne korrelieren, die ein Metall-Kation bei der Adsorption koordiniert.

Mit den ermittelten Konzentrationen aus den Gleichgewichtsexperimenten wurden zum einen Isothermen durch die Berechnung der Gleichgewichtsbeladung q^* bezogen auf die Stoffmenge der Liganden bestimmt (Gleichung 2.1-10). Das Heranziehen der Stoffmenge der Liganden als Bezugsgröße ermöglicht speziell in der Adsorbens-Entwicklung einen Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Adsorbentien anhand der Ausnutzungseffizienz von Bindungsstellen (Liganden) durch die Adsorption. Somit lässt sich mit q^* ableiten, wie viele Adsorpt-Moleküle pro Ligand abgetrennt wurden, sodass erste Rückschlüsse über den Bindungsmechanismus erhalten werden.

Zum anderen erfolgte die Berechnung weiterer Parameter wie die Gleichgewichtskonstante K_{ML} (Gleichung 3.4-2), Trennleistung (Gleichung 2.1-14), Änderung der freien Standardadsorptionsenthalpie ΔG_{ads}^0 (Gleichung 2.1-6), Änderung der Standardadsorptionsenthalpie ΔH_{ads}^0 und Änderung der Standardadsorptionsentropie ΔS_{ads}^0 (Gleichung 2.1-8). Außerdem wurde als Nachweis der Selektivität der Selektivitätskoeffizient $\alpha_{M1,M2}$ (Gleichung 2.1-23) und die integrale Selektivität $S_{M^{m+}/L,L}$ ermittelt (Gleichung 2.1-22).

Zur Berechnung von K_{ML} wurde Gleichung 2.1-3 bzw. Gleichung 2.5-2 explizit in folgender Form angewendet:

$$K_{ML} = \frac{c_{M^{m+}/L}^*}{c_{M^{m+}}^* \cdot c_L^*} \quad (\text{Gl. 3.4-2})$$

Adsorbens-Auswahlverfahren 1

Insgesamt wurden sechs an der HSU funktionalisierte Adsorbentien (Tabelle 3.1-1) bezüglich ihrer Affinität zu Ni(II) und Co(II) untersucht. Als Referenz wurde nicht-funktionalisiertes Silica-Material eingesetzt. Die Adsorptivkonzentration in den diskontinuierlichen Untersuchungen betrug 0,030 oder 1,0 mmol_M·L⁻¹ jeweils für Ni(II) bzw. Co(II). Als Prozessbedingungen wurde $T = 20$ °C und ein initialer pH-Wert von 3,5 eingestellt. Zusätzlich fanden für das Silica weitere analoge diskontinuierliche Untersuchungen mit dem Adsorptiv Ni(II) bei den initialen Konzentrationen 0,030, 0,10 und 0,30 mmol_M·L⁻¹ statt.

Anschließend erfolgte eine systematische Untersuchung der Adsorptionsvorgänge bei der Verwendung von den Adsorbentien HSU501 und HSU503. Im ersten Schritt wurde zunächst die jeweilige Änderung des pH-Wertes einer wässrigen Lösung (ohne Adsorptiv), die innerhalb des Zeitintervalls von 24 h bei Kontakt mit den Adsorbentien HSU501 und HSU503 bei $T = 20$ °C auftritt, evaluiert. Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene initiale pH-Werte gewählt: $\text{pH}_0 = 3,5$ als typischer pH-Wert in Prozessen des Batterierecyclings und der Galvanik, $\text{pH}_0 = 6,0$ als Referenz mit Reinstwasser und $\text{pH}_0 = 2,2$, um eine potentielle Metallhydroxid-Fällung gänzlich ausschließen zu können. Nachfolgend wurden für die gleichen pH-Werte diskontinuierliche Adsorptionsversuche mit den je-

weiligen initialen Adsorptivkonzentrationen 0,030 bzw. 3,0 mmol_M·L⁻¹ für Ni(II) bzw. Co(II) bei $T = 20\text{ °C}$ durchgeführt. Die systematischen Untersuchungen wurden anschließend in der kontinuierlichen Versuchsführung überprüft (Abschnitt 3.4.2)

Adsorbens-Auswahlverfahren 2

Zunächst wurden die neun Adsorbentien HSU331 bis HSU339 (Tabelle 3.1-2) in Kontakt mit 5 mL wässriger Lösung mit den initialen pH₀-Werten von 6,0 und 3,5 (angesäuert mit 0,1 % Salpetersäure) gebracht und der pH-Wert im Gleichgewicht ($t = 24\text{ h}$) gemessen. Anschließend wurden die Adsorbentien ausgewählt, die keinen pH-Wert-Anstieg in das basische Milieu erzeugten. Mit diesen Adsorbentien wurden weiterführende diskontinuierliche Adsorptions-Untersuchungen jeweils mit den initialen Adsorptivkonzentration von Ni(II) bzw. Co(II) von 0,030 und 1,0 mmol_M·L⁻¹ bei $T = 20\text{ °C}$ und pH₀ = 3,5 durchgeführt. Für das Adsorbens HSU331 wurden die Versuche bei $T = 50\text{ °C}$ wiederholt.

Charakterisierung der Einzelkomponenten-Adsorption Ni(II) bzw. Co(II) an HSU331

Für die Ermittlung von Isothermen für die Einzelkomponenten-Adsorptionen von Ni(II) und Co(II) an HSU331 wurden die initialen Konzentrationen für Ni(II) bzw. Co(II) wie in Tabelle 3.4-1 nach den aufgeführten initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnissen (Verhältnis der Stoffmenge des eingesetzten Adsorptives zu der Stoffmenge der funktionalisierten Liganden in einem diskontinuierlichen Experiment) eingestellt. Dieses wurde wie folgt berechnet:

$$\frac{n_{M^{m+},0}}{n_L} = \frac{c_{M^{m+},0} \cdot V}{F_{\text{Ligand,C}} \cdot m_{\text{ads}}} \quad (\text{Gl. 3.4-3})$$

Der initiale pH-Wert wurde auf 3,5 eingestellt und die Versuche erfolgten sowohl bei 20 °C als auch 50 °C.

Tabelle 3.4-1: Initiale Konzentrationen für Ni(II) bzw. Co(II) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Einzelkomponenten-Adsorption mit Adsorbens HSU331

Datenpunkt	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Molares Adsorptiv/Ligand-Verhältnis
1	0,030	0,006:1
2	1,0	0,19:1
3	2,8	0,53:1
4	4,0	0,76:1
5	4,5	0,86:1
6	5,6	1,06:1
7	11	2,10:1
8	17	3,24:1

Charakterisierung der Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II) an HSU 331

Die diskontinuierlichen Untersuchungen zur Gewinnung von Isothermen zur Charakterisierung der Konkurrenzadsorption von Ni(II) und Co(II) an Adsorbens HSU331 wurde unter äquimolaren Bedingungen (1:1) sowie nicht äquimolaren Bedingungen (1:3) untersucht. Dadurch wurden zum einen verschiedene Anwendungsbereiche abgedeckt und zum anderen war die Möglichkeit gegeben, eine Abhängigkeit der Selektivität von den molaren Zusammensetzungen abzuleiten. In Tabelle 3.4-2 sind die Adsorptivkonzentrationen von Ni(II) und Co(II) für die jeweiligen Versuche aufgeführt. Analog zur Einzelkomponenten-Adsorption fanden die Versuche bei 20 °C und 50 °C und einem initialen pH-Wert von 3,5 statt.

Tabelle 3.4-2: Initiale Konzentrationen von Ni(II) und Co(II) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses und des molaren Adsorptiv Verhältnisses für die Konkurrenzadsorption mit HSU331

Datenpunkt	Molares Adsorptiv Verhältnis			
	Ni(II):Co(II) 1:1		Ni(II):Co(II) 1:3	
	$c_{\text{Ni(II),0}} + c_{\text{Co(II),0}} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Molares Adsorptiv/ Ligand-Verhältnis	$c_{\text{Ni(II),0}} + c_{\text{Co(II),0}} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Molares Adsorptiv/ Ligand-Verhältnis
1	1,0 + 1,0	0,38:1	0,33 + 1,0	0,25:1
2	2,8 + 2,8	1,06:1	0,93 + 2,8	0,71:1
3	4,5 + 4,5	1,72:1	1,5 + 4,5	1,15:1
4	5,6 + 5,6	2,14:1	1,9 + 5,6	1,43:1
5	11 + 11	4,20:1	3,7 + 11	2,81:1
6	15 + 15	5,73:1	5,0 + 15	3,82:1

Charakterisierung der Adsorption in Anwesenheit von Li(I)

Bevor die Datenpunkte für die Isotherme im Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II)/Li(I) aufgenommen wurden (initiale Adsorptivkonzentrationen Tabelle 3.4-4), wurde als Referenz eine Einzelkomponenten-Adsorption mit Li(I) an HSU331 ($\text{pH}_0 = 3,5$, $T = 20 \text{ °C}$) durchgeführt (Tabelle 3.4-3). Die Konkurrenzadsorption erfolgte mit dem initialen pH-Wert 3,5 bei den Temperaturen 20 °C und 50 °C.

3 Material und Methoden

Tabelle 3.4-3: Initiale Konzentrationen für Li(I) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Einzelkomponentenadsorption mit Adsorbens HSU331

Datenpunkt	$c_{\text{Li}^+,0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Molares Adsorptiv/Ligand-Verhältnis
1	1,0	0,19:1
2	2,8	0,53:1
3	4,5	0,86:1
4	5,6	1,06:1
5	11	2,10:1
6	17	3,24:1

Tabelle 3.4-4: Initiale Konzentrationen für Ni(II), Co(II) und Li(I) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Konkurrenzadsorption mit Adsorbens HSU331

Molares Adsorptiv Verhältnis Ni(II):Co(II):Li(I) 1:1:1		
Datenpunkt	$c_{\text{Ni(II),0}} + c_{\text{Co(II),0}} + c_{\text{Li(I),0}} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Molares Adsorptiv/Ligand-Verhältnis
1	1,0 + 1,0 + 1,0	0,57:1
2	2,8 + 2,8 + 2,8	1,60:1
3	4,5 + 4,5 + 4,5	2,58:1
4	5,6 + 5,6 + 5,6	3,21:1
5	10 + 10 + 10	5,73:1

Tabelle 3.4-5: Initiale Konzentrationen für Li(I) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Einzelkomponenten-Adsorption mit Adsorbens HSU333

Datenpunkt	$c_{\text{Li}^+,0} / \text{mmol}_{\text{Li(I)}} \cdot \text{L}^{-1}$	Molares Adsorptiv:Ligand-Verhältnis
1	0,33	0,06:1
2	1,0	0,19:1
3	2,8	0,53:1
4	4,5	0,86:1
5	5,6	1,06:1
6	11	2,10:1

Abschließend erfolgten diskontinuierliche Untersuchungen mit dem Adsorbens HSU333 und dem Adsorptiv Li(I) mit den initialen Konzentrationen aus Tabelle 3.4-5 bei einem initialen pH-Wert von 2,5 bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Generierung einer Isotherme für das Einzelkomponenten-System Li(I).

Charakterisierung der Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II) in einer Goldelektrolyt-lösung an HSU 331

Für diskontinuierliche Untersuchungen mit Adsorbens HSU331 im Umfeld einer Prozesslösung zur Goldbeschichtung wurde ein Goldplattierbad JE 250 (Jentner Plating Technology, Pforzheim, DE) mit einer Gold-Konzentration von $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und einer Cobalt-Konzentration von $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ eingesetzt. Weiterer Hauptbestandteil waren Zitronensäure ($\text{pH} = 3,8\text{-}4,2$) und Puffersubstanzen. Die genaue Zusammensetzung der Matrix war nicht bekannt. Das Gold-Molekül lag als Dicyanoaurat $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ vor.

Tabelle 3.4-6: Initiale Konzentrationen für Ni(II) bei der Konkurrenzadsorption an HSU331 in konstanter $\text{Co(II)}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung

Datenpunkt	$c_{\text{Ni}^{2+},0} / \text{mmol}_{\text{Ni}}\cdot\text{L}^{-1}$
1	0,33
2	1,0
3	2,8
4	3,3
5	4,5
6	5,6

Für die aufzunehmenden Isothermen wurden ausschließlich die initialen Ni(II)-Konzentrationen verändert (Tabelle 3.4-6), die Konzentrationen von $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und Co(II) blieben konstant. Durch zehnfache Verdünnung der Prozesslösung mit Zitronensäure (justiert zu $\text{pH} = 4,0$, Merck, Darmstadt, DE) existierten Konzentrationen von $1,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Co(II). Die Arbeitslösungen wurden nicht mit Salpetersäure, sondern mit Zitronensäure ($\text{pH} = 4,0$) verdünnt. Die Versuchstemperaturen wurden auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt.

3.4.2 Adsorptionsuntersuchungen mit kontinuierlicher Versuchsführung im Adsorbens-Auswahlverfahren 1

Zur Überprüfung, ob beobachtete Phänomene aus diskontinuierlicher Versuchsführung der Adsorption auch in der kontinuierlichen Betriebsweise auftreten, wurden die Experimente der systematischen Untersuchung von den Adsorbentien HSU501 und HSU503 (Abschnitt 3.4.1) in diese überführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.4-1 dargestellt. Von einem Vorlagebehälter (1) wurde die Adsorptivlösung mit der HPLC-Pumpe (2) (*High pressure liquid chromatography*-Pumpe) Azura P4.1S (Knauer, Berlin, DE) in eine 8 mL Kolonne (3) des Typs Chromabond Flash (Macherey-Nagel, Düren, DE) mit einem Volumenstrom von $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gepumpt. In der Kolonne war $0,1 \text{ g}$ des Adsorbens zwischen zwei durchlässige Fritten aus PP am unteren Ende der Kolonne fixiert. Am Kolonnenausgang war die Kolonne über einen Luer-Lock-Anschluss über ein Absperrventil (4, im

Betrieb offen) mit einem Probengefäß (5) verbunden. Alle Behälter und Rohrleitungen waren aus PP oder Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Versuchsdurchführung fand bei Raumtemperatur ($T = 20\text{ °C}$) statt.

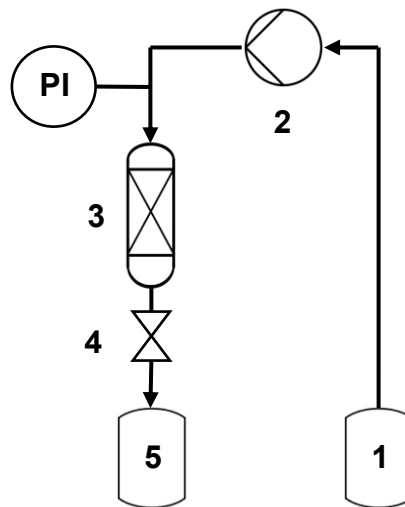


Abbildung 3.4-1: Fließbild der kontinuierlichen Prozessführung der Adsorption in der Festbett-Kolonne im Labormaßstab: (1) Vorlagebehälter, (2) HPLC-Pumpe, (3) Festbett-Kolonne, (4) Absperrventil und (5) Probenahme-Behälter

Systematisch wurden sechs Parameterkombinationen aus Adsorbens HSU501 bzw. HSU503 und den Adsorptiven Ni(II)/Co(II) bzw. ohne Adsorptiv für die Versuche eingestellt (Tabelle 3.4-7).

Tabelle 3.4-7: Konzentrationseinstellungen für die einzelnen kontinuierlichen Versuche in Abhängigkeit des Adsorbens (HSU501, HSU503) und des Adsorptivs (Ni(II)/Co(II))

Adsorbens	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$		
	-	Ni(II)	Co(II)
HSU501	0	3,0	3,0
HSU503	0	3,0	3,0

Für die Experimente wurde eine verhältnismäßig große Konzentration verwendet ($c_{M,0} = 3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$), um eventuelle Verfärbungen im Adsorbens-Festbett eindeutig und schnell sichtbar zu machen. Für den Vorlagebehälter (1) wurde 500 mL der Versuchslösung mit entsprechender initialer Konzentration $c_{M^{2+},0}$ wie in den diskontinuierlichen Versuchen (Abschnitt 3.4.1) hergestellt. Der pH-Wert im Vorlagebehälter pH_{ein} wurde mit 0,1 wt% Salpetersäure auf 3,5 eingestellt. Bevor ein Experiment startete, wurde das Adsorbens in der Kolonne mit Ethanol (p.a., Merck, Darmstadt, DE) benetzt. Anschließend wurde die Kolonne mit der Adsorptivlösung auf 8 mL aufgefüllt und die Zulaufleitung zur Kolonne solange gespült bis ein pH-Wert von 3,5 vorlag. Durch Einschalten der Pumpe und gleichzeitigem Öffnen des Ventils wurde der Versuch gestartet. Die Probenahme

erfolgte in Fraktionen über bestimmte Zeitintervalle: 30 s-Fraktionen für den Zeitraum von 0 bis 6 min, 60 s-Fraktionen im Zeitraum von 6 bis 30 min und 120 s-Fraktionen im Zeitraum von 30 bis 64 min. Die erste Fraktion wurde nicht berücksichtigt, da hier noch das Ethanol aus den Poren des Adsorbens verdrängt wurde. Von jeder Fraktionsprobe wurde der pH-Wert pH_{aus} gemessen und 150 μL Probe (bei Versuchen mit Adsorptiv) entnommen, um diese gemäß Abschnitt 3.3.1 für die Analyse zu verdünnen und zu vermessen. Mittels der vermessenen Konzentrationen $c_{\text{M}^{2+},0}$ und $c_{\text{M}^{2+},t}$ bzw. der über das Fraktionsvolumen berechneten Stoffmengen $n_{\text{M}^{2+},0}$ und $n_{\text{M}^{2+},t}$ wurde analog zu Gleichung 2.1-14 (mit $n_{\text{M}^{2+}}^* = n_{\text{M}^{2+},t}$) die Trennleistung berechnet.

Der Schwerpunkt der kontinuierlichen Experimente lag auf der Veränderung des pH-Wertes und möglicher Verfärbungen des Adsorbens über den zeitlichen Verlauf der Adsorption im Vergleich zu den diskontinuierlichen Untersuchungen. Das Ziel war es jedoch nicht, klassische Aufnahme von Durchbruchkurven zur Auslegung von Adsorber-Festbetten bzw. der Untersuchung der Prozessdynamik zu erlangen. Deshalb fand in dieser Arbeit keine Optimierung bezüglich der Verweilzeit und der Durchströmungsgeschwindigkeit statt.

3.4.3 Kinetische Untersuchungen

Zur kinetischen Untersuchung wurde ein Versuchsansatz nach [52, S. 55] gewählt, um besonders im Anfangsbereich der Adsorption eine hohe Datenauflösung zu erhalten. Dabei wurde eine 200 mL Spritze aus Polypropylen (Kolben aus latexfreiem Gummi) mit Luer-Lock-Gewinde (Romed, Wilnis, NL) als Versuchsraum genutzt. An der Spritzendüse wurde ein Spritzenfilter des Typs Chromafil Xtra (Macherey Nagel, Düren, DE) aus Polyethersulfon mit einer Porenweite von 5,0 μm angeschlossen, der für Adsorbens-Partikel undurchlässig ist. Dieser wurde negativ auf Eigenadsorption von Ni(II) und Co(II) getestet. Vor Versuchsbeginn wurde 0,5 g des Adsorbens HSU331 in der Spritze eingewogen. Außerdem wurde eine schwermetallhaltige Lösung ($V = 50 \text{ mL}$, $\text{pH}_0 = 3,5$) analog wie in Abschnitt 3.4.1 mit den initialen Adsorptivkonzentrationen gemäß Tabelle 3.4-8 hergestellt. Vor dem Spritzenfilter standen 18 Bechergläser (Vitlab, Großostheim, DE) aus PP zur Probenaufnahme bereit. Es wurden vier bzw. zwei Parameterkombinationen im Einzelkomponenten- bzw. im Konkurrenzsystem untersucht. Jeder Versuch fand in fünffacher Ausführung bei Raumtemperatur ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) statt.

Ein Versuch wurde gestartet, indem die vorbereitete 50 mL Adsorptivlösung in die Spritze gefüllt und mit dem Stempel verschlossen wurde. Über die gesamte Versuchszeit von 2 h wurde die Spritze für eine hinreichende Vermischung geschüttelt. Die ersten 10 min wurde der Schüttelvorgang händisch durchgeführt. Anschließend wurde die Spritze auf einem Rotator (Sunlab, Mannheim, DE) bei 40 rpm befestigt.

Tabelle 3.4-8: Konzentrationseinstellungen für die einzelnen kinetischen Versuche in Abhängigkeit des Adsorptivs (Ni(II)/Co(II)) bzw. des Systems (Einzel- oder Konkurrenzadsorption) mit dem Adsorbens HSU331 ($\text{pH}_0 = 3,5$, $T = 20\text{ °C}$)

Adsorptive	$c_{\text{M}^{2+},0} / \text{mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$	Molares Adsorptiv/ Ligand Verhältnis
Ni(II)	2,8	0,53:1
Co(II)	2,8	0,53:1
Ni(II)	5,6	1,06:1
Co(II)	5,6	1,06:1
Ni(II) + Co(II)	2,8 + 2,8	1,06:1
Ni(II) + Co(II)	5,6 + 5,6	2,12:1

Die Probenahmen fanden zu folgenden Zeitpunkten statt: 5 s, 10 s, 15 s, 20 s, 25 s, 30 s, 40 s, 50 s, 60 s, 120 s, 180 s, 240 s, 300 s, 600 s, 30 min, 60 min, 90 min und 120 min. Die Probenahme erfolgte tröpfchenweise, da nur 150 μL für die Analyse notwendig waren. Außerdem sollte das gesamte Flüssigkeitsvolumen über die Adsorptionszeit möglichst wenig verringert werden [33, S. 124]. Vor dem Start wurde eine Nullprobe aus der Adsorptivlösung entnommen. Die Proben wurden verdünnt und der ICP-MS-Analytik (Abschnitt 3.3.1) zugeführt.

3.4.4 Desorption

Zur Durchführung von Desorptionsuntersuchungen wurde zunächst ein Adsorptionsexperiment gemäß dem Vorgehen in Abschnitt 3.4.1 ausgeführt ($m_{\text{ads}} = 50\text{ mg}$, $c_{\text{M}^{2+},0} = 2,8\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(II) oder Co(II), $\text{pH}_0 = 3,5$, $T = 20\text{ °C}$, $n = 3$). Anschließend wurde der Überstand abpipettiert. 50 μL der Adsorptivlösung verblieben in den Poren des Adsorbens, sodass ein kleiner systematischer Fehler vorlag, der in Abschnitt 3.5 quantifiziert wurde. Im nächsten Schritt wurde das Adsorbens für 24 h in Kontakt mit einer Desorptionslösung ($V = 5\text{ mL}$) gebracht und analog zur Adsorption in einem Überkopprotator (Sunlab, Mannheim, DE) bei 40 rpm und Raumtemperatur ($T = 20\text{ °C}$) geschüttelt. Zur Evaluation optimaler Desorptionsbedingungen kamen vier Desorptionslösungen zum Einsatz, wobei Salpetersäure (65 wt% Suprapur®, Merck, Darmstadt, DE) durch Verdünnung mit vier verschiedenen Molaritäten untersucht wurde (0,1 M; 0,3 M; 1 M sowie 2 M). Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes ($t = 24\text{ h}$) und Verwerfen der sauren Desorptionslösung erfolgten nacheinander zwei Waschschriffe mit jeweils 10 mL Typ-1-Wasser im Überkoprotator für 15 min. Im Anschluss wurde ein zweiter Adsorptions- und Desorptionszyklus durchgeführt. Nach jedem Adsorptions-, Desorptions- oder Waschschriff wurde jeweils eine Probe für die Schwermetallanalytik (Abschnitt 3.3.1) genommen.

$$\eta_{\text{DE},i} = \frac{n_{\text{des},i}}{n_{\text{ads},i}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 3.4-4})$$

Die Desorptionseffizienz $\eta_{DE,i}$ wurde mit dem Verhältnis der desorbierten zur zuvor adsorbierten Stoffmenge der Komponente i berechnet (Gleichung 3.4-4) [36, S. 73].

3.5 Fehlerdiskussion

Die Einwaage der Adsorbentien erfolgte mit einer Abweichung von $\pm 1\%$ für die Gleichgewichts-Untersuchungen (Abschnitt 3.4.1) und von $\pm 0,2\%$ für die kinetischen Versuche (Abschnitt 3.4.3) bzw. die kontinuierlichen Versuche in der systematischen Untersuchung der pH-Wert-Verschiebung (Abschnitt 3.4.2).

Die in Abschnitt 3.4 eingesetzten Ni(II)- bzw. Co(II)-Stammlösungen ($30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) wurden mit einer Abweichung von $-0,024\%$ (Ni(II)) bzw. $+0,026\%$ (Co(II)) hergestellt, sodass für Ni(II) eine Stammlösung mit $c_{\text{Ni(II)}} = 29992,8 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und für Co(II) eine Stammlösung mit $c_{\text{Co(II)}} = 30007,9 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vorlag. Beim Herstellen der Arbeitslösungen für die Adsorptionsuntersuchungen wurden die Pipetten Eppendorf Research plus (100-1000 μL , 0,5-5 mL, Eppendorf, Hamburg, DE) eingesetzt. Der Hersteller gibt die in Tabelle 3.5-1 dokumentierten systematischen und zufälligen Fehler an.

Tabelle 5.1-1: Systematischer und zufälliger Fehler der Eppendorf Research plus Pipetten [149, S. 2 f.]

Volumenbereich	Volumen	Systematischer Fehler	Zufälliger Fehler
100 - 1000 μL	100 μL	$\pm 3,0 \text{ }\mu\text{L}$	$\pm 0,6 \text{ }\mu\text{L}$
	500 μL	$\pm 5,0 \text{ }\mu\text{L}$	$\pm 1,0 \text{ }\mu\text{L}$
	1000 μL	$\pm 6,0 \text{ }\mu\text{L}$	$\pm 2,0 \text{ }\mu\text{L}$
0,5 - 5 mL	0,5 mL	$\pm 0,012 \text{ mL}$	$\pm 0,003 \text{ mL}$
	2,5 mL	$\pm 0,03 \text{ mL}$	$\pm 0,006 \text{ mL}$
	5,0 mL	$\pm 0,03 \text{ mL}$	$\pm 0,008 \text{ mL}$

Durch Addition beider Fehler wurden die Extremwerte der Konzentrationen bestimmt, die bei der Herstellung der Arbeitslösungen ($V = 50 \text{ mL}$) eingestellt worden sein können. Exemplarisch wurde dies für die Arbeitslösungen aus Tabelle 3.4-1 durchgerechnet und in Tabelle 3.5-2 festgehalten. Die Arbeitslösung für die Referenzprobe und für jeden einzelnen Versuch ($n = 3$) wurden aus einer Charge pipettiert. Da keine weitere Verdünnung erfolgte, lagen unter Annahme einer homogenen Lösung in allen vier Versuchsgefäßen die gleiche Adsorptiv-Konzentration vor.

Nach dem Versuch wurde aus jedem Gefäß durch pipettieren eine Probe entnommen und mit einer wässrigen Lösung (0,65 wt% Salpetersäure) verdünnt. Die durch die Verdünnung entstanden Abweichungen durch das Pipettieren sind exemplarisch für Ni(II) in Tabelle 3.5-3 dargestellt.

3 Material und Methoden

Tabelle 5.1-2: Vergleich zwischen $c_{0,ist}$ und $c_{0,soll}$ der Arbeitslösungen der Adsorptive Ni(II) und Co(II)

$c_{0,ist} / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Ni(II)		Co(II)	
$c_{0,soll} / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	min.	max.	min.	max.
30	27,98	32,03	27,99	32,05
1000	971,53	1028,46	972,02	1028,98
2800	2759,93	2839,57	2761,33	2841,01
4000	3944,52	4054,02	3946,51	4056,07
4500	4430,95	4567,61	4433,19	4569,91
5600	5526,96	5669,23	5529,75	5672,09
11000	10885,99	11106,87	10891,49	11112,48
17000	16881,63	17112,70	16890,15	17121,33

Hierbei wurde der Fall berechnet, dass wie in der Referenzprobe kein Adsorptiv adsorbiert wurde. Exemplarisch wurden die Konzentrationen aus Tabelle 5.1-2 aus Spalte 2 als Ausgangswerte eingesetzt.

Tabelle 5.1-3: Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen c_{ist}^* (minimaler bzw. maximaler Wert) und c_{soll}^* für Ni(II) für den Fall, das keine Adsorption stattgefunden hat. Ausgang bilden exemplarisch die Daten aus Tabelle 5.2-2, Spalte 2.

$c_{ist}^* / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Ni(II)	
$c_{soll}^* / \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	min.	max.
30	27,13	28,85
1000	941,92	1001,53
2800	2675,82	2845,18
4000	3824,30	4066,35
4500	4295,92	4567,81
5600	5358,52	5697,67
11000	10554,23	11222,22
17000	16367,15	17403,04

Die auftretende Differenz zwischen maximalen und minimalen Werten erklärt, warum teilweise die Differenz zwischen der Adsorptiv-Konzentration in der Referenzprobe und der Adsorptiv-Konzentration in den Versuchen (Auftreten von negativen Gleichgewichtsbeladungen q^* oder Trennleistungen in Abschnitt 4; beispielsweise Abbildungen 4.4-5 und 4.4-6), wo keine Adsorption erfolgte, negativ ausfiel. Diese Varianz trat bei größeren Differenzen zwischen Referenzprobe und Versuchsprobe, in der eine Adsorption stattgefunden hat, auch auf, viel jedoch nicht ins Gewicht.

Die Verringerung des Gesamtflüssigkeitsvolumens durch die Probennahme von 150 μL pro Probe in den kinetischen Versuchen (Abschnitt 3.4.3) bewirkt bei Annahme einer homogenen Lösung, die durch das kontinuierliche Schütteln des Versuchsgefäßes erreicht wird, keine Abnahme der Adsorptivkonzentration. Die Stoffmenge des Adsorptivs im System verringert sich durch die Probenentnahme jedoch um 2,7 % nach 60 s, um 4,2 % nach 600 s und um 5,4 % nach 7200 s jeweils im direkten Vergleich mit dem theoretischen Fall ohne Flüssigkeitsverlust. Bei gleichbleibender Stoffmenge der Liganden im System sinkt somit das Adsorptiv/Ligand-Verhältnis zum jeweiligen Zeitpunkt im direkten Vergleich mit dem theoretischen System ohne Flüssigkeitsverlust.

Der in Abschnitt 3.4.4 beschriebene systematische Fehler in jedem Desorptionsexperiment quantifizierte sich etwa zu 0,01 $\mu\text{mol Ni(II)}$ bzw. 0,05 $\mu\text{mol Co(II)}$. Diese Stoffmenge lag in den Poren gelöst vor und addiert sich zu den in der Desorption freigesetzten Metall-Kationen. Da dies jedoch nur 0,1 % bzw. 0,5 % der desorbierbaren Stoffmenge von Ni(II) bzw. Co(II) entsprach, konnte der Fehler vernachlässigt werden.

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten präsentiert, interpretiert und diskutiert. Als Grundlage für die Entwicklung eines kontinuierlich betriebenen Adsorptionsprozesses erfolgte zunächst die Auswahl eines funktionalen Adsorbens. In diesem Zuge wurden funktionalisierte Adsorbentien identifiziert, die hohe Trennleistungen für Ni(II) und Co(II) hervorbrachten, gleichzeitig aber eine pH-Wert-Erhöhung aus dem sauren in den basischen Bereich erzeugten. In systematischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuchen wurde die Nichteignung dieser Adsorbentien für die Adsorption entgegen Erkenntnissen aus der Literatur herausgestellt.

In einem erneuten Screening, bei dem die pH-Wert-Kontrolle im Gleichgewichtszustand als erstes Auswahlkriterium etabliert wurde, erfüllte das Adsorbens HSU331 die gestellten Anforderungen am erfolgreichsten. Folglich wurde dieses in diskontinuierlichen Adsorptionsversuchen weiter charakterisiert. Zur Untersuchung des vorliegenden Bindungsmechanismus wurde zunächst die Gleichgewichtslage in der Einzelkomponenten-Adsorption mit Ni(II) bzw. Co(II) analysiert. Kinetische Versuche gaben Auskunft über einzustellende Verweilzeiten für die spätere kontinuierliche Betriebsweise der Adsorption. Desorptionsversuche fanden zur Charakterisierung einer geeigneten Desorptionslösung statt, um eine Wertstoffrückgewinnung zu generieren. Anschließend wurde in einer Konkurrenzadsorption mit Ni(II) und Co(II) durch die Untersuchung von Gleichgewichtslage und Kinetik die Selektivität beurteilt. Abschließend wurde das Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) mit Li(I) bzw. einer Goldelektrolytlösung erweitert, um den Einsatz im prozessnahen Umfeld zu erproben.

4.1 Adsorbens-Entwicklung

Die massenspezifischen Stoffmengen der funktionalisierten Liganden, die Funktionalisierungsgrade und -dichten (Bestimmung mittels CHNS-Analyse, Abschnitt 3.3.2) aller untersuchten Adsorbentien, die durch gezieltes Surface Engineering erzeugt und zur späteren Berechnung der Adsorptionsbeladung q^* benötigt wurden, sind in Tabelle 4.1-1 aufgelistet. Die Adsorbentien in Zeile 2 bis 7 (Silica-Matrix: $d_p = 200$ bis $500 \mu\text{m}$, $\bar{d}_{\text{Pore}} = 100 \text{ \AA}$) bzw. in Zeile 8 bis 16 (Silica-Matrix: $d_p = 40$ bis $63 \mu\text{m}$, $\bar{d}_{\text{Pore}} = 60 \text{ \AA}$) haben jeweils innerhalb ihrer Gruppe das gleiche Matrixmaterial. Theoretisch stellt Silica maximal $7,64 \mu\text{mol}$ Hydroxy-Gruppen pro Quadratmeter Oberfläche zur Verfügung [125, S. 1]. Zur Funktionalisierung eines Liganden werden zwei Hydroxy-Gruppen benötigt, sodass die Funktionalisierungsdichte im Maximalfall $F_{\text{Ligand,a}} = 3,82 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ betragen kann [147, S. 119].

Trotz jeweils gleichem Material innerhalb einer Gruppe variierte die Anzahl der Liganden pro Silica-Masse bzw. -Oberfläche um einen dreifachen Faktor im Vergleich zur kleinsten massenspezifischen Stoffmenge des Liganden bzw. Funktionalisierungsdichte. Dies begründet sich in der unterschiedlichen Größe und sterischen Ausrichtung der einzelnen Liganden, sodass während der Funktionalisierung unterschiedlich kleine Poren noch zugänglich sind und verschiedene sterische Hinderungen durch bereits gebundenen Nach-

barliganden auftreten. In der Praxis waren durch die beiden genannten Gründe nicht alle theoretisch vorliegenden Hydroxy-Gruppen an der Silica-Oberfläche funktionalisierbar. Dies wurde durch die maximal erreichte Ligand-Funktionalisierungsdichte von $2,9 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (HSU503, Tabelle 4.1-1) deutlich, was einem Funktionalisierungsgrad von 75,9 % entsprach. Innerhalb der beiden Gruppen variierte der Funktionalisierungsgrad etwa zwischen 20 % und 75 %.

Tabelle 4.1-1: Massenspezifische Stoffmenge des Liganden, Ligand-Funktionalisierungsgrade und -dichten der funktionalisierten Adsorbentien mit Silica (Matrixmaterial) als Referenz

Adsorbens	$F_{\text{Ligand,C}} / \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$F_{\text{Ligand,a}} / \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$G / \%$
Silica	-	7,64 [125, S. 1]	100
HSU501	850	2,51	65,7
HSU503	954	2,90	75,9
HSU510	469	1,38	36,2
HSU516	567	1,67	43,7
HSU517	617	1,82	47,6
HSU518	334	0,99	25,9
HSU331	524	1,03	27,0
HSU332	358	0,75	19,6
HSU333	514	1,07	28,0
HSU334	1012	2,11	55,2
HSU335	1121	2,34	61,3
HSU336	576	1,20	31,4
HSU337	1331	2,74	71,7
HSU338	401	0,83	21,7
HSU339	1265	2,61	68,3

Somit war kein signifikanter Unterschied der Hydroxy-Gruppen-Ausnutzung bei der Funktionalisierung zwischen verschiedenen mittleren Porengrößen des Matrix-Materials (100 Å und 60 Å) erkennbar, sodass gezeigt werden kann, dass die Porengröße bei der Funktionalisierung nicht limitierend wirkt.

4.1.1 Adsorbens-Auswahlverfahren 1

Zunächst erfolgte das Screening bei einem pH-Wert von 3,5 und einer Temperatur von 20 °C. Die erreichten Trennleistungen für zwei initiale Konzentrationen von Ni(II) und Co(II) mit allen Adsorbentien sind in Abbildung 4.1-1 dokumentiert. Als Referenz zu den funktionalisierten Adsorbentien wurde Silica untersucht. Auffällig ist, dass Silica entgegen in der Literatur bekannten hohen unspezifischen Adsorptionsleistungen [132, S. 2995] [133, S. 758 ff.] [134, S. 758 ff.] und eigenen Ergebnissen aus früheren Versuchsreihen,

die bei $\text{pH}_0 = 6,0$ durchgeführt wurden (Abbildung A3), hier maximal 20 % der initialen Konzentration adsorbierte. Dies kann auf den Einfluss des sauren pH-Wertes von 3,5 zurückzuführen sein. Durch die Nähe des pH-Wertes zum $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,0$ von Silica liegt ausschließlich ein geringer Überschuss an negativ geladenen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche vor. Folglich ist das Anlagerungsbestreben der positiv geladenen Metallkationen gering [33, S. 34 ff] [39, S. 1073]. pH-Werte $< \text{pH}_{\text{pzc}}$ würden Desorptionsbedingungen (Abschnitt 2.2) hervorrufen. Somit ist offensichtlich, dass die Adsorption im sauren pH-Wert-Bereich ausschließlich durch eine Funktionalisierung der Silica-Oberfläche möglich ist.

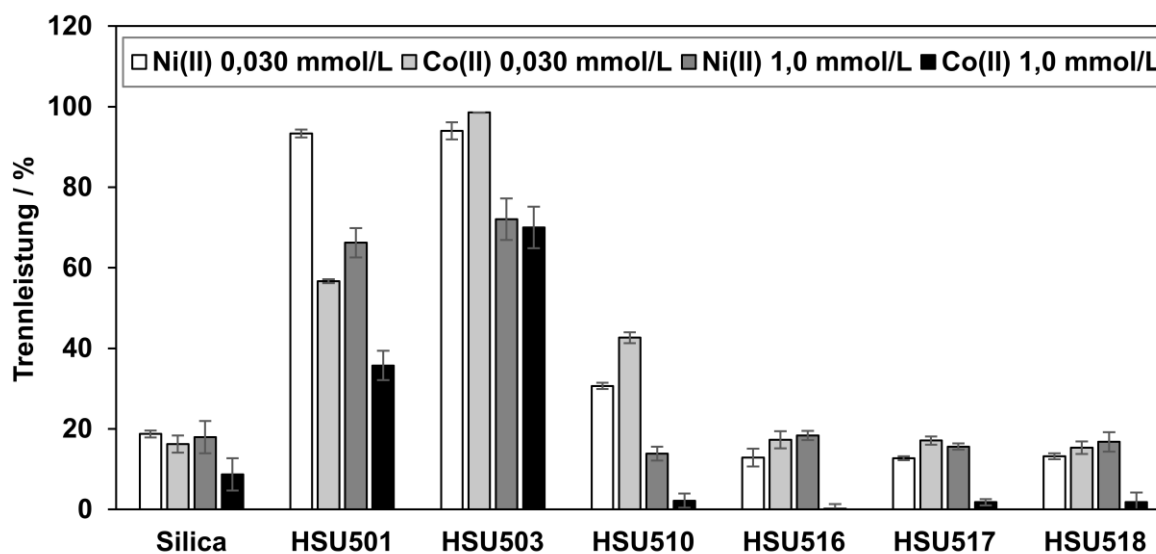


Abbildung 4.1-1: Trennleistung im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von dem Adsorptiv (Ni(II), Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0,030 bzw. 1,0 $\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) sowie von dem Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Adsorbentien HSU516, HSU517 und HSU518 zeigten ähnliche Trennleistungen wie das Silica, sodass die zusätzliche Funktionalisierung die Affinität gegenüber den Adsorptiven nicht verbesserte. Da ausschließlich maximale Gleichgewichtsbeladungen q_{max} von $0,04 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ (HSU516), $0,03 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ (HSU517) und $0,06 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ (HSU518) bei einer initialen Konzentration von $1,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ erreicht wurden, konnten die geringen Trennleistungen nicht auf eine Limitierung durch die Anzahl der verfügbaren Bindungsstellen zurückgeführt werden.

Das Adsorbens HSU510 erzielte für die initiale Konzentration von $0,030 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ im Vergleich zu reinem Silica etwa eine Verdopplung der Trennleistung, was jedoch bei höheren initialen Konzentrationen ($1,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) nicht beobachtet werden konnte. Eine höhere Abtrennung der Zielstoffe zeigten die Adsorbentien HSU503 und HSU501, wobei Trennleistungen bis nahezu 100 % bei $c_{M^{2+},0} = 0,030 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ erreicht wurden. Bei einer initialen Konzentration von $1,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ wurden noch Trennleistung für Co(II) von 36 %

und für Ni(II) von 66 % durch die Adsorption an HSU501 sowie 72 % bzw. 70 % für Ni(II) und Co(II) durch die Abtrennung mit HSU503 erzielt.

