

CHROM. 7706

BEITRAG ZUR BASIZITÄTSPRÜFUNG VON STARK BASISCHEN ANIONENAUSTAUSCHERN

HANS HECKER

VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 44 Bitterfeld (D.D.R.)

SUMMARY

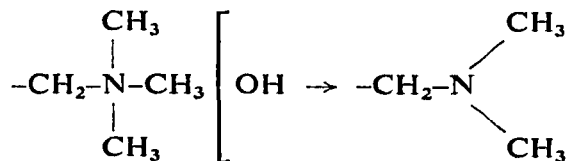
Contribution to basicity testing of strongly basic anion exchangers

A new method is developed for determination of the amounts of different strongly basic groups present in currently used strongly basic anion exchangers. The method involves conversion into the base form of the weakly basic groups present in the exchange resin, which is in the chloride form. This is done by reaction with an ammonia solution containing sodium chloride under stirring. Because of the chloride added, the strongly basic groups are practically not affected by the ammonia. The results are therefore more illustrative of the basicity ratios present in ion-exchange resins than with older methods of determination.

EINLEITUNG

Auf Grund von Wechselwirkungen mit den im Rohwasser enthaltenen Huminsäuren können stark basische Anionenaustauscher, die zur Entkieselung eingesetzt sind, in ihrer Funktion bekanntlich mehr oder weniger stark beeinträchtigt werden. Hierüber finden sich in der Fachliteratur der letzten 15 Jahre zahlreiche Veröffentlichungen. Bei näherer Untersuchung erkannte man, dass diesen Erscheinungen, abgesehen von weiteren gleichfalls massgebenden elementaren Veränderungen, folgende Vorgänge am Austauschergestüt zugrunde liegen:

(1) Ein Teil der quaternären Trialkylammoniumgruppen wird zu wesentlich schwächer basischen Aminogruppen von niedrigerem Substitutionsgrad abgebaut, z.B.:



(2) Der Austauscher hält adsorbierte Huminsäuren unter den normalen Regenerierbedingungen irreversibel fest, so dass ein Teil der aktiven Gruppen nicht mehr in Funktion treten kann. Stattdessen wirken nun die schwächer basischen Amino-

gruppen der fixierten Huminsäuren gegenüber der flüssigen Phase ionenaustauschend.

Den beiden hier genannten Vorgängen ist somit gemeinsam, dass sie dem Austauschermaterial einen schwächer basischen Charakter verleihen im Vergleich zum ursprünglichen Zustand. Dieses Phänomen gestattet es, an Hand einer entsprechenden Laboruntersuchung den Nachweis über eine Schädigung von Austauschern durch Huminsäuren zu führen. Der Nutzen einer solchen Basizitätsprüfung geht allerdings darüber noch hinaus. Um während der Benutzung geschädigte Anionenaustauscher von sehr fest adsorbierter Huminsäure zu befreien, bedient man sich Spezialregenerierungen mit Natriumchloridlösung. Die Wirksamkeit einer derartigen Behandlung lässt sich im Labor dadurch überprüfen, dass man den Anstieg an Basizität ermittelt, der auf die Freilegung von bisher durch Huminsäuren blockierten aktiven Gruppen zurückzuführen ist.

Mehrere Autoren haben sich in methodischer Hinsicht mit der Basizitätsprüfung beschäftigt (siehe z.B. Lit. 1–5). Da in mancher Beziehung die vorgeschlagenen Verfahren nicht voll befriedigen, erschien es lohnend, das Problem noch einmal aufzugreifen. Die Zielstellung bestand dabei, abgesehen von anderen Gesichtspunkten, im wesentlichen in der Forderung, dass die Methode bei Anwendung auf ungebrauchte stark basische Austauscher nicht zu Ergebnissen führen darf, die im Widerspruch zu allgemeinchemischen Tatsachen stehen. In diesen Fällen müssen nämlich angesichts der hohen Basizität der quaternären Ammoniumgruppen Zahlenwerte in der Nähe von 100 % resultieren, was den Anteil an stark basischen Gruppen anbelangt. Es sei darauf hingewiesen, dass demgegenüber nach der Methode von Fisher und Kunin¹ in der durch Wilson² abgewandelten Form erhebliche Anteile an schwach basischen Gruppen vorgetäuscht werden. Diese Tatsache gab bereits Štamberg und Juračka³ Anlass, die Methode dieser Autoren zu überarbeiten.

