



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 017 371 A1** 2007.10.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 017 371.6**

(22) Anmeldetag: **11.04.2006**

(43) Offenlegungstag: **18.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 43/00** (2006.01)

B01J 49/00 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

(71) Anmelder:

**LANXESS Deutschland GmbH, 51373 Leverkusen,
DE**

(72) Erfinder:

**Klipper, Reinhold, Dr., 50933 Köln, DE; Podszun,
Wolfgang, Dr., 80469 München, DE; Neumann,
Stefan, Dr., 51061 Köln, DE; Schelhaas, Michael,
Dr., 50733 Köln, DE; Schäfer, Holger, 50733 Köln,
DE; Linn, Thomas, Dr., 41517 Grevenbroich, DE;
Zarges, Wolfgang, Dr., 51069 Köln, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Amphotere Ionenaustauscher zur Adsorption von Oxoanionen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung amphoterer Ionenaustauscher zur Adsorption von Oxoanionen, bevorzugt die Verwendung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher zur Entfernung von Oxoanionen aus Wasser und wässrigen Lösungen und die Herstellung dieser amphoteren Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung amphoterer Ionenaustauscher zur Adsorption von Oxoanionen und deren Thioanaloga, bevorzugt die Verwendung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher zur Entfernung von Oxoanionen aus Wasser und wässrigen Lösungen und die Herstellung dieser amphoteren Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher sowie ein Regenerierungsverfahren.

[0002] Oxoanionen im Sinne der vorliegenden Erfindung haben die Formel $X_nO_m^-$, $X_nO_m^{2-}$, $X_nO_m^{3-}$, $HX_nO_m^-$ oder $H_2X_nO_m^{2-}$ worin n für eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht, m für eine ganze Zahl 3, 4, 6, 7, oder 13 steht und X für ein Metall oder Übergangsmetall der Reihe Au, Ag, Cu, Si, P, S, Cr, Ti, Te, Se, V, As, Sb, W, Mo, U, Os, Nb, Bi, Pb, Co, Ni, Fe, Mn, Ru, Re, Tc, Al, B oder ein Nichtmetall der Reihe F, Cl, Br, J, CN, C, N steht. Erfindungsgemäß bevorzugt steht der Begriff Oxoanionen für die Formeln XO_m^{2-} , XO_m^{3-} , HXO_m^{2-} oder $H_2XO_m^{2-}$ worin m für eine ganze Zahl 3 oder 4 steht und X für ein Metall oder Übergangsmetall der Reihe P, S, Cr, Te, Se, V, As, Sb, W, Mo, Bi, oder ein Nichtmetall der Reihe Cl, Br, J, C, N steht. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt steht der Begriff Oxoanionen für Oxoanionen des Arsens in den Oxidationsstufen (III) und (V), des Antimons in den Oxidationsstufen (III) und (V), des Schwefels als Sulfat, des Phosphors als Phosphat, des Chroms als Chromat, des Wismuts als Bismutat, des Molybdäns als Molybdat, des Vanadiums als Vanadat, des Wolframs als Wolframat, des Selens als Selenat, des Tellurs als Tellurat oder des Chlors als Chlorat oder Perchlorat. Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugte Oxoanionen sind $H_2AsO_3^-$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , $H_2SbO_3^-$, $H_2SbO_4^-$, $HSbO_4^{2-}$, SbO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , ClO_3^- , ClO_4^- , BiO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind die Oxoanionen $H_2AsO_3^-$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ und AsO_4^{3-} sowie SeO_4^{2-} . Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Oxoanionen aber auch die Thioanaloga worin anstelle des O in den oben genannten Formeln S für Schwefel steht.

[0003] Die Anforderungen an die Reinheit von Trinkwasser haben in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. Gesundheitsbehörden zahlreicher Länder haben Grenzwerte für Schwermetallkonzentrationen in Wässern erarbeitet. Dies betrifft insbesondere Schwermetalle wie Arsen, Antimon oder Chrom.

[0004] Unter bestimmten Bedingungen können beispielsweise Arsenverbindungen aus Gesteinen ausgelaugt werden und damit ins Grundwasser gelangen. In natürlichen Gewässern kommt Arsen als oxidische Verbindung mit drei- und fünfwertigem Arsen vor. Dabei zeigt sich, dass bei den in natürlichen Gewässern vorherrschenden pH-Werten hauptsächlich

die Spezies H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ auftreten.

[0005] Neben den Chrom-, Antimon- und Selen Verbindungen sind leicht resorbierbare Arsen-Verbindungen hoch toxisch und krebserregend. Aber auch das aus dem Erzabbau ins Grundwasser gelangende Wismut ist gesundheitlich nicht unbedenklich.

[0006] In vielen Regionen der USA, Indien, Bangladesch, China sowie in Südamerika kommen zum Teil sehr hohe Konzentrationen an Arsen im Grundwasser vor.