Die unterschiedlich erreichten Trennleistungen der einzelnen Adsorbentien sind zum einen auf die individuellen Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen der Liganden und dem Adsorptiv zurückzuführen. Zum anderen könnten die Ligand-Funktionalisierungsdichten einen entscheidenden Einfluss auf den jeweils vorliegenden Bindungsmechanismus haben. Insgesamt sind durch die Bindung der Liganden an der Silica-Oberfläche deren Freiheitsgrade verringert (Abschnitt 2.3.2). Für eine Adsorption durch Komplexierung von den sechsfach hydratisierten bivalenten Ni(II)- oder Co(II)-Kationen werden bis zu sechs Liganden bzw. Ligandzähne in unmittelbarer Nähe zum Metall-Kation benötigt. Aufgrund der verhältnismäßig hohen Funktionalisierungsdichten $F_{\text{Ligand,a}}$ bei HSU501 und HSU503 von 2,51 bzw. 2,90 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ im Vergleich zu den vier anderen Adsorbentien (0,99-1,82 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, Tabelle 4.1-1), könnten die geringeren Abstände zwischen den einzelnen Liganden in Kombination mit den vorhandenen funktionellen Amino-Gruppen eine mögliche Erklärung für eine stabile Komplexierung der Adsorptive sein. Höhere Abstände zwischen den einzelnen Liganden verringert die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Komplexierung eines Metall-Kations mehrere Liganden beteiligt sind. Die Wechselwirkung mit einem Liganden schien bei HSU510, HSU516, HSU517 und HSU518 nicht auszureichen, um die Affinität gegenüber Ni(II) bzw. Co(II)-Kationen im Vergleich zu reinem Silica zu erhöhen und die Kapazität des Adsorbens zu vergrößern.

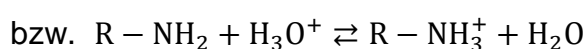
Bei der Adsorption von Ni(II) und Co(II) an HSU501 und HSU503 traten Verfärbungen der Adsorbentien auf, was grundsätzlich bei Komplexbildung auftritt. Zusätzlich wurde jedoch eine rote Verfärbung der Co(II)-Adsorptivlösung während der Adsorption mit HSU501 und nach längerer Standzeit über die 24 h Versuchszeit hinaus ein feiner Niederschlag über der Adsorbensschüttung bei HSU503 festgestellt. Letzteres könnte auf eine Fällungsreaktion hindeuten. Die speziell für Ni(II)- und Co(II)-Kationen bekannten Metallhydroxid-Fällungen (Abschnitt 2.6) treten jedoch erst im basischen pH-Wert-Bereich auf. pH-Wert-Messungen ergaben, dass, entgegen der sauren initialen pH-Werte, im Gleichgewichtszustand Werte bis 9,7 vorlagen. Folglich scheinen die Liganden der Adsorbentien in der vorliegenden Lösung basisch zu reagieren.

Systematische Untersuchung des Phänomens der pH-Wert-Verschiebung

An dieser Stelle erfolgte der Abbruch der weiteren Eignungsprüfung der beiden favorisierten Adsorbentien HSU501 und HSU503. Stattdessen fand eine systematische Untersuchung der pH-Wert-Verschiebung sowie dessen Auswirkung auf den Adsorptionsprozess anhand von diskontinuierlichen als auch kontinuierlichen Versuchen statt.

Diskontinuierliche Versuchsführung zur systematischen Untersuchung der pH-Wert-Verschiebung

Der Kontakt einer wässrigen Lösung ($V = 5 \text{ mL}$) mit drei verschiedenen sauren pH-Werten (2,2; 3,5; 6,0) mit den Adsorbentien HSU501 und HSU503 rief extreme pH-Wert-Verschiebungen in Richtung des basischen Milieus mit absoluten pH-Werten von 6,7 bis 9,8 im Gleichgewichtszustand hervor (Abbildung 4.1-2, jeweils weiße Balken, „Kein Adsorptiv“). Da die funktionellen Amino-Gruppen der beiden Liganden der Adsorbentien freie Elektronenpaare aufweisen, kann vermutet werden, dass diese mit Wasser oder Oxonium-Ionen nach den folgenden Gleichungen als Base fungieren und durch die Hydroxid-Bildung bzw. der Neutralisation der Oxonium-Ionen den pH-Wert-Anstieg verursachen:



Unter der Annahme, dass die pK_b -Werte der Amino-Gruppen der Adsorbentien vergleichbar sind mit den organischen Basen *n*-Propylamin ($pK_b = 3,1$; HSU503) und 1-Methyldiethyltriämin ($pK_{b,1} = 4,1$; $pK_{b,2} = 4,8$; $pK_{b,3} = 10,7$; HSU501) [43, S. 5066] [44, S. 197], kann der basische Charakter der Liganden quantifiziert werden. Für HSU501 liegt nahe, dass in Analogie der pK_b -Werte von 1-Methyldiethyltriämin hauptsächlich die beiden Amino-Gruppen mit den niedrigeren pK_b -Werten gemäß Gleichung 4.1-1 basisch reagieren und weniger die schwach basische dritte Amino-Gruppe mit hohem $pK_{b,3}$ -Wert.

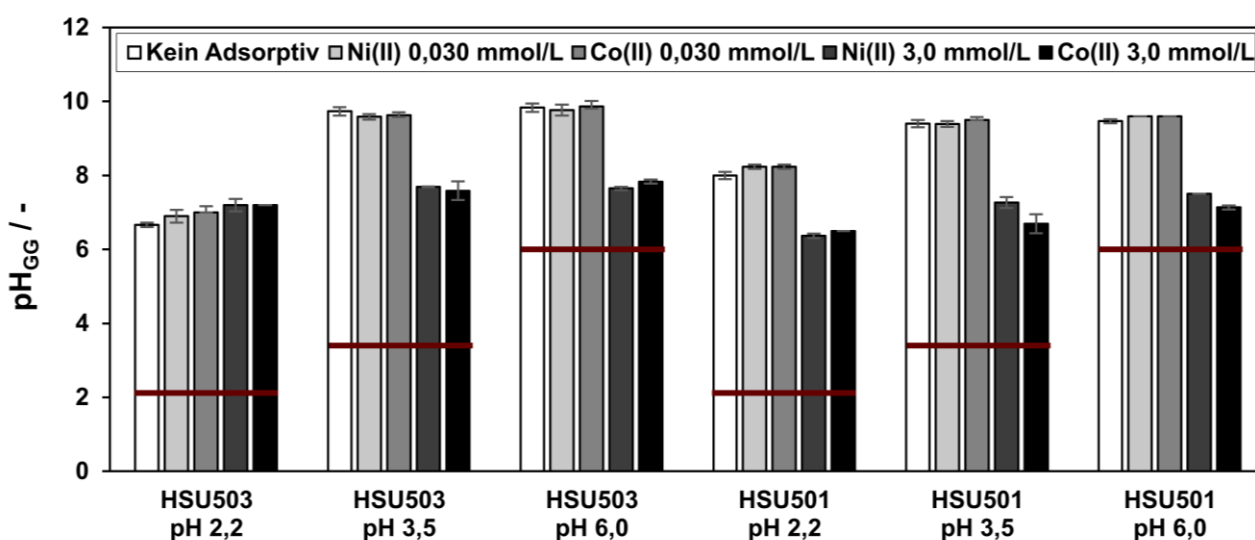


Abbildung 4.1-2: pH-Wert im Gleichgewichtszustand pH_{GG} in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes, des Adsorptives (Ni(II), Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0, 0,030 bzw. 3,0 $\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) sowie des Adsorbens (HSU503, HSU501) in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) nach [135, S. 2].

Auffällig ist, dass die pH-Werte im Gleichgewicht pH_{GG} sich unabhängig vom hier gewählten initialen pH-Wert ($pH_0 = 3,5$ bzw. $6,0$) zwischen den beiden Adsorbentien nicht signifi-

kant unterscheiden, obwohl HSU501 knapp die dreifache Anzahl an Amino-Gruppen aufweist (Abbildung 4.1-2). Einerseits kann dies damit erklärt werden, dass das Bestreben der Protonierung mit steigendem pH-Wert abnimmt und die Reaktion aus Gleichung 4.1-1 nur bis zu einer bestimmten Basizität abläuft [86, S. 449] [136, S. 22]. Zusätzlich begründet dies, warum ein theoretisch erreichbarer pH-Wert von etwa 12, bei Quantifizierung über alle potentiell reagierenden Amino-Gruppen (48 μmol für HSU503 und 85 μmol für HSU501) nicht vorlag. Andererseits fand die Reaktion hauptsächlich in den Poren ($V_{\text{Pore}} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$) statt, da die innere Oberfläche den größten Anteil der gesamten Adsorbens-Oberfläche einnimmt, sodass der pH-Wert abweichend von der vermessenen äußeren Lösung lokal im Inneren höher gewesen sein könnte.

Im Vergleich stieg der pH-Wert im Falle des initialen pH-Wertes von 2,2 ausschließlich bis 6,7 bzw. 8,0 für HSU503 bzw. HSU501 an. Für den pH-Wert-Sprung müssen im Gegensatz zu 1,5 μmol bei $\text{pH}_0 = 3,5$ etwa 31 μmol Amino-Gruppen protoniert worden sein, was mehr als der Hälfte der protonierbaren Amino-Gruppen bei HSU503 und mehr als einem Drittel bei HSU501 entspricht. Die somit stark positiv geladene Oberfläche könnte verhindern, dass noch mehr positive R-NH_3^+ -Gruppen gebildet werden und der pH-Wert weiter ansteigt.

In der Adsorbens-Charakterisierung von Ribeiro et al. [137, S. 7992], in der drei verschiedene Adsorbentien für den Einsatz in der Aufbereitung von industriellen Batterieherstellungsabwässern getestet wurden, beobachteten die Autoren, dass zwei Adsorbentien ebenfalls einen pH-Wert-Anstieg hervorriefen und damit die Abwässer lokal neutralisierten. Im Gegensatz zu dem in der Studie untersuchten Adsorbens, welches den pH-Wert nicht veränderte, aber zur hohen Metall-Kationen-Abtrennung neigte, brachten die anderen beiden kaum einen Beitrag zur Metall-Kationen-Abtrennung hervor. Analog könnte auch in dieser Arbeit eine Konkurrenz zwischen den Protonen und Metall-Kationen um das freie Elektronenpaar der Amino-Gruppe der Adsorbentien HSU501 und HSU503 existieren.

Das Erweitern der wässrigen Lösung um ein Adsorptiv (Ni(II) oder Co(II)) in niedriger oder hoher Konzentration (0,030 und 3,0 $\text{mmol}_M \text{ Ni(II)}$ bzw. Co(II)) führte auch zur Einstellung von pH-Werten im Gleichgewichtszustand zwischen 6,4 und 9,9 (Abbildung 4.1-2, alle grauen und schwarzen Balken).

Für das Adsorbens HSU503 wurden hohe Trennleistungen für Ni(II) und Co(II) von 90 bis 100 % erreicht (Abbildung 4.1-3), wenn niedrige initiale Adsorptivkonzentrationen (0,030 $\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ni(II)}$ bzw. Co(II)) und pH_0 -Werte von 3,5 bzw. 6,0 vorlagen. Im Vergleich zur Lösung ohne Adsorptiv stellten sich ähnlich hohe Gleichgewichts-pH-Werte ($\text{pH}_{\text{GG}} = 9,9$, Abbildung 4.1-2) ein. Für die Experimente mit gleichen Parametereinstellungen bei $c_{\text{M}^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ wurden hingegen niedrigere pH-Wert-Anstiege bis maximal $\text{pH}_{\text{GG}} = 7,8$ und Trennleistungen von 30 bis 50 % beobachtet. Gemäß

Gleichung 2.6-2 fällt Ni(II) bzw. Co(II) ab einem pH-Wert von 6,39 bzw. 6,54 bei $T = 25\text{ °C}$ als Metallhydroxid aus (Gleichung 2.6-1). Die Sättigungskonzentration $S_{M(OH)_2}$ der dissoziierten Kationen nimmt mit steigendem pH-Wert ab, sodass die Stoffmenge der gebildeten Metallhydroxid-Moleküle ansteigt. Beispielsweise liegt bei $\text{pH} = 9,0$ $S_{Ni(OH)_2} = 6\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $S_{Co(OH)_2} = 12\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ vor, hingegen bei $\text{pH} = 8,0$ $S_{Ni(OH)_2} = 603\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $S_{Co(OH)_2} = 1202\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Folglich kann angenommen werden (Annahme 1), dass der hier zugrundeliegende Trennmechanismus durch Metallhydroxid-Fällung dominiert ist, da jeweils die Sättigungskonzentration überschritten wurde. Diese Hypothese steht entgegen der teilweise in der Literatur getroffenen Erläuterungen [36, S. 74ff.] [37, S. 64] [38, S. 220] [40, S. 318] [41, S. 123] [42, S. 228], die die Abtrennung durch Komplexbildung zwischen der Amino-Gruppe und dem Metall-Kation beschreiben. Der geringere pH-Wert-Anstieg für $c_{M^{2+},0} = 3,0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ kann eine Folge der Metallhydroxid-Fällung sein, da die Konzentration der Hydroxid-Ionen durch die Ausfällung vermindert wird und die Gleichgewichtslage verschiebt (Gleichung 2.6-1).

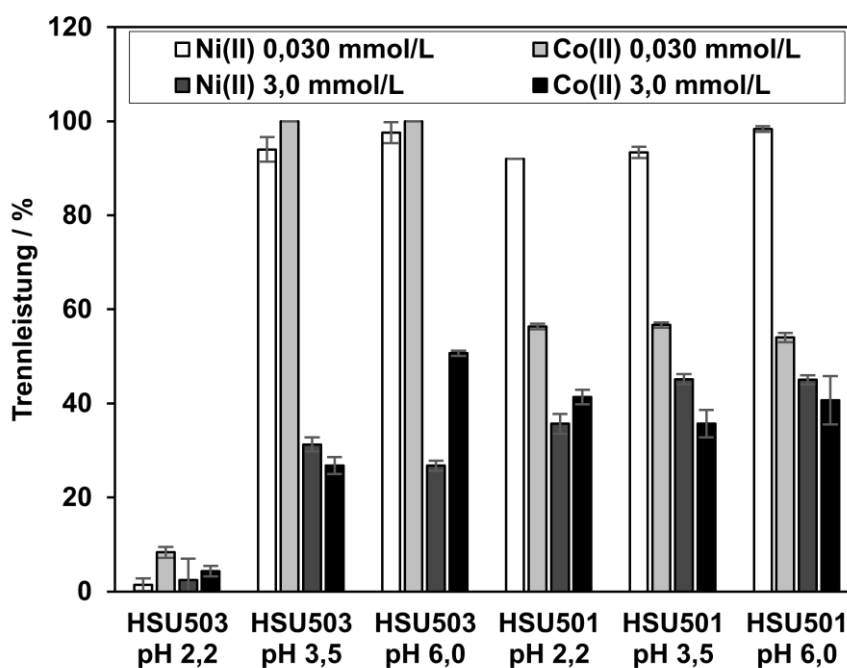


Abbildung 4.1-3: Trennleistung im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes, des Adsorptives (Ni(II), Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0,030 bzw. 3,0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) sowie der Adsorbentien (HSU503, HSU501) in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20\text{ °C}$) nach [135, S. 3].

Andererseits kann auch die erhöhte Anzahl an positiv geladenen Metall-Kationen im System mit Wasser bzw. Oxonium-Ionen um die Wechselwirkung mit den Amino-Gruppen konkurrieren, was die Bildung von OH^- -Ionen verringern (Gleichung 4.1-1), den pH-Wert-Anstieg mindern und eher eine Abtrennung durch Komplexbildung bestätigen würde (Annahme 2).

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

Wie bereits oben erwähnt, traten Verfärbungen der Adsorbentien bei der Stofftrennung besonders bei $c_{M^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ von Ni(II) und Co(II) an HSU503 auf (Abbildung 4.1-4, b, d). Durch Kontakt mit Ni(II) erfolgte eine blasse Grünfärbung (Abbildung 4.1-4, d) des Adsorbens und es war die Bildung eines Feststoffes im Überstand der Lösung oberhalb der Adsorbenschüttung nach einigen Tagen zu beobachten. Dies bestätigt Annahme 1, da dieses Anzeichen für eine Nickel(II)-hydroxid-Fällung sind (Abschnitt 2.6). Ein weiterer Beleg ist das Auftreten einer intensiven Blaufärbung der Adsorbenspartikel durch Kontakt mit Co(II) (Abbildung 4.1-4, b) sowie in diesem Fall die Bildung eines hell rosafarbenen Feststoffes über der Adsorbenschüttung nach einigen Tagen. Ersteres ist ein Hinweis auf die Entstehung von sogenannten blauen Cobaltaten (Gleichungen 2.6-3 und 2.6-4). Die Akkumulation dieser freien negativ geladenen Komplexe in der Adsorbenschüttung könnte durch die positiv geladenen Amino-Gruppen erfolgen. Die zweite Beobachtung deutet auf die zusätzliche Bildung von Cobalt(II)-hydroxid hin (Abschnitt 2.6).

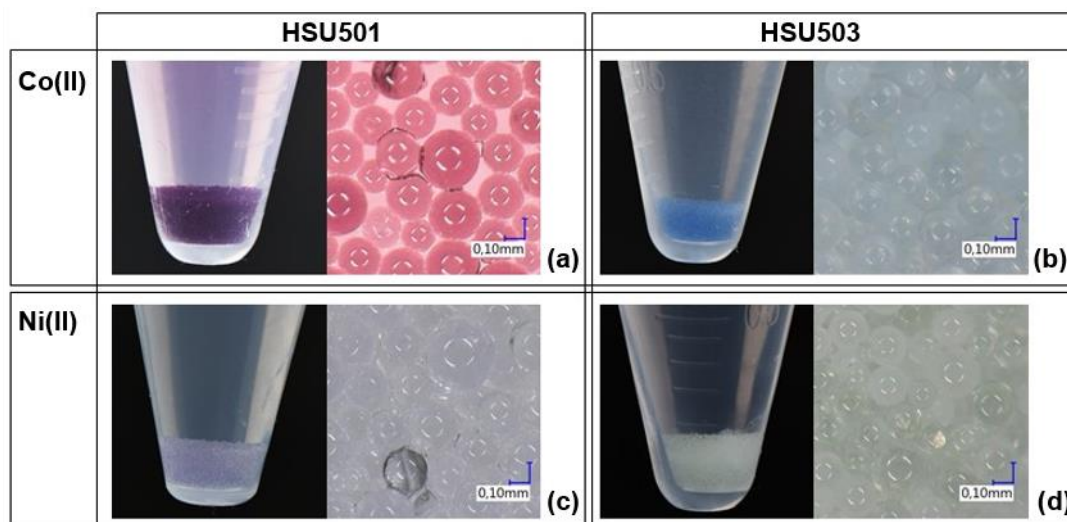


Abbildung 4.1-4: Verfärbte Adsorbentien nach den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten im Gleichgewichtszustand. Abtrennung von Co(II) durch (a) HSU501 und (b) HSU503 bzw. von Ni(II) durch (c) HSU501 und (d) HSU503. Makroskopische Darstellung (links) und in 100-facher Vergrößerung (rechts) nach [135, S. 3].

In den Experimenten mit Adsorbens HSU503, in denen ein pH_0 von 2,2 eingestellt wurde, konnte, wie bereits in der Literatur diskutiert [136, S. 17], kaum eine Abtrennung von Ni(II) bzw. Co(II) beobachtet werden (Abbildung 4.1-3, die linken vier Balken, HSU503). Der pH-Wert-Anstieg fiel etwa genauso hoch aus wie in den Experimenten ohne Adsorptiv bei HSU503 (pH_{GG} bis max. 7,0, Abbildung 4.1-2, linke fünf Balken, HSU503). Dies bedeutet, dass die Metall-Kationen keine Konkurrenz zur Bildung der R-NH_3^+ -Gruppen darstellten. Folglich bestätigt sich Annahme 2 nicht. Da bei dem vorliegenden Gleichgewichts-pH-Wert von maximal 7,0 die Adsorptivkonzentrationen von $3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ nicht die Sättigungskonzentration ($S_{\text{Ni(OH)}_2} = 60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $S_{\text{Co(OH)}_2} = 120 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) überschreitet, war keine Abtrennung durch Hydroxidfällung bei $\text{pH}_0 = 2,2$ möglich. Beides bestätigt zusätzlich,

dass mit dem Adsorbens HSU503 im Allgemeinen ausschließlich eine unspezifische nicht-adsorptive Abtrennung stattfinden kann, wenn schwach basische pH-Werte vorliegen.

Im Fall der Stofftrennung mit Adsorbens HSU501 stieg der pH-Wert bei Experimenten mit $c_{M^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni(II) oder Co(II) weniger stark an als im Vergleich zu Experimenten ohne Adsorptiv. Außerdem ist der pH-Wert-Anstieg auch geringer gegenüber analogen Experimenten mit HSU503 (Abbildung 4.1-2). Der pH_{GG} befand sich mit maximal 7,5 fast im neutralen Bereich. Die Trennleistung wurde für alle drei initialen pH-Werte in vergleichbarer Größe erreicht: Für Ni(II) 36 bis 45 % und für Co(II) 36 bis 41 % (Abbildung 4.1-3). Die beiden Phänomene, dass bei einem pH_0 von 2,2 eine vergleichbare Trennleistung zu beobachten war und der pH-Wert-Anstieg geringer ausfiel, zeigt, dass Annahme 2 vorliegt. Folglich stellen die Metall-Kationen eine Konkurrenz zur Bildung von $\text{R}\text{-}[\text{NH}_3]^+$ dar und bilden mit den Triamin-Liganden von HSU501 Komplexe zur Abtrennung in der Form $[\text{M}(\text{Triamin})]^{2+}$ oder $[\text{M}(\text{Triamin})_2]^{2+}$ nach Prue und Schwarzenbach [138, S. 991] aus. Diese untersuchten die Bildung von Schwermetallkomplexen, u.a. mit Ni(II) und Co(II), mit freiem Diethylentriamin (DETA) in der wässrigen Phase.

Weiterhin geben die auftretenden Verfärbungen bei $c_{M^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ am Adsorbens HSU501 Hinweise zum Abtrennmechanismus (Abbildung 4.1-4, a, c). Der Kontakt mit Ni(II) generierte eine blasse lila Verfärbung am Adsorbens HSU501 (Abbildung 4.1-4, c). Diese Beobachtung ist vergleichbar mit der in der Literatur dokumentierten Farbe von nicht-immobilisierten organischen Komplexen zwischen hydratisiertem Ni(II) und dreizähligen Triamin-Liganden. Dabei brachten spektrometrische Messungen, bei denen Ni(II)-nitrat und DETA in wässriger Lösung mit verschiedenen Konzentrationen vorlagen, für die Komplexe $[\text{Ni}(\text{II})(\text{DETA})]^{2+}$ (Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$) und $[\text{Ni}(\text{II})(\text{DETA})_2]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$) blau/lila Verfärbungen hervor [139, S. 688] [140, S. 1897]. Die Autoren Scheglova und Popova [141, S. 1773] untersuchten wässrige Lösungen mit Ni(II) oder Cu(II) und jeweils zwei verschiedene Liganden (u.a. DETA). Sie erhielten ähnliche maximale Absorptionswellenlängen für die homoleptischen Komplexe $[\text{Ni}(\text{II})(\text{DETA})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$) bzw. $[\text{Ni}(\text{II})(\text{DETA})_2]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$). Außerdem beschrieben sie für die Bildung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{II})(\text{DETA})]^{2+}$ einen optimalen pH-Wert von 6,2 bis 7,5, der mit den in dieser Arbeit gemessenen pH_{GG} -Werten von 6,4 bis 7,5 übereinstimmt. Somit scheint der dominierende Abtrennmechanismus zwischen Ni(II) und den dreizähligen Liganden von HSU501 durch Komplexbildung zu $[\text{Ni}(\text{Triamin})]^{2+}$ unabhängig vom initialen pH-Wert auf der Adsorption zu beruhen. Für die Versuche mit Co(II) und HSU501 wurde eine intensive rote bis purpurne Verfärbung der Adsorbensschüttung festgestellt. Die Untersuchungen von Comuzzi et al. [142, S. 81] bezüglich Absorptionsspektren von Co(II)-DETA-Komplexen in Dimethylsulfoxid (DMSO) brachten Absorptionsmaxima von $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ im grünen für $[\text{Co}(\text{DETA})]^{2+}$ und $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ im blauen Bereich für $[\text{Co}(\text{DETA})_2]^{2+}$ hervor. Folglich lässt sich schließen, dass das Durchlicht von den

[Co(DETA)]²⁺- und [Co(DETA)₂]²⁺-Komplexen in der DMSO-Lösung purpur bzw. gelb ist. Eigene Laborversuche mit einem Co(II)/DETA-Verhältnis von 1:1 und 1:5 ergaben purpurne bzw. gelb gefärbte Lösungen, was die Ergebnisse von Comuzzi et al. reproduziert. Folglich wurde die Abtrennung von Co(II) bei $c_{M^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ durch die Liganden von HSU501 hauptsächlich durch Komplexbildung erreicht. Bevorzugt entstand der Komplex [Co(Triamin)]²⁺, was bereits analog auch für Ni(II) erläutert wurde.

Verfärbungen, die wie bei HSU503 auf eine Metallhydroxid-Komplexierung hindeuteten, waren bei HSU501 nicht erkennbar. Insgesamt kann die Bildung von Metallhydroxiden bei HSU501 jedoch nicht ausgeschlossen werden. Dies ist insbesondere der Fall bei niedrigen Adsorptivkonzentrationen ($c_{M^{2+},0} = 0,030 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$), wofür der Prozess der Adsorption normalerweise besonders geeignet ist. Hier wurde ein höherer pH_{GG} von 8,2 bis 9,6 (Abbildung 4.1-2, jeweils 2. und 3. Balken) im Gegensatz zur hohen Adsorptivkonzentration ($c_{M^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) erreicht, sodass die pH-Wert-abhängige Sättigungskonzentrationen durch die Adsorptivkonzentration überschritten wurde und eine Metallhydroxid-Fällung stattfinden konnte.

Die Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes, die mittels der potentiometrischen Titration zur Ermittlung von pH_{pzc} (Abschnitt 2.3.3) bestimmt wurde, ist für die Adsorbentien HSU501 und HSU503 in Abbildung 4.1-5 dargestellt.

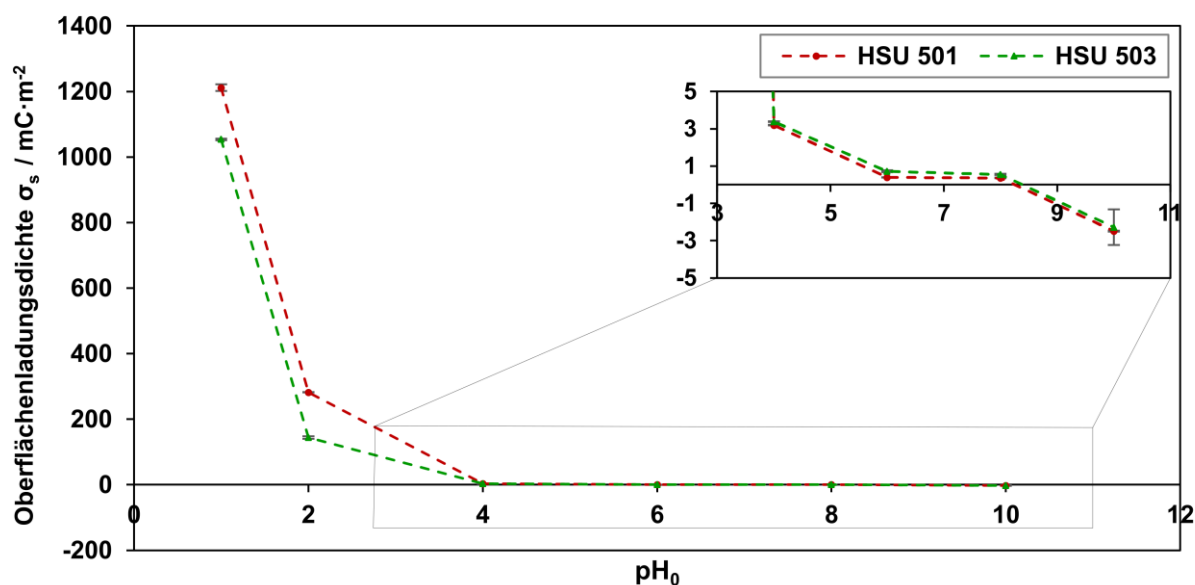


Abbildung 4.1-5: Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes pH_0 für die Adsorbentien HSU501 und HSU503. Rechts oben ist ein Ausschnitt nahe der Abszisse dargestellt.

Die Oberflächenladungsdichte war für beide Adsorbentien dabei im Bereich $\text{pH}_0 < 2$ besonders groß (positiv) und nähert sich bis zum pH_{pzc} von 8,2 (HSU501) und 8,4 (HSU503) einer neutralen Ladungsdichte an. Folglich ist eine Adsorption von Metallkationen in diesem pH-Wert-Bereich nicht möglich. Bei höheren pH-Werten wurde eine

leicht negative Ladungsdichte hervorgerufen, was auf ideale Adsorptionsbedingungen für positiv geladene Metall-Kationen hindeuten könnte. Dieser Bereich ist für Ni(II) und Co(II) jedoch aufgrund der beobachteten Metallhydroxid-Fällung nicht geeignet. Für den pH-Wert-Bereich $\text{pH}_0 = 2,2$ bis $6,0$, der in den vorherigen systematischen pH-Wert-Untersuchungen vorlag, wurde durchgängig eine positive Ladungsdichte auf der Oberfläche beobachtet. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Amino-Gruppen gemäß Gleichung 4.1-1 protoniert wurden.

Entgegen der Vorhersage über die Oberflächenladung des reinen Adsorbens fand im pH-Wert-Bereich von $\text{pH}_0 = 2,2$ - $6,0$ bei HSU501 trotzdem eine Adsorption von Ni(II) und Co(II) ($c_{\text{M}^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, Abbildung 4.1-3, HSU501, jeweils Balken 3 und 4) statt. Dies begründet sich wiederum damit, dass die Metall-Kationen bei Vorliegen einer hohen Konzentration bei der Konkurrenz um die freien Elektronenpaare der Amino-Gruppen die Protonen verdrängen. Somit entstehen bevorzugt Wechselwirkungen zwischen Metall-Kation und Amino-Gruppe an Stelle von protonierten Amino-Gruppen. Folglich lässt sich die Adsorbierbarkeit nur bedingt über die Oberflächenladungsdichte des reinen Adsorbens in bestimmten pH-Wert-Bereichen abschätzen. Der hier ermittelte pH_{pzc} für HSU503 von $8,4$ stimmt in der Größenordnung mit Werten aus der Literatur von $8,6$ [86, S. 449] und $9,0$ [45, S. 5] überein.

Kontinuierliche Versuchsführung zur systematischen Untersuchung der pH-Wert-Verschiebung

Das Phänomen der pH-Wert-Verschiebung wurde im nächsten Schritt in der kontinuierlichen Versuchsführung analysiert. Im direkten Vergleich eines kontinuierlichen zu einem diskontinuierlichen Adsorptionsbetrieb, bleibt die Anzahl der protonierbaren, funktionellen Gruppen durch die feste Masse des Adsorbens limitiert, sodass die Triebkraft zur Veränderung des pH-Wertes im System begrenzt ist. Hingegen sind durch das ständige Hinzufördern der sauren Adsorptivlösung die Anzahl der H_3O^+ -Ionen im Überschuss vorhanden, sodass geprüft werden muss, wie sich dieser veränderte Zustand in der Versuchsführung auswirkt, bzw. ob die im diskontinuierlichen Betrieb auftretende pH-Wert-Verschiebung auch im Kontinuierlichen vorliegt.

Eine pH-Wert-Verschiebung am Ausgang der Kolonne in Richtung des basischen Milieus wurde für alle kontinuierlich betriebenen Versuche mit (Abbildung 4.1-7) und ohne Adsorptiv (Abbildung 4.1-6) über eine Versuchszeit von etwa 20 min beobachtet. Anschließend näherte sich der Ausgangs-pH-Wert wieder dem Eingangs-pH-Wert von $3,5$ an. Hierbei bildete das Adsorbens HSU501 ohne Adsorptiv eine Abweichung, da hier eine deutliche pH-Wert-Verschiebung bis etwa 35 min nach Start erkennbar war. In den ersten Minuten waren pH-Wert-Anstiege bis zu den pH-Werten von 6 bis $7,5$ am Ausgang zu messen. Der pH-Wert-Anstieg muss durch die Bildung von OH^- -Ionen bzw. der Neutra-

lisierung der einströmenden H_3O^+ -Ionen hervorgerufen worden sein (Gleichung 4.1-1), die nach den Erkenntnissen aus den diskontinuierlich betriebenen Versuchen durch die Protonierung der Amino-Gruppen stattgefunden hat. Da das Adsorbens HSU501 etwa doppelt so viele protonierbare Amino-Gruppen wie Adsorbens HSU503 aufweist, kann erklärt werden, warum der pH-Wert am Kolonnenausgang für HSU501 länger angehoben blieb.

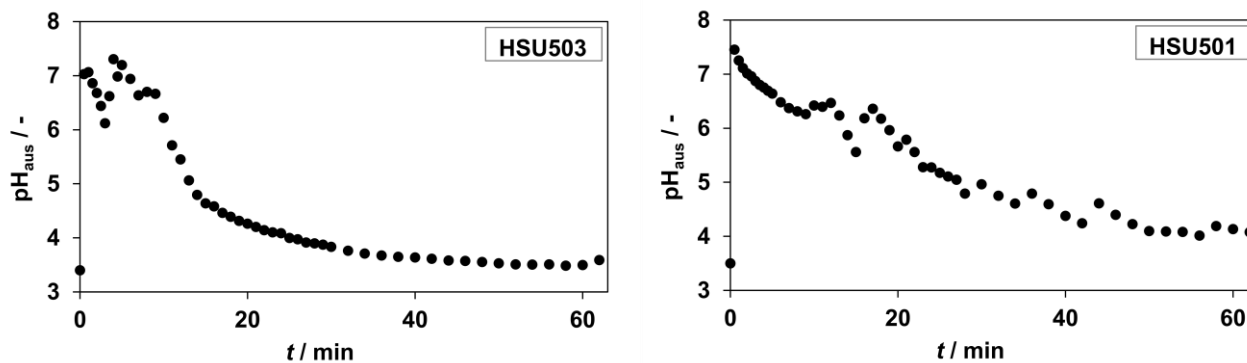


Abbildung 4.1-6: pH-Wert am Ausgang pH_{aus} der Kolonne als Funktion der Zeit mit einem Eingangs-pH-Wert in die Kolonne $\text{pH}_{\text{ein}} = 3,5$ ohne Adsorptivkonzentration (Kontinuierliche Versuchsführung).

Der über die Zeit wieder absinkende pH-Wert induziert, dass die Anzahl der gebildeten OH^- -Ionen bzw. der neutralisierten H_3O^+ -Ionen bei konstant bleibender einströmender H_3O^+ -Ionen abnahm. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Anzahl der noch protonierbaren Amino-Gruppen geringer wurde und ausschließlich die wenigen verbleibenden Amino-Gruppen in R-NH_3^+ -Gruppen überführt wurden. Somit sank der pH-Wert am Kolonnenausgang ab und die Ablaflösung wurde saurer. In Tabelle 4.1-2 ist die Summe der neutralisierten H_3O^+ -Ionen über bestimmte Zeitintervalle, die über die pH-Wert-Differenz zwischen Ein- und Ausgang der Kolonne gemessen wurde, bilanziert.

Tabelle 4.1-2: Aufsummierte Stoffmenge der neutralisierten H_3O^+ -Ionen in Abhängigkeit der Versuchszeit, des Adsorbens und Adsorptivs

$\sum n_{\text{H}^+, \text{neutralisiert}} / \mu\text{mol}$					
Adsorbens	Adsorptiv	$c_{\text{M},0} / \text{mmol}_\text{M} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Delta 20 \text{ min}$	$\Delta 40 \text{ min}$	$\Delta 60 \text{ min}$
HSU503	-	0	38,8	63,4	75,8
	Ni(II)	3,0	29,8	53,0	64,7
	Co(II)	3,0	31,2	53,0	60,1
HSU501	-	0	31,6	61,9	87,2
	Ni(II)	3,0	30,7	50,8	64,6
	Co(II)	3,0	30,4	57,2	76,9

Hierbei korreliert die Anzahl der neutralisierten H_3O^+ -Ionen äquimolar mit der Anzahl der dabei verbrauchten OH^- -Ionen bzw. der protonierten Amino-Gruppen (Gleichung 4.1-1).

Für HSU503 waren demzufolge nach 60 min etwa 80 % der Liganden ($n_L = 95,4 \mu\text{mol}_L$) mit Festbett protoniert, hingegen waren bei HSU501 alle Liganden ($n_L = 85,0 \mu\text{mol}_L$) im Durchschnitt einfach protoniert. Zwischen den Versuchen mit und ohne Adsorptiv ist zu beobachten, dass durch Zugabe des Adsorptivs weniger H_3O^+ -Ionen neutralisiert wurden. Dies könnte darauf hindeuten, dass die gebildeten OH^- -Ionen neben der Neutralisierung zur Metallhydroxid-Fällung wie im diskontinuierlichen Betrieb verbraucht wurden, oder durch die Konkurrenz zwischen Wasser bzw. Oxonium-Ionen und Metall-Kationen weniger Amino-Gruppen protoniert wurden.

In dem Versuchsaufbau mit Ni(II) und HSU503 fand eine Trennleistung von 2 bis 13 % pro Fraktion in den ersten 30 min statt (Abbildung 4.1-7, a). Mit der Annäherung des pH_{aus} an pH_{ein} wurde die Trennleistung annähernd null. Das Adsorbens färbte sich wie im diskontinuierlichen Versuch grün, was wiederum auf die Bildung von Ni(OH)_2 hindeutet (Abbildung 4.1-8, d). Jedoch war der pH_{aus} von maximal 6,52 zu gering für eine Nickel(II)-hydroxid-Fällung, da die Sättigungskonzentration $S_{\text{Ni(OH)}_2} = 550 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ im Vergleich zu $c_{\text{M}^{2+},0} = 3,0 \text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$ betrug. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass der pH-Wert im Inneren der Poren höher als außerhalb gewesen sein könnte.

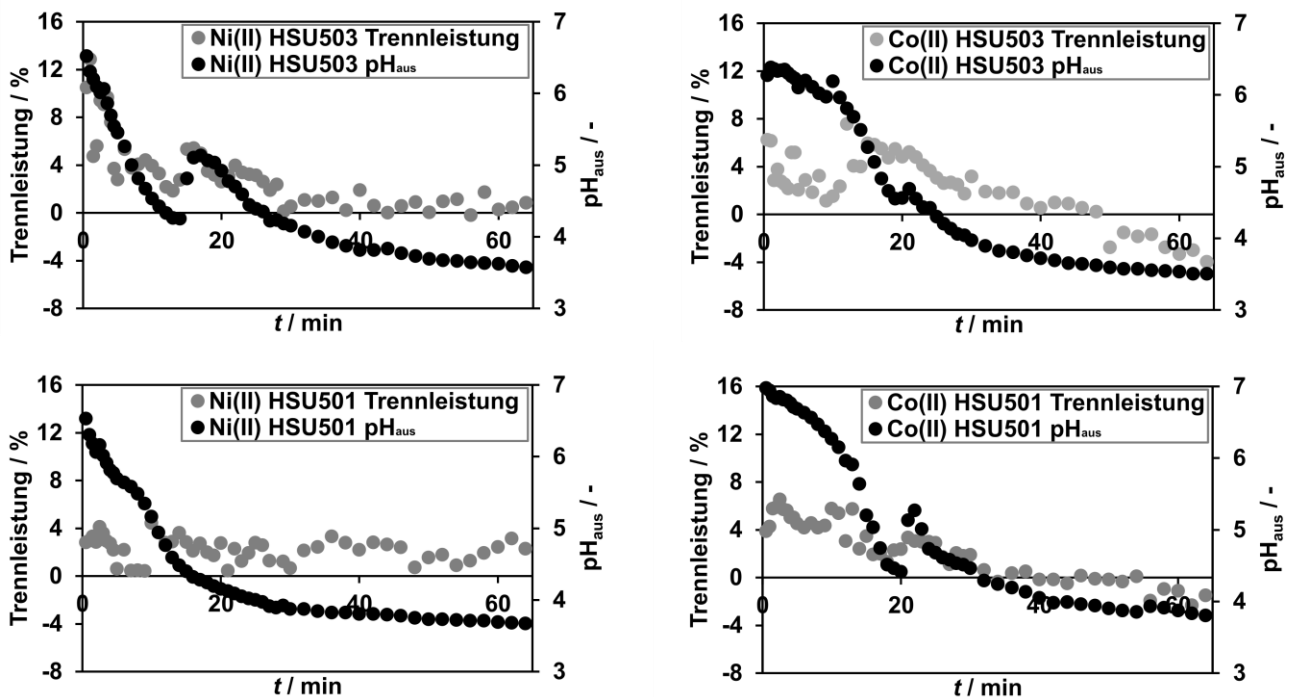


Abbildung 4.1-7: Trennleistung und pH-Wert am Ausgang der Kolonne pH_{aus} als Funktion der Zeit. Kontinuierliche Versuchsführung mit EingangspH-Wert $\text{pH}_{\text{ein}} = 3,5$ und einer initialen Konzentration von $3,0 \text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$. Abtrennung von (a) Ni(II) und (b) Co(II) mit HSU503 bzw. (c) Ni(II) und (d) Co(II) mit HSU501 nach [135, S. 4].