GRUNDLAGEN DER NEUEN METHODE

Wie es von Fisher und Kunin¹ einleuchtend begründet wird, ist die Chloridform als Bezugszustand für die Bestimmung der Gesamtkapazität von Anionenaustauschern besonders gut geeignet. Damit erscheint es sinnvoll, zur Reaktion an den schwach basischen Gruppen entsprechend dem Vorschlag der beiden Autoren die Einwirkung von Ammoniaklösung vorzusehen. Hierbei wird jedoch auch ein gewisser Teil der quaternären Ammoniumgruppen in die Basenform übergeführt, was die eben erwähnte Vortäuschung entsprechender Mengen an schwach basischen Gruppen nach sich zieht. Dies gilt es durch eine geeignete Massnahme von vornherein zu verhindern. Angesichts des ausserordentlich starken Unterschiedes in der Chlorid/Hydroxid-Selektivität von stark und schwach basischen Gruppen sollte dieser Effekt durch einen Zusatz an Chloridionen zur Ammoniaklösung erzielbar sein, während eine solche Massnahme bei ausreichend hoch gewähltem pH-Wert auf die schwach basischen Gruppen ohne Einfluss bleiben müsste. Als Mass für den Anteil schwach basischer Gruppen würde dann die infolge des Kontaktes mit dem Austauscher eingetretene Erhöhung der Chloridkonzentration in der Lösung dienen.

In orientierenden Versuchen an definierten ungebrauchten Austauschermaterialien stark und schwach basischen Charakters wurden die erforderlichen Arbeitsbedingungen ermittelt. Auf der Grundlage der Ergebnisse kam die nachstehend beschriebene Arbeitsvorschrift zustande.

BESTIMMUNG DES ANTEILS AN STARK BASISCHEN GRUPPEN (KURZBESCHREIBUNG)

20 ml des stark basischen Anionenaustauschers werden durch Dekantieren mit Wasser von Trübstoffen befreit. In einer Austauschersäule wird die Probe durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge von Kieselsäure befreit. Nach Zwischenwaschen mit Wasser werden mittels verdünnter Salzsäure säurelösliche Verunreinigungen beseitigt und der Austauscher in die Chloridform übergeführt. Es folgt ein kurzes Auswaschen mit Wasser.

5 ml des so behandelten Austauschers werden abgemessen und in einer Säule mit wenig verdünnter Salzsäure nachregeneriert, mit Methanol bis zur Säurefreiheit ausgewaschen und mit Natriumsulfatlösung behandelt. Die hierbei eluierten Chloridionen werden bestimmt. Das Ergebnis dient zur Berechnung der Gesamtvolumenkapazität (GVK).

Eine zweite Probe des behandelten Austauschers von 5 ml wird auf einer Glasfritte mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt und mit Methanol ausgewaschen. Die Probe wird trocken gesaugt und 1 Std. in 100 ml 1%iger Ammoniaklösung, die genau 0.1 N an Natriumchlorid ist, gerührt. Anschliessend ist die Chloridkonzentration der überstehenden Lösung zu bestimmen. Aus ihrem Anstieg wird die Menge an schwach basischen Gruppen berechnet. Durch Einbeziehung der GVK lässt sich der prozentuale Anteil an stark basischen Gruppen ermitteln.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei Anwendung der Methode auf ungebrauchten Wofatit SBW*, einen Austauscher mit quaternären Trimethylammoniumgruppen (Typ I), findet man Werte zwischen 96 und 99%. Im Falle des Wofatit SBK* mit quaternären Dimethylhydroxyäthylammoniumgruppen (Typ II) liegen die Werte zwischen 94 und 97%. Hierbei handelt es sich um Zahlenbereiche, die für stark basische Anionenaustauscher industrieller Herstellung durchaus plausibel erscheinen. Die engen, nahe bei 100% liegenden Wertespannen bringen noch den Vorteil mit sich, dass es bei der Untersuchung geschädigter Austauscher in der Regel nicht erforderlich ist, das chargengleiche ungebrauchte Material zum Vergleich ebenfalls der Basizitätsprüfung zu unterziehen. Demgegenüber erscheint dies aber bei Anwendung der Methode von Wilson sehr ratsam.