[0007] Zahlreiche medizinische Studien belegen nun, dass sich bei Menschen, die über eine lange Zeit hohen Arsen Belastungen ausgesetzt sind, infolge chronischer Arsenvergiftung krankhafte Hautveränderungen (Hyperkeratosen) und verschiedene Tumortypen entwickeln können.

[0008] Aufgrund medizinischer Studien empfahl die Weltgesundheitsorganisation WHO 1992, weltweit einen Grenzwert für Arsen im Trinkwasser von 10 µg/L einzuführen.

[0009] In vielen Staaten Europas und in vielen Gegenden der USA wird dieser Wert noch immer überschritten. In Deutschland werden seit 1996 10 µg/L eingehalten, in Ländern der EU gilt der Grenzwert von 10 µg/L ab 2003, in den USA ab 2006.

[0010] Amphotere Ionenaustauscher enthalten nebeneinander saure und basische Gruppen. Verfahren zu deren Herstellung werden in Helfferich Ionenaustauscher, Band 1 Seite 52, Verlag Chemie, Weinheim oder bei Bolto, Pawlowski, Wastewater Treatment, Spon, London, 1986, Seite 5 beschrieben.

[0011] Als saure Gruppen kommen bevorzugt Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Sulfonsäure-, Iminodiessigsäure- oder Phosphonsäure-Gruppen in Frage. Insbesondere bevorzugt haben die erfindungsgemäß einzusetzenden amphoterer Ionenaustauscher Acrylsäure- und Sulfonsäure-Gruppen.

[0012] Als basische Gruppen kommen bevorzugt primäre, sekundäre, tertiäre, quartäre Amino- bzw. Ammonium-Gruppen in Frage. Insbesondere bevorzugt haben die erfindungsgemäß einzusetzenden amphoterer Ionenaustauscher primäre und sekundäre Amino-Gruppen.

[0013] Stach, Angewandte Chemie, 63, 263, 1951 beschreiben amphotere Ionenaustauscher, die nebeneinander stark basische und stark saure Gruppen enthalten. Hergestellt werden diese amphoterer Ionenaustauscher durch Mischpolymerisation von Styrol, Vinylchlorid und einem Vernetzer wie beispielsweise Divinylbenzol gefolgt von Quaternierung und

Sulfonierung.

[0014] In der DE-A 10353534 werden amphotere Ionenaustauscher beschrieben, die nebeneinander sowohl schwach saure als auch schwach basische Gruppen enthalten. Als schwach basische Gruppen werden primäre Aminogruppen genannt, als schwach saure Gruppen werden Acrylsäure und Alkyl(C_1 - C_4)acrylsäuregruppen, wie beispielsweise Methacrylsäure genannt.

[0015] Ionenaustauscher werden in vielfältiger Weise zur Reinigung von Rohwässern, Abwässern und wässrigen Prozessströmen eingesetzt. Auch zur Entfernung von Oxoanionen, beispielsweise dem Arsenat sind Ionenaustauscher geeignet. So beschreiben R. Kunin und J. Meyers in Journal of American Chemical Society, Band. 69, Seite 2874 ff (1947) den Austausch von Anionen, wie beispielsweise Arsenat mit Ionenaustauschern, die primäre, sekundäre, und tertiäre Aminogruppen aufweisen.

[0016] Die Entfernung von Arsen aus Trinkwasser mit Hilfe von Ionenaustauschern wird auch in der Monographie Ion Exchange at the Millenium, Imperial College Press 2000, Seite 101 ff beschrieben. In diesem Falle wurden stark basische Anionenaustauscher mit unterschiedlichen Strukturparametern, z.B. Harze mit Trimethylammoniumgruppen, die sogenannten Typ-I-Harze auf Styrol oder Acrylatbasis und Harze mit Dimethylhydroxyethylammoniumgruppen, die sogenannten Typ-II-Harze, untersucht.

[0017] Nachteilig bei den bekannten Anionenaustauschern ist allerdings, dass sie nicht die gewünschte und notwendige Selektivität und Kapazität für Oxoanionen, insbesondere gegenüber Arsenationen, aufweisen. Deshalb ist in Anwesenheit der üblichen im Trinkwasser vorkommenden Anionen die Aufnahmekapazität für Arsenationen nur gering.

[0018] In WO 2004/110623 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauschers beschrieben. Dieses Material adsorbiert Arsen bis zu niedrigen Restkonzentrationen ist aber in seiner Aufnahmekapazität limitiert.