Für den Fall, dass Adsorbens HSU503 mit Co(II) interagierte, variierte die Trennleistung zwischen 1 bis 8 % pro Proben-Fraktion bis zu einer Prozesszeit von 48 min. Ab diesem Zeitpunkt fand die Annäherung von pH_{aus} an pH_{ein} statt. Anschließend wurde die Trenn-

leistung negativ, was auf die Freisetzung von bereits abgetrenntem Co(II) hindeutet. Eine intensive blaue Verfärbung des Adsorbens wurde bereits in den ersten 5 min des Experiments beobachtet (Abbildung 4.1-8, b), sodass, wie im diskontinuierlichen Betrieb, die Abtrennung durch die Bildung von Cobaltaten naheliegt. Nach 20 min Prozesszeit begann eine langsame Entfärbung der Adsorbensschüttung, wobei gleichzeitig jedoch weiterhin eine geringe Trennleistung für Co(II) zu beobachten war (Abbildung 4.1-7, b). Dies könnte bedeuten, dass mit abnehmender OH⁻-Ionen-Konzentration und einem steigenden Überschuss an H₃O⁺-Ionen die Cobaltate unter Abgabe von zwei bis vier OH⁻-Ionen in Co(OH)₂-Moleküle in den Poren des Adsorbens umgewandelt wurden, was farblich schwierig zu identifizieren war. Die negativ beobachtete Trennleistung gegen Ende des Versuchs (ab 48 min) könnte sich damit begründen, dass einige der vorhandenen Co(OH)₂ oder [Co(OH)₄]²⁻-Moleküle in Anwesenheit des Eingangs-pH-Wertes von 3,5 gelöst wurden zu frei in der Lösung vorliegendem hydratisiertem Co(II) ([Co(H₂O)₆]²⁺) (Abschnitt 2.4). Die Beobachtung von Cobaltaten und Cobalt(II)-hydroxid ist ein weiterer Hinweis dafür, dass der lokale pH-Wert in den Poren weitaus höher sein muss als am Kolonnenausgang vermessen wurde.

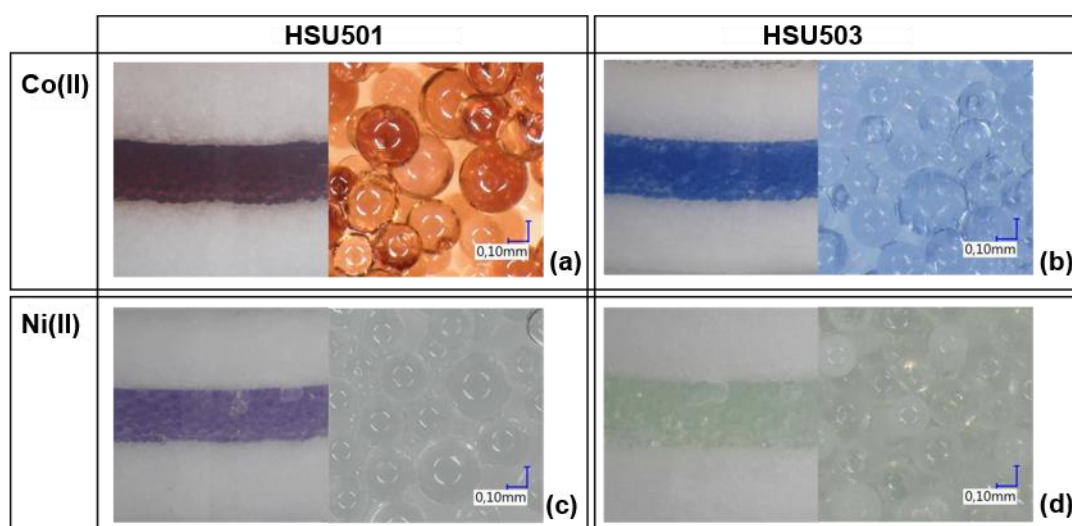


Abbildung 4.1-8: Verfärbte Adsorbentien nach den kontinuierlich betriebenen Adsorptionsexperimenten. Abtrennung von Co(II) durch (a) HSU501 und (b) HSU503 bzw. von Ni(II) durch (c) HSU501 und (d) HSU503. Makroskopische Darstellung (links) und in 100-facher Vergrößerung (rechts) nach [135, S. 5].

Die Kombination von Ni(II) mit HSU501 brachte eine Abtrennung von insgesamt etwa 20 µmol Ni(II) (Abbildung 4.1-7, c) über eine Versuchszeit von 60 min hervor. Die Bilanzierung der protonierten Amino-Gruppen (Tabelle 4.1-2) ergab, dass 64,6 µmol der Liganden im Durchschnitt nach 60 min einfach protoniert vorlagen. Mit der Gesamtanzahl von 85 µmol waren somit noch mindestens 20 µmol frei für eine Komplexbildung von [Ni(Triamin)]²⁺. Die beobachtete lila Verfärbung des Adsorbens deckte sich mit den

Erkenntnissen aus dem diskontinuierlichen Betrieb, sodass die Abtrennung durch Komplexbildung von $[\text{Ni}(\text{Triamin})]^{2+}$ wahrscheinlich ist.

Für den vierten Fall mit HSU501 und Co(II) wurden ebenfalls etwa 20 μmol Co(II) separiert, jedoch bereits innerhalb von 40 min ($\text{pH}_{\text{aus}} = 3,76$). Anschließend wurden negative Trennleistungen berechnet, was aufzeigt, dass Co(II) wieder in Lösung ging (Abbildung 4.1-7, d). Das Adsorbensbett färbte sich im Gegensatz zum diskontinuierlichen (rot/purpur) braun-orange, was auf eine Mischfarbe durch die Komplexbildung mit einem oder zwei Liganden ($[\text{Co}(\text{Triamin})]^{2+}$ (rot/purpur) bzw. $[\text{Co}(\text{Triamin})_2]^{2+}$ (gelb)) unter den im kontinuierlichen Betrieb nicht herrschenden Gleichgewichtsbedingungen hindeuten könnte. Der abnehmende pH-Wert ist für den Beginn der Instabilität der Komplexe verantwortlich. Shinohara et al. untersuchten die Dissoziation von Co(II)-DETA-Komplexen und zeigten auch, dass die Zunahme von H_3O^+ -Ionen die Dissoziations-Geschwindigkeitskonstante maximierte. Zusätzlich fanden sie heraus, dass die Dissoziationskonstante von $[\text{Co}(\text{DETA})_2]^{2+}$ ($k_a = 1,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) 20 mal größer ist als von $[\text{Co}(\text{DETA})]^{2+}$ ($k_a = 8,7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$) [143, S. 2811], was auch in den unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der beiden Komplexe ($\lg K_{[\text{Co}(\text{DETA})_2]^{2+}} = 6,0$; $\lg K_{[\text{Co}(\text{DETA})]^{2+}} = 8,1$) ersichtlich ist [138, S. 992]. Außerdem waren nach 40 min 57,2 μmol_L der Liganden im Durchschnitt einfach protoniert. Folglich standen noch 27,8 μmol_L (nicht protoniert) für die Komplexbildung bereit, sodass eine Komplexbildung mit einem und teilweise mit zwei Liganden rechnerisch möglich war (Tabelle 4.1-2). Im Experiment mit Ni(II) und HSU501 wurde am Ende keine negative Trennleistung beobachtet wie bei Co(II), was mit den höheren Stabilitätskonstanten von Ni(II)-DETA-Komplexen ($\lg K_{[\text{Ni}(\text{DETA})_2]^{2+}} = 8,2$; $\lg K_{[\text{Ni}(\text{DETA})]^{2+}} = 10,7$) im Gegensatz zu Co(II)-DETA-Komplexen zurückzuführen ist [138, S. 992].

Zusammenfassend konnte mit Adsorbens HSU503 keine Adsorption und durch die Metallhydroxid-Fällung ausschließlich eine unspezifische Stofftrennung erzielt werden. Adsorbens HSU501 ermöglichte bei großen Adsorptivkonzentrationen eine Adsorption durch Komplexbildung, jedoch konnte bei geringen Konzentrationen ($\text{pH}_{\text{GG}} = 8,2-9,6$) eine zusätzliche Metallhydroxid-Fällung nicht ausgeschlossen werden. In den kontinuierlich betriebenen Versuchen treten die gleichen Phänomene auf. Zusätzlich stellte sich heraus, dass die jeweiligen Trennmechanismen hauptsächlich bei erhöhten pH-Werten ablaufen, jedoch bei Annäherung an den sauren EingangspH-Wert von 3,5 Desorptions- bzw. Dissoziationsbedingungen vorlagen (Abschnitt 2.2 und 2.6).

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Instabilität der Silica-Matrix ab einem pH-Wert von 9,0 (Abschnitt 2.3.1). Erneute CHNS-Messungen der Adsorbentien HSU501 und HSU503 nach dem Kontakt mit Reinstwasser bzw. mit Adsorptivlösung zeigten eine Abnahme der funktionalisierten Liganden um 20 bis 40 %. Dies induziert die beginnende Auflösung des Silica-Materials. Außerdem war für die Versuche mit HSU501 und Co(II) sowohl im diskontinuierlichen ($\text{pH}_0 = 3,5; 6,0$; nicht für 2,2) als auch im kontinuierlichen Betrieb eine

Rotfärbung der Lösung zu beobachten. Dies lässt auf frei in der Lösung vorliegende und nicht mehr kovalent gebundene $[\text{Co}(\text{Triamin})]^{2+}$ -Komplexe schließen. Das gleiche Phänomen trat auf, als ein analoges, kommerziell erhältliches Silica-Triamin mit einer wässrigen $\text{Co}(\text{II})$ -Lösung ($3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) in Kontakt kam ($\text{pH}_{\text{GG}} = 9,9$).

Zu Beginn des Abschnitts wurde die Hypothese aufgestellt, dass durch die höheren Ligand-Funktionalisierungsdichten von HSU501 und HSU503 im Gegensatz zu den anderen untersuchten Adsorbentien (Tabelle 4.1-1) die Komplexierung eines Adsorptivs mit mehreren Liganden gleichzeitig möglich sein könnte. Dies wurde mit den aufgeführten Untersuchungen bis auf die Ausnahmen im kontinuierlichen Versuchsbetrieb für $\text{Co}(\text{II})/\text{HSU501}$ widerlegt. Mit HSU503 wurde gar keine Komplexierung erzeugt. Hingegen bildete HSU501 bevorzugt Komplexe mit genau einem dreizähligen Liganden (Chelat-bildende Liganden, Abschnitt 2.5) aus. Als Konsequenz wurde im Folgenden angestrebt, in einem weiteren Adsorbens-Auswahlverfahren neben dem Ausschluss von Adsorbentien mit basischem Charakter hauptsächlich Chelat-bildende Liganden zu untersuchen.

4.1.2 Adsorbens-Auswahlverfahren 2

Im ersten Schritt wurde, abweichend zum ersten Adsorbens-Auswahlverfahren, der pH-Wert im Gleichgewichtszustand, der durch die Adsorbentien HSU331 bis HSU339 in Kontakt mit wässrigen Lösungen mit den initialen pH-Werten 3,5 und 6,0 hervorgerufen wurde, überprüft (Abbildung 4.1-9).

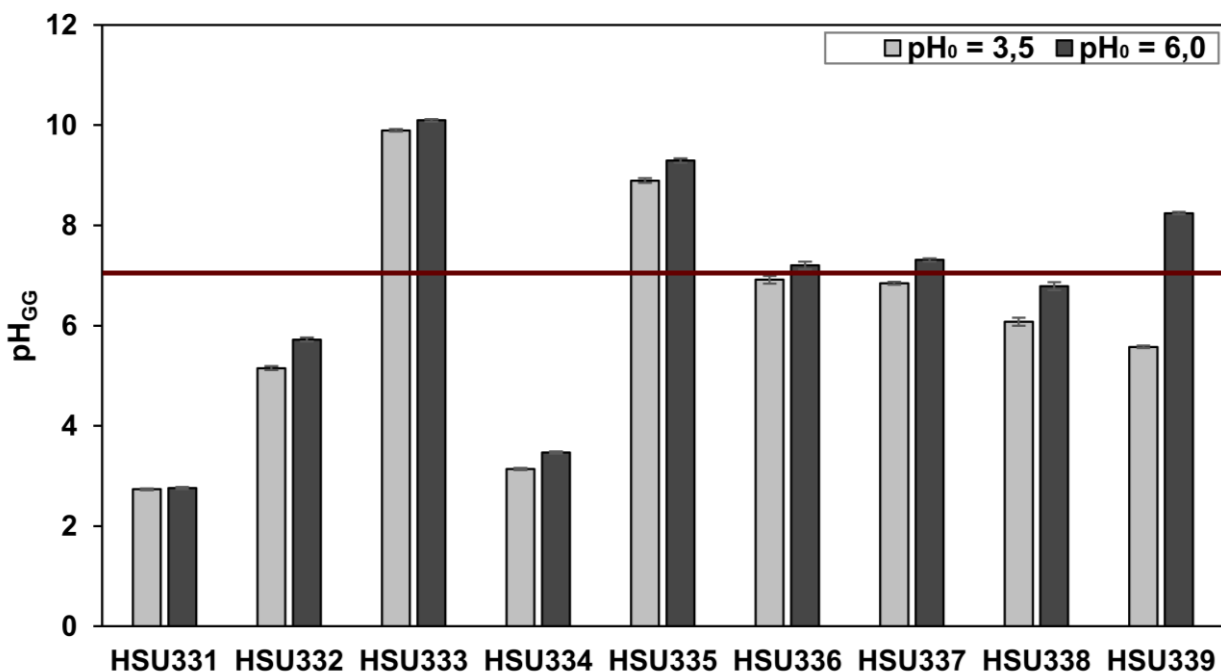


Abbildung 4.1-9: pH_{GG} in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes (3,5; 6,0) sowie des Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Mit der roten Linie ist der neutrale pH-Wert markiert.

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

Die pH_{GG} -Werte unterschieden sich bei acht von den neun Adsorbentien maximal um eine Differenz von 0,7 zwischen den beiden initialen pH-Werten. Eine signifikante Ausnahme bildete Adsorbens HSU339. Bei einem initialen pH-Wert von 3,5 stieg der pH_{GG} ausschließlich bis 5,6 an. Hingegen wurde bei $pH_0 = 6,0$ im Gleichgewicht ein pH-Wert im basischen Bereich ($pH_{GG} = 8,2$) gemessen. Die Adsorbentien HSU333 und HSU335 erzeugten pH_{GG} -Werte im Bereich 8,9 bis 10,1, die somit wie HSU501 und HSU503 stark basische Liganden aufweisen und nicht für die Adsorption geeignet sind und folglich nicht weiter untersucht wurden. Durch das Adsorbens HSU334 wurde der pH-Wert leicht abgesenkt, durch HSU331 hingegen stark. Beide Adsorbentien bargen keine Gefahr der Metallhydroxid-Fällung, da sie als Säure agierten, sodass sie für weitere Charakterisierungen herangezogen wurden. Außerdem wurden ebenfalls die Adsorbentien HSU332, HSU336, HSU337, HSU338 und HSU339 weiter analysiert, weil diese schwach saure bis neutrale pH_{GG} -Werte (HSU339 bei $pH_0 = 3,5$) aufwiesen und folglich die Gefahr einer Metallhydroxid-Fällung aufgrund des schwachen basischen Charakters geringer war.

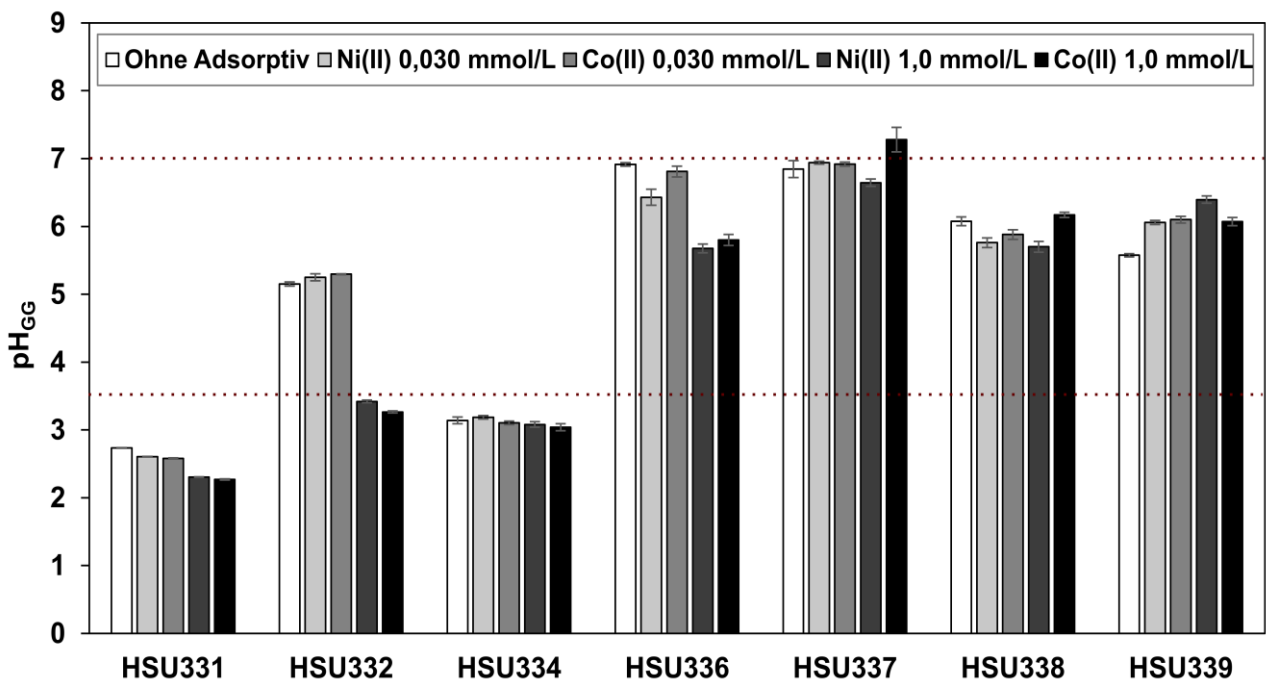


Abbildung 4.1-10: pH_{GG} in Abhängigkeit des Adsorptives (Ni(II), Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0, 0,030 bzw. 1,0 $mmol_M \cdot L^{-1}$) sowie des Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Mit den roten, gestrichelten Linien sind der initiale pH-Wert sowie der neutrale pH-Wert markiert.

Durch den zusätzlichen Kontakt mit den Adsorptiven Ni(II) und Co(II) mit verschiedenen initialen Konzentrationen bei $pH_0 = 3,5$ und $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ stellte sich für die Adsorbentien HSU334, HSU337, HSU338 und HSU339 kaum eine weitere Veränderung des pH_{GG} im Vergleich zu den Versuchen ohne Adsorptiv (Abbildung 4.1-10) ein. Für HSU332 und HSU336 war zu beobachten, dass der pH_{GG} -Wert durch die zusätzliche Wechselwirkung mit Ni(II) bzw. Co(II) bei einer initialen Konzentration von 1,0 $mmol_M \cdot L^{-1}$ weniger stark

anstieg als in den Versuchen ohne Adsorptiv. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass teilweise anstelle einer Protonierung der funktionellen Gruppen der Liganden diese bevorzugt eine Wechselwirkung mit den Metall-Kationen eingingen. Für HSU332 nimmt der pH_{GG} -Wert im Vergleich zum $\text{pH}_0 = 3,5$ ab, was eine zusätzliche Verdrängung von Protonen aus den Liganden durch Ni(II) bzw. Co(II) bedeutet. Gleiches war auch für HSU331 zu sehen. Hier wurde der pH_{GG} -Wert sogar bis 2,3 abgesenkt, sodass die Wechselwirkungen des Liganden mit Ni(II) bzw. Co(II) bevorzugt ausgebildet wurde anstatt dessen Protonierung aufrechtzuhalten. Eine ähnliche Tendenz der pH-Wert-Verschiebung wie bei HSU331 war auch bei Baraka et al. [55, S. 595] zu beobachten, die unter anderem die Adsorption von Co(II) an einem mit DTPA funktionalisierten Adsorbens bei $\text{pH}_0 = 3-6$ und $T = 15-35$ °C untersuchten.

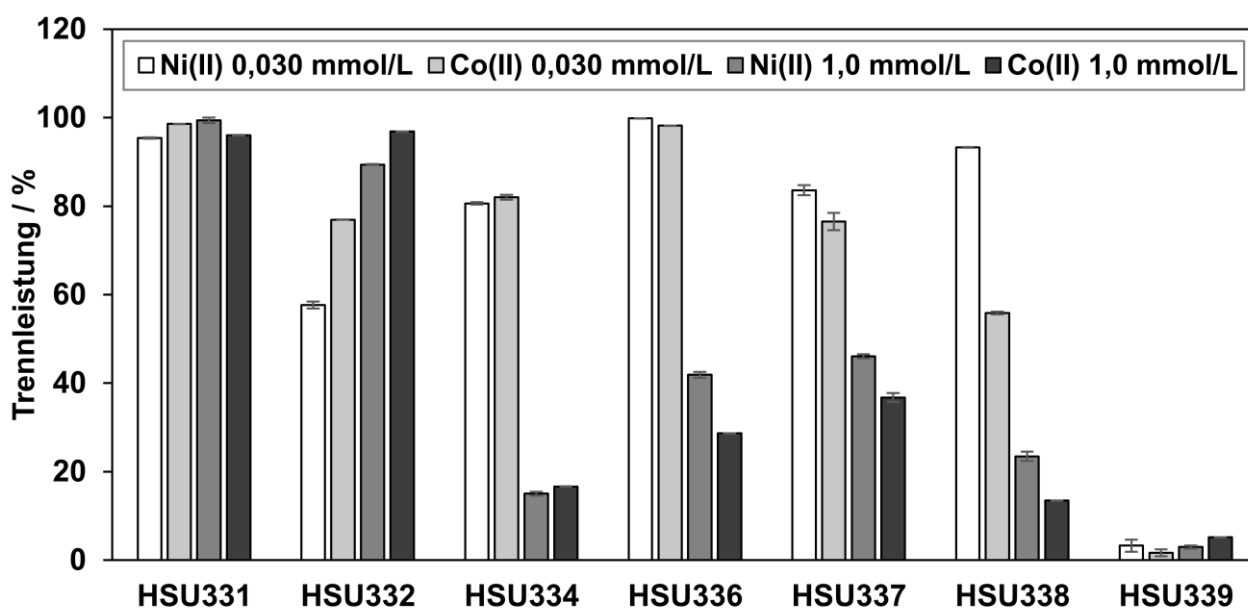


Abbildung 4.1-11: Trennleistung im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Adsorptive (Ni(II), Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0,030 bzw. 1,0 $\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) sowie des Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20$ °C).

Die jeweils erreichten Trennleistungen der einzelnen Adsorbentien für Ni(II) und Co(II) sind in Abbildung 4.1-11 dargestellt. Das Adsorbens HSU339 erzielte nahezu keine Trennleistung für Ni(II) und Co(II), sodass dieses nicht weiter in der Adsorbens-Auswahl berücksichtigt wurde. Für kleine Konzentrationen ($c_{\text{M}^{2+},0} = 0,030$ $\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) waren für alle anderen Adsorbentien verhältnismäßig hohe Trennleistungen von 57,6 bis 99,8 % auszumachen. Besonders hohe Trennleistungen von 89,4 bis 99,4 % konnten bei höheren Konzentrationen ($c_{\text{M}^{2+},0} = 1,0$ $\text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) mit den Adsorbentien HSU331 und HSU332 erreicht werden. Dies kann durch die Verdrängung einer hohen Anzahl an Protonen (beobachtete Abnahme des pH-Wertes, Abbildung 4.1-10) durch die Adsorptive Ni(II) und Co(II) hervorgerufen worden sein. Damit standen freie Elektronenpaare im Liganden zur Verfügung, die mit Ni(II) und Co(II) wechselwirken konnten. Interessanterweise war die Trenn-

leistung für Ni(II) und Co(II) für HSU332 bei höheren initialen Konzentrationen besser als bei kleineren, wobei eine Abnahme des pH_0 erzeugt wurde (Abbildung 4.1-10, HSU332, 4. und 5. Balken). Ein größerer Adsorptiv-Gradient könnte der Protonierung entgegengewirkt haben und sogar zu einer zusätzlichen Deprotonierung geführt haben, sodass mehr freie Elektronenpaare für eine Wechselwirkung mit Ni(II) bzw. Co(II) zu Verfügung standen. Für HSU332 wurde im Gleichgewichtszustand in der freien Adsorptivlösung die Bildung von lilafarbenen Kristallen beobachtet, was auf eine chemische Instabilität des Adsorbens unter den gewählten Bedingungen hindeutet, sodass dieses nicht für weitere Charakterisierungsschritte verwendet wurde. Durch die hohe Trennleistung bei kleinen und großen initialen Adsorptivkonzentrationen sowie der sauren Eigenschaft erfolgte die Auswahl von Adsorbens HSU331 für weitere charakterisierende Untersuchungen.

Zwischen Ni(II) und Co(II) zeichnete sich gegenüber HSU331 aufgrund ähnlicher Trennleistung im direkten Vergleich kein signifikanter Hinweis auf eine Selektivität in den hier untersuchten Einzelkomponenten-Systemen ab. Da es sich bei dem Liganden von HSU331 um ein Amino-Polycarbonsäure-Derivat handelt, und gemäß der Reihe von Irving und William (Abschnitt 2.5) für Stickstoff- oder Sauerstoff-haltige Liganden stärkere Komplexe mit Ni(II) als mit Co(II) erzeugt werden können, kann vermutet werden, dass dies in direkter Konkurrenz zu einer Selektivität für Ni(II) führen könnte. Außerdem ist in der Literatur eine Selektivität für Ni(II) gegenüber Co(II) bei der Verwendung eines auf Chitosan funktionalisierten Amino-Polycarbonsäure-Liganden bekannt [47, S. 80] [48, S. 212].

Die Umstellung der Versuchsbedingungen auf $T = 50\text{ °C}$ brachte im Vergleich zu $T = 20\text{ °C}$ eine maximale Verringerung der Trennleistung um 5 % hervor (Tabelle 4.1-3), sodass das Adsorbens HSU331 für den Einsatz unter diesen Bedingungen geeignet ist.

Tabelle 4.1-3: Trennleistung für Ni(II) bzw. Co(II) im Vergleich bei 20 °C und 50 °C für HSU331 bei $\text{pH}_0 = 3,5$

Trennleistung / %	$c_{\text{Ni}^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$		$c_{\text{Co}^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	
	0,030	1,0	0,030	1,0
20 °C	95,4	99,4	98,6	96,0
50 °C	90,6	95,7	96,0	93,9

In Abbildung 4.1-12 ist die Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit des initialen pH-Werts für HSU331 aufgetragen. Im Bereich $\text{pH}_0 = 2,0$ bis 10 stellte sich eine negative Oberflächenladung durch die Einstellung von sauren pH_{GG} -Werten ein, was auch bereits in Abbildung 4.1-9 für $\text{pH}_0 = 3,5$ und 6,0 diskutiert wurde. Folglich ist in diesem Bereich eine potentielle Wechselwirkung mit den positiv geladenen Ni(II)- und Co(II)-Kationen wahrscheinlich. Der pH_{pzc} -Wert ergab sich zu 1,9. Unter diesem pH-Wert liegt eine positive Oberfläche vor, sodass Bedingungen gegeben sind, die eher eine Desorption begünstigen.

In Studien mit anderen ähnlich funktionalisierten Adsorbentien wurden höhere pH_{pzc} -Werte gefunden: $\sim 4,0$ [39, S. 1073] und $8,27$ [45, S. 5]. Dies ist, wie die Autoren diskutieren, auf die Synthese zurückzuführen. In einem ersten Syntheseschritt wurde die Funktionalisierung von Silica mit 3-Aminopropyltriethoxysilane durchgeführt (vergleichbar mit Abschnitt 3.2, HSU503). Anschließend erfolgte eine zusätzliche Reaktion der Amino-Gruppen der Liganden mit EDTA- bzw. DTPA-Anhydrid-Molekülen, wobei nicht alle Amin-Liganden aus sterischen Gründen funktionalisiert werden konnten. Folglich ist der pH_{pzc} -Wert von beiden funktionellen Gruppen im Adsorbens abhängig. Der $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8,27$ ist eher vergleichbar mit dem Wert von HSU503 ($9,04$ [45, S. 5] bzw. $8,4$, Abbildung 4.1-5).

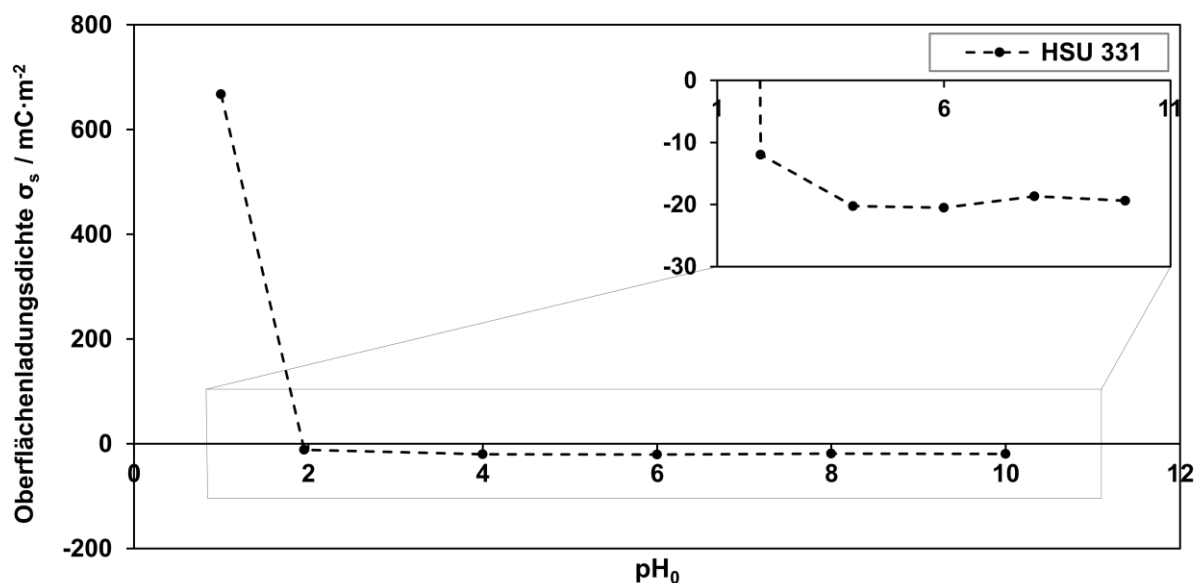


Abbildung 4.1-12: Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes pH_0 für das Adsorbens HSU331. Rechts oben ist ein Ausschnitt nahe der Abszisse dargestellt.

In dieser Arbeit zeigten Ergebnisse für Adsorbens HSU331 aus der CHNS-Analyse, dass das Verhältnis aus den massenspezifischen Stoffmengen der Liganden $F_{\text{Ligand,C}}/F_{\text{Ligand,N}}$, die über die Anzahl der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome im Liganden ermittelt wurden, gleich $1,02$ ist. Dies bedeutet, dass als Ligand ausschließlich das angenommene Amino-Polycarbonsäure-Derivat an der Silica-Oberfläche vorlag. Dies erklärt insgesamt im Vergleich mit den Literaturwerten den niedrigen pH_{pzc} -Wert von $1,9$ in dieser Arbeit. Somit liegt die Möglichkeit zur Adsorption besonders vorteilhaft bei Adsorbens HSU331 im sauren Milieu vor.

4.2 Charakterisierung von Adsorbens HSU331 – Einzelkomponenten-Adsorption

Die Gleichgewichtsdaten aus der Einzelkomponenten-Adsorption von Ni(II) bzw. Co(II) an HSU331 ermöglichen zum einen die Affinität der Adsorptive zum Adsorbens und die maximalen Gleichgewichtsbeladungen zu bestimmen. Zum anderen können thermodynamische Kennwerte abgeleitet werden. Durch das Hinzuziehen der Gleichgewichts-pH-

Werte kann der Bindungsmechanismus, der der Adsorption zugrunde liegt, ermittelt werden, was die Eignung von Adsorbens HSU331 zur Adsorption bei sauren Prozessbedingungen ($pH_0 = 3,5$) sowie erhöhter Temperatur ($T = 50\text{ °C}$) erklärt. Kinetische Untersuchungen spiegeln die Adsorption vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes wider und geben einen Hinweis auf die notwendige Verweilzeit, die bei der Auslegung einer kontinuierlichen Betriebsweise der Adsorption berücksichtigt werden muss. Abschließende Desorptionsversuche evaluieren optimale Desorptionslösungen, als Grundlage zur Auslegung eines vollständigen Prozesses (Adsorption und Desorption) zur selektiven Wertstoffrückgewinnung.

4.2.1 Isothermen

In Abbildung 4.2-1 sind die Ergebnisse für die Isothermen für die Einzelkomponenten-Systeme Ni(II) bzw. Co(II) für $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$ mit dem Adsorbens HSU331 aufgetragen. Die Isothermen-Verläufe resultieren näherungsweise in Langmuir-Isothermen (Typ 1) [66, S. 1724], sodass die charakteristischen Parameter q_{\max} und K_L (Affinität) über die Grenzfälle aus Gleichung 2.1-12 berechnet werden konnten und in Tabelle 4.2-1 zusammengefasst sind.

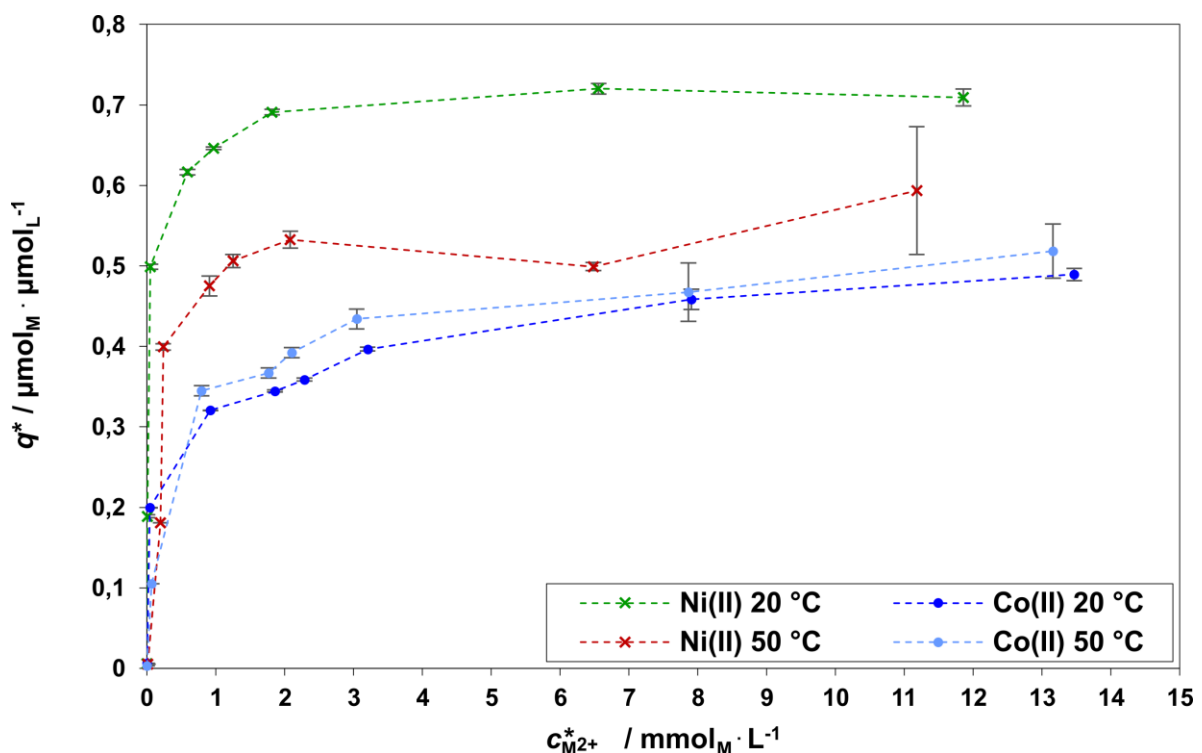


Abbildung 4.2-1: Isothermen für die Einzelkomponenten-Adsorption von Ni(II) bzw. Co(II) bei 20 °C und 50 °C ($pH_0 = 3,5$) nach [61, S. 5].

Bei einer Temperatur von $T = 20\text{ °C}$ zeigte das Adsorbens HSU331 die höchste maximale Beladung ($q_{\max} = 0,72\ \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$) bzw. größte Affinität ($K_L = 4,1 \cdot 10^{-2}\ \text{L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$) für Ni(II). Co(II) wurde hingegen um ein Drittel weniger ($q_{\max} = 0,49\ \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$) und mit einer vierfach geringeren Affinität ($K_L = 9,6 \cdot 10^{-3}\ \text{L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$) adsorbiert.

Verglichen mit Ergebnissen in Repo et al. [39, S.1075], die mit Amino-Polycarbonsäuren funktionalisierten Silica-Adsorbentien ($F_{\text{Ligand,C}} = 180 \mu\text{mol}_L \cdot \text{g}^{-1}$, $d_p = 40\text{-}63 \mu\text{m}$, $a_{\text{ads}} = 328 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Experimente bei Raumtemperatur) für die Abtrennung von Ni(II) und Co(II) erzielt wurden, konnten in dieser Arbeit maximale Beladungen in der gleichen Größenordnung erreicht werden (Tabelle 4.2-1). Die Differenz zwischen den maximalen Beladungen zwischen Ni(II) und Co(II) (Δq_{max}) war jedoch zwölfmal geringer bei Repo et al. als in dieser Arbeit ($\Delta q_{\text{max}} = 7,1 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ (hier, Tabelle 4.2-1, 5. Spalte, 1./2. Zeile) bzw. $\Delta q_{\text{max}} = 0,6 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ [39, S. 1075] 6. Spalte, 1./2. Zeile), was für diese Arbeit eine höhere Selektivität in der Konkurrenzadsorption erwarten lässt.

Tabelle 4.2-1: Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur [61, S. 5] (Spalte 3-5). q_{max} in $\text{mg}_M \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ aus dieser Arbeit (Spalte 5) ist zum direkten Vergleich mit Literaturwerten (Repo et al. [39], Spalte 6) angegeben.

Adsorptiv	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	$K_L /$ $\text{L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$q_{\text{max}} /$ $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	$q_{\text{max}} /$ $\text{mg}_M \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$	$q_{\text{max}} /$ $\text{mg}_M \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ [39]
Ni(II)	20	$4,1 \cdot 10^{-2}$	0,72	22,2	16,7
Co(II)	20	$9,6 \cdot 10^{-3}$	0,49	15,1	16,1
Ni(II)	50	$9,8 \cdot 10^{-3}$	0,59	18,3	-
Co(II)	50	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,52	16,0	-

Da im industriellen Umfeld (Galvanik, *Leaching* im Batterierecycling) teilweise erhöhte Temperaturen vorliegen, sind die Ergebnisse bei $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ von besonderem Interesse. Die maximale Gleichgewichtsbeladung von Co(II) bei $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($q_{\text{max}} = 0,52 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$) war in einer Größenordnung mit der Adsorption bei $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, während die maximale Gleichgewichtsbeladung mit Ni(II) um 20 % ($q_{\text{max}} = 0,59 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$) verringert war. Insgesamt adsorbierte HSU331 im direkten Vergleich jedoch mehr Ni(II) als Co(II), was auch bei erhöhter Temperatur auf eine Selektivität im Konkurrenzsystem hindeutet (Abschnitt 4.3.1).

4.2.2 Adsorptionsmechanismus

Die bereits in Abschnitt 4.1.2 beobachtete pH-Wert-Verschiebung in das stark saure Milieu verstärkte sich mit Zunahme der initialen Konzentration der Adsorptive bis zu $\text{pH}_{\text{GG}} = 1,8$ für Ni(II) bzw. $\text{pH}_{\text{GG}} = 2,2$ für Co(II) bei $c_{M^{2+},0} = 17 \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ bei $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabelle 4.2-2, Spalte 4). Zusätzlich wurde direkt nach dem Kontakt der Adsorptivlösung mit dem Adsorbens eine blaue (Ni(II)) bzw. pinke (Co(II)) Verfärbung festgestellt. Beide Phänomene deuten auf die Abtrennung der Adsorptive durch eine Adsorptiv/Ligand-Komplexierung hin. Die zweite Beobachtung weist auf die Komplexbildung hin, da generell blaue oktaedrische oder tetraedrische high spin Ni(II)-Komplexe bzw. pinke oktaedrische high spin Co(II)-Komplexe bekannt sind [107, S. 1719, S. 1692] [108, S. 450]. Außerdem wurde eine

ähnliche pinke Verfärbung beschrieben, als Co(II) mit einem DTPA-funktionalisiertem Matrixmaterial (Melaminharz) adsorbiert wurde [55, S.590].

Als Maß für die Komplexbildung, zum Vergleich mit Literaturwerten und späteren thermodynamischen Berechnungen, wurde die Gleichgewichtskonstante K_{ML} (Gleichung 2.1-3) bzw. in Analogie zur Komplexbildung von nicht-immobilisierten Liganden mit Metall-Kationen die Komplexbildungskonstante (Gleichung 2.5-2) herangezogen. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass es sich bei der Adsorptivlösung um eine unendlich verdünnte Lösung handelt. Außerdem wurde der Exponent in Gleichung 2.5-2 $n = 1$ gesetzt, da angenommen wurde, dass nur ein Ligand pro Adsorptiv an der Komplexbildung teilnahm, da die mehrzähligen Liganden Chelat-bildenden Charakter aufweisen können. Zusätzlich sprechen die in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Erkenntnisse dafür, dass die Abstände zwischen den einzelnen immobilisierten Liganden zu groß sind, um gemeinsam ein Adsorptiv zu komplexieren, was $n = 1$ wahrscheinlich macht. Die explizite Form der verwendeten Gleichung zur Berechnung von K_{ML} ist mit Gleichung 3.4-2 gegeben.