Nach der beschriebenen Methode wurden in Gebrauch befindliche Reaktorfüllungen von Wofatit SBW und SBK untersucht, die durch eine Funktionsminderung auffielen. Neben der Frage nach deren Ursache stand dabei im Vordergrund, die Wirksamkeit einer aufbessernden Behandlung mit Natriumchloridlösung festzustellen.

In Tabelle I sind für vier Austauschermaterialien die Prüfergebnisse aufgeführt und zwar vor und nach einer labormässigen Natriumchloridbehandlung. Zusätzlich wird jeweils die Differenz der erhaltenen Werte angegeben als eines der Masse —unter anderen— für die Wirksamkeit dieser Behandlung. Zum Vergleich erscheint noch die entsprechende Differenz, die bei Anwendung der Methode von Wilson resultiert.

* Hersteller: VEB Chemiekombinat Bitterfeld, D.D.R.

TABELLE I

ERGEBNISSE VON BASIZITÄTSUNTERSUCHUNGEN AN GEBRAUCHTEN STARK BASISCHEN ANIONENAUSTAUSCHERN VOR UND NACH EINER BEHANDLUNG MIT NaCl-LÖSUNG

Wofatit	Stark basischer Anteil (%)		Differenz (%)	Differenz nach Wilson (%)
	Unbehandelt	Behandelt		
SBW (Typ I)	67	83	16	11
SBW (Typ I)	60	75	15	10
SBW (Typ I)	68	72	4	7
SBK (Typ II)	29	39	10	9

Aus den erhaltenen Ergebnissen lassen sich für die Betriebspraxis wertvolle Schlüsse ziehen. So sollte sich im Falle der ersten beiden Materialien eine betriebliche Behandlung mit Natriumchloridlösung lohnen, da ein merklicher Reinigungseffekt zu verzeichnen ist. Letzterer fehlt dagegen bei dem dritten Material. Bei der Probe des Wofatit SBK beobachtet man zwar einen relativ starken Anstieg der Basizität, doch dürfte auch nach der Natriumchloridbehandlung der Entkieselungseffekt noch zu wünschen übrig lassen.

Die nach der Methode von Wilson erhaltenen Differenzen liegen vergleichsweise im allgemeinen etwas niedriger, sind jedoch von gleicher Grössenordnung.

Die hier beschriebene, wenig aufwendige und verhältnismässig schnelle Untersuchungsmethode dürfte gut geeignet sein für eine bei ungünstigen Rohwasserbedingungen erforderliche turnusmässige Kontrolle des Gebrauchswertes stark basischer Anionenaustauscher im Kraftwerkslabor.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Bestimmung der Anteile an verschiedenen stark basischen Gruppen in gebrauchten stark basischen Anionenaustauschern wurde eine neue Methode entwickelt. Nach dieser werden die schwach basischen Gruppen des in der Chloridform vorliegenden Austauschers im Rührverfahren durch Einwirkung einer natriumchloridhaltigen Ammoniaklösung in die Basenform übergeführt. Infolge des Chloridzusatzes bleiben hierbei die stark basischen Gruppen vom Ammoniak praktisch unbeeinflusst. Die Ergebnisse spiegeln daher die Basizitätsverhältnisse im Austauscher besser wider als es nach älteren Bestimmungsmethoden der Fall ist.

DANK

Herrn E. Hintsche und Frau C. Stark sei für die sorgfältige Durchführung der Versuche bestens gedankt.

LITERATUR

- 1 S. Fisher und R. Kunin, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1191.
- 2 A. L. Wilson, *J. Appl. Chem.*, 9 (1959) 466.
- 3 J. Štamberg und F. Juračka, *Zh. Prikl. Khim.*, 35 (1962) 2295.
- 4 F. Martinola, in *Speisewassertagung, 1965*, Vereinigung der Grosskesselbetreiber, Essen, 1965, S. 17.
- 5 H. Berg, *Mitt. Ver. Grosskesselbetr.*, 48 (1968) 458.