Tabelle 4.2-2: Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption und der Gleichgewichtskonstante K_{ML} bei $T = 20\text{ °C}$ in der Einzelkomponenten-Adsorption [61, S. 5]

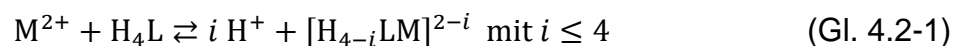
Adsorptiv	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Adsorptiv/Ligand-Verhältnis / $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	pH_{GG}	Freigesetztes H^+ / Adsorpt-Verhältnis / $\mu\text{mol}_{\text{H}^+} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$\lg K_{ML}$
ohne	0	-	2,7	-	-
Ni(II)	2,8	0,53:1	2,0	3,65	4,30
Co(II)	2,8	0,53:1	2,3	2,54	2,71
Ni(II)	5,6	1,06:1	1,9	3,68	3,09
Co(II)	5,6	1,06:1	2,3	2,22	2,31
Ni(II)	17	3,24:1	1,8	4,14	2,32
Co(II)	17	3,24:1	2,2	2,33	1,84

Die $\lg K_{ML}$ -Werte, die in der Einzelkomponenten-Adsorption von Ni(II) und Co(II) an HSU331 bei $T = 20\text{ °C}$ für unterschiedliche initiale Konzentrationen ermittelt wurden, sind in Tabelle 4.2-2, Spalte 6 dargestellt. Dabei wies Ni(II) konstant höhere Gleichgewichtskonstanten als Co(II) an HSU331 auf. Gemäß der Irving-Williams Reihe (Abschnitt 2.5) begründet sich dies durch eine höhere LFSE für Ni(II) als für Co(II) bei der Komplexbildung mit Stickstoff- oder Sauerstoff-haltigen Liganden, die bei Amino-Polycarbonsäure-Liganden vorliegen. Das gleiche Phänomen wurde bei verschiedenen nicht-immobilisierten Amino-Polycarbonsäure-Liganden beobachtet [46, S. 141 f.].

Insgesamt sind die ermittelten Gleichgewichtskonstanten mit maximal $\lg K_{ML} = 4,30$ in der Adsorption im Vergleich zu vergleichbaren Komplexen mit freibeweglichen Amino-Polycarbonsäure-Liganden, wie z.B. sechs- oder achtzählige Chelat-bildende Liganden wie

EDTA und DTPA, mit $\lg K_{ML}$ -Werte zwischen 16,4 bis 20,2 [114, S. 141], um mindestens 13 Größenordnungen geringer. Auch im Vergleich mit freien Komplexen aus drei- oder vierzähligen Amino-Polycarbonsäuren mit Ni(II) und Co(II) wie z.B. *N*-Methylimino-diessigsäure (MIDA) ($\lg K_{ML}(\text{Ni/MIDA}) = 8,7$; $\lg K_{ML}(\text{Co/MIDA}) = 7,5$) oder Nitrilotriessigsäure (NTA) ($\lg K_{ML}(\text{Ni/NTA}) = 11,5$; $\lg K_{ML}(\text{Co/NTA}) = 10,3$) [114, S. 141] waren die bei der Adsorption bestimmten $\lg K_{ML}$ -Werte immer noch maximal halb so groß. Aufgrund der verringerten Freiheitsgrade der Liganden durch die Funktionalisierung auf der Silica-Oberfläche kann die Komplexbildung des Adsorptivs durch eine geringere Anzahl an Ligandzähnen erfolgt sein. Infolgedessen blieben die nicht durch Ligandzähne besetzten Koordinationsstellen des Adsorptivs mit Wasser-Molekülen koordiniert, sodass weniger stabile oktaedrische Komplexe entstanden (Abschnitt 2.3.2).

Die beobachtete pH-Wert-Verschiebung in Richtung des stark sauren Milieus beeinflusst die Gleichgewichtslage und damit die Gleichgewichtskonstante und kann, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, mit dem Nebenreaktionskoeffizienten der Liganden α_L (Gleichung 2.5-3) quantifiziert werden. Dies wird an der ablaufenden Gleichgewichtsreaktion (Gleichung 4.2-1) bei der Adsorption von Ni(II) bzw. Co(II) an dem Liganden von HSU331 verdeutlicht:



wobei M^{2+} das bivalente Metall-Kation, L den Liganden von HSU331, und i die variable Anzahl der freigesetzten Protonen repräsentiert. Bei der Freisetzung von jedem weiteren Proton verringert sich der pH-Wert immer weiter, sodass das Gleichgewicht stärker auf die Seite des Adsorptivs verschoben wird, sodass die Komplexstabilität sinkt. Da die Komplexstabilität nur bis zu einem bestimmten pH-Wert aufrecht erhalten bleibt, ist die maximale erreichbare Gleichgewichtsbeladung (Tabelle 4.2-1) durch den vorliegenden pH-Wert begrenzt, was erklärt, warum eine theoretisch mögliche Beladung von $1 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ nicht erreicht wurde. Da Ni(II) mit HSU331 bei niedrigeren pH_{GG} -Werten als Co(II) stabile Komplexe ausbildet, wurde mit Ni(II) auch eine höhere Gleichgewichtsbeladung im Vergleich zu Co(II) in der Einzelkomponenten-Adsorption erzeugt (Tabelle 4.2-1).

Die Anpassung der in der Literatur bekannten K_{ML} -Werte der nicht-immobilisierten Metall-Kationen/Amino-Polycarbonsäure-Komplexe (mit NTA und EDTA) an die in den Gleichgewichts-Adsorptionsversuchen herrschenden Gleichgewichts-pH-Werte (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis 1,06:1) über den Nebenreaktionskoeffizienten der Liganden (Gleichung 2.5-7) brachte effektive Stabilitätskonstanten K' hervor, die in einer ähnlichen Größenordnung wie für Ni(II)/HSU331 bzw. Co(II)/HSU331 liegen (Tabelle 4.2-3). Dies verdeutlichte den starken Einfluss des pH-Wertes auf die Gleichgewichtskonstante. Ni(II) und Co(II) wiesen danach vergleichbare Stabilitätskonstanten wie der vierzählige Chelat-

bildner NTA bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_{\text{GG}} = 1,9$ bzw. $\text{pH}_{\text{GG}} = 2,3$ auf, wobei mindestens zwei Koordinationsstellen mit Wassermolekülen besetzt blieben [80, S. 12] [109, S. 857].

Tabelle 4.2-3: Berechnete effektive Stabilitätskonstanten K' der Chelat-bildenden Liganden NTA und EDTA mit Ni(II) und Co(II) bei den herrschenden pH_{GG} -Werten in dieser Arbeit (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis 1,06:1) ausgehend von den dokumentierten K_{ML} -Werten aus Smith und Martell [46, S. 141] im Vergleich mit den hier experimentell ermittelten K_{ML} -Werten zwischen Ni(II)/HSU331 und Co(II)/HSU331 bei $T = 20\text{ °C}$

	lg K' bzw. lg K_{ML} / -	
	Ni(II), $\text{pH}_{\text{GG}} = 1,9$	Co(II), $\text{pH}_{\text{GG}} = 2,3$
HSU331	3,09	2,31
NTA	2,75	2,39
EDTA	4,85	3,84

In Tabelle 4.2-2 (Spalte 5) ist das Verhältnis der freigesetzten Protonen pro Adsorpt angegeben, das näherungsweise mit der Anzahl an Ligandzähnen korreliert, die ein Adsorpt koordiniert. Bei der Adsorption von Ni(II) wurden 3 bis 4 Protonen freigesetzt, was mit der Analogie zur Komplexstabilität mit dem vierzähligen NTA übereinstimmt. Co(II) verdrängte am HSU331 hingegen 2 bis 3 Protonen pro Komplexbildung, was aber eine nur geringfügig geringere Komplexstabilität als NTA auf. Neben der Verringerung der Komplexstabilität durch den Verlust von Freiheitsgraden durch die Immobilisierung der Liganden, kann die Immobilisierung auch den Gewinn an einem gewissen Grad der Stabilität fördern (Abschnitt 2.3.2). Zum Beispiel wird dies erreicht, wenn durch die Immobilisierung induktive Effekte die $\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte der Carboxy-Gruppen verringern [96, S. 860] bzw. die Komplexe besser stabilisieren. Letzteres zeigte sich mit steigenden Komplexstabilitäten für Ni(II) und Co(II), wenn der Alkylrest am Stickstoff-Atom im Chelatbildner IDA verlängert wurde [44, S. 67 ff.]. In dieser Arbeit könnte dies analog durch die Alkylkette des Liganden, die zwischen dem Matrixmaterial und der funktionellen Gruppe des Liganden existiert, hervorgerufen worden sein. Dieser Sachverhalt könnte erklären, warum Co(II) mit nur 2 bis 3 koordinierten Ligandzähnen ähnliche Komplexstabilitäten wie das freie NTA hervorbrachte bzw. warum Ni(II) bei fast gleicher Anzahl an Ligand-Koordinationsstellen eine leicht höhere Komplexstabilität erzeugte (Tabelle 4.2-3).

Im direkten Vergleich zu den Adsorptionsversuchen bei $T = 20\text{ °C}$ (Tabelle 4.2-2, Spalte 4) wurden bei $T = 50\text{ °C}$ (Tabelle 4.2-4, Spalte 4) leicht höhere pH-Werte im Gleichgewichtszustand sowohl mit als auch ohne Adsorptiv gemessen, sodass weniger Protonen in die Lösung freigesetzt wurden. Auffällig war, dass die Abnahme der Differenzen der pH-Werte bei $T = 50\text{ °C}$ zwischen initialen und Gleichgewichts-pH-Werten stärker bei der Adsorption von Ni(II) (max. $\Delta\text{pH}_{\text{Ni(II)}} = 0,4$) als Co(II) ausfiel (max. $\Delta\text{pH}_{\text{Co(II)}} = 0,1$). Als Konsequenz blieben für Co(II) die Gleichgewichtskonstanten und die Anzahl der freigesetzten Protonen pro adsorbiertem Co(II) nahezu gleich, wobei für Ni(II) sowohl die Komplexstabilität als

auch die Anzahl der mit Ligandzähnen koordinierten Koordinationsstellen (2-3 Koordinationsstellen anstatt 3-4) abnahm. Allgemein könnte die geringere Deprotonierung des Liganden bei $T = 50\text{ °C}$ mit einem größeren Widerstand der Protonenfreisetzung der stark sauren funktionellen Gruppen des Liganden erklärt werden, wenn diese exothermen Charakter aufweisen, und sich damit das Gleichgewicht nach Le Chatelier bei höherer Temperatur verstärkt auf die Seite der protonierten Form verschiebt. Der exotherme Charakter der Deprotonierung der stark sauren funktionellen Gruppen ist für analoge nicht-funktionalisierte Amino-Polycarbonsäuren wie NTA, EDTA und DTPA dokumentiert [44, S. 77, S. 96, S. 124]. Die thermodynamische Begründung der unterschiedlichen Auswirkung auf die Ni(II) bzw. Co(II) Abtrennung aufgrund von exotherm bzw. endotherm ablaufender Adsorption wurde im anschließenden Abschnitt 4.2.3 herausgestellt.

Tabelle 4.2-4: Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption und der Gleichgewichtskonstante K_{ML} bei $T = 50\text{ °C}$ in der Einzelkomponenten-Adsorption mit verschiedenen initialen Konzentrationen

Adsorptiv	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Adsorptiv/Ligand-Verhältnis / $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	pH_{GG}	Freigesetztes H^+ / Adsorpt-Verhältnis / $\mu\text{mol}_{\text{H}^+} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$\lg K_{ML}$
ohne	0	-	2,9	-	-
Ni(II)	2,8	0,53:1	2,3	2,34	3,52
Co(II)	2,8	0,53:1	2,4	2,30	2,83
Ni(II)	5,6	1,06:1	2,2	2,14	2,73
Co(II)	5,6	1,06:1	2,3	2,09	2,41
Ni(II)	17	3,24:1	2,2	2,05	2,12
Co(II)	17	3,24:1	2,3	1,98	1,91

Insgesamt waren verhältnismäßig geringe Komplexstabilitäten zwischen Ni(II) (max. $\lg K_{ML} = 4,30$) bzw. Co(II) (max. $\lg K_{ML} = 2,83$) und HSU331 ausreichend für die Adsorption im sauren Milieu ($\sim \text{pH}_{GG} = 2,0$), die später durch verhältnismäßig milde Desorptionsbedingungen (verdünnte Salpetersäure 0,1 M bzw. 0,3 M) wieder aufgelöst werden konnten (Abschnitt 4.2.5).

Da bei Kontakt der Adsorptivlösung mit dem Adsorbens im Vergleich zur wässrigen Lösung ohne Adsorptiv der pH-Wert verstärkt abgesenkt wurde (Tabellen 4.2-2 und 4.2-4, Spalte 4), liegt für die Komplexbildungen, bei denen gleichzeitig Protonen verdrängt wurden, definitionsgemäß Ionenaustausch vor. Dieser beruht auf der Bildung von Chelat-Komplexen [15, S. 2418] [80, S 9 ff.], nicht auf der Bildung von elektrostatischen Wechselwirkungen (Abschnitt 2.1.5), da wie diskutiert, mindestens zwei Protonen pro Adsorpt freigesetzt wurden.

4.2.3 Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtslage

In diesem Abschnitt werden berechnete thermodynamische Parameter vorgestellt. Die Änderung der freien Standardadsorptionsenthalpie ΔG_{ads}^0 , der Standardadsorptionsenthalpie ΔH_{ads}^0 und der Standardadsorptionsentropie ΔS_{ads}^0 sind in Tabelle 4.2-5 aufgelistet. Für die Adsorption von Ni(II) durch das Adsorbens HSU331 wurde mit -13,5 ein negativer Wert für ΔH_{ads}^0 bestimmt, was einen exothermen Charakter identifiziert. Dies erklärt die Abnahme der Gleichgewichtsbeladung bei $T = 50 \text{ °C}$ (Tabelle 4.2-1), da nach dem Gesetz von Le Chatelier bei erhöhter Temperatur, die Rückreaktion (Desorption, Gleichung 2.1-2) verstärkt abläuft, was zusätzlich in der verringerten Gleichgewichtskonstante zu erkennen ist (Tabelle 4.2-5). Demgegenüber wies der Co(II)/HSU331-Komplex eine leicht positive Änderung der Standardadsorptionsenthalpie auf ($2,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), was eine schwache Endothermie zeigt. Folglich läuft bei erhöhter Temperatur die Adsorptionsreaktion verstärkt ab, was an der leicht erhöhten Gleichgewichtskonstante bei $T = 50 \text{ °C}$ erkennbar ist (Tabelle 4.2-5) und in der geringfügig gestiegenen Gleichgewichtsbeladung zum Ausdruck kommt (Tabelle 4.2-1).

Aufgrund positiver Änderungen der Standardadsorptionsentropie ergaben sich nach Gleichung 2.1-6 negative Werte für die Änderung der freien Standardadsorptionsenthalpien (Tabelle 4.2-5, Spalten 5-7), sodass alle Vorgänge spontanen Charakter aufwiesen. Jedoch kennzeichnen die stärker negativeren Änderungen der freien Standardadsorptionsenthalpien der Adsorption mit Ni(II) im Vergleich zu Co(II) einen höheren Grad der Spontaneität des Adsorptionsablaufs, was mit den höheren Gleichgewichtsbeladungen mit Ni(II) als mit Co(II) bei beiden Temperaturen korreliert (Tabelle 4.2-1).

Tabelle 4.2-5: Thermodynamische Parameter für die Adsorption von Ni(II) und Co(II) an HSU331 im Einzelkomponenten-System für das Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses von 1:1 nach [61, S. 6]

	$\lg K_{\text{ML}},$ $T = 20 \text{ °C} /$ -	$\lg K_{\text{ML}},$ $T = 50 \text{ °C} /$ -	$\Delta H_{\text{ads}}^0 /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{ads}}^0 /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G_{\text{ads}}^0,$ $T = 20 \text{ °C} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{ads}}^0,$ $T = 50 \text{ °C} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ni(II)	3,09	2,73	-13,5	13,0	-17,3	-17,7
Co(II)	2,31	2,41	2,8	53,5	-12,9	-14,4

Die beobachteten positiven Änderungen der Standardadsorptionsentropie unterstützen die Hypothese, dass der Adsorptionsmechanismus durch eine Chelat-Komplexierung erfolgte, wobei ein mehrzähliger Ligand mindestens zwei Koordinationsstellen des zentralen Metall-Kations besetzt (Abschnitt 2.5). Der Anstieg der Standardadsorptionsentropie könnte dabei durch die stöchiometrische Freisetzung der Wassermoleküle, die vorher das Metall-Kation koordinierten und durch die Ligandzähne verdrängt wurden, hervorgerufen worden sein, was eine Zunahme der Anzahl der gelösten Moleküle in der Lösung erzeugte (Gleichung 2.5-6, rechte Seite). Wie in den Tabellen 4.2-2 und 4.2-4 (jeweils Spalte 5)

verdeutlicht, betrug die freigesetzte Anzahl an Protonen pro adsorbiertem Metall-Kation mindestens 2. Dies impliziert den Einsatz von mindestens zwei Ligandzähnen zur Komplexierung eines Adsorptivs, was die Theorie der Chelat-Komplexbildung bestätigt. Neben den freigesetzten Wasser-Molekülen bewirken die freigesetzten Protonen zusätzlich eine Erhöhung der Anzahl der Moleküle in der Lösung, was zur Erhöhung der Standardadsorptionsentropie beitragen kann. An dieser Stelle ist nicht erklärbar, warum Co(II) eine höhere Änderung der Standardadsorptionsentropie als Ni(II) hervorrief (Tabelle 4.2-5). Das gleiche Phänomen wurde jedoch auch von Smith und Martell [46, S. 141] beobachtet, die unter anderem die Komplexierung zwischen strukturähnlichen nicht-immobilisierten Amino-Polycarbonsäure-Liganden und Ni(II) bzw. Co(II) untersuchten.

Thermodynamische Parameter in vergleichbarer Größenordnung bei $T = 25\text{ °C}$ wurden für eine Ni(II)-Chelat-Komplexierung bei Zhao et al. [83, S. 739] ($\Delta H_{\text{ads}}^0 = -11,1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{\text{ads}}^0 = 14,9\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_{\text{ads}}^0 = -15,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) beobachtet, die ein mit Melamin-Diethylentriaminpentaessigsäure (MA-DTPA) funktionalisiertes Adsorbens einsetzten. Sie zeigten auch, dass die Gleichgewichtsbeladung bei Zunahme der Temperatur von $T = 25\text{ °C}$ auf $T = 30\text{ °C}$ um ca. 6 % abnahm. Der für Co(II) identifizierte endotherme Charakter wurde auch für das Übergangsmetall-Kation Zn(II) bei der Komplexierung mit immobilisierten Amino-Polycarbonsäure-Liganden (Iminodiacetat-Liganden (IDA)) gefunden ($\Delta H_{\text{ads}}^0 = 8,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [59, S. 352 f.], wobei die Gleichgewichtsbeladung auch mit steigender Temperatur leicht erhöht wurde.

Im Vergleich zu ΔH_{ads}^0 der entsprechenden nicht-immobilisierten Amino-Polycarbonsäuren wie NTA (Ni(II): $\Delta H_{\text{ads}}^0 = -10,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Co(II): $\Delta H_{\text{ads}}^0 = -0,42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und EDTA (Ni(II): $\Delta H_{\text{ads}}^0 = -31,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Co(II): $\Delta H_{\text{ads}}^0 = -17,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei der Chelat-Komplexierung mit Ni(II) und Co(II) bei $T = 25\text{ °C}$ [46, S. 141], wurden in dieser Arbeit (Tabelle 4.2-5) ähnliche Werte wie für NTA gefunden. Abweichend wurde der Komplex mit Co(II) jedoch als schwach exotherm anstatt hier als schwach endotherm identifiziert.

Tabelle 4.2-6: Vergleich der ΔG_{ads}^0 -Werte für HSU331 mit Ni(II) bzw. Co(II) (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis von 1,06:1) mit an die herrschenden pH_{GG} -Werte in dieser Arbeit angepassten ΔG_{ads}^0 -Werte für die nicht-immobilisierten Chelatbildner NTA und EDTA mit Ni(II) bzw. Co(II) nach [46, S. 141] bei $T = 20\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$

$\Delta G_{\text{ads}}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ni(II), $\text{pH}_{\text{GG}} = 1,9$		Co(II), $\text{pH}_{\text{GG}} = 2,3$	
	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
HSU331	-17,3	-17,7	-12,9	-14,4
NTA	-15,4	-17,0	-13,4	-14,8
EDTA	-27,2	-30,0	-21,5	-23,8

Durch die Anwendung der Gleichung 2.1-3 zur Berechnung von ΔG_{ads}^0 mit der effektiven Stabilitätskonstante K' unter Zuhilfenahme der in der Literatur dokumentierten Stabilitäts-

konstanten der Komplexe der nicht-immobilisierten Chelatbildner NTA und EDTA mit Ni(II) und Co(II) [46, S. 141], konnten die Stabilitätskonstanten und in Folge dessen auch die ΔG_{ads}^0 an die beobachteten Gleichgewichts-pH-Werte in dieser Arbeit theoretisch angepasst werden (Tabelle 4.2-6). Dabei wurde deutlich, dass die ΔG_{ads}^0 -Werte für Ni(II)/NTA bzw. Co(II)/NTA mit denen von Ni(II)/HSU331 und Co(II)/HSU331 ähnlich sind. Dies ist ein Indiz für einen ähnlichen Bindungscharakter.

4.2.4 Kinetik

Untersuchungen der zugrunde liegenden Adsorptionskinetik führten zunächst zur Prüfung der Reaktionsordnung. Durch die eng getaktete Probenentnahme in der ersten Minute des Experiments liegen zeitlich hochaufgelöste Adsorptionsbelastungen im Anfangsbereich vor. Innerhalb der ersten Minute kann angenommen werden, dass diffusive Stofftransportvorgänge im Inneren der Poren noch nicht dominieren. Aufgrund des intensiven Schüttelns des Versuchsgefäßes werden außerdem äußere Stofftransportwiderstände minimiert, sodass näherungsweise ausschließlich die Adsorption geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Deshalb wurden die ermittelten Messdaten der einzelnen Versuche für den Anfangsbereich (5 s bis 60 s) mit der linearisierten Form der mathematischen Modelle Pseudo 1. Ordnung (Gleichung 2.1-18) und Pseudo 2. Ordnung (Gleichung 2.1-20) modelliert (Abbildungen 4.2-2 und 4.2-3).

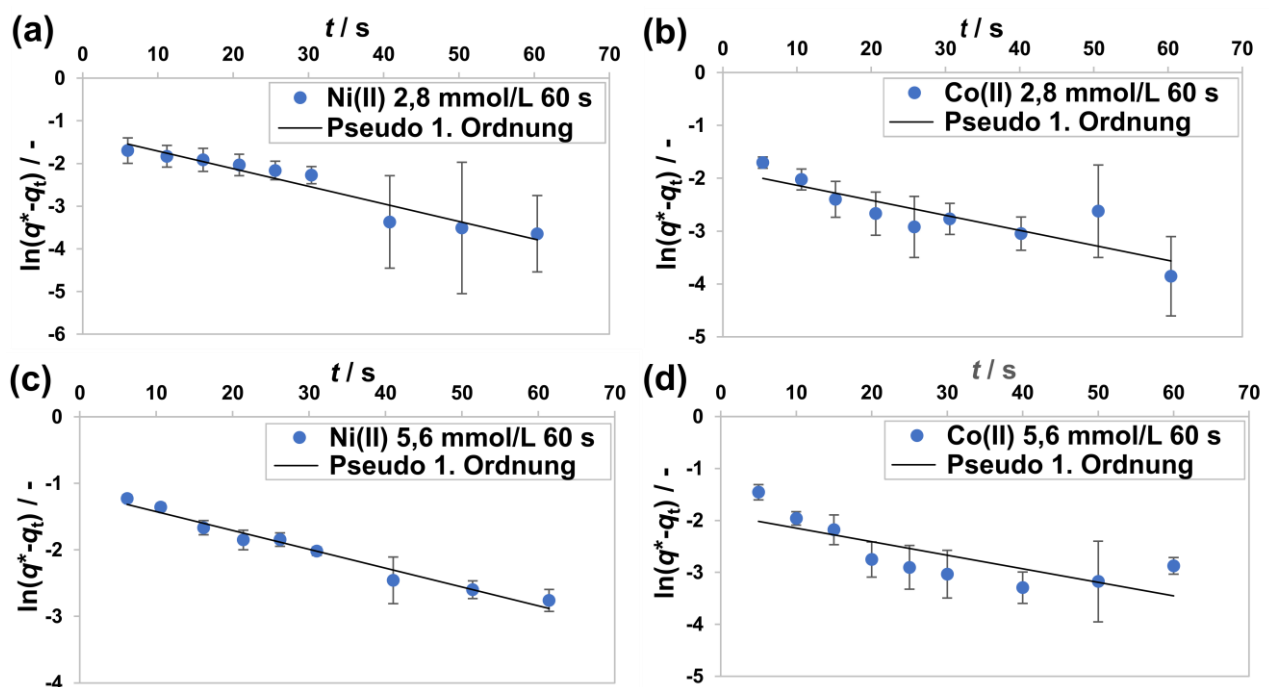


Abbildung 4.2-2: Modellierung der Messpunkte der kinetischen Untersuchungen aus der Einzelkomponenten-Adsorption nach dem Modell Pseudo 1. Ordnung (Gleichung 2.1-18) für den Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für jeweils (a) $c_{\text{Ni(II),0}} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $c_{\text{Co(II),0}} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{Ni(II),0}} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ und (d) $c_{\text{Co(II),0}} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$.

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

Die zugehörigen berechneten Parameter q_{Modell}^* , k_1 und k_2 sind in Tabelle 4.2-7 aufgelistet. Mit dem Modell Pseudo 1. Ordnung konnten die experimentellen Daten der Experimente mit dem Adsorptiv Co(II) nicht hinreichend gut approximiert werden. Das Bestimmtheitsmaß betrug 0,607 bzw. 0,730. Höhere Bestimmtheitsmaße ($R^2 = 0,929$ und $0,969$) ergab sich bei der Adsorption von Ni(II). Im direkten Vergleich wurden mit dem Modell Pseudo 2. Ordnung für die Adsorption mit Ni(II) als auch Co(II) jeweils höhere Bestimmtheitsmaße ($R^2 = 0,944$ bis $0,999$) erreicht, sodass die Anbindungskinetik der Adsorption mit diesem Modell besser beschrieben werden kann. Dies steht entgegen der Beobachtung in [76, S. 581], dass das Modell Pseudo 1. Ordnung besonders gut zur Modellierung für den Anfangsbereich der Adsorption geeignet ist. Da in anderen Studien die kinetischen Daten im Anfangsbereich (5 bis 25 min [76, S. 580]) hauptsächlich im Minuten-Bereich und nicht wie in dieser Arbeit im Sekunden-Bereich aufgelöst sind, könnten neben der reinen Adsorptionsgeschwindigkeit limitierende Stofftransportvorgänge überlagert vorliegen, sodass das Modell der Pseudo 1. Ordnung nicht die reine Adsorptionsgeschwindigkeit modelliert. Gemäß dem Modell Pseudo 2. Ordnung wurden für die Adsorption von Co(II) etwa vierfach höhere Geschwindigkeitskonstanten als für Ni(II) bei gleicher initialer Konzentration ermittelt, sodass die Adsorptionsgeschwindigkeit von Co(II) deutlich höher ist als für Ni(II) (Tabelle 4.2-7).

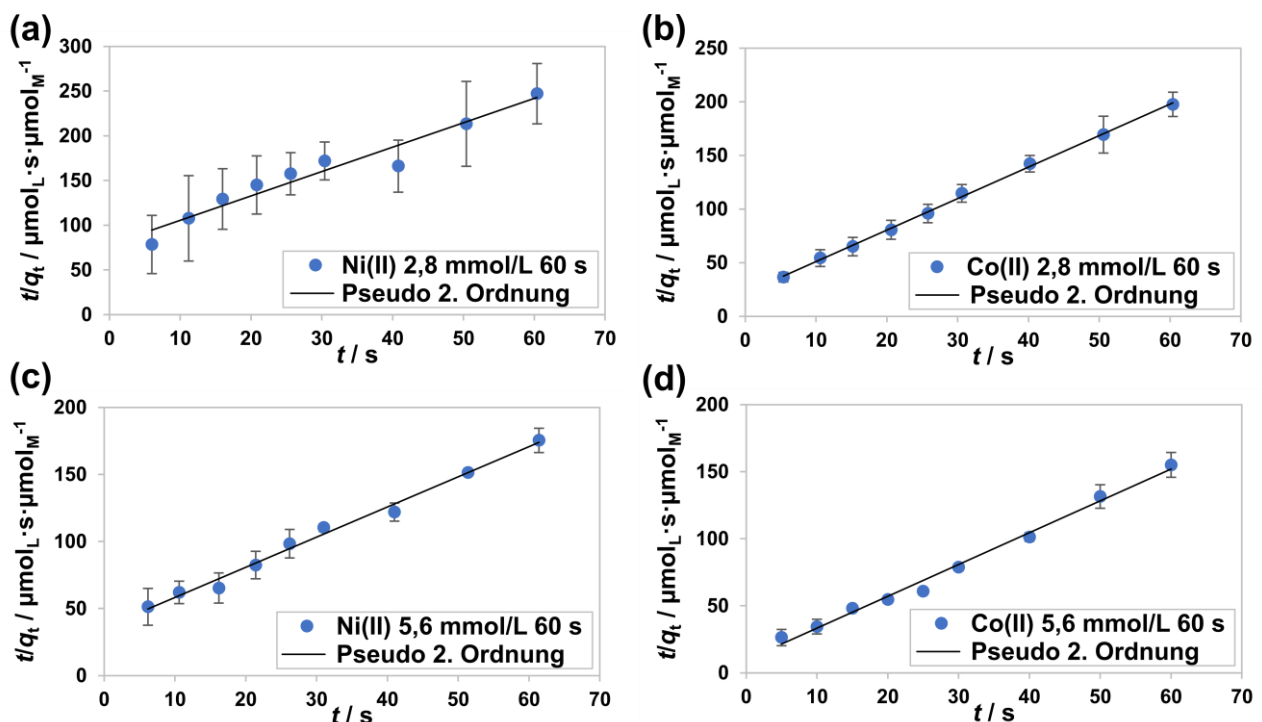


Abbildung 4.2-3: Modellierung der Messpunkte der kinetischen Untersuchungen aus der Einzelkomponenten-Adsorption nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung (Gleichung 2.1-20) für den Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für jeweils (a) $c_{\text{Ni(II),0}} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $c_{\text{Co(II),0}} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $c_{\text{Ni(II),0}} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ und (d) $c_{\text{Co(II),0}} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$.

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

Tabelle 4.2-7: Parameter nach dem Modell Pseudo 1. Ordnung und nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung für Ni(II) und Co(II) im Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für verschiedene initiale Konzentrationen im Einzelkomponenten-System bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$

Pseudo 1. Ordnung (bis 60 s)				
Adsorptiv	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	$q_{\text{Modell}}^* / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	k_1 / s^{-1}	R^2
Ni(II)	2,8	0,27	0,0412	0,929
Ni(II)	5,6	0,32	0,0284	0,969
Co(II)	2,8	0,16	0,0285	0,730
Co(II)	5,6	0,15	0,0261	0,607
Pseudo 2. Ordnung (bis 60 s)				
Adsorptiv	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	$q_{\text{Modell}}^* / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	$k_2 / \mu\text{mol}_L \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	R^2
Ni(II)	2,8	0,37	0,0952	0,944
Ni(II)	5,6	0,45	0,142	0,991
Co(II)	2,8	0,34	0,399	0,999
Co(II)	5,6	0,42	0,589	0,991

Zur Charakterisierung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus im Anschluss an den initialen Prozess der Adsorption wurde die Adsorptionsbeladungen über die Quadratwurzel der Zeit aufgetragen (Abbildungen 4.2-4 und A4), um eine Modellierung mit dem *Intraparticle Diffusion* Modell (Gleichung 2.1-16) durchzuführen. Für alle vier Beladungsverläufe über die Quadratwurzel der Zeit wurden drei Bereiche (blau, grün bzw. rot) identifiziert. Die beiden ersten Bereiche wiesen lineare Verläufe auf. Im dritten Bereich (rot) lag nahezu keine Steigung des Beladungsverlaufs vor, da bereits die Gleichgewichtsbeladung erreicht wurde und somit dieser Bereich für die Untersuchung eines geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus nicht relevant ist. Da der erste lineare Teilbereich maximal bis 60 s existierte, handelte es sich um den bereits charakterisierten Anfangsbereich, in dem die Adsorption geschwindigkeitsbestimmend war. Im zweiten Bereich betrug das Bestimmtheitsmaß der Modellierung zwischen 0,956 und 0,970, sodass ein hinreichender linearer Zusammenhang bestand und die intrapartikuläre Diffusion geschwindigkeitsbestimmend war. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{id} wurden mithilfe der Steigung nach Gleichung 2.1-16 berechnet (Tabelle 4.2-8). Dabei liegen die Geschwindigkeitskonstanten für die kinetischen Versuche bei der Ni(II) und Co(II) Adsorption in ähnlicher Größenordnung vor. Dies deckt sich mit Ergebnissen der Diffusion von Ni(II) und Co(II) in einer wässrigen Lösung. In der Literatur dokumentierte binäre Diffusionskoeffizienten in wässriger Phase von $5,96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $6,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tabelle 4.7 in [144, S. 115]) für Ni(II) bzw. Co(II) bei 20 °C zeigen, dass Ni(II) und Co(II) im direkten Vergleich nahezu gleichschnell diffundieren.

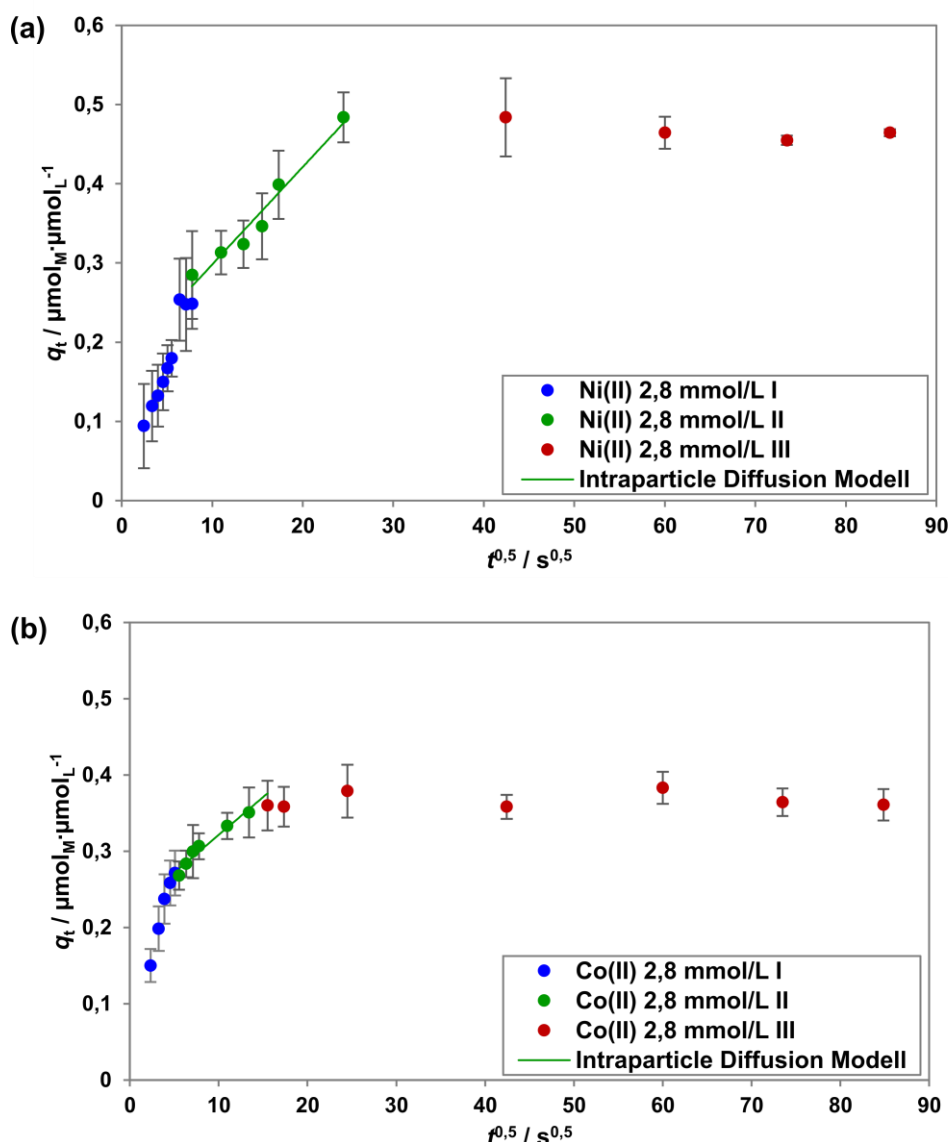


Abbildung 4.2-4: Beladung über die Quadratwurzel der Zeit und Modellierung mit dem *Intraparticle Diffusion* Modell im zweiten Zeitintervall (grün) für die Einzelkomponenten-Adsorption für (a) Ni(II) und (b) Co(II) bei $c_{M^{2+},0} = 2,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$.

Tabelle 4.2-8: Parameter nach dem *Intraparticle Diffusion* Modell für Ni(II) und Co(II) für verschiedene initiale Konzentrationen im Einzelkomponenten-System bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

<i>Intraparticle Diffusion</i> Modell			
Adsorptiv	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	$k_{id} / \mu\text{mol}_M \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	R^2
Ni(II)	2,8	0,0123	0,961
Ni(II)	5,6	0,0163	0,970
Co(II)	2,8	0,0099	0,956
Co(II)	5,6	0,0098	0,968

Aufgrund der extrem hohen Adsorptionsgeschwindigkeit für das untersuchte System (erreichen der Gleichgewichtsbeladung nach 300 bis 600 s (entspricht $\sqrt{t} = 17,3$ bis

24,5 \sqrt{s} , Abbildungen 4.2-4 und A4), wäre das Identifizieren von linearen Bereichen bei der Auflösung in Minuten bzw. Stunden nicht möglich gewesen. In anderen Studien, in denen auch mit Amino-Polycarbonsäure funktionalisierte Adsorbentien untersucht wurden und das *Intraparticle Diffusion* Modell angewendet wurde, erfolgte die erste Probe nach etwa 5 bis 10 min, sodass die Auflösung im Anfangsbereich nicht gegeben war [47, S. 77] [73, S. 264] [82, S. 142] [83, S. 736]. Die allgemeine schnelle Anbindungskinetik von Ni(II) und Co(II) sowie das schnelle Einstellen einer Gleichgewichtsbeladung begünstigt kurze Verweilzeiten für spätere kontinuierliche Betriebsweisen.

4.2.5 Desorption

Zur Auslegung eines Desorptionsprozesses wurde der Ansatz der Verdrängungsdesorption gewählt und folglich die Desorption von Ni(II) und Co(II) mit vier verschiedenen Salpetersäure-haltigen Lösungen ($\text{pH}_0 = 1,0; 0,5; 0,0; -0,3$) getestet. In Abbildung 4.2-5 sind die Desorptionserfolge in den Einzelkomponenten-Systemen in Form der Desorptionseffizienz η_{DE} in Abhängigkeit des pH-Wertes der Desorptionslösung dargestellt. Ni(II) wurde mit den Desorptionslösungen $\text{pH}_0 \leq 0,5$ ($c_{0,\text{HNO}_3} \geq 0,3 \text{ M}$) vollständig ($\eta_{\text{DE}} \sim 100 \%$) desorbiert. Der pH_0 -Wert von 1,0 hingegen bewirkte nur eine Desorption von $\sim 50 \%$. Im direkten Vergleich wurde Co(II) bereits bei $\text{pH}_0 = 1,0$ von dem Adsorbens HSU331 vollständig desorbiert. Dieses Ergebnis korreliert mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.2.2, dass das System mit Ni(II) niedrigere pH_{GG} -Werte einstellte und gleichzeitig stabilere Ni(II)/HSU331-Komplexe als Co(II)/HSU331-Komplexe aufweist. Folglich war ein höherer H_3O^+ -Gradient zur Verdrängung von Ni(II) zur Desorption notwendig. Die Desorption im Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) wird in einer nachfolgenden Dissertation an der Professur für Verfahrenstechnik, insbesondere Stofftrennung verifiziert.

Insgesamt, verglichen mit einem analogen nicht-immobilisierten Amino-Polycarbonsäure-Molekül, wie z.B. EDTA, was dominierend als $[\text{H}_5\text{EDTA}]^+$ bei $\text{pH} = 0,5$ vorliegt [111, S. 276], ist es wahrscheinlich, dass die stabilste Form des Amino-Polycarbonsäure-Liganden von HSU331 im stark sauren Milieu die protonierte Form darstellt und folglich die Adsorptiv-Moleküle verdrängt. Zusätzlich ergibt Gleichung 2.5-4 theoretische effektive Stabilitätskonstanten K' mit dem Wert 0 für die in der Literatur bekannten nicht-immobilisierten Komplexe wie Co(II)/NTA (bei $\text{pH}_0 = 1,3$) und Co(II)/EDTA (bei $\text{pH}_0 = 1,2$) bzw. Ni(II)/NTA (bei $\text{pH}_0 = 0,85$) und Ni(II)/EDTA (bei $\text{pH}_0 = 0,65$) [46, S. 141], die eine gewisse Analogie zu den hier gebildeten immobilisierten Komplexen aufweisen. Dies bedeutet, dass die Stabilität der analogen literaturbekannten Komplexe bei den berechneten pH-Werten theoretisch gerade nicht mehr existiert, was gut mit den für die Desorption geeigneten pH-Werten in dieser Arbeit übereinstimmt.

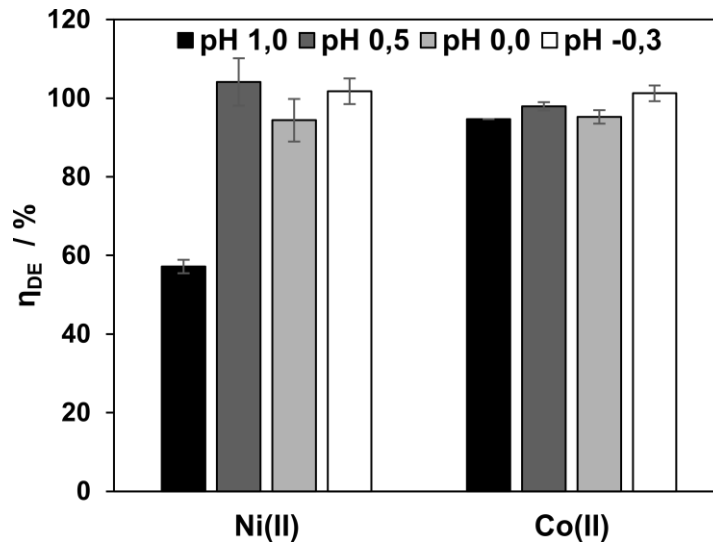


Abbildung 4.2-5: Desorptionseffizienz η_{DE} für Ni(II) und Co(II) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Desorptionslösung. Die durchschnittlichen Gleichgewichtsbeladungen nach der Adsorption betrug $0,49 \mu\text{mol}_{\text{Ni}} \cdot \mu\text{mol}_{\text{L}}^{-1}$ bzw. $0,35 \mu\text{mol}_{\text{Co}} \cdot \mu\text{mol}_{\text{L}}^{-1}$ nach [61, S. 8]

Repo et al. [39, S. 1074] berichteten von ähnlichen Ergebnissen. Zum einen zeigten ihre Daten, dass Ni(II) bei $\text{pH}_0 = 1,0$ noch durch die eingesetzten Amino-Polycarbonsäure funktionalisierten Silica-Adsorbentien adsorbiert werden konnte, wohingegen Co(II) so gut wie nicht mehr abgetrennt wurde. Gleiches wurde auch in Shiraishi et al. festgestellt [84, S. 5069]. Zum anderen konnte in Repo et al. eine vollständige Desorption mit einer 2 M Salpetersäurelösung ($\text{pH} = -0,3$) erzielt werden. Die Resultate aus dieser Arbeit demonstrieren jedoch, dass bereits 0,1 ($\text{pH} = 1,0$) bzw. 0,3 M ($\text{pH} = 0,5$) Salpetersäure zur Desorption von Co(II) bzw. Ni(II) ausreichen.

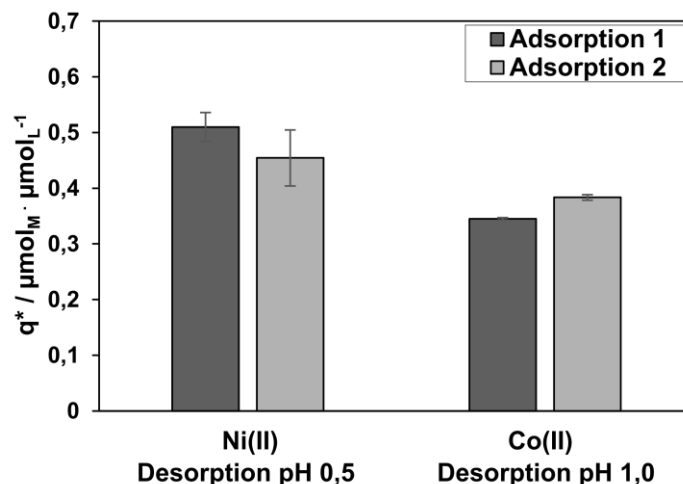


Abbildung 4.2-6: Gleichgewichtsbeladung vor (Adsorption 1) und nach (Adsorption 2) der ersten Desorption für Ni(II) mit $\text{pH}_0 = 0,5$ und Co(II) mit $\text{pH}_0 = 1,0$

Der Vergleich der Gleichgewichtsbeladungen im ersten und zweiten Adsorptionszyklus brachte keine signifikante Abweichung innerhalb der Standardabweichungen hervor (Abbildung 4.2-6), sodass die Adsorptionsleistung nicht durch die Behandlung mit der Desorp-

tionslösung verringert wurde und eine vollständige Regeneration des Adsorbens HSU331 durch das Desorptionsverfahren ermöglicht wurde.

Die erneute Messung der massenspezifischen Stoffmenge des Liganden $F_{\text{Ligand},i}$ nach der ersten Desorption des Adsorbens HSU331 brachte mit minimaler Änderung des $F_{\text{Ligand},N}$ um $-2,5\%$ und $F_{\text{Ligand},C}$ um $+4\%$ keine signifikante Änderung der Ligandanzahl hervor, sodass die Regenerierbarkeit durch zwei Methoden nachgewiesen werden konnte.

4.3 Charakterisierung von Adsorbens HSU331 – Konkurrenzadsorption

Nachdem die Charakterisierung des Adsorbens in der Einzelkomponenten-Adsorption zur Erhebung von thermodynamischen Kenndaten und der Identifizierung des Bindungsmechanismus in den Einzelkomponenten-Systemen abgeschlossen wurde, erfolgte im Anschluss die Untersuchung der Konkurrenzadsorption. Die technische Relevanz der Abtrennung eines Adsorptivs durch Adsorption ist erst in diesem System gegeben. Durch die Untersuchungen kann die Anforderung der Selektivität zwischen Ni(II) und Co(II) an das Adsorbens HSU331 quantifiziert werden.

4.3.1 Isothermen

Die Isothermen für das äquimolare Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) mit dem Adsorbens HSU331 bei $T = 20\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$ sind in Abbildung 4.3-1 dargestellt. Die zugehörigen charakteristischen Langmuir-Isothermen Parameter sind in Tabelle 4.3-1 aufgeführt. Der Verlauf der Isotherme kann in verschiedene Bereiche eingeteilt werden: Jeweils der erste Datenpunkt links mit der niedrigsten initialen Konzentration ($c_{M^{2+},0} = 1,0\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$ jeweils für Ni(II) und Co(II), vergrößerter Bereich in Abbildung 4.3-1) und die verbleibenden fünf Datenpunkte ($c_{M^{2+},0} \geq 2,8\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$ jeweils für Ni(II) und Co(II)). Im erstgenannten Bereich waren die Gleichgewichtsbeladungen vergleichbar hoch ($0,13/0,17\text{ }\mu\text{mol}_M\cdot\mu\text{mol}_L^{-1}$ und $0,14/0,16\text{ }\mu\text{mol}_M\cdot\mu\text{mol}_L^{-1}$ für Co(II)/Ni(II) für $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$). Der Überschuss an Liganden im Vergleich zu den Adsorptiven (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis 0,38:1) ist der Grund für eine nichtvorhandene Konkurrenz zwischen Ni(II) und Co(II) um die Liganden von HSU331. Im Gegensatz dazu nahmen die Gleichgewichtsbeladungen mit Co(II) bei höheren initialen Konzentrationen um ungefähr 80 % im Vergleich zur Einzelkomponenten-Adsorption (Abbildung 4.2-1) ab, während die Gleichgewichtsbeladung mit Ni(II) stark anstieg. Dies ist auf das Einsetzen der Konkurrenz zwischen Ni(II) und Co(II) bei Einstellen eines Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses $> 1:1$ zurück zu führen.

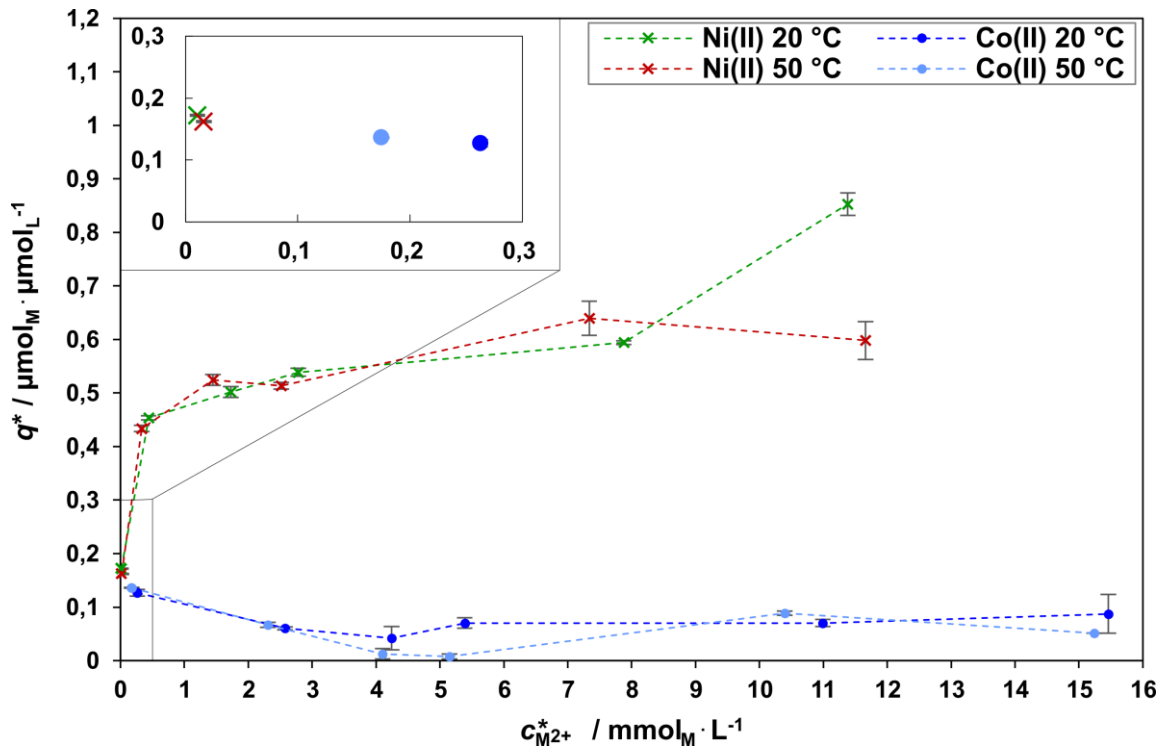


Abbildung 4.3-1: Isotherme für Adsorbens HSU331 im äquimolaren Konkurrenzsystem Ni(II):Co(II) bei $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$ nach [61, S. 7]. Im vergrößerten Bereich sind die Datenpunkte für $c_{M^{2+},0} = 1,0\text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$ abgebildet.

Die Berechnung von K_L zeigte, dass eine geringe Affinität zwischen dem Adsorbens und Co(II) existiert. Im Vergleich zum Einzelsystem nahm die Affinität um etwa eine Größenordnung ab. Die Affinität zu Ni(II) blieb weiterhin jeweils größer für beide Temperaturen.

Tabelle 4.3-1: Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur in der Konkurrenzadsorption

Adsorptiv	$T / \text{°C}$	$K_L / L \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$q_{\text{max}} / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$
Ni(II)	20	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,85
Co(II)	20	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,09
Ni(II)	50	$9,9 \cdot 10^{-3}$	0,60
Co(II)	50	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,05

In Tabelle 4.3-2 ist der Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichts-pH-Wert, den freigesetzten Protonen pro Adsorpt, der Gleichgewichtskonstanten sowie der Gleichgewichtsbeladung bei verschiedenen initialen Konzentrationen bei $T = 20\text{ °C}$ gegenübergestellt. Bei geringer initialer Konzentration ($c_{M^{2+},0} = 1,0\text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$ jeweils für Ni(II) und Co(II)), bei der die Konkurrenz um die freien Liganden noch nicht präsent war (Tabelle 4.3-2, Zeile 1-2), lagen Gleichgewichtskonstanten in der gleichen Größenordnung wie bei den jeweiligen Einzelkomponenten-Adsorptionen bei ähnlichem Adsorptiv/Ligand-Verhältnis (Tabelle

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

4.2-4, Zeile 1-2, $\lg K_{ML,Ni(II)} = 3,52$; $\lg K_{ML,Co(II)} = 2,83$) vor. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch bei analogen Experimenten bei $T = 50 \text{ °C}$ gemacht (Tabelle 4.3-3, Zeile 1-2). Das Verhältnis der freigesetzten Protonen zu der Adsorpt-Anzahl spiegelt etwa den Mittelwert aus den Ergebnissen aus der Einzelkomponenten-Adsorption wider, sodass bei niedrigen initialen Konzentrationen die Adsorption ähnlich wie im Einzelsystem abläuft.

Tabelle 4.3-2: Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption, der Gleichgewichtskonstante und der Gleichgewichtsbeladung bei $T = 20 \text{ °C}$ in der Konkurrenzadsorption für das äquimolare Ni(II)/Co(II)-System bei verschiedenen initialen Konzentrationen nach [61, S. 7]

Adsorptive	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Adsorptiv/ Ligand- Verhältnis / $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	pH_{GG}	Freigesetztes H^+ /Adsorpt- Verhältnis / $\mu\text{mol}_{\text{H}^+} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$\lg K_{ML}$	$q^* / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$
Ni(II) + Co(II)	1,0	0,38:1	2,3	3,00	4,36	0,17
	1,0				2,84	0,13
Ni(II) + Co(II)	2,8	1,06:1	2,2	2,23	3,32	0,45
	2,8				1,68	0,06
Ni(II) + Co(II)	5,6	2,14:1	2,1	2,39	2,69	0,54
	5,6				1,52	0,07
Ni(II) + Co(II)	15	5,73:1	2,0	1,92	2,76	0,85
	15				1,47	0,09

Mit Einsetzen der Konkurrenzsituation bei einem Gesamt-Adsorptiv/Ligand-Verhältnis $> 1:1$ ($c_{M^{2+},0} \geq 2,8 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) bewirkte die höhere Affinität bzw. die größere Komplexstabilität zwischen HSU331 und Ni(II) im Vergleich zu Co(II) bei $T = 20 \text{ °C}$ und $T = 50 \text{ °C}$ die Verdrängung der Co(II)-Kationen von den Bindungsstellen des Adsorbens HSU331. Ein verstärkender Effekt der Verdrängung von Co(II) könnte, wie bereits im Einzelkomponenten-System diskutiert (Abschnitt 4.2.2, S. 74), der mit jeweils ansteigender initialen Konzentration zunehmender Abfall des pH-Wertes bis 2,0 ($T = 20 \text{ °C}$) bzw. 2,2 ($T = 50 \text{ °C}$) darstellen, da Ni(II) im Gegensatz zu Co(II) auch bei niedrigeren pH-Werten noch stabile Komplexe ausbilden kann. Insgesamt wurden für Ni(II) im Konkurrenzsystem ähnliche Gleichgewichtskonstanten wie in der Einzelkomponenten-Adsorption beobachtet, sodass die Ni(II)-Adsorption nicht durch die Zugabe von Co(II) beeinflusst wurde.

Die Erhöhung der Gesamtionen-Anzahl durch das Konkurrenzsystem verringerte die Protonen-Freisetzung pro Adsorpt. Diese betrug annähernd 2 bis 3 bei $T = 20 \text{ °C}$ bzw. 2 bei $T = 50 \text{ °C}$. Bei sehr hohem Überschuss an Adsorptiv (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis 5,73:1) zeigte sich bei $T = 20 \text{ °C}$ ein Anstieg der Gleichgewichtsbeladung um 20 % im Vergleich zum Einzelkomponenten-System, was bei $T = 50 \text{ °C}$ nicht beobachtet werden konnte. Die Anzahl der freigesetzten Protonen pro Adsorpt ist in diesem Fall für beide Temperaturen im Durchschnitt < 2 . Dies bedeutet, dass Adsorptive auch durch die Wechselwirkung mit

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

einer einzigen funktionellen Gruppe des Liganden abgetrennt wurden. Da die Komplexstabilität von Ni(II) bei $T = 50\text{ °C}$ ($\lg K_{ML} = 1,68$) sehr viel geringer ist als bei $T = 20\text{ °C}$ ($\lg K_{ML} = 2,76$), könnte die Abtrennung durch die Wechselwirkung mit einer funktionellen Gruppe bei $T = 50\text{ °C}$ instabiler und somit weniger häufig als bei $T = 20\text{ °C}$ gewesen sein.

Das Erreichen von mehreren Plateaus in einer Isotherme, was sich in der Isotherme von Ni(II) bei 20 °C beim letzten Datenpunkt andeutete (Abbildung 4.3-1), wurde auch bei Pogorilyi et al. [45, S. 5] beschrieben. Dies wurde durch das Auftreten von unterschiedlich vielen beteiligten Ligandzähnen pro Komplex erklärt. Dabei nahm mit zunehmendem Adsorptiv/Ligand-Verhältnis am Beispiel von Cd(II) (Adsorptiv) und DTPA (Ligand) die Anzahl der beteiligten Ligandzähne pro komplexiertem Adsorpt ab.

Tabelle 4.3-3: Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption, der Gleichgewichtskonstante und der Gleichgewichtsbeladung bei $T = 50\text{ °C}$ in der Konkurrenzadsorption für das äquimolare Ni(II)/Co(II)-System für verschiedene initiale Konzentrationen

Adsorptive	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Adsorptiv/Ligand-Verhältnis / $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	pH _{GG}	Freigesetztes H ⁺ /Adsorpt-Verhältnis / $\mu\text{mol}_{H^+} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$\lg K_{ML}$	$q^* / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$
Ni(II) + Co(II)	1,0 1,0	0,38:1	2,4	2,42	4,15 2,62	0,16 0,14
Ni(II) + Co(II)	2,8 2,8	1,06:1	2,3	2,06	3,43 1,77	0,43 0,07
Ni(II) + Co(II)	5,6 5,6	2,14:1	2,2	2,16	2,62 0,56	0,51 0,01
Ni(II) + Co(II)	15 15	5,73:1	2,2	1,78	1,68 1,04	0,60 0,05

Neben dem äquimolaren System wurde ein Konkurrenzsystem mit dem Verhältnis von Ni(II):Co(II) von 1:3 untersucht, um zu testen, ob Ni(II) als Unterschuss-Komponente neben Co(II) weiterhin selektiv adsorbiert werden kann (Abbildung 4.3-2). Der Abbildung lagen zwei analoge Experimente bei $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$ zugrunde, wobei jeweils sechs Datenpunkte für Ni(II) bzw. Co(II) erzeugt wurden. Da Ni(II) bezüglich der initialen Konzentration im dreifachen Unterschuss vorlag, wies Ni(II) im Gegensatz zu Co(II) einen Isothermen-Verlauf im niedrigen Gleichgewichtskonzentrationsbereich auf. Die Adsorption mit diesem System brachte weiterhin hohe maximale Gleichgewichtsbeladungen von HSU331 mit Ni(II) mit $0,52\ \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ für beide Temperaturen hervor, was im Vergleich zu Co(II) auf die größeren Affinitäten und Gleichgewichtskonstanten des Ni(II)/HSU331-Komplexes zurückzuführen ist (Tabellen 4.3-1 bis 4.3-3).

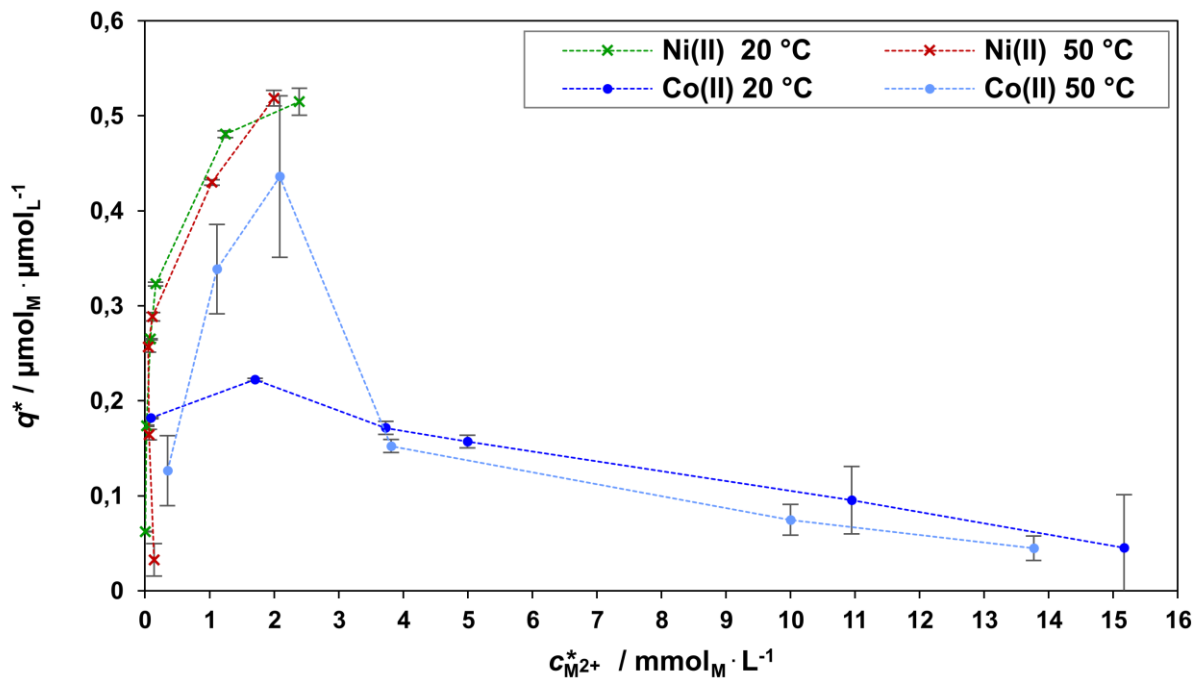


Abbildung 4.3-2: Isotherme für Adsorbens HSU331 im Konkurrenzsystem Ni(II):Co(II) 1:3 bei $T = 20 \text{ °C}$ bzw. $T = 50 \text{ °C}$ nach [61, S. 7]. Jede Isotherme besteht aus sechs Datenpunkten.

Die Isothermen für die Adsorption von Co(II) wiesen jeweils zunächst für den zweiten ($T = 20 \text{ °C}$) bzw. dritten Datenpunkt ($T = 50 \text{ °C}$) eine maximale Gleichgewichtsbeladung auf, bevor diese in den folgenden Datenpunkten kontinuierlich bei steigender Gleichgewichtskonzentration und gleichzeitig steigendem Adsorptiv/Ligand-Verhältnis abfiel. Die maximale Gleichgewichtsbeladung war bei $T = 50 \text{ °C}$ mit $0,44 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ im Vergleich zu $T = 20 \text{ °C}$ mit $0,22 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ besonders hoch. Die charakteristischen Verläufe der Isothermen von Co(II) deuten, wie bereits im äquimolaren Konkurrenzsystem, daraufhin, dass Co(II) neben Ni(II) adsorbiert wurde, solange ausreichend Liganden zur Verfügung standen. Ni(II) wurde erst bevorzugt adsorbiert, als die initialen Adsorptiv/Ligand-Verhältnisse $0,71:1$ ($T = 20 \text{ °C}$, zweiter Datenpunkt) bzw. $1,15:1$ ($T = 50 \text{ °C}$, dritter Datenpunkt) überschritten.

Die höhere maximale Abtrennung bei $T = 50 \text{ °C}$ könnte durch den schwach ausgeprägten endothermen Charakter der Bildung von Co(II)/HSU331 in Kombination mit dem exothermen Charakter der Bildung von Ni(II)/HSU331 hervorgerufen worden sein, was nach LeChatelier bei Temperaturerhöhung die Co(II)-Komplexierung verstärkt und gleichzeitig das Gleichgewicht der Ni(II)-Komplexierung stärker auf die Seite der Adsorptive verschiebt. Dies bewirkte, wie später in der Selektivitätsberechnung gezeigt (Abschnitt 4.3.3, Tabelle 4.3-7, Spalte 5), dass bei $T = 50 \text{ °C}$ eine eindeutige Selektivität gegenüber Ni(II) erst bei höheren Adsorptiv/Ligand-Verhältnissen vorlag. Im Hinblick auf eine technisch unerwünschte mögliche Selektivität von HSU331 gegenüber Co(II) in diesem System bei $T = 50 \text{ °C}$ aufgrund der höheren Gleichgewichtsbeladung von Co(II) gegenüber Ni(II) bei geringen Adsorptiv/Ligand-Verhältnissen, muss die erreichte Trennleistung hinzugezogen

werden. Diese betrug beim Auftreten der maximalen Gleichgewichtsbeladung von Co(II) bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ für Ni(II) ($c_{\text{M}^{2+},0} = 1,5\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$) immerhin 96 %, hingegen für Co(II) im gleichen Experiment ($c_{\text{M}^{2+},0} = 4,5\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$) nur 52 %.

4.3.2 Kinetik

Die Verläufe der Beladungen q_t des Adsorbens mit Ni(II) und Co(II) über die Zeit der kinetischen Untersuchungen im Konkurrenzsystem sind in Abbildung 4.3-3 und 4.3-4 mit den initialen Konzentrationen 2,8 bzw. 5,6 $\text{mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$ dargestellt. Für beide initialen Konzentrationen wiesen jeweils beide Beladungsverläufe zu Beginn eine positive Steigung auf, wobei sich wie im Einzelkomponenten-System (Abschnitt 4.2.4) zunächst eine höhere Adsorptionsbeladung mit Co(II) als mit Ni(II) einstellte. Die Modellierung der Beladungen im Anfangsbereich (5 bis 50 s) mit der linearen Form des Modells Pseudo 2. Ordnung (Gleichung 2.1-20, Abbildung 4.3-5) brachte für die Adsorption von Co(II) etwa 2,5-fach höhere Geschwindigkeitskonstanten als für Ni(II) hervor (Tabelle 4.3-4).

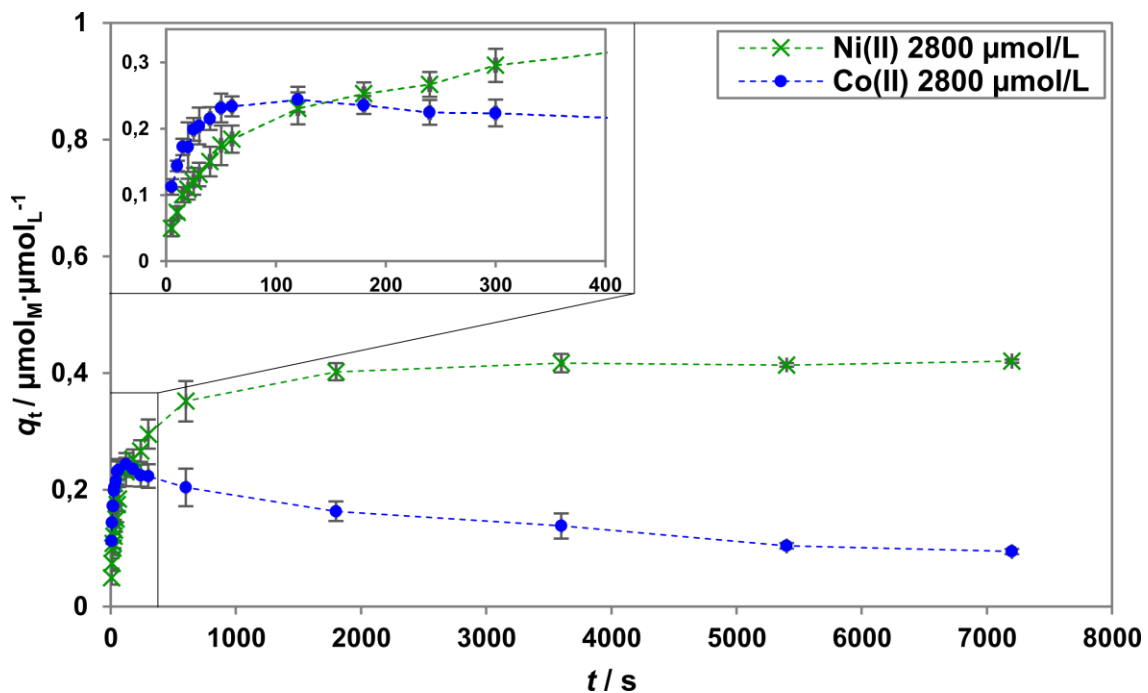


Abbildung 4.3-3: Beladung des Adsorbens HSU331 in Abhängigkeit der Zeit in der Konkurrenzadsorption bei $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,5$ und $c_{\text{M}^{2+},0} = 2,8\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$. Oben links ist der Anfangsbereich vergrößert dargestellt.

Wie im Einzelkomponenten-System erzielte die Modellierung mit dem Modell Pseudo 2. Ordnung im Anfangsbereich hinreichend hohe Bestimmtheitsmaße ($R^2 = 0,962\text{-}0,997$), sodass die Adsorption auch im Konkurrenz-System näherungsweise als Reaktion zweiter Ordnung abläuft.

Bei einem Zeitpunkt von 120 s bei $c_{\text{Co}^{2+},0} = 2,8\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. 50 s bei $c_{\text{Co}^{2+},0} = 5,6\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$ lag ein Maximum der Beladung mit Co(II) vor. Anschließend wurde die Steigung der Beladung mit Co(II) negativ, hingegen blieb die Steigung für die Beladung

mit Ni(II) weiterhin positiv. In beiden Fällen betrug die Gesamt-Beladung beim Maximum der Beladung von Co(II) etwa $q_t \sim 0,5 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$. Die negative Steigung der Beladung bedeutete, dass bereits adsorbiertes Co(II) wieder in die Lösung freigesetzt wurde, was aufgrund der höheren Gleichgewichtskonstanten von Ni(II) gegenüber Co(II) (Abschnitt 4.2.2) auf eine Verdrängungsdesorption von Co(II) durch die Ni(II)-Adsorption hindeutet.

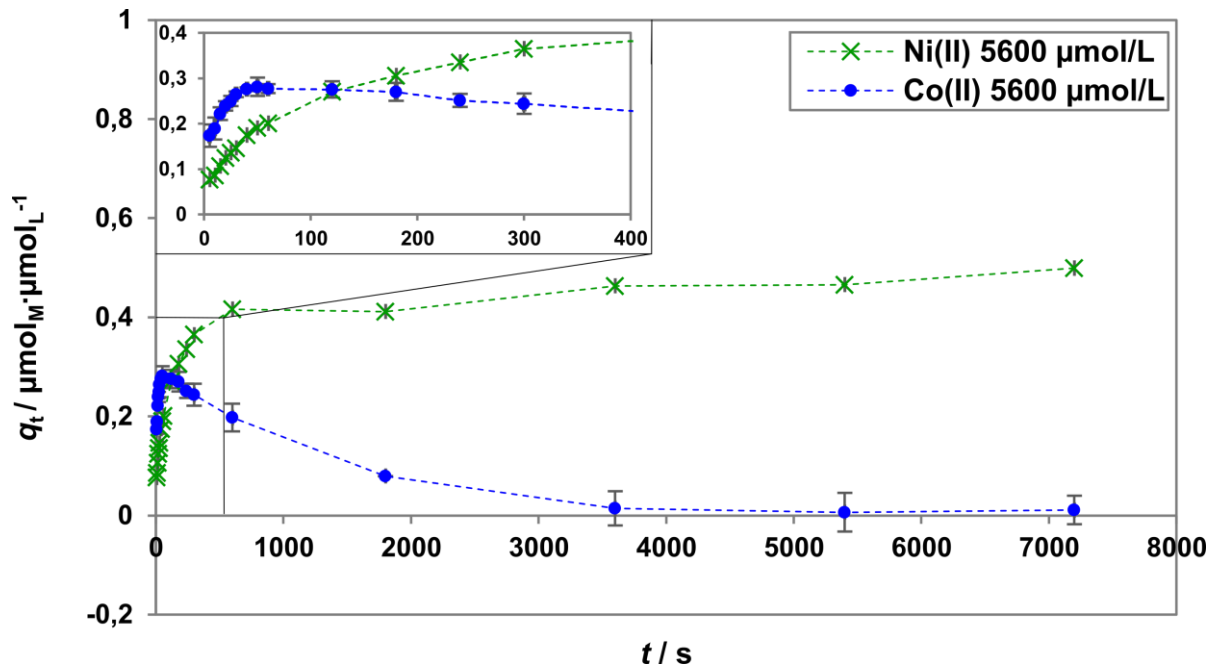


Abbildung 4.3-4: Beladung des Adsorbens HSU331 in Abhängigkeit der Zeit in der äquimolaren Konkurrenzadsorption bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3,5$ und $c_{M^{2+},0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$. Oben links ist der Anfangsbereich vergrößert dargestellt.

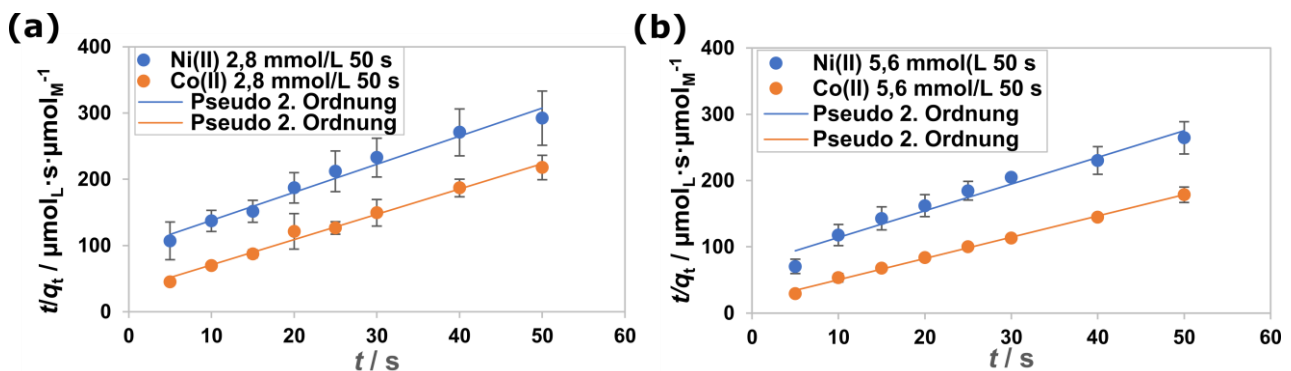


Abbildung 4.3-5: Modellierung der Messpunkte der kinetischen Untersuchungen aus der Konkurrenz-Adsorption nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung (Gleichung 2.1-20) für den Anfangsbereich (5 s bis 50 s) mit jeweils der initialen Konzentrationen der Adsorptive Ni(II) und Co(II): (a) $c_{M(II),0} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. (b) $c_{M(II),0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$.

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

Tabelle 4.3-4: Parameter nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung für Ni(II) und Co(II) im Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für verschiedene initiale Konzentrationen im Konkurrenz-System bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$

Pseudo 2. Ordnung (bis 50 s)				
Adsorptiv	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	$q_{\text{Modell}}^* / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	$k_2 / \mu\text{mol}_L \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	R^2
Ni(II)	2,8	0,24	0,185	0,977
Ni(II)	5,6	0,25	0,220	0,962
Co(II)	2,8	0,26	0,452	0,989
Co(II)	5,6	0,31	0,567	0,997

Die Modellierung der Beladungen nach dem Maximum der Co(II)-Beladung (ab 50 s bzw. 120 s bis 600 s) mit dem *Intraparticle Diffusion* Modell (Gleichung 2.1-16) ist in Abbildung 4.3-6 dargestellt. Die hinreichend hohen Bestimmtheitsmaße ($R^2 = 0,929$ bis $0,970$, Tabelle 4.3-5) deuten darauf hin, dass die intrapartikuläre Diffusion in diesem Zeitbereich geschwindigkeitsbestimmend ist. Für die Adsorption von Co(II) wurde eine negative intrapartikuläre Geschwindigkeitskonstante der Diffusion k_{id} berechnet, die die Verdrängung von Co(II) aus den Poren beschreibt. Die intrapartikuläre Geschwindigkeitskonstante der Diffusion von Ni(II) ist im Konkurrenz-System um 20 bis 25 % niedriger als im Einzelkomponenten-System, was auf die verdrängten entgegengesetzt diffundierenden Co(II)-Ionen zurückzuführen sein kann.

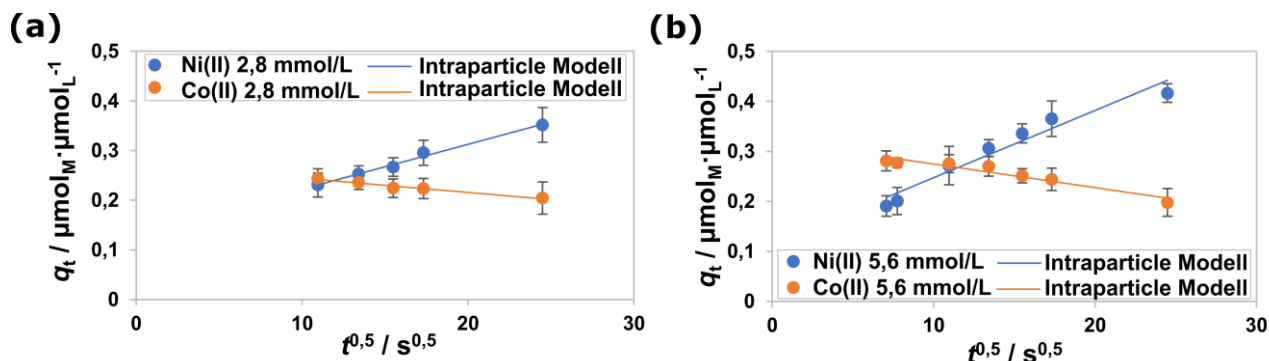


Abbildung 4.3-6: Beladung über die Quadratwurzel der Zeit und Modellierung mit dem *Intraparticle Diffusion* Modell im Zeitintervall mit negativer Steigung der Co(II)-Beladung (Verdrängungsadsorption durch Ni(II)) für die Konkurrenz-Adsorption mit (a) $c_{M(II),0} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ (120-600 s) und (b) $c_{M(II),0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ (50-120 s) bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$.

Theoretische Überlegungen zur Verdrängungsdesorption brachten aufgrund der schnelleren Anfangskinetik von Co(II) (Abschnitt 4.2.4) hervor, dass zunächst Co(II) im Poreneingang an die Liganden bindet. Zeitversetzt diffundiert Ni(II) an die gleichen Bindungsstellen und verdrängt das bereits adsorbierte Co(II). Da zu Beginn die Konzentration von Co(II) in der Lösung im Inneren der Pore gering ist, und somit kleiner als in der freien Lösung außerhalb der Pore, liegt ein Konzentrationsgradient in die Pore gerichtet vor

(positive Steigung der Beladung, positive Geschwindigkeitskonstante k_2). Folglich diffundiert desorbiertes Co(II) nach dem Fick'schen Gesetz (Gleichung 2.1-15) tiefer in die Poren und wechselwirkt dort mit freien Liganden. Sobald Ni(II) wiederum zeitversetzt zu den Bindungsstellen vordringt, wurde Co(II) wieder desorbiert. Dieser Prozess wiederholt sich solange, bis alle zu erreichenden Bindungsstellen belegt sind und sich Co(II) mit der Zeit in der Lösung im Inneren der Pore anreichert. Ab einem bestimmten Zeitpunkt (Maximum der Beladung mit Co(II) ab 50 s bzw. 120 s, Abbildungen 4.3-3 und 4.3-4) ändert sich das Konzentrationsgefälle, sodass der Co(II)-Konzentrations-Gradient umgekehrt wird und Co(II) wieder nach draußen diffundiert, was durch die Abnahme der Beladung q_t mit Co(II) (Abbildungen 4.3-3 und 4.3-4) bzw. der negativen intrapartikulären Geschwindigkeitskonstante (Tabelle 4.3-5) messbar wurde.

Tabelle 4.3-5: Parameter nach dem *Intraparticle Diffusion* Modell für Ni(II) und Co(II) für verschiedene initiale Konzentrationen im Konkurrenz-System im Zeitintervall mit negativer Steigung der Co(II)-Beladung (Verdrängungsadsorption durch Ni(II)) bei $T = 20 \text{ °C}$

<i>Intraparticle Diffusion</i> Modell			
Adsorptiv	$c_{M^{2+},0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	$k_{id} / \mu\text{mol}_M \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	R^2
Ni(II)	2,8	0,0091	0,961
Ni(II)	5,6	0,0134	0,950
Co(II)	2,8	-0,0029	0,970
Co(II)	5,6	-0,0047	0,929

Messtechnisch ist nicht differenzierbar, ob Co(II) gelöst in der Lösung in den Poren vorlag oder auf der Oberfläche des Adsorbens adsorbiert war. Die Vermutung, das Co(II) nach der ersten Desorption durch die Verdrängung durch Ni(II) aufgrund des Konzentrationsgefälles weiter in die Pore diffundierte und dabei weiter adsorbiert wurde, konnte durch eine theoretisch berechnete Konzentration des Co(II) bezogen auf das Porenvolumen im Porenraum gestützt werden. Bei der Berechnung lag die Annahme zugrunde, dass das gesamte Co(II), was in das Adsorbens diffundiert war, nicht adsorbiert wurde, sondern frei in der Lösung vorliegen würde. Zusätzlich wurde angenommen, dass eine homogene Verteilung über den gesamten Porenraum existierte. Diese Konzentration betrüge bereits nach 10 s $108 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, was bei einer äußeren Konzentration von etwa $2,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ den Gradienten schon längst umgekehrt hätte. Daraus lässt sich folgern, dass Co(II) bis zum Umschlagspunkt im großen Maßstab adsorbiert wurde und nicht frei in der Lösung vorlag.

Nach 7200 s war bei der niedrigeren initialen Konzentration noch eine Rest-Beladung mit Co(II) von $q_t = 0,094 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ vorhanden (Abbildung 4.3-3), diese verringerte sich hingegen bei $c_{\text{Co}^{2+},0} = 5,6 \text{ mmol}_{\text{Co}} \cdot \text{L}^{-1}$ auf $q_t = 0,011 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ (Abbildung 4.3-4). Dies

ist auf den höheren Konzentrationsgradienten von Ni(II) zurückzuführen, der Co(II) schneller verdrängt.

Obwohl Ni(II) und Co(II) physikalisch-chemisch sehr ähnlich sind, ermöglicht das Adsorbens HSU331 für Ni(II) das Ausnutzen eines Selektivitätsmechanismus (Abschnitt 2.1.4), was besonders mit den kinetischen Untersuchungen im Konkurrenzsystem verdeutlicht wurde. Ni(II) wurde durch die höhere Gleichgewichtskonstante selektiv nach dem energetischen Effekt abgetrennt, wie in Abschnitt 4.3.1 und 4.3.3 diskutiert.

Aufgrund der schnelleren Anbindungskinetik von Co(II) im Vergleich zu Ni(II) im Anfangsbereich könnte theoretisch für Co(II) der kinetische Effekt zur selektiven Adsorption in Anwesenheit von Ni(II) ausgenutzt werden. Um diese Selektivität von Co(II) jedoch technisch zu nutzen, müssten sehr kurze Prozesszeiten (hier max. 50 s bis 120 s) gewählt werden, bevor der energetische Selektivitätseffekt einsetzt und Ni(II) selektiv abgetrennt wird. Dies würde zu geringer Ausnutzung der Kapazität des Adsorbens führen und wäre technisch nicht effizient. Technisch nutzbar ist somit nur die energetische Selektivität des Adsorbens gegenüber Ni(II).

4.3.3 Selektivität

Quantitativ wurde die Selektivität des Adsorbens HSU331 gegenüber Ni(II) mit zwei Kennwerten validiert. Der Selektivitätskoeffizient $\alpha_{\text{Ni(II)/Co(II)}}$ (Gleichung 2.1-23) variierte stark zwischen 0,802 und 173 ohne eine erkennbare Tendenz bezüglich der Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung der Adsorptive, der initialen Konzentration der Adsorptive sowie der Temperatur (Tabelle 4.3-6). Die große Schwankung des Kennwertes ist darauf zurückzuführen, dass kein monotoner Abfall der Gleichgewichtsbeladung mit Co(II) bei Zunahme der Gleichgewichtskonzentrationen aufgrund der Konkurrenz durch Ni(II) zu erkennen war. Bis auf einen Wert erfüllen alle berechneten Selektivitätskoeffizienten das Kriterium > 1 , sodass eine Selektivität von HSU331 gegenüber Ni(II) vorlag. Vergleichbare Selektivitätskoeffizienten im Bereich zwischen 37 und 129 wurden bei $T = 20 \text{ °C}$ von Repo et al. [47, S. 80] dokumentiert, die zwei verschiedene Amino-Polycarbonsäuren zur Funktionalisierung von Chitosan zur Adsorption von Ni(II) und Co(II) nutzten. Der Wert von 0,803 bei $T = 50 \text{ °C}$ und $c_{\text{Co(II)},0} = 1,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $c_{\text{Ni(II)},0} = 0,330 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ wies mathematisch eine Selektivität von HSU331 gegenüber Co(II) auf. Für diese Parameter-einstellung wurde in Abschnitt 4.3.1 diskutiert, dass die Anzahl der Adsorptive geringer war als die vorhandene Anzahl an Liganden (0,38:1), sodass eine direkte Konkurrenz von Ni(II) und Co(II) nicht vorlag. Würde die Masse des Adsorbens verkleinert, jedoch die anderen Parameter unverändert gelassen, dann würde ein höheres Adsorptiv/Ligand-Verhältnis vorliegen und wahrscheinlich ähnliche Selektivitäten wie ab Zeile 2 in Tabelle 4.3-6 erzeugt.

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

Tabelle 4.3-6: Selektivitätskoeffizient der Adsorption an HSU331 im Konkurrenzsystem mit Ni(II) und Co(II) in Abhängigkeit der initialen Konzentration, Temperatur und des initialen molaren Adsorptiv-Verhältnisses

$c_{M^{2+},0}^*) /$ mmol _M ·L ⁻¹	$\alpha_{Ni(II)/Co(II)} / -$			
	Ni(II):Co(II) 1:1		Ni(II):Co(II) 1:3	
	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
1,0	33,0	12,6	7,00	0,803
2,8	43,8	45,3	60,9	18,8
5,6	14,8	132	62,7	58,6
15	20,2	6,70	60,3	173

*) Initiale Konzentration der Überschuss-Komponente (Co(II)) im System Ni(II):Co(II) 1:3 bzw. jeweils beider Komponenten im System Ni(II):Co(II) 1:1

Neben dem Selektivitätskoeffizienten wurde die integrale Selektivität bezüglich des Adsorptivs Ni(II) $S_{Ni(II)/L,L}$ (Gleichung 2.1-22) für verschiedene initiale Konzentrationen, die molaren Verhältnisse 1:1 und 1:3 sowie für beide Temperaturen ermittelt (Tabelle 4.3-7). Die Kenngröße gibt für die Adsorption an, wie viele der belegten Liganden anteilig mit der Zielkomponente, hier Ni(II), belegt sind. Im speziellen Konkurrenzsystem mit molarem Verhältnis Ni(II):Co(II) 1:3 tritt eine Selektivität des Adsorbens bezüglich Ni(II) auf, wenn $S_{Ni(II)/L,L} > 0,25$ gilt.

Tabelle 4.3-7: Integrale Selektivität für die Ni(II)-Adsorption durch HSU331 im Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) in Abhängigkeit des molaren Adsorptiv-Verhältnisses, der Temperatur und der initialen Konzentration

$c_{M^{2+},0}^*) /$ mmol _M ·L ⁻¹	$S_{Ni(II)/L,L} / -$			
	Ni(II):Co(II) 1:1		Ni(II):Co(II) 1:3	
	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
1,0	0,58	0,54	0,25	0,20
2,8	0,88	0,86	0,44	0,33
5,6	0,88	0,98	0,67	0,55
15	0,82	0,88	0,92	0,92

*) Initiale Konzentration der Überschuss-Komponente (Co(II)) im System Ni(II):Co(II) 1:3 bzw. jeweils beider Komponenten im System Ni(II):Co(II) 1:1

Im äquimolaren Konkurrenzsystem lag eine leichte Selektivität gegenüber Ni(II) bei beiden Temperaturen bereits bei niedrigen initialen Konzentrationen ($c_{M^{2+},0} = 1,0$ mmol_M·L⁻¹) vor. Ab einer initialen Konzentration von $\geq 2,8$ mmol_M·L⁻¹, bei der die Konkurrenz um die begrenzten Liganden deutlich zu erkennen war, betrug die Selektivität zwischen 82 % und 98 %.

Im Falle, dass Co(II) im Überschuss eingesetzt wurde, nahm der Wert für $S_{\text{Ni(II)/L,L}}$ mit steigender Konzentration kontinuierlich zu, für $T = 50\text{ °C}$ etwas schwächer als für $T = 20\text{ °C}$, was bereits in Abschnitt 4.3.1 diskutiert wurde. Bei der höchsten verwendeten initialen Konzentration von Co(II) mit $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($c_{\text{Ni(II),0}} = 5,0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) wurde für die integrale Selektivität für beide untersuchten Temperaturen jeweils 92 % erreicht, sodass die Temperatur hier keinen Einfluss mehr aufwies.

Ausschließlich bei sehr niedrigen initialen Konzentrationen von Ni(II) von $0,33\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($c_{\text{Co(II),0}} = 1,0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), bei denen Liganden im Überschuss gegenüber den Adsorptiven vorhanden waren, wurde keine Selektivität bezüglich Ni(II) in diesem System festgestellt. Mit Ausnahme letzterem kann Ni(II) selbst als Unterschuss-Komponente selektiv adsorbiert werden.

4.4 Einordnung der Ergebnisse in industrielle Anwendungsfelder

Durch das Erweitern der Modelllösung Ni(II)/Co(II) mit Li(I) bzw. einer Goldelektrolytlösung wird die Adsorption mit Adsorbens HSU331 in prozessnäheren Bedingungen erprobt in Vorbereitung auf den Einsatz in einem Goldbeschichtungsprozess bzw. im hydrometallurgischen Verfahren des Batterierecyclings. Eine Kernanforderung bleibt weiterhin eine Selektivität gegenüber Ni(II) zu erhalten. Für das Batterierecycling werden abschließend Möglichkeiten zur selektiven adsorptiven Abtrennung von Co(II) und Li(I) im Anschluss an die Ni(II)-Adsorption aufgezeigt.

4.4.1 Anwendung im Umfeld der Galvanik

Im Verfahren der Goldbeschichtung von Bauteilen mit einer schwach sauren $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Elektrolyt-Lösung liegen pH-Werte zwischen 3,5-5,5 sowie Temperaturen zwischen 20 bis 50 °C vor. Als zusätzliche Legierungsbestandteile neben dem Gold kann Co(II) als Glanzbildner eingesetzt werden [16, S. 7]. Zwischen dem Werkstückmaterial (z.B. Kupfer) dient Nickel häufig als Zwischenschicht direkt unter der aufzubringenden Goldschicht. Die Qualität des Elektrolyten bzw. der späteren Goldschicht auf dem Bauteil verschlechtert sich stark durch metallische und organische Kontaminationen, sodass diese verhindert werden müssen. Durch das vorgelagerte Verfahren der Nickel-Beschichtung (Abbildung 4.4-1, 1. Schritt) gelangen Ni(II)-Kationen in den eigentlichen Gold-Elektrolyten (Abbildung 4.4-1, letzter Schritt). Zusätzlich entstehen Kontaminationen mit Ni(II) durch elektrochemische Reduktion des Goldes am unedleren Nickel im Goldelektrolytbad, welches dabei zu Ni(II) oxidiert wird. Die Etablierung von Maßnahmen zwischen den beiden Schritten, wie Spülbäder sowie Vorvergoldungsschritte mit verdünnter Goldelektrolytlösung, können nicht vollständig verhindern, dass Ni(II) in das Goldelektrolytbad gelangt [14, S. 191] [15, S. 2418 f.].

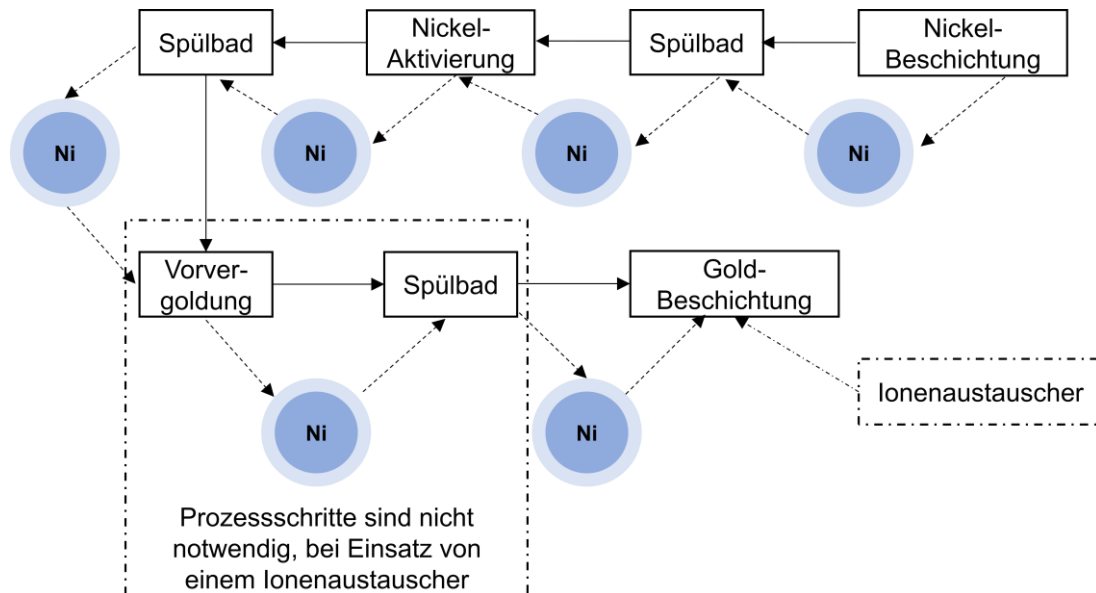


Abbildung 4.4-1: Herkunft der Ni(II)-Kontamination im Goldbeschichtungsprozess und möglicher Ansatz zur Eliminierung der Ni(II)-Kontamination aus dem Prozess durch Ionenaustausch nach [15, S. 2419]

Da es häufig keine ökonomischen Aufreinigungsverfahren gibt, schlugen z.B. Pang und Yung [15, S. 2418] vor, im Haupt-Goldelektrolytbad mit einem Chelat-bildenden Ionenaustauscherharz zur Abtrennung von Ni(II) zu arbeiten. Sie untersuchten jedoch einen pH-Wert-Bereich von 6 bis 8 bei Raumtemperatur für neutrale Gold-Elektrolytlösungen.

In Abbildung 4.4-2 ist das Grundverfahren mit einem Gold-Elektrolytbad und anschließendem Spülbad schematisch dargestellt. Beide Bäder müssen, vereinfacht bezogen auf eine ausschließliche Ni(II)-Kontamination, ab einem bestimmten Grenzwert einer Ni(II)-Konzentration je nach Produkthanforderung vollständig ausgetauscht (Abbildung 4.4-2, links) und aufgereinigt werden. Zur Wassereinsparung und Gewährleistung einer hohen Qualität der Elektrolytlösung wurde in dieser Arbeit der Einsatz des Adsorbens HSU331 zur selektiven Abtrennung der Kontamination mit Ni(II) im Beisein des Glanzbildners Co(II) untersucht. Das Ziel ist es, dieses später in einem Bypasskanal als modulares Feststoffbett zu platzieren, welcher kontinuierlich durch eine Pumpe mit der Prozesslösung durchströmt werden soll (Abbildung 4.4-2, rechts). Die Prozesskomponenten $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und Co(II) sollen im Prozess verbleiben und nicht abgetrennt werden. Eine weitere Anforderung ist, dass durch das Adsorbens in der Bypassströmung der pH-Wert nicht verändert wird, so dass der Prozess-pH-Wert beim Zurückführen der Lösung nicht beeinflusst wird. Durch diese Prozessoptimierung muss theoretisch das Wasser nicht mehr ausgetauscht werden, sondern nur verbrauchte Elektrolytbestandteile in das Goldelektrolytbad nachgefüllt werden. Das modulare Adsorbensbett muss bei Erreichen der maximalen Kapazität ersetzt und regeneriert werden.

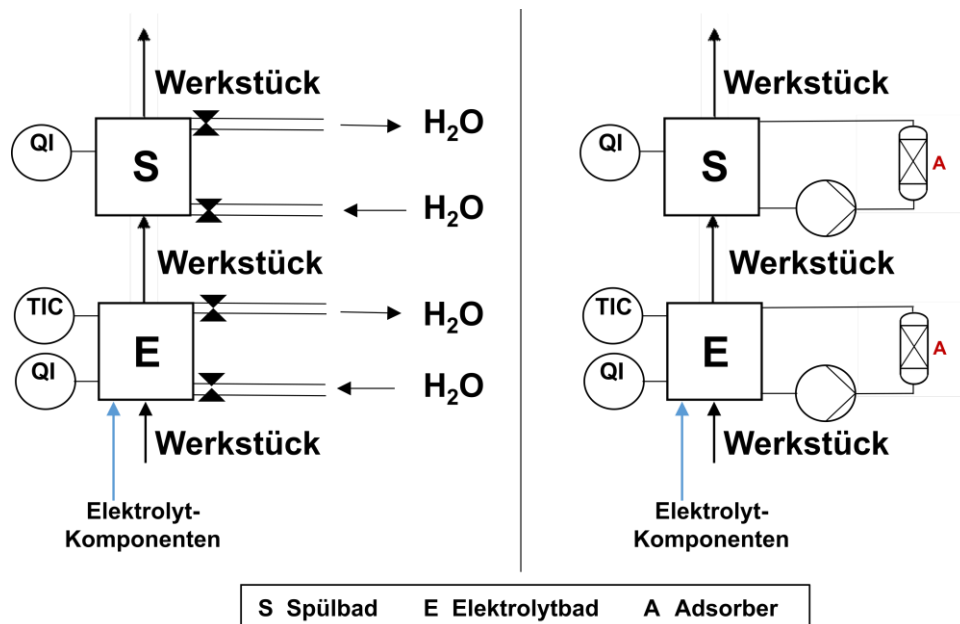


Abbildung 4.4-2: Bisheriger Prozess im Gold-Beschichtungsprozess (links) und die Prozessführung mit selektiver Adsorption (rechts) nach [148, S. 72]

Die Adsorption von Ni(II) an Adsorbens HSU331 bei $T = 20\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$ wurde aus einer mit konstanten Konzentrationen vorliegenden $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Elektrolyt-Lösung ($c_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 1,5\text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) mit Co(II) ($c_{\text{Co}^{2+},0} = 1,0\text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) als Glanzbildner getestet.

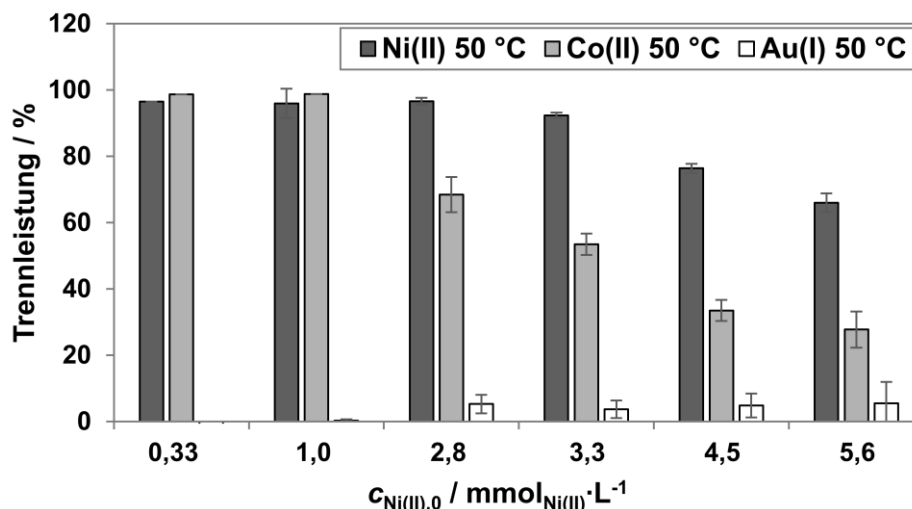


Abbildung 4.4-3: Trennleistung für Ni(II), Co(II) und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ an HSU331 bei $T = 50\text{ °C}$ mit variiert initialer Konzentration von Ni(II) und konstanter Zusammensetzung der Goldelektrolytlösung u.a. mit Co(II) ($c_{\text{Co}^{2+},0} = 1,0\text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($c_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 1,5\text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$)

Die Trennleistungen, die für die drei Komponenten Ni(II), Co(II) und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ bei $T = 50\text{ °C}$ erzielt wurden, sind in Abbildung 4.4-3 dargestellt. Die Trennleistung von Ni(II) blieb über den gesamten initialen Konzentrationsbereich auf einem hohen Niveau von 66-96 %. Co(II) wies bei initialen Konzentrationen von Ni(II) bis $1,0\text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$ mit 99 % nahezu genauso hohe Trennleistungen wie Ni(II) auf. Das Gesamt-Adsorptiv/Ligand-Verhältnis ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ausgenommen) betrug in diesen Experimenten 0,25:1 bzw. 0,38:1. Ein

Überschuss an Liganden verhinderte in diesen Fällen wie in Abschnitt 4.3.1 eine direkte Konkurrenz um die Bindungsstellen. Mit steigender initialen Konzentration von Ni(II) bzw. höherem Adsorptiv/Liganden-Verhältnis nahm die Trennleistung von Co(II) (bis 28 %) im Vergleich zu Ni(II) (bis 66 %) stärker ab, sodass eine Selektivität des Adsorbens gegenüber Ni(II) verstärkt wurde (Tabellen 4.4-2 und 4.4-3, Spalte 7). Für das negativ geladene Molekül $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ zeigte sich kaum eine Trennleistung, was als Kriterium für den Prozess gefordert war. Da die Standardabweichungen für die $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Bestimmungen nahezu genauso hoch wie die Trennleistung waren, konnte keine stabile reproduzierbare Abtrennung durch das Adsorbens HSU331 erzeugt werden. Die Trennleistung für $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ bei Pang und Yung [15, S. 2420] betrug zwischen 4 und 5 %, wobei die relativen Standardabweichungen bis 50 % maßen, was ähnliche Ergebnisse darstellen, wie die vorliegenden.

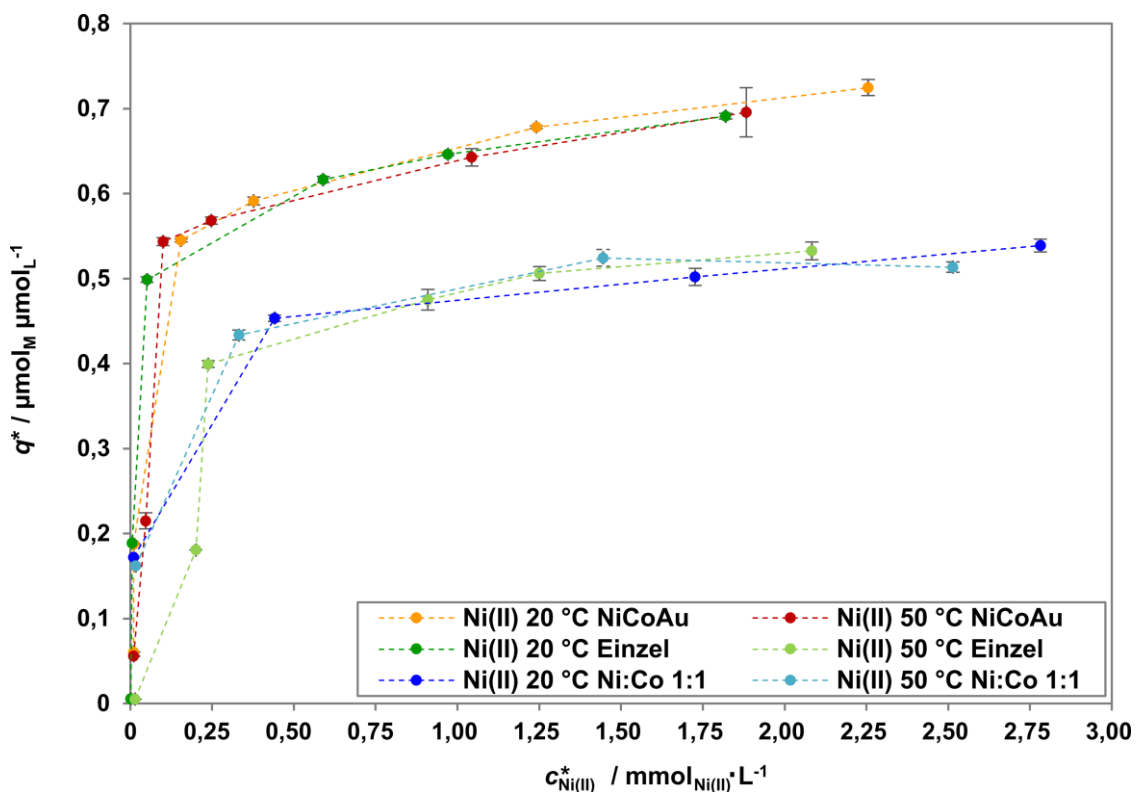


Abbildung 4.4-4: Isothermen an Adsorbens HSU331 für Ni(II) bis $c_{M,0} = 5,6 \text{ mmol}_M \text{L}^{-1}$ im Vergleich zwischen der Einzelkomponenten-Adsorption, der Konkurrenzadsorption (Ni(II):Co(II) 1:1) und dem Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Isothermen von Ni(II) bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 4.4-4 im Vergleich zu den Ni(II)-Isothermen im Einzelsystem (Abschnitt 4.2.1) und Konkurrenzsystem (Abschnitt 4.3.1) jeweils bis zur initialen Konzentration von $5,6 \text{ mmol}_M \text{L}^{-1}$ aufgetragen. Auffällig war, dass die Isothermen in dem prozessnahen System für beide Temperaturen vergleichbare Isothermenverläufe wie für Ni(II) bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ im Einzelsystem aufwiesen, sodass die maximale Gleichgewichtsbeladung im prozessnahen System bei $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ höher als

im Einzelsystem ausfiel. Außerdem zeigten sich im direkten Vergleich mit den Experimenten aus der äquimolaren Konkurrenzadsorption mit dem Modellsystem Ni(II)/Co(II) im prozessnahen System etwa um 35 % höhere maximale Gleichgewichtsbeladungen.

In Tabelle 4.4-1 sind die sich aus den Isothermen (Abbildung 4.4-4) ergebenden Langmuir-Isothermen-Parameter zusammengefasst. Ni(II) und Co(II) wiesen dabei ähnliche Affinitäten gegenüber dem Adsorbens auf, wobei die maximale Gleichgewichtsbeladung von Co(II) nur ein Fünfzehntel der maximalen Gleichgewichtsbeladung von Ni(II) betrug. Die Affinität von Co(II) stieg im Vergleich zum Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) stark um einen Faktor von etwa 40 bei $T = 20\text{ °C}$ an. Wie bereits in den Isothermen für Ni(II) optisch sichtbar wurde, sind die maximalen Gleichgewichtsbeladungen mit $0,72$ und $0,70\ \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ bei $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$ vergleichbar mit dem Einzelkomponenten-System bei $T = 20\text{ °C}$. Das brachte für $T = 50\text{ °C}$ eine Steigerung der Gleichgewichtsbeladung von 25 % im Vergleich zum Einzel-System hervor. Die Temperatur hatte somit in dem prozessnahen System keinen Einfluss auf die Abtrennung. Die Affinität von HSU331 für $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ war etwa um den Faktor 10^4 geringer als für Ni(II) und Co(II) und spiegelte die geringere Trennleistung dieses Moleküls wieder, so wie dies gefordert wurde.

Tabelle 4.4-1: Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur in der Konkurrenzadsorption mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung

Adsorptiv	$T / \text{°C}$	$K_L / \text{L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$q_{\text{max}} / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$
Ni(II)	20	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,72
Co(II)	20	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,046
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	20	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,015
Ni(II)	50	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,70
Co(II)	50	$1,7 \cdot 10^{-2}$	0,044
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	50	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,018

Einen entscheidenden Unterschied zu Versuchen mit reiner Modelllösung war beim Gleichgewichts-pH-Wert zu beobachten (Tabelle 4.4-2 und 4.4-3, 4. Spalte). Dieser veränderte sich nur geringfügig vom Start ($\text{pH}_0 = 4,0$) zum Gleichgewichtszustand, was als Voraussetzung für die Prozessstabilität des Gold-Elektrolytbades notwendig ist. Mit steigender initialer Ni(II)-Konzentration nahm der pH-Wert geringfügig bis 3,6 ab, was die Stabilität des $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Moleküls gewährleistet (Abschnitt 2.4). In der Gold-Elektrolyt-Lösung sind Puffersubstanzen vorhanden, die in ihrer Zusammensetzung nicht bekannt waren. Diese pufferten die durch die Adsorption verdrängten Protonen, sodass der pH-Wert in der Lösung nur geringfügig absank. Durch die Pufferwirkung war die Bilanzierung der freiwerdenden Protonen in Bezug auf die Adsorpt-Anzahl in diesem Experiment nicht möglich.

4 Ergebnisse: Diskussion und Interpretation

Tabelle 4.4-2: Korrelation zwischen dem Gleichgewichts-pH-Wert, der Gleichgewichtskonstante, der Gleichgewichtsbeladung und der integralen Selektivität bei $T = 20\text{ °C}$ in der Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II) mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung. Für die integrale Selektivität ist in Spalte 7 in den Klammern der jeweilige Grenzwert der Selektivität angegeben, ab dem eine Selektivität für Ni(II) im jeweiligen Experiment vorliegt.

Adsorptive	$c_{\text{M}^{2+},0} / \text{mmol}_\text{M} \cdot \text{L}^{-1}$	Adsorptiv/Ligand-Verhältnis / $\mu\text{mol}_\text{M} \cdot \mu\text{mol}_\text{L}^{-1}$ *)	pH_{GG}	$\lg K_{\text{ML}}$	$q^* / \mu\text{mol}_\text{M} \cdot \mu\text{mol}_\text{L}^{-1}$	$S_{\text{Ni(II)/L,L}} / -$ (Grenzwert im System)
Ni(II) +	0,33	0,25:1	4,1	3,87	0,061	0,26
Co(II)	1,0			4,32	0,17	(> 0,25)
Ni(II) +	1,0	0,38:1	4,0	4,44	0,19	0,52
Co(II)	1,0			4,40	0,17	(> 0,5)
Ni(II) +	3,3	0,82:1	3,7	3,69	0,59	0,88
Co(II)	1,0			2,72	0,083	(> 0,77)
Ni(II) +	5,6	1,26:1	3,6	3,14	0,72	0,94
Co(II)	1,0			2,45	0,046	(> 0,85)

*) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ wurde für das Verhältnis nicht berücksichtigt

Für beide Temperaturen wurden sehr ähnliche Gleichgewichtskonstanten beobachtet, sodass die Temperatur kaum einen Einfluss im schwach sauren Milieu auf die Gleichgewichtskonstanten aufzeigte (Tabellen 4.4-2 und 4.4-3, Spalte 5). Dies könnte auch damit zusammenhängen, dass sich bei beiden Temperaturen in der prozessnahen Lösung die gleichen pH-Werte einstellten und nicht wie in den Modelllösungen im Einzel- bzw. Konkurrenzsystem (Abschnitte 4.2.2 und 4.3.1) niedrigere pH-Werte. Wie über die effektive Gleichgewichtskonstante (Gleichung 2.5-4) durch Einsetzen des Nebenreaktionskoeffizient α_L (Gleichung 2.5-7) gezeigt wurde (Abschnitt 4.2.2), hat der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Komplexstabilität. Der Nebenreaktionskoeffizient bezogen auf die Liganden α_L wird bei steigendem pH-Wert kleiner, da das Bestreben zur Protonierung abnimmt, und somit der Widerstand der Liganden verringert wird, positive Metall-Kationen zu binden. Vergleichbar ist dies mit den nicht-immobilisierten Metall/Ligand-Komplexen Ni(II)/NTA bzw. Co(II)/NTA im Einzelkomponenten-System ($\lg K_{\text{Ni(II)/NTA}} = 11,5$; $\lg K_{\text{Co(II)/NTA}} = 10,3$ [46, S. 141]), die bei einem pH-Wert von 3,5 mit den Gleichungen 2.5-4 und 2.5-7 $\lg K'$ -Werte von 5,37 bzw. 4,17 ergeben, hingegen bei $\text{pH} = 2,0$ deutlich niedrigere $\lg K'$ -Werte von 2,98 bzw. 1,78 hervorrufen. Für die Ni(II)/HSU331-Komplexe war dies besonders bei höheren initialen Konzentrationen im Vergleich zum Konkurrenzsystem mit Modelllösung (Abschnitt 4.3.1) ersichtlich.

Besonders auffällig war, dass für Co(II) bei niedrigen initialen Konzentrationen von Ni(II) (0,33 und 1,0 $\text{mmol}_\text{M} \cdot \text{L}^{-1}$), bei denen aufgrund des Überschusses der Liganden noch keine Konkurrenz vorlag, größere Gleichgewichtskonstanten als im Einzelkomponenten-System (Abschnitt 4.2.2) sowie im Konkurrenzsystem mit der Modelllösung (Abschnitt 4.3.1)

beobachtet wurden. Im direkten Vergleich mit Ni(II) waren die Gleichgewichtskonstanten für Co(II) sogar geringfügig höher, was mit dem Einfluss des höheren Gleichgewichts-pH-Wertes zusammenhängen könnte. Im Konkurrenzsystem in der Modelllösung (Abschnitt 4.3.1) stellten sich Gleichgewichts-pH-Werte ($\text{pH}_{\text{GG}} = 2,0$ bis $2,2$, Tabelle 4.3-2, Abschnitt 4.3.1) ein, die für die Ni(II)/HSU331-Komplexe noch ausreichende Stabilität erzeugten ($\text{pH}_{\text{GG}} = 1,8$), für Co(II)/HSU331-Komplexe jedoch schon an der Stabilitätsgrenze ($\text{pH}_{\text{GG}} = 2,2$) lagen. Die Stabilitätsgrenze wurde hierbei aus den minimal erreichten Gleichgewichts-pH-Werten im Einzelsystem mit Ni(II) bzw. Co(II) abgeleitet (Abschnitt 4.2.2, Tabelle 4.2-2, Spalte 4). Dieser zusätzliche Selektivitätsvorteil ist durch die Pufferung des Systems nicht mehr gegeben. Mit steigender initialer Ni(II)-Konzentration und folglich ansteigendem Adsorptiv/Ligand-Verhältnis nahm die Konkurrenz um die Liganden jedoch zu. Hierbei war zu beobachten, dass die Co(II)-Trennleistung abnimmt (Abbildung 4.4-3) und folglich auch die Gleichgewichtskonstanten wie im Konkurrenzsystem mit Modelllösung einen vergleichbaren abfallenden Trend zeigten (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis $0,38:1 \rightarrow 5,73:1$; $\lg K_{\text{ML}} = 2,84 \rightarrow 1,47$; Tabelle 4.3-2).

Tabelle 4.4-3: Korrelation zwischen dem Gleichgewichts-pH-Wert, der Gleichgewichtskonstante, der Gleichgewichtsbeladung und der integralen Selektivität bei $T = 50 \text{ °C}$ in der Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II) mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung. Für die integrale Selektivität ist in Spalte 7 in den Klammern der jeweilige Grenzwert der Selektivität angegeben, ab dem eine Selektivität für Ni(II) im jeweiligen Experiment vorliegt.

Adsorptive	$c_{\text{M}^{2+},0} / \text{mmol}_{\text{M}} \cdot \text{L}^{-1}$	Adsorptiv/Ligand-Verhältnis / $\mu\text{mol}_{\text{M}} \cdot \mu\text{mol}_{\text{L}}^{-1}$ *)	pH_{GG}	$\lg K_{\text{ML}}$	$q^* / \mu\text{mol}_{\text{M}} \cdot \mu\text{mol}_{\text{L}}^{-1}$	$S_{\text{Ni(II)/L,L}} / -$ (Grenzwert im System)
Ni(II) +	0,33	0,25:1	4,1	3,82	0,056	0,26
Co(II)	1,0			4,27	0,16	(> 0,25)
Ni(II) +	1,0	0,38:1	4,0	4,16	0,21	0,57
Co(II)	1,0			4,38	0,16	(> 0,5)
Ni(II) +	3,3	0,82:1	3,8	3,83	0,57	0,87
Co(II)	1,0			2,81	0,087	(> 0,77)
Ni(II) +	5,6	1,26:1	3,6	3,16	0,70	0,94
Co(II)	1,0			2,45	0,044	(> 0,85)

*) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ wurde für das Verhältnis nicht berücksichtigt

Aufgrund des sich ändernden molaren Adsorptiv-Verhältnis zwischen Ni(II) und Co(II) in den einzelnen Experimenten variierte der Grenzwert, bei dem ein Eintritt der Selektivität bezüglich Ni(II) vorlag. Dieser ist jeweils in den Tabellen 4.4-2 und 4.4-3 (jeweils Spalte 7) angegeben. Da $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ nahezu nicht adsorbierte, wurden dessen Stoffmenge nicht bei der Berechnung des Grenzwertes berücksichtigt. Eine Selektivität des Adsorbens HSU331 bezüglich Ni(II) war definitionsgemäß in jedem Experiment zu beobachten. Mit der Erhöhung des Adsorptiv/Ligand-Verhältnis nahm die Selektivität zu, was auch an der verstärkten

Abnahme der Gleichgewichtskonstante von Co(II) deutlich wurde (Tabellen 4.4-2 und 4.4-3, Spalte 5).

Somit ist die selektive Adsorption von Ni(II) bei geeignetem Adsorptiv/Ligand-Verhältnis (~1:1) in einer Goldelektrolytlösung in Anwesenheit von Co(II) möglich, obwohl sich besonders die Co(II)/HSU331 Stabilitätskonstanten in dem gepufferten System verbessern. Ein Einfluss der Temperatur zwischen 20 °C und 50 °C auf die Adsorption war mit der gepufferten Prozesslösung nicht zu erkennen.

4.4.2 Anwendung im Umfeld des Li-Ionen-Batterie-Recyclings

Neben Ni(II) und Co(II) liegen nach dem *Leaching* auch Li(I) und Mn(II) im Lithium-Ionen-Batterie-Recycling vor [11, S 132]. Zur Überprüfung, ob die selektive Adsorption von Ni(II) mit Adsorbens HSU331 als Aufreinigungsschritt direkt nach dem *Leaching*, als integrierter Teilprozess im hydrometallurgischen Prozess und/oder als Aufreinigungsschritt von eher geringen Konzentrationen von Ni(II) der noch anfallenden Abwässer am Ende stattfinden könnte, wurde die Adsorption auf das äquimolaren Dreistoffgemisch Ni(II)/Co(II)/Li(I) erweitert. In dieser Arbeit wurde Mn(II) nicht berücksichtigt, da gemäß der Irving-Williams-Reihe (Abschnitt 2.5), die sich für die Konkurrenzadsorption von Ni(II) und Co(II) an HSU331 bereits bestätigt hat, Mn(II) weniger stabile Komplexe als Ni(II) oder Co(II) mit Sauerstoff- bzw. Stickstoff-haltigen Liganden wie in HSU331 vorhanden, hervorbringen würde. Außerdem brachten theoretische Berechnungen der effektiven Komplexstabilität nach Gleichung 2.5-4 mit einem $\lg K_{ML} = 7,4$ [46, S. 141] für den identifizierten analogen nicht-immobilisierten Komplex Mn(II)/NTA bei einem pH-Wert von 2,6 ein $K' = 0$ hervor, was zusätzlich darauf hindeutet, dass bei den herrschenden Gleichgewichts-pH-Werten von etwa 2,0-2,4 kein stabiler Komplex erzeugt würde.

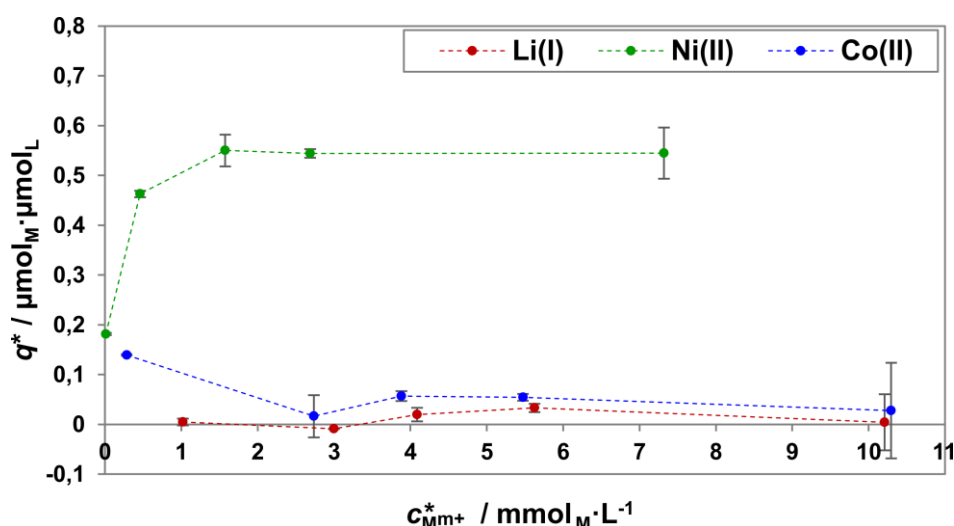


Abbildung 4.4-5: Isothermen für die äquimolare Konkurrenzadsorption mit Ni(II), Co(II) und Li(I) bei $T = 20 \text{ °C}$

Die Isothermen für Ni(II) und Co(II) in der Konkurrenzadsorption im äquimolaren Dreistoffsystem Ni(II)/Co(II)/Li(I) bei $T = 20\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$ zeigten ähnliche Verläufe wie im äquimolaren Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) auf (Abbildung 4.4-5 und 4.4-6). Dies bestätigen die charakteristischen Langmuir-Isothermen Parameter (Tabelle 4.4-4) für Ni(II) und Co(II), die nahezu gleich groß sind wie die aus dem Zweikomponenten-System. Folglich wurde die Adsorption durch das zusätzliche Li(I) nicht beeinflusst.

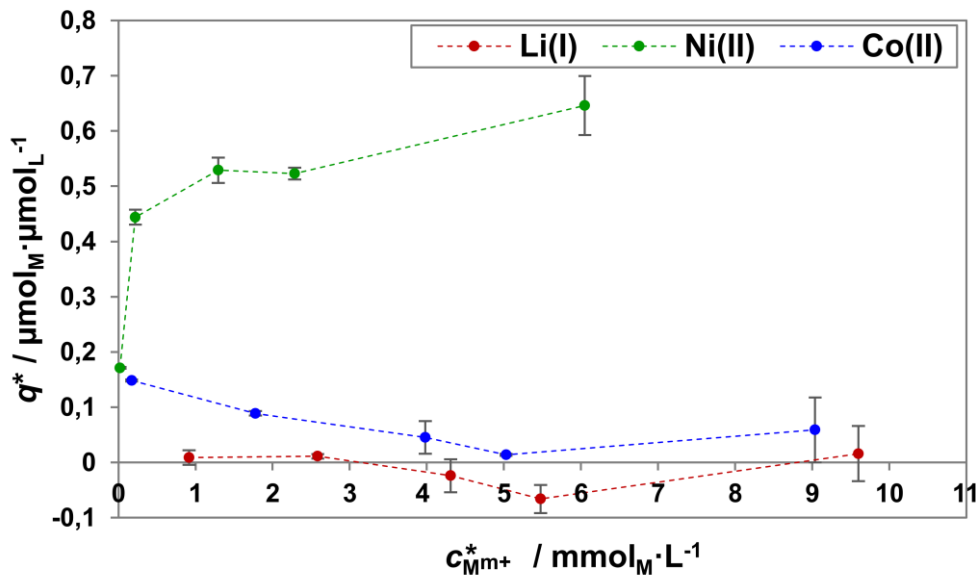


Abbildung 4.4-6: Isothermen für die äquimolare Konkurrenzadsorption mit Ni(II), Co(II) und Li(I) bei $T = 50\text{ °C}$

Die Gleichgewichtsbeladung für Li(I) blieb nahe 0, sodass Li(I) kaum adsorbiert wurde. Die Affinität K_L lag mit $5,1 \cdot 10^{-6}$ bzw. $9,8 \cdot 10^{-6}\text{ L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$ in gleicher Größenordnung wie für $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Berechnete Gleichgewichtskonstanten $\lg K_{ML}$ für Li(I)/HSU331 ergaben sich zu maximal 0,63 (Tabelle 4.4-5, Spalte 4 und 5). Verglichen mit der theoretischen effektiven Komplexstabilität für den identifizierten analogen nicht-immobilisierten Komplex Li(I)/NTA würde bereits bei einem pH-Wert von 7,2 $\lg K' = 0$ ergeben, das heißt keinen stabilen Komplex im sauren Milieu erzeugen (Gleichung 2.5-4, mit $\lg K_{ML} = 2,5$ [46, S. 129]).

Tabelle 4.4-4: Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur in der äquimolaren Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II)/Li(I)

Adsorptiv	$T / \text{°C}$	$K_L / \text{L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$q_{\max} / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$
Ni(II)	20	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,54
Co(II)	20	$4,9 \cdot 10^{-4}$	0,028
Li(I)	20	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,0043
Ni(II)	50	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0,65
Co(II)	50	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,059
Li(I)	50	$9,8 \cdot 10^{-6}$	0,016

Das Hinzufügen von Li(I) in eine wässrige Lösung mit dem Adsorbens HSU331 senkte im Gegensatz zu Ni(II) oder Co(II) nicht den Gleichgewichts-pH-Wert, was in der Einzelkomponenten-Adsorption von Li(I) an HSU331 gezeigt werden konnte ($pH_{GG} = 2,7$, Abbildung A5). Da der pH-Wert jedoch einen großen Einfluss auf die Komplexstabilität von Ni(II)/HSU331 oder Co(II)/HSU331 hat, kann erklärt werden, warum Li(I) die Ni(II)- bzw. Co(II)-Adsorption nicht im Dreistoffsystem beeinflusste.

Der Grenzwert für das Vorliegen einer Selektivität bezüglich Ni(II) ist hier wie im äquimolaren System definiert $S_{Ni(II)/L,L} > 0,5$, (Abschnitt 2.1.4), da Li(I) nicht maßgeblich an der Adsorption beteiligt war. Eine deutliche Selektivität für Ni(II) (Tabelle 4.4-5) ist für beide Temperaturen erst ab den initialen Konzentrationen $2,8 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$ jeder Komponente gegeben. Dieses Phänomen wurde bereits in den Zweikomponenten-Systemen mit Ni(II)/Co(II) beobachtet (Tabelle 4.3-7). Dies ist wieder auf das Adsorptiv/Ligand-Verhältnis zurückzuführen, was auf $\geq 1,06:1$ (Li(I) ausgenommen) eingestellt werden musste, um eine Konkurrenz zwischen Ni(II) und Co(II) um die Bindungsstellen zu erzeugen. Folglich eignet sich das Adsorbens HSU331 zur selektiven adsorptiven Abtrennung von Ni(II) in Anwesenheit von Li(I) und Co(II) in sauren Prozesslösungen bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 4.4-5: Korrelation zwischen der Gleichgewichtskonstante und der integralen Selektivität bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ in der äquimolaren Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II)/Li(I) bei verschiedenen initialen Konzentrationen

Adsorptive	$c_{M^{m+},0} / \text{mmol}_M \cdot L^{-1}$	Adsorptiv/Ligand-Verhältnis / $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	$\lg K_{ML}$		$S_{Ni(II)/L,L} / -$	
			20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
Ni(II) +	1,0	0,57:1	4,33	4,12	0,57	0,54
Co(II) +	1,0		2,85	3,10		
Li(I)	1,0		0,29	0,39		
Ni(II) +	2,8	1,60:1	3,29	3,77	0,91	0,83
Co(II) +	2,8		1,57	1,94		
Li(I)	2,8		0,60	0,63		
Ni(II) +	5,6	3,21:1	2,69	2,67	0,91	0,97
Co(II) +	5,6		1,38	0,52		
Li(I)	5,6		0,60	0,18		
Ni(II) +	10	5,73:1	2,26	2,60	0,88	0,93
Co(II) +	10		0,73	1,15		
Li(I)	10		0,29	0,50		

Aufgrund der Anforderung im hydrometallurgischen Prozess im Batterierecycling alle vorliegenden Metall-Kationen selektiv zu separieren, wäre es prozesstechnisch sinnvoll neben Ni(II) weitere Metall-Kationen durch Adsorption abzutrennen. Die vergleichsweise hohen Affinität von Co(II) zu HSU331 in allen untersuchten Systemen im Gegensatz zu

dem nicht abgetrennten Li(I), sollte dabei ausgenutzt werden. So ist es denkbar, ein zwei-stufiges Verfahren zu etablieren, wobei das Adsorbens HSU331 im ersten Teilprozess selektiv Ni(II) adsorbiert und das gleiche Adsorbens im zweiten Schritt nach der vollständigen Ni(II)-Adsorption auch Co(II) selektiv abtrennt.

Inwieweit andere Schwermetall-Kationen für Ni(II) oder Co(II) eine Konkurrenz bei der Adsorption an HSU331 darstellen könnten, lässt sich mit der Irving-Williams-Reihe und dokumentierten Komplexstabilitäten für verschiedene nicht-immobilisierte Amino-Polycarbonsäuren mit zweiwertigen Metallen der 1. Übergangsreihe in Smith und Martell [46, S. 141 f.] theoretisch abschätzen. Für die selektive Ni(II)-Adsorption könnte ausschließlich die Konkurrenz von Cu(II) einen Einfluss auf die Selektivität haben. Im Falle von Co(II) könnte Zn(II) aufgrund ähnlicher Komplexstabilitäten um die Liganden konkurrieren.

Mit dem Wissen, dass Li(I) mit NTA bei einem pH-Wert größer als 7,2 eine gewisse Komplexstabilität von maximal $\lg K_{ML} = 2,5$ aufweisen kann [46, S. 129], wurde nach einer Möglichkeit gesucht Li(I) mit einem geeigneten Adsorbens in einem dritten Verfahrensschritt zu adsorbieren. Das Adsorbens HSU333, das aufgrund seines starken basischen Charakters nicht weiter untersucht wurde (Abbildung 4.1-9), hat das Natriumsalz der komplementären Base von HSU331 als Liganden. Als das Adsorbens HSU333 mit einer wässrigen Lösung mit $\text{pH}_0 = 2,5$ in Kontakt gebracht wurde, stellte sich ein schwach saurer Gleichgewichts-pH-Wert von $\text{pH}_{GG} = 6,5$ ein. Interessanterweise stellte dies geeignete Adsorptionsbedingungen für Li(I) dar, was mit der Isotherme bei $T = 20\text{ °C}$ quantifiziert werden konnte (Abbildung 4.4-7).

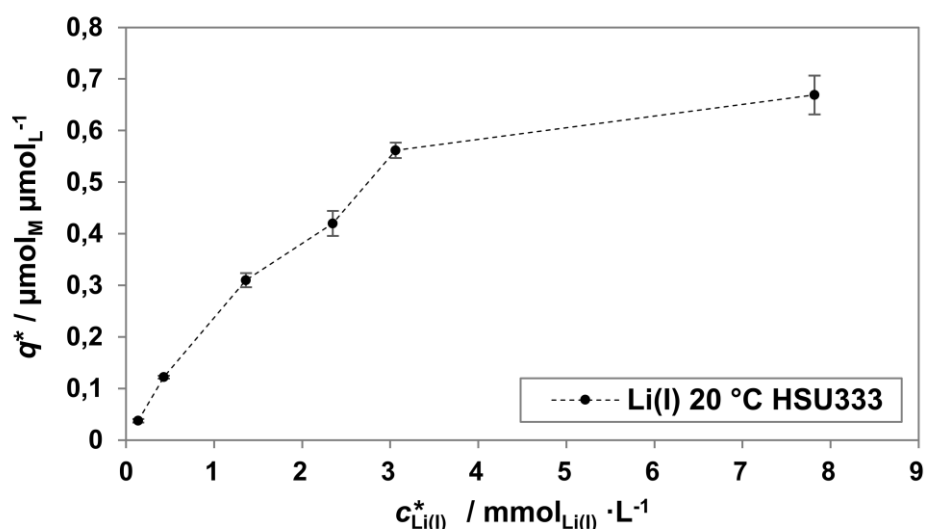


Abbildung 4.4-7: Isotherme für die Einzelkomponenten-Adsorption von Li(I) an dem Adsorbens HSU333 bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 2,5$

Mit $K_L = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$ lag zwar eine relativ geringe Affinität zwischen Adsorbens und Li(I) vor, jedoch wurde mit $q_{\text{max}} = 0,67 \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ eine Beladung in der Größenordnung von Ni(II) mit HSU331 erzeugt (Tabelle 4.4-6). Na(I) stellte dabei keine Konkurrenz dar,

weil die bekannten Komplexstabilitäten mit Amino-Polycarbonsäuren immer größer sind für Li(I) als für Na(I), was an einer größeren Änderung der Standardbildungsentropie bei der Komplexbildung liegt [46, S. 129]. Die erzeugten logarithmierten Komplexstabilitäten für Li(I)/HSU333 bei verschiedenen initialen Konzentrationen lagen bei 2,35 bis 2,48 (Tabelle 4.4-7) in einem pH-Bereich von 6,4 bis 7,0. Die geringen Schwankungen der logarithmierten Komplexstabilitäten über die verschiedenen initialen Konzentrationen könnten auf die geringe Protonenkonzentrationschwankungen (pH-Wert-Veränderung) zurückzuführen sein. Insgesamt traten hier bereits bei nahezu neutralem pH-Wert bereits Komplexstabilitäten auf, die zwischen Li(I) und NTA erst bei einem pH-Wert von 14 dokumentiert sind ($\lg K_{ML} = 2,5$ [46, S. 129]). Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 diskutiert, könnten durch die Immobilisierung der Liganden induktive Effekte geringere pK_s -Werte der Carboxy-Gruppen und stabilere Wechselwirkungen zwischen funktioneller Gruppe und Li(I) hervorrufen.

Tabelle 4.4-6: Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in der Einzelkomponenten-Adsorption für Li(I) an HSU333 bei $T = 20\text{ °C}$ und $pH_0 = 2,5$

Adsorptiv	$T / \text{°C}$	$K_L / \text{L} \cdot \mu\text{mol}_M^{-1}$	$q_{\max} / \mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$
Li(I)	20	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,67

Tabelle 4.4-7: Gleichgewichtskonstante für die Komplexbildung Li(I)/HSU333 bei $T = 20\text{ °C}$ und $pH_0 = 2,5$ für verschiedene initiale Konzentrationen in der Einzelkomponenten-Adsorption

Adsorptiv	$c_{Li^+,0} / \text{mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$	Adsorptiv/Ligand-Verhältnis / $\mu\text{mol}_M \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$	pH_{GG}	$\lg K_{ML} / -$
-	-	-	6,5	-
Li(I)	1,0	0,19:1	6,7	2,48
Li(I)	2,8	0,53:1	6,9	2,48
Li(I)	5,6	1,06:1	7,0	2,57
Li(I)	11	2,10:1	6,4	2,35

Als dritten Prozessschritt nach der selektiven Adsorption von Ni(II) und Co(II) wäre denkbar, das Adsorbens HSU333 zur Adsorption von Li(I) mit einem initialen pH-Wert von 2,5 einzusetzen, was jedoch noch weitere Untersuchungen in Bezug auf die Konkurrenzadsorption von weiteren Bestandteilen wie z.B. Mn(II) voraussetzt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der Entwicklung von Recyclingverfahren für die Rohstoffe Nickel und Cobalt aus einer sauren Lösung bei erhöhter Temperatur ($\text{pH}_0 = 3,5$; $T = 50\text{ °C}$) wurde die Adsorption als selektives Trennverfahren erprobt. Herausfordernd ist dabei die Identifizierung eines Adsorbens, das unter den gegebenen Prozessbedingungen, die eher eine Desorption begünstigen, geeignet ist und zusätzlich selektiv ausschließlich eine Komponente der physikalisch-chemisch ähnlichen Kationen Ni(II) und Co(II) abtrennt.

Bei der Identifizierung eines funktionalen Adsorbens für die selektive Auftrennung von Ni(II) und Co(II) unter den gegebenen Bedingungen wurden zunächst die mit 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-[2-[2-Aminoethylamino]-ethylamino]-propyltrimethoxysilan funktionalisierten Silica-Adsorbentien (Adsorbens HSU503 und HSU501) analysiert, da diese aufgrund von Ergebnissen anderer Studien und ersten im Rahmen der vorliegenden Arbeit vermessenen, hohen Trennleistungen favorisiert wurden. Systematische Untersuchungen zeigten, dass durch beide Adsorbentien pH-Wert-Anstiege in Richtung des basischen Milieus verursacht wurden. Das Adsorbens HSU503 erzielte dabei ausschließlich eine unspezifische Abtrennung durch eine Metallhydroxid-Fällung und nicht, wie in der Literatur beschrieben, durch Adsorption. Für hohe initiale Konzentrationen ($c_{\text{M}^{2+},0} = 3,0\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$) ermöglichte Adsorbens HSU501 die Abtrennung durch Adsorption (Komplexierung), jedoch konnte eine zusätzliche Abtrennung durch Hydroxid-Fällung bei geringen Adsorptivkonzentrationen ($c_{\text{M}^{2+},0} = 0,30\text{ mmol}_M\cdot\text{L}^{-1}$) nicht ausgeschlossen werden. Die Erkenntnisse aus der kontinuierlichen Versuchsführung bestätigten die Ergebnisse aus den diskontinuierlichen Versuchen und verdeutlichten, dass mit der Annäherung des pH-Wertes am Kolonnenausgang an den Eingangs-pH-Wert Desorptions- bzw. Dissoziationsbedingungen vorlagen. Folglich wurde die anfängliche Abtrennung rückgängig gemacht. Aufgrund der Nichteignung der zunächst ausgewählten Adsorbentien wurde empfohlen, im Adsorbens-Auswahlverfahren als erstes Screening-Kriterium zu untersuchen, ob die Adsorbentien in der Adsorptivlösung basisch reagieren, um diese Eigenschaft ausschließen zu können.

In einem zweiten Adsorbens-Auswahlverfahren wurde dieses Kriterium berücksichtigt. Das Adsorbens HSU331 qualifizierte sich durch seinen sauren Charakter und einem pH_{pzc} von 1,94 sowie hohen Trennleistungen bei $T = 20\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$, was eine Adsorption im stark sauren Milieu sowie erhöhter Temperatur ermöglichte. In den Einzelkomponenten-Adsorptionsversuchen wurden für Ni(II) ($q_{\text{max}} = 0,59\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Ni(II)}}\cdot\mu\text{mol}_L^{-1}$, $T = 50\text{ °C}$) immer höhere Gleichgewichtsbeladungen als für Co(II) ($q_{\text{max}} = 0,52\text{ }\mu\text{mol}_{\text{Co(II)}}\cdot\mu\text{mol}_L^{-1}$, $T = 50\text{ °C}$) erreicht. Analog dazu waren auch die Gleichgewichtskonstanten für Ni(II) höher (max. $\lg K_{\text{ML}} = 4,30$) als für Co(II) (max. $\lg K_{\text{ML}} = 2,83$). Die Freisetzung von mindestens zwei Protonen pro komplexiertem Adsorptiv deutete auf das Vorliegen der Abtrennung durch eine Chelat-Komplexierung hin. Positive Änderungen der Standardadsorptionsentropie bestärkte dies. Letzteres bewirkte, dass die Änderung der freien Standardadsorptionsenthal-

pie bei steigender Temperatur stärker negativere Werte aufwies, sodass der spontane Charakter bei erhöhter Temperatur erhalten blieb. Kinetische Untersuchung in den Einzelkomponenten-Systemen Ni(II) und Co(II) zeigten, dass die Gleichgewichtsbeladungen nach 5 bis 10 min erreicht wurden, sodass kurze Verweilzeiten für die spätere kontinuierliche Betriebsweise der Adsorption eingestellt werden können. Optimale Desorptionsergebnisse wurden für Co(II) mit einer Desorptionslösung mit einem pH-Wert von 1,0 (0,1 M Salpetersäure) erreicht, hingegen für Ni(II) erst bei einem pH-Wert von 0,5 (0,3 M Salpetersäure). Dies korrelierte mit der höheren Gleichgewichtskonstante von Ni(II)/HSU331, da ein größerer Protonengradient benötigt wurde, um Ni(II) aus der Komplexbildung zu verdrängen.

In der Konkurrenzadsorption konnte im Gleichgewichtszustand eine integrale Selektivität für Ni(II) bis zu $S_{\text{Ni(II)/L,L}} = 0,98$ quantifiziert werden. Voraussetzung für eine eindeutige Selektivität des Adsorbens gegenüber Ni(II) war, dass die gesamte initiale Adsorptivstoffmenge ungefähr der Stoffmenge der vorliegenden Bindungsstellen entsprach (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis $\sim 1:1$). Dies konnte mit den Ergebnissen der Experimente zur Beschreibung der Kinetik der Adsorption im Konkurrenzsystem erklärt werden. Zunächst wurden Ni(II) und Co(II) parallel abgetrennt. Ab einer Versuchszeit von 50 s ($c_{\text{M}^{2+},0} = 5,6 \mu\text{mol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) bzw. 120 s ($c_{\text{M}^{2+},0} = 2,8 \mu\text{mol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) begann eine Verdrängung von bereits komplexiertem Co(II) durch die Adsorption von Ni(II), was bei direkter Konkurrenz um die Liganden auf die höhere Stabilität des Ni(II)/HSU331-Komplexes zurückzuführen war. Die Selektivität basiert dementsprechend auf einem energetischen Effekt.

Bei Erweiterung der Modelllösung Ni(II)/Co(II) mit einer Goldelektrolytlösung erzeugten höhere Gleichgewichts-pH-Werte ($\text{pH}_{\text{GG}} \sim 4,0$), die durch die Pufferwirkung einiger Bestandteile der Elektrolytlösung hervorgerufen wurden, allgemein höhere Komplexstabilitäten, besonders für die Adsorption von Co(II). Obwohl Co(II) stabilere Komplexe als in der ungepufferten Modelllösung hervorbrachte, verminderte sich diese, sobald eine direkte Konkurrenz um die Liganden (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis $\sim 1:1$) vorlag. Ni(II) wies dabei die höhere Gleichgewichtskonstante mit dem Liganden auf und wurde selektiv abgetrennt ($S_{\text{Ni(II)/L,L}}$ bis 0,94). Der $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Komplex wurde nahezu nicht adsorbiert. Adsorbens HSU331 eignet sich damit grundlegend für den Einsatz zur selektiven Abtrennung der Störkomponente Ni(II) aus Goldelektrolytlösungen.

Die integrale Selektivität bezüglich Ni(II) blieb vergleichbar bis zu $S_{\text{Ni(II)/L,L}} = 0,97$ bei Erweiterung des Modellsystems Ni(II)/Co(II) um Li(I), da Li(I) nicht an der Adsorption beteiligt war. Aufgrund der Affinität von Co(II) gegenüber HSU331 ist es denkbar, im Anschluss an eine selektive Ni(II)-Adsorption, das Adsorbens HSU331 in einem zweiten Prozessschritt für eine selektive Co(II)-Adsorption einzusetzen. Erste Ergebnisse für eine mögliche Li(I)-Adsorption im letzten Schritt im hydrometallurgischen Batterierecycling wurden mit dem

Adsorbens HSU333 gewonnen. Die selektive Adsorption stellt somit ein geeignetes Verfahren zur Integration in den hydrometallurgischen Prozess im Batterierecycling dar.

6 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit demonstrieren die grundlegende Eignung des Adsorbens HSU331 für die selektive Adsorption von Ni(II) im sauren Milieu und Temperaturen bis $T = 50\text{ °C}$. Im nächsten Schritt ist die Überführung der Adsorption aus der diskontinuierlichen in die kontinuierliche Betriebsweise geplant. Hierbei ist zu beachten, dass das Eintreten einer Selektivität im Adsorber-Festbett weniger stark als im diskontinuierlichen Betrieb von dem eingestellten initialen Adsorptiv/Ligand-Verhältnis abhängt. Stattdessen wird, wie in der Konkurrenz-Kinetik gezeigt, die Summe der Ni(II)-Kationen, die im zeitlichen Verlauf in das Adsorbens strömen, im Verhältnis zu der Stoffmenge der Liganden bestimmend dafür sein, wann die Verdrängung von Co(II) beginnt und folglich eine Selektivität gegenüber Ni(II) einsetzt.

Im Fall des Batterierecyclings sollte als nächstes erprobt werden, wie im kontinuierlichen Betrieb drei hintereinander geschalteten Adsorberkolonnen ausgelegt sein müssen, sodass zunächst Ni(II) selektiv adsorbiert wird (HSU331), anschließend Co(II) (HSU331) und abschließend Li(I) (HSU333).

Für den großtechnischen Betrieb der Adsorption sollte ein geeignetes Syntheseverfahren entwickelt werden, um die Liganden auf einer großporigeren Silica-Matrix zu funktionalisieren, sodass die Druckverluste bei der Durchströmung des Adsorber-Festbetts mit hohen Volumenströmen verringert werden. Auf Basis der Desorptionsergebnisse ist es denkbar, ein zweistufig selektives Desorptionsverfahren zu entwickeln, in dem zunächst Co(II) und anschließend Ni(II) in einem zweiten Schritt desorbiert wird.

Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Kommission; *Study on the Review of the List of Critical Raw Materials - Final Report*. Publications Office of the European Union, Luxemburg, LUX, 2020, ISBN 978-92-76-21050-4.
- [2] P. Alves Dias, D. Blagoeva, C. Pavel, N. Arvanitidis; *Cobalt: Demand-supply Balances in the Transition to Electric Mobility*. EUR 29382 EN, Publication Office of the European Union, Luxemburg, LUX, 2018, ISBN 978-92-79-94311-9.
- [3] M. Henckens, E. Worrell; *Reviewing the Availability of Copper and Nickel for Future Generations. The Balance Between Production Growth, Sustainability and Recycling Rates*. Journal of Cleaner Production, 2020, 264, 121460 (12 Seiten).
- [4] Europäische Kommission; *Proposal for a Regulation of the European Parliament and the Council Concerning Batteries and Waste Batteries, Repealing Directive 2006/66/EC and Amending Regulation (EU) No 2019/1020*. Publications Office of the European Union, Luxemburg, LUX, 2020.
- [5] K. Pan, W.X. Wang; *Trace Metal Contamination in Estuarine and Coastal Environments in China*. Science of the Total Environment, 2012, 421, 3-16.
- [6] H. Ali, E. Khan, I. Ilahi; *Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation*. Journal of Chemistry, 2019, 2019, Article ID 6730305 (14 Seiten).
- [7] J.E. Gall, R.S. Boyd, N. Rajakaruna; *Transfer of Heavy Metals Through Terrestrial Food Webs: A Review*. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187, Artikel ID 201 (21 Seiten).
- [8] M.L. Sall, A.K.D. Diaw, D. Gningue-Sall, S.E. Aaron, J.J. Aaron; *Toxic Heavy Metals: Impact on the Environment and Human Health, and Treatment with Conducting Organic Polymers, a Review*. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27, 29927-29942.
- [9] L. Leyssens, B. Vinck, C. van der Straeten, F. Wuyts, L. Maes; *Cobalt Toxicity in Humans – A Review of the Potential Sources and Systemic Health Effects*. Toxicology, 2017, 387, 43-56.
- [10] P. Meshram, B. Pandey, T. Mankhand; *Extraction of Lithium from Primary and Secondary Sources by Pre-treatment, Leaching and Separation: A Comprehensive Review*. Hydrometallurgy, 2014, 150, 192-208.
- [11] S. Windisch-Kern, E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhaufen, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch, F. Part; *Recy-*

-
- cling Chains for Lithium-ion Batteries: A Critical Examination of Current Challenges, Opportunities and Process Dependencies*. Waste Management, 2022, 138, 125-139.
- [12] L. Li, J.B. Dunn, X.X. Zhang, L. Gaines, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine; *Recovery of Metals from Spent Lithium-ion Batteries with Organic Acids as Leaching Reagents and Environmental Assessment*. Journal of Power Sources, 2013, 233, 180-189.
- [13] B. Fan, X. Chen, T. Zhou, J. Zhang, B. Xu; *A Sustainable Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-ion Batteries*. Waste Management & Research, 2016, 34, 474-481.
- [14] L.J. Durney; *Electrochemical and Chemical Deposition*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 12, Wiley, Weinheim, DE, 2012.
- [15] S.-K. Pang, K.-C. Yung; *Chelating Resin for Removal of Nickel Impurities from Gold Electroplating Solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52, 2418-2424.
- [16] DGO-Fachausschuss Edelmetalle; *Galvanische Abscheidung von Gold*. Leuze Verlag, Saulgau, DE, 1999.
- [17] F. Fu, Q. Wang; *Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review*. Journal of Environmental Management, 2011, 92, 407-418.
- [18] M.L. Rahman, S.M. Sarkar, M.M. Yusoff, *Efficient Removal of Heavy Metals from Electroplating Wastewater Using Polymer Ligands*. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10, 352-361.
- [19] A. Izzati, H. Petrus, A. Prasetya; *Nickel Recovery from Precipitate of NCA Lithium-ion Battery Leach Liquor by Using Disodium Ethylene Diamine Tetraacetate*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 882, Article ID 012002 (6 Seiten).
- [20] A. Iizuka, Y. Yamashita, H. Nagasawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa; *Separation of Lithium and Cobalt from Waste Lithium-ion Batteries via Bipolar Membrane Electrodialysis Coupled with Chelation*. Separation and Purification Technology, 2013, 113, 33-41.
- [21] A.J. Chaudhary, J.D. Donaldson, S.M. Grimes, N.G. Yasri; *Separation of Nickel from Cobalt Using Electrodialysis in the Presence of EDTA*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30, 439-445.
- [22] M. Ajmal, R.A.K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad; *Adsorption Studies on Citrus Reticulata (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni(II) from Electroplating Wastewater*. Journal of Hazardous Materials, 2000, 79, 117-131.

-
- [23] E. Repo, J.K. Warchol, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M.E.T. Sillanpää; *Aminopolycarboxylic Acid Functionalized Adsorbents for Heavy Metals Removal from Water*. Water Research, 2013, 47, 4812-4832.
- [24] M. Ferri, S. Campisi, A. Gervasini; *Nickel and Cobalt Adsorption on Hydroxyapatite: A Study for the De-metalation of Electronic Industrial Wastewaters*. Adsorption – Journal of the International Adsorption Society, 2019, 25, 649-660.
- [25] E. Gerold, S. Luidold, H. Antrekowitsch; *Selective Precipitation of Metal Oxalates from Lithium Ion Battery Leach Solutions*. Metals, 2020, 10, Article ID 1435 (15 Seiten).
- [26] A. Fernandes, J.C. Afonso, A.J.B. Dutra, *Separation of Nickel(II), Cobalt(II) and Lanthanides from Spent Ni-MH Batteries by Hydrochloric Acid Leaching, Solvent Extraction and Precipitation*. Hydrometallurgy, 2013, 133, 37-43.
- [27] D.-i. Ra, K.-S. Han; *Used Lithium Ion Rechargeable Battery Recycling Using Etoile-Rebatt Technology*. Journal of Power Sources, 2006, 163, 284-288.
- [28] E. Schweda, *Jander / Blasius Anorganische Chemie I*. Hirzel, Stuttgart, DE, 2016, ISBN 978-3-7776-2364-1.
- [29] A. Schönbacher; *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*. Springer, Berlin, DE, 2013, ISBN 978-3-642-62637-1.
- [30] L. Duan, Y. Cui, Q. Li, J. Wang, C. Man, X. Wang; *Recycling and Direct-regeneration of Cathode Materials from Spent Ternary Lithium-ion Batteries by Hydrometallurgy: Status Quo and Recent Developments: Economic Recovery Methods for Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Cathode Materials*. Johnson Matthey Technology Review, 2021, 65, 431-452.
- [31] X. Chen, Y. Chen, T. Zhou, D. Lui, H. Hu, S. Fan; *Hydrometallurgical Recovery of Metal Values from Sulfuric Acid Leaching Liquor of Spent Lithium-ion Batteries*. Waste Management, 2015, 38, 349-356.
- [32] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodríguez, J.M. Pérez, M. Colledani; *Lithium-ion Batteries Towards Circular Economy: A Literature Review of Opportunities and Issues of Recycling Treatments*. Journal of Environmental Management, 2020, 264, Article ID 110500 (12 Seiten).
- [33] E. Worch; *Adsorption Technology in Water Treatment*. Walter de Gruyter, Berlin, DE, 2012, ISBN 978-3-11-024022-1.
- [34] H.-J. Bart, U. von Gemmingen; *Adsorption*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 1, Wiley, Weinheim, DE, 2012.

-
- [35] S. Babel, T.A. Kurniawan; *Low-cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review*. Journal of Hazardous Materials, 2003, 97, 219-243.
- [36] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban; *Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a Ternary Aqueous Solution by Amino Functionalized Mesoporous and Nano Mesoporous Silica*. Chemical Engineering Journal, 2009, 153, 70-79.
- [37] E. Da'na, A. Sayari; *Adsorption of Heavy Metals on Amine-functionalized SBA-15 Prepared by Co-condensation: Applications to Real Water Samples*. Desalination, 2012, 285, 62-67.
- [38] J. Aguado, J.M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón; *Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-functionalized Mesoporous Silica*. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163, 213-221.
- [39] E. Repo, T.A. Kurniawan, J.K. Warchol, M.E.T. Sillanpää; *Removal of Co(II) and Ni(II) Ions from Contaminated Water Using Silica Gel Functionalized with EDTA and/or DTPA as Chelating Agents*. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171, 1071-1080.
- [40] T.M. Albayati, A.A. Sabri, D.B. Abed; *Adsorption of Binary and Multi Heavy Metals ions from Aqueous Solution by Amine Functionalized SBA-15 Mesoporous Adsorbent in a Batch System*. Desalination and Water Treatment, 2019, 151, 315-321.
- [41] M. Ghorbani, S.M. Nowee, N. Ramezani, F. Raji; *A New Nanostructured Material Amino Functionalized Mesoporous Silica Synthesized via Co-condensation Method for Pb(II) and Ni(II) Ion Sorption from Aqueous Solution*. Hydrometallurgy, 2016, 161, 117-126.
- [42] L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier; *Functionalized Silica for Heavy Metal Ions Adsorption*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 221, 221-230.
- [43] R.M. Pollack, S. Ritterstein; *Primary Amine Catalysis in the Dealdolization of Diacetone Alcohol*. Journal of the American Chemical Society, 1972, 94, 5064-5069.
- [44] R.M. Smith, A.E. Martell; *Critical Stability Constants: Second Supplement*. Bd. 6, Springer, New York, NY, USA, 1989, ISBN 978-1-4615-6764-6.
- [45] R.P. Pogorilyi, I. Pyylypchuk, I.V. Melnyk, Y.L. Zub, G.A. Seisenbaeva; *Sol-gel Derived Adsorbents with Enzymatic and Complexonate Functions for Complex Water Remediation*. Nanomaterials, 2017, 7, Article ID 298, (17 Seiten).
- [46] R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants, Enthalpies and Entropies for the Formation of Metal Complexes of Aminopolycarboxylic Acids and Carboxylic Acids*. Science of the Total Environment, 1987, 64, 125-147.

-
- [47] E. Repo, J.K. Warchol, T.A. Kurniawan, M.E.T. Sillanpää; *Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA-and/or DTPA-modified Chitosan: Kinetic and Equilibrium Modeling*. Chemical Engineering Journal, 2010, 161, 73-82.
- [48] K. Inoue, K. Yoshizuka, K. Ohto; *Adsorptive Separation of some Metal Ions by Complexing Agent Types of Chemically Modified Chitosan*. Analytica Chimica Acta, 1999, 388, 209-218.
- [49] D. Bathen, M. Breitbach; *Adsorptionstechnik*. Springer, Berlin, DE, 2001, ISBN 33-540-41908-X.
- [50] G. Wedler, H.-J. Freund; *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 5. Auflage, Wiley, Weinheim, DE, 2004, ISBN 3-527-31066-5.
- [51] H. Rosenfeld, S. Peper, T. Täffner, M. Kötke, M.A. Fonka, H. Temme, B. Niemeyer; *Effektive Stofftrennung in Gas-und Flüssigphase durch selektive Adsorption*. Chemie Ingenieur Technik, 2011, 8, 1229-1236.
- [52] B. Niemeyer; *Reaktionstechnische Untersuchungen zur Affinitätstrennung bei hohen Drücken*. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, Erlangen, DE, 1990.
- [53] Fachbereich Umweltschutztechnik, *VDI Richtlinie 3674 – Waste Gas Cleaning by Adsorption – Process Gas and Waste Gas Cleaning*. VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss, Beuth, Düsseldorf, DE, 2013.
- [54] M.V. Dinu, E.S. Dragan; *Heavy Metals Adsorption on some Iminodiacetate Chelating Resins as a Function of the Adsorption Parameters*. Reactive and Functional Polymers, 2008, 68, 1346-1354.
- [55] A. Baraka, P. Hall, M. Heslop; *Preparation and Characterization of Melamine-formaldehyde-DTPA Chelating Resin and its Use as an Adsorbent for Heavy Metals Removal from Wastewater*. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67, 585-600.
- [56] F. Gode, E. Pehlivan; *A Comparative Study of two Chelating Ion-exchange Resins for the Removal of Chromium(III) from Aqueous Solution*. Journal of Hazardous Materials, 2003, 100, 231-243.
- [57] A.E. Ofomaja, E.B. Naidoo, A. Pholosi; *Intraparticle Diffusion of Cr(VI) Through Biomass and Magnetite Coated Biomass: A Comparative Kinetic and Diffusion Study*. South African Journal of Chemical Engineering, 2020, 32, 39-55.
- [58] A.A Atia, A.M. Donia, S.A. El-Enein, A.M. Yousif; *Effect of Chain Length of Aliphatic Amines Immobilized on a Magnetic Glycidyl Methacrylate Resin towards the Uptake Behavior of Hg(II) from Aqueous Solutions*. Separation Science and Technology, 2007, 42, 403-420.

-
- [59] A. A. Atia, A.M. Donia, A.M. Yousif; *Removal of some Hazardous Heavy Metals from Aqueous Solution Using Magnetic Chelating Resin with Iminodiacetate Functionality*. Separation and Purification Technology, 2008, 61, 348-357.
- [60] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj; *Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead(II) onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279, 307-313.
- [61] F. Kriese, S. Lassen, B. Niemeyer; *Recovery Process for Critical Metals: Selective Adsorption of Nickel(II) from Cobalt(II) at Acidic Condition and Elevated Temperature*. Adsorption Science & Technology, 2023, 2023, Article ID 5334353 (11 Seiten).
- [62] K.S.W. Sing; *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57, 603-619.
- [63] W. Henry; *III. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1803, 93, 29-274.
- [64] I. Langmuir; *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40, 1361-1403.
- [65] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60, 309-319.
- [66] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller; *On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940, 62, 1723-1732.
- [67] H. Freundlich; *Über die Adsorption in Lösungen*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1907, 57, 385-470.
- [68] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken; *Technische Chemie*. 2. Auflage, Wiley, Weinheim, DE, 2013, ISBN 3-527-33072-0.
- [69] B. Lohrengel; *Einführung in die thermischen Trennverfahren*. 2. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, DE, 2012, ISBN 978-3-486-71743-3.
- [70] E.L. Cussler; *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. 3rd ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2009, ISBN 978-0-521-87121-1.
- [71] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken; *Chemische Reaktionstechnik – Lehrbuch der technischen Chemie*. Bd. 1, Thieme, Stuttgart, DE, 1987, ISBN 3-13-687501-X.

-
- [72] W.J. Weber Jr, J.C. Morris; *Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution*. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, 89, 31-59.
- [73] E. Repo, J.K. Warchol, A. Bhatnagar, M. Sillanpää; *Heavy Metals Adsorption by Novel EDTA-modified Chitosan-silica Hybrid Materials*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358, 261-267.
- [74] Q. Zhu, G.D. Moggridge, C. D'Agostino; *Adsorption of Pyridine from Aqueous Solutions by Polymeric Adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and Diffusion Analysis*. Chemical Engineering Journal, 2016, 306, 1223-1233.
- [75] S. Lagergren; *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe*. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 1898, 24, 1-39.
- [76] Y.-S. Ho, G. McKay; *The Sorption of Lead(II) Ions on Peat*. Water Research, 1999, 33, 578-584.
- [77] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin; *Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites*. Water Research, 1984, 18, 1501-1507.
- [78] R.T. Yang; *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1987, ISBN 0-409-90004-4.
- [79] H.L. Vasconcelos, E. Guibal, R. Laus, L. Vitali, V.T. Fávere; *Competitive Adsorption of Cu(II) and Cd(II) Ions on Spray-Dried Chitosan Loaded with Reactive Orange 16*. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29, 613-618.
- [80] C. Niehus; *Untersuchungen zur Selektivität unterschiedlich substituierter Iminodiessigsäure-Ionenaustauscher gegenüber zweiwertigen Metallionen*. Universität Potsdam, Dissertation, Potsdam, DE, 2007.
- [81] P. Grassmann, F. Widmer, H. Sinn; *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, DE, 1996, ISBN 3-11-010787-2.
- [82] J. Huang, M. Ye, Y. Qu, L. Chu, R. Chen, Q. He, D. Xu; *Pb(II) Removal from Aqueous Media by EDTA-modified Mesoporous Silica SBA-15*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 385, 137-146.
- [83] X. Zhao, L. Song, J. Fu, P. Tang, F. Liu; *Adsorption Characteristics of Ni(II) onto MA-DTPA/PVDF Chelating Membrane*. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189, 732-740.
- [84] Y. Shiraishi, G. Nishimura, T. Hirai, I. Komasaawa; *Separation of Transition Metals Using Inorganic Adsorbents Modified with Chelating Ligands*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41, 5065-5070.

-
- [85] M. Muresanu, A. Reiss, J. Stefanescu, E. David, V. Parvulescu, G. Renard, V. Hu-
lea; *Modified SBA-15 Mesoporous Silica for Heavy Metal Ions Remediation*. *Chemo-*
sphere, 2008, 73, 1499-1504.
- [86] E. Da'na, A. Sayari; *Adsorption of Copper on Amine-functionalized SBA-15 Pre-*
pared by Co-condensation: Equilibrium Properties. *Chemical Engineering Journal*,
2011, 166, 445-453.
- [87] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah; *Adsorptive Removal of Nickel(II) Ions from*
Aqueous Environment: A Review. *Journal of Environmental Management*, 2016,
179, 1-20.
- [88] L.N.H. Arakaki, L.M. Nunes, J.A. Simoni, C. Airoidi; *Ethyleneimine Anchored on*
Thiol-modified Silica Gel Surface – Adsorption of Divalent Cations and Calorimetric
Data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 228, 46-51.
- [89] I. Voigt; *Synthese und Oberflächencharakterisierung von Poly(vinylamin)-co-Poly-*
(vinylformamid)-Kieselgel-Hybrid-Materialien. TU Chemnitz, Dissertation, Chemnitz,
DE, 2001.
- [90] K.K. Unger; *Porous Silica*. Elsevier, Amsterdam, NL, 1979, ISBN: 0-444-41616-1.
- [91] P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra; *Chemical Modification of Silica Surface by Immobi-*
lization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions. *Talanta*,
2004, 62, 1005-1028.
- [92] R.D. Hancock, A.E. Martell; *Ligand Design for Selective Complexation of Metal Ions*
in Aqueous Solution. *Chemical Reviews*, 1989, 89, 1875-1914.
- [93] E. Da'na; *Adsorption of Heavy Metals on Functionalized-mesoporous Silica: A Re-*
view. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 247, 145-157.
- [94] N.L. Dias Filho, W.L. Polito, Y. Gushikem; *Sorption and Preconcentration of Some*
Heavy Metals by 2-mercaptobenzothiazole-clay. *Talanta*, 1995. 42, 1031-1036.
- [95] L. Yang, Y. Li, X. Jin, Z. Ye, X. Ma. L. Wang, Y. Liu; *Synthesis and Characterization*
of a Series of Chelating Resins Containing Amino/Imino-carboxyl Groups and Their
Adsorption Behavior for Lead in Aqueous Phase. *Chemical Engineering Journal*,
2011, 168, 115-124.
- [96] F.V. Pereira, L.V.A. Gurgel, L.F. Gil; *Removal of Zn²⁺ from Aqueous Single Metal*
Solutions and Electroplating Wastewater with Wood Sawdust and Sugarcane
Bagasse Modified with EDTA Dianhydride (EDTAD). *Journal of Hazardous Mate-*
rials, 2010, 176, 856-863.
- [97] J. Schwarz, C. Driscoll, A. Bhanot; *The Zero Point of Charge of Silica-Alumina Oxide*
Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, 97, 55-61.

-
- [98] V. Gupta, I. Ali, V. Saini; *Removal of Chlorophenols from Wastewater Using Red Mud: An Aluminum Industry Waste*. Environmental Science & Technology, 2004, 38, 4012-4018.
- [99] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh; *Adsorption of Phenol by Bentonite*. Environmental Pollution, 2000, 107, 391-398.
- [100] M. Van den Bergh, A. Krajnc, S. Voorspoels, S.R. Tavares, S. Mullens, I. Beurroies, G. Maurin, G. Mali, D.E. De Vos; *Highly Selective Removal of Perfluorinated Contaminants by Adsorption on All-Silica Zeolite Beta*. Angewandte Chemie, 2020, 132, 14190-14194.
- [101] R. Pełech, E. Milchert, R. Wróbel, *Adsorption Dynamics of Chlorinated Hydrocarbons from Multi-component Aqueous Solution onto Activated Carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137, 1479-1487.
- [102] E. Popovici, E., R. Pode, E. Reisz, L. Coheci, V. Pode, E-M. Seftel; *Adsorption of Phosphat Anions and Thiocyanate Anions on Mg₃Al-HT Anionic Clay*. Revista de Chimie, 2007, 58, 13-15.
- [103] L. Maslukah, M. Zainuri, A. Wirasatriya, R. Widiaratih; *Kinetic Study on Adsorption and Desorption Phosphat Ion (PO₄²⁻) in Sediment Semarang Dan Jepara*. Jurnal Ilmu dan Teknologi Kelautan Tropis, 2020, 12, 383-394.
- [104] C.A. Martinson, K. Reddy; *Adsorption of Arsenic(III) and Arsenic(V) by Cupric Oxide Nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336, 406-411.
- [105] U. Wietelmann, M. Steinbild; *Lithium and Lithium Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 21, Wiley, Weinheim, DE, 2014.
- [106] D.G.E. Kerfoot; *Nickel*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 24, Wiley, Weinheim, DE, 2000.
- [107] N. Wiberg, E. Wiberg, A.F. Holleman; *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Auflage, 2007, Walter de Gruyter, Berlin, DE, 2007, ISBN 978-3-11-017770-1.
- [108] J.D. Donaldson, D. Beyersmann; *Cobalt and Cobalt Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 9, Wiley, Weinheim, DE, 2003.
- [109] C. Janiak, H.J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser; *Riedel Moderne Anorganische Chemie*. 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, DE, 2012, ISBN 978-3-11-024901-9.
- [110] F. Scholz, H. Kahlert; *Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie*. 2. Auflage, Springer, Berlin, DE, 2019, ISBN 978-3-662-61107-4.
- [111] D.C.Harris; *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. 8. Auflage, Springer, Berlin, DE, 2014, ISBN 978-3-642-37788-4.

-
- [112] B. Sun, F.J. Zhao, E. Lombi, S.P. McGrath; *Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils Using EDTA*. Environmental Pollution, 2001, 113, 111-120.
- [113] K. Lieser; *Teilschritte von Fällungsreaktionen*. Angewandte Chemie, 1969. 81, 206-221.
- [114] A.E. Martell, R.M. Smith; *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes*. Bd. 4, Springer, New York, NY, USA, 1974, ISBN 978-1-4757-5506-0.
- [115] D.A. Skoog, J.J. Leary; *Instrumentelle Analytik Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. Springer, Berlin, DE, 1996, ISBN 978-3-662-07917-1.
- [116] J.H. Gross; *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Springer, Berlin, DE, 2013, ISBN 978-3-8274-2980-3.
- [117] M. Schönbacher; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*. Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth, 2016, 723-727.
- [118] R.S. Houk, J.J. Thompson; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Mass Spectrometry Reviews, 1988, 7, 425-461.
- [119] M.H Gey; *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*. Springer, Berlin, DE, 2015, ISBN 978-3-662-46254-6.
- [120] Analytical Methods Committee; *Evaluation of Analytical Instrumentation. Part XIX CHNS Elemental Analysers*. Accreditation and Quality Assurance, 2006. 11, 569-576.
- [121] H. Borchers; *Ausgewählte Untersuchungsmethoden*. De Gruyter, Berlin, DE, 1972, ISBN 978-3-11-003572-8.
- [122] G.H. Michler; *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Springer, Wiesbaden, DE, 2019, ISBN 978-3-658-26687-5.
- [123] M.K. Kim; *Digital Holographic Microscopy*. Springer, New York, NY, USA, 2011, ISBN 978-1-4419-7792-2.
- [124] Fa. Keyence; *Einführung in die Digitalmikroskopie*. Bd. 1-4, Informationsschrift, Neulsenburg, DE, 2018.
- [125] L. Zhuravlev; *The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 173, 1-38.
- [126] O. Braaß, P.H. Thiesen, V. Behrens, B. Niemeyer; *Adsorptionskinetik von geruchsaktiven Substanzen an funktionalisierten Silicagelen und Aktivkohle*. Chemie Ingenieur Technik, 2002, 74, 1331-1334.

-
- [127] P.H. Thiesen, I.T. Mahlke, B. Niemeyer; *Characterization of Adsorbents for Odour Reduction*. Progress in Colloid and Polymer Science, 2002, 121, 23-27.
- [128] H. Helmholz, S. Cartellieri, L.-Z. He, P.H. Thiesen, B. Niemeyer; *Process Development in Affinity Separation of Glycoconjugates with Lectins as Ligands*. Journal of Chromatography A, 2003, 1006, 127-135.
- [129] M. Kötke; *Untersuchung der Eignung von Triazin- und Boronsäureliganden für affinitäts-basierte Verfahren*. Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg, Dissertation, Hamburg, DE, 2012.
- [130] T.W. May, R.H. Wiedmeyer; *A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS*. Atomic Spectroscopy, 1998, 19, 150-155.
- [131] Agilent Technologies; *Agilent 7900 ICP-MS Techniques and Operations – Course Number R3925A – Student Manual*. Bd. 1, Alpharetta, GA, USA, 2012.
- [132] H. Tran, F. Roddick, J. O'Donnell; *Comparison of Chromatography and Desiccant Silica Gels for the Adsorption of Metal Ions – I. Adsorption and Kinetics*. Water Research, 1999, 33, 2992-3000.
- [133] X. Zhang, Y. Wu, X. Li, X. Meng, H. Shi, Z. Wu, J. Zhang; *Preparation of Mesoporous Silica from Coal Slag and Its Metal Ion Adsorption Behavior*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36, 753-762.
- [134] D.L. Dugger, J.H. Stanton, B.N. Irby, B.L. McConnell, W.W. Cummings, R.W. Maatman; *The Exchange of Twenty Metal Ions with the Weakly Acidic Silanol Group of Silica Gel*. The Journal of Physical Chemistry, 1964, 68, 757-760.
- [135] F. Kriese, S. Lassen, H. Horn; *A Pitfall in Heavy Metal Separation with Amino-modified Silica Adsorbents from Aqueous Solution: The Occurring pH Shift*. ChemistryOpen, 2022, 11, Article ID e202200034 (8 Seiten).
- [136] S. Tang, N. Shao, C. Zheng, F. Yan, Z. Zhang; *Amino-functionalized Sewage Sludge-derived Biochar as Sustainable Efficient Adsorbent for Cu(II) Removal*. Waste Management, 2019, 90, 17-28.
- [137] C. Ribeiro, F.B. Scheufele, F.R. Espinoza-Quiñones, A.N. Módenes, M.G.A. Vieira, A.D. Kroumov, C.E. Borba; *A Comprehensive Evaluation of Heavy Metals Removal from Battery Industry Wastewaters by Applying Bio-residue, Mineral and Commercial Adsorbent Materials*. Journal of Materials Science, 2018, 53, 7976-7995.
- [138] J.E. Prue, G. Schwarzenbach; *Metallkomplexe mit Polyaminen IV: Mit Diäthylentriamin = „den“*. Helvetica Chimica Acta, 1950, 33, 985-995.
- [139] H.M. Haendler; *Copper(II) and Nickel(II) Complex Ions of Diethylenetriamine*. Journal of the American Chemical Society, 1942, 64, 686-668.

-
- [140] R.D. Whealy, S.O. Colgate; *Spectrophotometric Method for Simultaneous Determination of Nickel and Cobalt*. Analytical Chemistry, 1956, 28, 1897-1898.
- [141] N.V. Scheglova, T.V. Popova; *Mixed-ligand Nickel(II) and Copper(II) Complexes in Competitive Chelation Reactions with Polyaminopolyacetate and Polyamine Ligands*. Russian Chemical Bulletin, 2020, 69, 1771-1777.
- [142] C. Comuzzi, M. Grespan, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi; *Thermodynamic Studies on the Complexation of Cobalt(II) with Nitrogen Donor Ligands in Dimethyl Sulfoxide*. Inorganica Chimica Acta, 2001, 321, 49-55.
- [143] N. Shinohara, J. Lilie, M.G. Simic; *Kinetics and Mechanism of Ligand Dissociation of Cobalt(II)-polyamine Complexes in Aqueous Solution*. Inorganic Chemistry, 1977, 16, 2809-2813.
- [144] B.P. Boudreau; *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer, Berlin, DE, 1997, ISBN 13:978-3-642-64399-6.
- [145] H. Irving, R.J.P. Williams; *Order of Stability of Metal Complexes*. Nature, 1948, 162, 746-747.
- [146] P.H. Thiesen, B. Niemeyer; *Maßgeschneiderte Adsorbentien im Anwendungsspektrum Bio-, Medizin- und Umwelttechnik*. Chemie Ingenieur Technik, 2005, 77, 373-383.
- [147] K.K. Unger, N. Becker, P. Roumeliotis; *Recent Developments in the Evaluation of Chemically Bonded Silica Packings for Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography A, 125, 1976, 115-127.
- [148] F. Kriese, B. Robeck, B. Niemeyer; *Abschlussbericht – Wertstoffrückgewinnung und industrielle Prozesswasseraufbereitung (WIPA, 17-04.02.01-10/2018)*. Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, DE, 2022 (eingereicht).
- [149] Eppendorf; *Pipette Performance Data Sheet – Eppendorf Research® plus*. Eppendorf, DE, 2023.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1-1:	Schematische Darstellung der Adsorption bzw. Desorption nach [53, S. 5].....	6
Abb. 2.1-2:	Schematische Darstellung des Stoff- und Wärmetransportes bei der Adsorption [69, S. 310].....	11
Abb. 2.1-3:	Schematische Darstellung der Mechanismen der Porendiffusion: (a) freie Diffusion, (b) Knudsen-Diffusion, (c) Oberflächendiffusion und (d) aktive Spaltdiffusion nach [29, S. 881].....	12
Abb. 2.1-4:	Mechanismen der Selektivität an einem porösen Adsorbenspartikel [51, S. 1230]..	14
Abb. 2.5-1:	Freigesetzte Hydratisierungsenthalpien in Abhängigkeit der Anzahl der d-Elektronen bivalenter Metall-Kationen der 1. Übergangsreihe (einschließlich Ca^{2+}) [107, S. 1365].....	22
Abb. 2.5-2:	Ideale Anordnung eines zweizähligen Liganden (Z_1 , Z_2) zur Bildung eines spannungsfreien Fünfrings bei der Komplexierung eines Metall-Kations M^{m+} nach [110, S. 101].....	24
Abb. 2.7-1:	Schematische Darstellung der Funktionseinheiten eines Massenspektrometers nach [115, S. 455].....	26
Abb. 2.7-2:	Schematischer Aufbau der Funktionseinheiten des Probeneinlasssystems und der Ionisierungsquelle mit Übergang in den Hochvakuumbereich eines ICP-MS nach [117, S. 724].....	27
Abb. 2.7-3:	Schematischer Aufbau eines ICP-MS nach [117, S. 725].....	28
Abb. 2.7-4:	Schematischer Aufbau der CHNS-Analyse nach [120, S. 570].....	30
Abb. 3.4-1:	Fließbild der kontinuierlichen Prozessführung der Adsorption in der Festbett-Kolonnen im Labormaßstab: (1) Vorlagebehälter, (2) HPLC-Pumpe, (3) Festbett-Kolonnen, (4) Absperrventil und (5) Probenahme-Behälter.....	46
Abb. 4.1-1:	Trennleistung im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von dem Adsorptiv (Ni(II) , Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration ($0,030$ bzw. $1,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) sowie von dem Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).....	54
Abb. 4.1-2:	pH-Wert im Gleichgewichtszustand pH_{GG} in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes, des Adsorptives (Ni(II) , Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0 , $0,030$ bzw. $3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) sowie des Adsorbens (HSU503, HSU501) in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) nach [135, S. 2].....	56
Abb. 4.1-3:	Trennleistung im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes, des Adsorptives (Ni(II) , Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration ($0,030$ bzw. $3,0 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$) sowie der Adsorbentien (HSU503, HSU501) in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) nach [135, S. 3].....	58
Abb. 4.1-4:	Verfärbte Adsorbentien nach den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten im Gleichgewichtszustand. Abtrennung von Co(II) durch (a) HSU501 und (b) HSU503 bzw. von Ni(II) durch (c) HSU501 und (d) HSU503. Makroskopische Darstellung (links) und in 100-facher Vergrößerung (rechts) nach [135, S. 3].....	59
Abb. 4.1-5:	Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes pH_0 für die Adsorbentien HSU501 und HSU503. Rechts oben ist ein Ausschnitt nahe der Abszisse dargestellt.....	61
Abb. 4.1-6:	pH-Wert am Ausgang pH_{aus} der Kolonne als Funktion der Zeit mit einem EingangspH-Wert in die Kolonne $\text{pH}_{\text{ein}} = 3,5$ ohne Adsorptivkonzentration (Kontinuierliche Versuchsführung).....	63

Abb. 4.1-7:	Trennleistung und pH-Wert am Ausgang der Kolonne pH_{aus} als Funktion der Zeit. Kontinuierliche Versuchsführung mit Eingangs-pH-Wert $pH_{ein} = 3,5$ und einer initialen Konzentration von $3,0 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$. Abtrennung von (a) Ni(II) und (b) Co(II) mit HSU503 bzw. (c) Ni(II) und (d) Co(II) mit HSU501 nach [135, S. 4].....	64
Abb. 4.1-8:	Verfärbte Adsorbentien nach den kontinuierlich betriebenen Adsorptionsexperimenten. Abtrennung von Co(II) durch (a) HSU501 und (b) HSU503 bzw. von Ni(II) durch (c) HSU501 und (d) HSU503. Makroskopische Darstellung (links) und in 100-facher Vergrößerung (rechts) nach [135, S. 5].....	65
Abb. 4.1-9:	pH_{GG} in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes (3,5; 6,0) sowie des Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Mit der roten Linie ist der neutrale pH-Wert markiert.	67
Abb. 4.1-10:	pH_{GG} in Abhängigkeit des Adsorptives (Ni(II), Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0, 0,030 bzw. $1,0 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$) sowie des Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Mit den roten, gestrichelten Linien sind der initiale pH-Wert sowie der neutrale pH-Wert markiert.....	68
Abb. 4.1-11:	Trennleistung im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Adsorptive (Ni(II), Co(II)), der initialen Adsorptivkonzentration (0,030 bzw. $1,0 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$) sowie des Adsorbens in den diskontinuierlichen Adsorptionsexperimenten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).....	69
Abb. 4.1-12:	Oberflächenladungsdichte in Abhängigkeit des initialen pH-Wertes pH_0 für das Adsorbens HSU331. Rechts oben ist ein Ausschnitt nahe der Abszisse dargestellt.....	71
Abb. 4.2-1:	Isothermen für die Einzelkomponenten-Adsorption von Ni(II) bzw. Co(II) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($pH_0 = 3,5$) nach [61, S. 5].....	72
Abb. 4.2-2:	Modellierung der Messpunkte der kinetischen Untersuchungen aus der Einzelkomponenten-Adsorption nach dem Modell Pseudo 1. Ordnung (Gleichung 2.1-18) für den Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für jeweils (a) $c_{Ni(II),0} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$, (b) $c_{Co(II),0} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$, (c) $c_{Ni(II),0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$ und (d) $c_{Co(II),0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$	80
Abb. 4.2-3	Modellierung der Messpunkte der kinetischen Untersuchungen aus der Einzelkomponenten-Adsorption nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung (Gleichung 2.1-20) für den Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für jeweils (a) $c_{Ni(II),0} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$, (b) $c_{Co(II),0} = 2,8 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$, (c) $c_{Ni(II),0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$ und (d) $c_{Co(II),0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$	81
Abb. 4.2-4:	Beladung über die Quadratwurzel der Zeit und Modellierung mit dem <i>Intraparticle Diffusion</i> Modell im zweiten Zeitintervall (grün) für die Einzelkomponenten-Adsorption für (a) Ni(II) und (b) Co(II) bei $c_{M^{2+},0} = 2,6 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $pH_0 = 3,5$	83
Abb. 4.2-5:	Desorptionseffizienz η_{DE} für Ni(II) und Co(II) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Desolutionslösung. Die durchschnittlichen Gleichgewichtsbeladungen nach der Adsorption betrug $0,49 \text{ } \mu\text{mol}_{Ni} \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ bzw. $0,35 \text{ } \mu\text{mol}_{Co} \cdot \mu\text{mol}_L^{-1}$ nach [61, S. 8].....	85
Abb. 4.2-6:	Gleichgewichtsbeladung vor (Adsorption 1) und nach (Adsorption 2) der ersten Desorption für Ni(II) mit $pH_0 = 0,5$ und Co(II) mit $pH_0 = 1,0$	85
Abb. 4.3-1:	Isotherme für Adsorbens HSU331 im äquimolaren Konkurrenzsystem Ni(II):Co(II) bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ nach [61, S. 7]. Im vergrößerten Bereich sind die Datenpunkte für $c_{M^{2+},0} = 1,0 \text{ mmol}_M \cdot L^{-1}$ abgebildet.....	87
Abb. 4.3-2:	Isotherme für Adsorbens HSU331 im Konkurrenzsystem Ni(II):Co(II) 1:3 bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ nach [61, S. 7]. Jede Isotherme besteht aus sechs Datenpunkten.....	90

Abb. 4.3-3:	Beladung des Adsorbens HSU331 in Abhängigkeit der Zeit in der Konkurrenzadsorption bei $T = 20\text{ °C}$, $\text{pH}_0 = 3,5$ und $c_{\text{M}^{2+},0} = 2,8\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$. Oben links ist der Anfangsbereich vergrößert dargestellt.....	91
Abb. 4.3-4:	Beladung des Adsorbens HSU331 in Abhängigkeit der Zeit in der äquimolaren Konkurrenzadsorption bei $T = 20\text{ °C}$, $\text{pH}_0 = 3,5$ und $c_{\text{M}^{2+},0} = 5,6\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$. Oben links ist der Anfangsbereich vergrößert dargestellt.....	92
Abb. 4.3-5:	Modellierung der Messpunkte der kinetischen Untersuchungen aus der Konkurrenz-Adsorption nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung (Gleichung 2.1-20) für den Anfangsbereich (5 s bis 50 s) mit jeweils der initialen Konzentrationen der Adsorptive Ni(II) und Co(II): (a) $c_{\text{M(II)},0} = 2,8\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. (b) $c_{\text{M(II)},0} = 5,6\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$	92
Abb. 4.3-6:	Beladung über die Quadratwurzel der Zeit und Modellierung mit dem <i>Intra-particle Diffusion</i> Modell im Zeitintervall mit negativer Steigung der Co(II)-Beladung (Verdrängungsadsorption durch Ni(II)) für die Konkurrenz-Adsorption mit (a) $c_{\text{M(II)},0} = 2,8\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$ (120-600 s) und (b) $c_{\text{M(II)},0} = 5,6\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$ (50-120 s) bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$	93
Abb. 4.4-1:	Herkunft der Ni(II)-Kontamination im Goldbeschichtungsprozess und möglicher Ansatz zur Eliminierung der Ni(II)-Kontamination aus dem Prozess durch Ionenaustausch nach [15, S. 2419].....	98
Abb. 4.4-2:	Bisheriger Prozess im Gold-Beschichtungsprozess (links) und die Prozessführung mit selektiver Adsorption (rechts).....	99
Abb. 4.4-3:	Trennleistung für Ni(II), Co(II) und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ an HSU331 bei $T = 50\text{ °C}$ mit variierter initialer Konzentration von Ni(II) und konstanter Zusammensetzung der Goldelektrolytlösung u.a. mit Co(II) ($c_{\text{Co}^{2+},0} = 1,0\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$) und $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($c_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-},0} = 1,5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).....	99
Abb. 4.4-4:	Isothermen an Adsorbens HSU331 für Ni(II) bis $c_{\text{M},0} = 5,6\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$ im Vergleich zwischen der Einzelkomponenten-Adsorption, der Konkurrenzadsorption (Ni(II):Co(II) 1:1) und dem Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung bei $T = 20\text{ °C}$ bzw. $T = 50\text{ °C}$	100
Abb. 4.4-5:	Isothermen für die äquimolare Konkurrenzadsorption mit Ni(II), Co(II) und Li(I) bei $T = 20\text{ °C}$	104
Abb. 4.4-6:	Isothermen für die äquimolare Konkurrenzadsorption mit Ni(II), Co(II) und Li(I) bei $T = 50\text{ °C}$	105
Abb. 4.4-7:	Isotherme für die Einzelkomponenten-Adsorption von Li(I) an dem Adsorbens HSU333 bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 2,5$	107
Abb. A3:	Trennleistung von Silica für Ni(II) in Abhängigkeit verschiedener initialen Konzentrationen im Vergleich bei einem pH_0 von 3,5 bzw. 6,0 ($T = 20\text{ °C}$).....	XXXVI
Abb. A4:	Beladung über die Quadratwurzel der Zeit und Modellierung mit dem <i>Intra-particle Diffusion</i> Modell im zweiten Zeitintervall (grün) für die Einzelkomponenten-Adsorption für (a) Ni(II) und (b) Co(II) bei $c_{\text{M}^{2+},0} = 5,6\text{ mmol}_\text{M}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$	XXXVII
Abb. A5:	Isotherme für die Einzelkomponenten-Adsorption von Li(I) an HSU331 bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$	XXXVII

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.4-1:	Beispiele für Adsorptive geordnet nach Stoffklassen.....	20
Tab. 3.1-1:	Auflistung der Adsorbentien und deren Materialeigenschaften aus dem ersten Adsorbens-Auswahlverfahren.....	33
Tab. 3.1-2:	Auflistung der Adsorbentien und deren Materialeigenschaften aus dem zweiten Adsorbens-Auswahlverfahren.....	33
Tab. 3.2-1:	Eingesetzte Silane zur Synthese der Adsorbentien.....	34
Tab. 3.3-1:	Zuordnung eines ISTD-Elements zu jedem Analyten nach Vergleich der molaren Masse und 1. Ionisierungsenergie.....	36
Tab. 3.3-2:	Auflistung der detektierten Isotope der einzelnen Elemente und deren jeweilige Abundanz.....	37
Tab. 3.4-1:	Initiale Konzentrationen für Ni(II) bzw. Co(II) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Einzelkomponenten-Adsorption mit Adsorbens HSU331.....	42
Tab. 3.4-2:	Initiale Konzentrationen von Ni(II) und Co(II) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses und des molaren Adsorptiv-Verhältnisses für die Konkurrenzadsorption mit HSU331.....	43
Tab. 3.4-3:	Initiale Konzentrationen für Li(I) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Einzelkomponentenadsorption mit Adsorbens HSU331..	44
Tab. 3.4-4:	Initiale Konzentrationen für Ni(II), Co(II) und Li(I) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Konkurrenzadsorption mit Adsorbens HSU331.....	44
Tab. 3.4-5:	Initiale Konzentrationen für Li(I) in Abhängigkeit des initialen molaren Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses für die Einzelkomponenten-Adsorption mit Adsorbens HSU333.....	44
Tab. 3.4-6:	Initiale Konzentrationen für Ni(II) bei der Konkurrenzadsorption an HSU331 in konstanter Co(II)/[Au(CN) ₂]-Prozesslösung.....	45
Tab. 3.4-7:	Konzentrationseinstellungen für die einzelnen kontinuierlichen Versuche in Abhängigkeit des Adsorbens (HSU501, HSU503) und des Adsorptivs (Ni(II)/Co(II)).....	46
Tab. 3.4-8:	Konzentrationseinstellungen für die einzelnen kinetischen Versuche in Abhängigkeit des Adsorptivs (Ni(II)/Co(II)) bzw. des Systems (Einzel- oder Konkurrenzadsorption) mit dem Adsorbens HSU331 (pH ₀ = 3,5, T = 20 °C).....	48
Tab. 5.1-1:	Systematischer und zufälliger Fehler der Eppendorf Research plus Pipetten [149, S. 2 f.].....	49
Tab. 5.1-2:	Vergleich zwischen $c_{0,ist}$ und $c_{0,soll}$ der Arbeitslösungen der Adsorptive Ni(II) und Co(II).....	50
Tab. 5.1-3:	Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen c_{ist}^* (minimaler bzw. maximaler Wert) und c_{soll}^* für Ni(II) für den Fall, das keine Adsorption stattgefunden hat. Ausgang bilden exemplarisch die Daten aus Tabelle 5.2-2, Spalte 2.....	50
Tab. 4.1-1:	Massenspezifische Stoffmenge des Liganden, Ligand-Funktionalisierungsgrade und -dichten der funktionalisierten Adsorbentien mit Silica (Matrixmaterial) als Referenz.....	53
Tab. 4.1-2:	Aufsummierte Stoffmenge der neutralisierten H ₃ O ⁺ -Ionen in Abhängigkeit der Versuchszeit, des Adsorbens und Adsorptivs.....	63

Tab. 4.1-3:	Trennleistung für Ni(II) bzw. Co(II) im Vergleich bei 20 °C und 50 °C für HSU331 bei $\text{pH}_0 = 3,5$	70
Tab. 4.2-1:	Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur [61, S. 5] (Spalte 3-5). q_{max} in $\text{mg}_M \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ aus dieser Arbeit (Spalte 5) ist zum direkten Vergleich mit Literaturwerten (Repo et al. [39], Spalte 6) angegeben.....	73
Tab. 4.2-2:	Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption und der Gleichgewichtskonstante K_{ML} bei $T = 20$ °C in der Einzelkomponenten-Adsorption [61, S. 5].....	74
Tab. 4.2-3:	Berechnete effektive Stabilitätskonstanten K' der Chelat-bildenden Liganden NTA und EDTA mit Ni(II) und Co(II) bei den herrschenden pH_{GG} -Werten in dieser Arbeit (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis 1,06:1) ausgehend von den dokumentierten K_{ML} -Werten aus Smith und Martell [46, S. 141] im Vergleich mit den hier experimentell ermittelten K_{ML} -Werten zwischen Ni(II)/HSU331 und Co(II)/HSU331 bei $T = 20$ °C..	76
Tab. 4.2-4:	Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption und der Gleichgewichtskonstante K_{ML} bei $T = 50$ °C in der Einzelkomponenten-Adsorption mit verschiedenen initialen Konzentrationen.....	77
Tab. 4.2-5:	Thermodynamische Parameter für die Adsorption von Ni(II) und Co(II) an HSU331 im Einzelkomponenten-System für das Adsorptiv/Ligand-Verhältnisses von 1:1 nach [61, S. 6].....	78
Tab. 4.2-6:	Vergleich der ΔG_{ads}^0 -Werte für HSU331 mit Ni(II) bzw. Co(II) (Adsorptiv/Ligand-Verhältnis von 1,06:1) mit an die herrschenden pH_{GG} -Werte in dieser Arbeit angepassten ΔG_{ads}^0 -Werte für die nicht-immobilisierten Chelatbildner NTA und EDTA mit Ni(II) bzw. Co(II) nach [46, S. 141] bei $T = 20$ °C und $T = 50$ °C.....	79
Tab. 4.2-7:	Tabelle 4.2-7: Parameter nach dem Modell Pseudo 1. Ordnung und nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung für Ni(II) und Co(II) im Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für verschiedene initiale Konzentrationen im Einzelkomponenten-System bei $T = 20$ °C und $\text{pH}_0 = 3,5$	82
Tab. 4.2-8:	Parameter nach dem <i>Intraparticle Diffusion</i> Modell für Ni(II) und Co(II) für verschiedene initiale Konzentrationen im Einzelkomponenten-System bei $T = 20$ °C.....	83
Tab. 4.3-1:	Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur in der Konkurrenzadsorption.....	87
Tab. 4.3-2:	Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption, der Gleichgewichtskonstante und der Gleichgewichtsbeladung bei $T = 20$ °C in der Konkurrenzadsorption für das äquimolare Ni(II)/Co(II)-System bei verschiedenen initialen Konzentrationen nach [61, S. 7].....	88
Tab. 4.3-3:	Korrelation zwischen der Protonen-Freisetzung während der Adsorption, der Gleichgewichtskonstante und der Gleichgewichtsbeladung bei $T = 50$ °C in der Konkurrenzadsorption für das äquimolare Ni(II)/Co(II)-System für verschiedene initiale Konzentrationen.....	89
Tab. 4.3-4:	Parameter nach dem Modell Pseudo 2. Ordnung für Ni(II) und Co(II) im Anfangsbereich (5 s bis 60 s) für verschiedene initiale Konzentrationen im Konkurrenz-System bei $T = 20$ °C und $\text{pH}_0 = 3,5$	93
Tab. 4.3-5:	Parameter nach dem <i>Intraparticle Diffusion</i> Modell für Ni(II) und Co(II) für verschiedene initiale Konzentrationen im Konkurrenz-System im Zeitintervall mit negativer Steigung der Co(II)-Beladung (Verdrängungsadsorption durch Ni(II)) bei $T = 20$ °C.....	94

Tab. 4.3-6:	Selektivitätskoeffizient der Adsorption an HSU331 im Konkurrenzsystem mit Ni(II) und Co(II) in Abhängigkeit der initialen Konzentration, Temperatur und des initialen molaren Adsorptiv-Verhältnisses.....	96
Tab. 4.3-7:	Integrale Selektivität für die Ni(II)-Adsorption durch HSU331 im Konkurrenzsystem Ni(II)/Co(II) in Abhängigkeit des molaren Adsorptiv-Verhältnisses, der Temperatur und der initialen Konzentration.....	96
Tab. 4.4-1:	Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur in der Konkurrenzadsorption mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung....	101
Tab. 4.4-2:	Korrelation zwischen dem Gleichgewichts-pH-Wert, der Gleichgewichtskonstante, der Gleichgewichtsbeladung und der integralen Selektivität bei $T = 20\text{ °C}$ in der Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II) mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung. Für die integrale Selektivität ist in Spalte 7 in den Klammern der jeweilige Grenzwert der Selektivität angegeben, ab dem eine Selektivität für Ni(II) im jeweiligen Experiment vorliegt.....	102
Tab. 4.4-3:	Korrelation zwischen dem Gleichgewichts-pH-Wert, der Gleichgewichtskonstante, der Gleichgewichtsbeladung und der integralen Selektivität bei $T = 50\text{ °C}$ in der Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II) mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Prozesslösung. Für die integrale Selektivität ist in Spalte 7 in den Klammern der jeweilige Grenzwert der Selektivität angegeben, ab dem eine Selektivität für Ni(II) im jeweiligen Experiment vorliegt.....	103
Tab. 4.4-4:	Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in Abhängigkeit des Adsorptivs und der Temperatur in der äquimolaren Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II)/Li(I).....	105
Tab. 4.4-5:	Korrelation zwischen der Gleichgewichtskonstante und der integralen Selektivität bei $T = 20\text{ °C}$ und $T = 50\text{ °C}$ in der äquimolaren Konkurrenzadsorption Ni(II)/Co(II)/Li(I) bei verschiedenen initialen Konzentrationen.....	106
Tab. 4.4-6:	Charakteristische Langmuir-Isothermen Parameter in der Einzelkomponenten-Adsorption für Li(I) an HSU333 bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 2,5$	108
Tab. 4.4-7:	Gleichgewichtskonstante für die Komplexierung Li(I)/HSU333 bei $T = 20\text{ °C}$ und $\text{pH}_0 = 2,5$ für verschiedene initiale Konzentrationen in der Einzelkomponenten-Adsorption.....	108
Tab. A1:	Konzentrationen der Kalibrierungsreihen für die zu analysierenden Elemente in allen Versuchen (ausgenommen Analytik für das Dreistoffsystem Ni/Co/Au, s. Tabelle A2).....	XXXV
Tab. A2:	Konzentrationen der Kalibrierungsreihen für die Versuche für das Dreistoff-System Ni/Co/Au.....	XXXV

Anhang

Tabelle A1: Konzentrationen der Kalibrierungsreihen für die zu analysierenden Elemente in allen Versuchen (ausgenommen Analytik für das Dreistoffsystem Ni/Co/Au, s. Tabelle A2)

c / ppb	Ni	Co	Li
K1	0,0000	0,0000	0,0000
K2	1562,5	1562,5	187,50
K3	3125,0	3125,0	375,00
K4	6250,0	6250,0	750,00
K5	12500	12500	1500,0
K6	20000	20000	2000,0
K7	25000	25000	3000,0
K8	33333	33333	6000,0
K9	50000	50000	-

Tabelle A2: Konzentrationen der Kalibrierungsreihen für die Versuche für das Dreistoffsystem Ni/Co/Au

c / ppb	Ni	Co	Au
K1	0,00	0,00	0,00
K2	6,26	6,26	6,26
K3	12,5	12,5	12,5
K4	25,0	25,0	25,0
K5	50,0	50,0	50,0

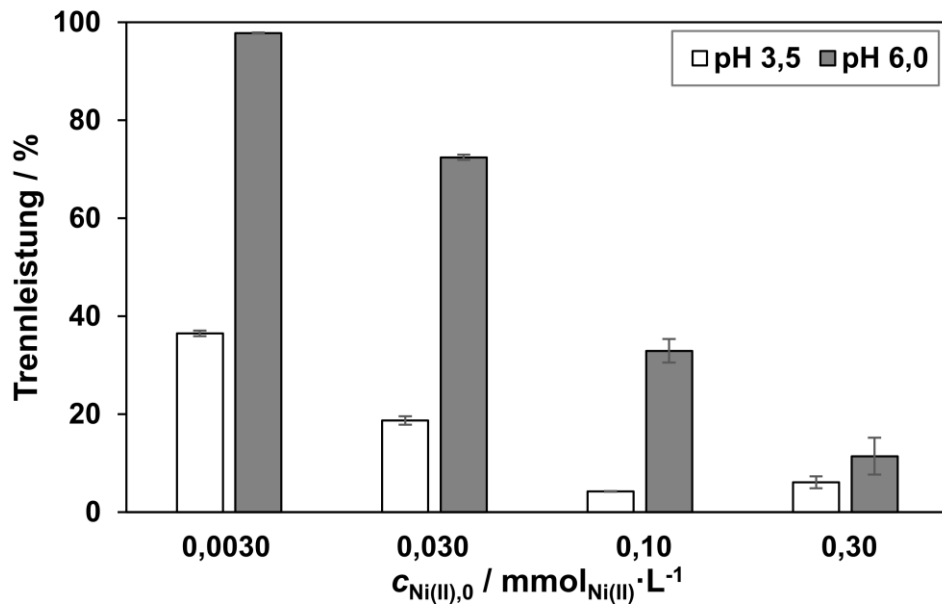


Abbildung A3: Trennleistung von Silica für Ni(II) in Abhängigkeit verschiedener initialen Konzentrationen im Vergleich bei einem pH_0 von 3,5 bzw. 6,0 ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

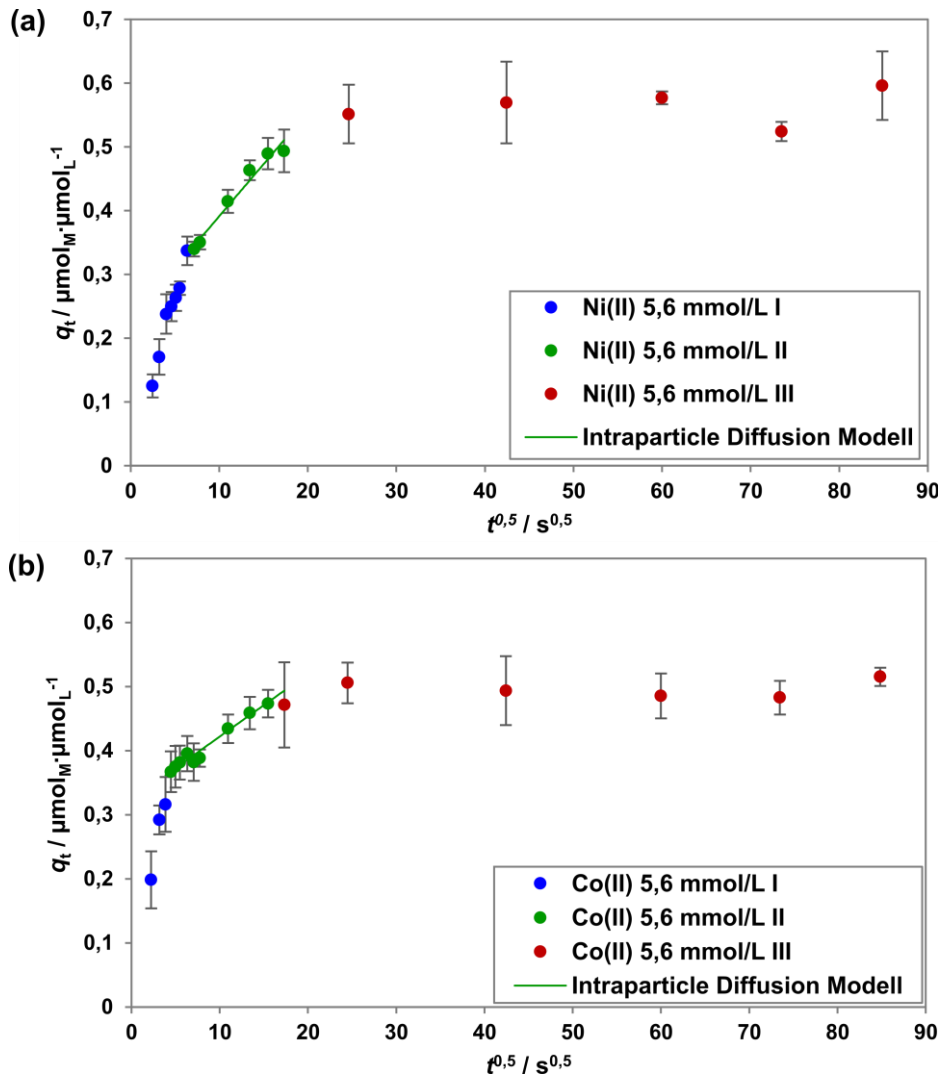


Abbildung A4: Beladung über die Quadratwurzel der Zeit und Modellierung mit dem *Intraparticle Diffusion* Modell im zweiten Zeitintervall (grün) für die Einzelkomponenten-Adsorption für (a) Ni(II) und (b) Co(II) bei $c_{M^{2+},0} = 5,6 \text{ mmol}_M \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$.

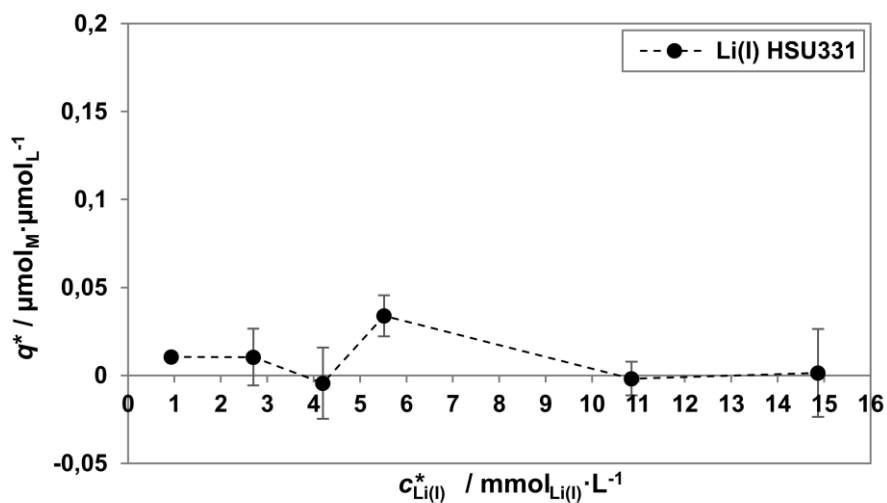


Abbildung A5: Isotherme für die Einzelkomponenten-Adsorption von Li(I) an HSU331 bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{pH}_0 = 3,5$

Lebenslauf

Der Lebenslauf wird aus Gründen des Datenschutzes in der elektronischen Fassung der Arbeit nicht veröffentlicht.