[0019] Die EP-A 1 568 660 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Arsen aus Wasser durch in Kontakt bringen mit einem stark basischen Anionenaustauscher, der ein speziell definiertes Metallion oder ein metallhaltiges Ion enthält. In EP-A 1 568 660 wird darauf hingewiesen, dass die Selektivität gegenüber Arsen ansteigt, wenn sekundäre und tertiäre Aminogruppen durch Alkylierung in quarternäre Ammoniumgruppen überführt werden, wodurch gemäß EP-A 1 568 660 stark basische Anionenaustauscher charakterisiert sind. Als stark basische Anionenaustauscher werden nämlich in EP-A 1 568 660 Anionen-

austauscher bezeichnet, die positive Ladungen tragen, die wiederum verbunden sind mit Anionen wie Cl^- , Br^- , F^- oder OH^- . Im Umkehrschluss zur Aussage in EP-A 1 568 660 sind Anionenaustauscher mit primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen schwach basische Anionenaustauscher. Stark basische Anionenaustauscher werden nämlich gemäß EP-A 1 568 660 allein durch Quaternisierungs-Reaktion von tertiären Amin Substituenten erhalten.

[0020] Ferner wird u.a. ein Verfahren zur Entfernung von Arsen aus Wasser durch in Kontakt bringen mit einem stark sauren Kationenaustauscher, der ein speziell definiertes Metallion oder ein metallhaltiges Ion enthält, offenbart. Die Aufnahmekapazität ist aber gering. Sie liegt zwischen 14 und 66 mg As/Gramm trockener Ionenaustauscher.

[0021] Die aus dem Stand der Technik bekannten Arsenadsorber zeigen noch nicht die gewünschten Eigenschaften hinsichtlich Selektivität und Kapazität. Es besteht daher ein Bedarf nach neuen für Oxoanionen, insbesondere Arsenionen spezifischen Ionenaustauschern bzw. Adsorbieren in Perlforn, die einfach herzustellen sind und eine verbesserte Arsenadsorption aufweisen.

[0022] Die Lösung der Aufgabe und somit Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung amphoterer Ionenaustauscher zur Adsorption von Oxoanionen und deren Thioanaloga, bevorzugt aus Wasser oder wässrigen Lösungen. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher zur Adsorption von Oxoanionen und deren Thioanaloga aus Wasser oder wässrigen Lösungen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher zur Adsorption von Oxoanionen und deren Thioanaloga aus Wasser oder wässrigen Lösungen die primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen sowie schwach saure und/oder stark saure Gruppen enthalten.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) einen perlförmigen amphoterer Anionenaustauscher in wässrigem Medium mit Eisen(III) oder Eisen(II)-Salzen in Kontakt bringt und
- b) die aus a) erhaltene Suspension durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 2,5 bis 12 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoterer Ionenaustauscher isoliert.

[0024] Angesichts des Standes der Technik war es überraschend, dass diese neuen Eisenoxid/Eisenoxidhydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauscher in einfacher Reaktion darstellbar sind und eine gegenüber dem Stand der Technik nicht nur deutlich verbesserte Oxoanionen-Adsorption zeigen, sondern auch generell für den Einsatz zur Adsorption von Oxoanionen und deren Thioanaloge, bevorzugt von Arsenaten, Antimonaten, Phosphaten, Chromaten, Molybdaten, Wismutaten, Wolframaten oder Selenaten, besonders bevorzugt von Arsenaten und Antimonaten der Oxidationsstufen (III) und (V) und Selenaten aus wässrigen Lösungen geeignet sind.

[0025] Die erfindungsgemäß für die Adsorption von Oxoanionen als Basis einzusetzenden amphoteren Ionenaustauscher können sowohl heterodispers als auch monodispers sein. Erfindungsgemäß bevorzugt werden monodisperse amphotere Ionenaustauscher eingesetzt. Ihre Teilchengröße beträgt im Allgemeinen 250 bis 1250 μm , bevorzugt 280–600 μm .

[0026] Die den monodispersen amphoteren Ionenaustauschern zugrunde liegenden monodispersen Perlpolymerisate können nach bekannten Verfahren wie z.B. Fraktionieren, Verdüsen, Jetting oder nach der Seed-Feed-Technik hergestellt werden.

[0027] Die Herstellung monodisperser Ionenaustauscher ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Man unterscheidet neben der Fraktionierung heterodisperser Ionenaustauscher durch Siebung im wesentlichen zwei Direktherstellungsverfahren nämlich das Verdüsen oder Jetting und das Seed-Feed-Verfahren beim Herstellen der Vorstufen, den monodispersen Perlpolymerisaten. Im Falle des Seed-Feed-Verfahrens wird ein monodisperser Feed eingesetzt, der seinerseits beispielsweise durch Siebung oder durch Jetting erzeugt werden kann. Erfindungsgemäß werden monodisperse, amphotere Ionenaustauscher erhältlich durch Verdüsenverfahren oder Jetting bevorzugt für die Adsorption von Oxoanionen eingesetzt.

[0028] Als monodispers werden in der vorliegenden Anmeldung solche Perlpolymerisate bzw. Ionenaustauscher bezeichnet, bei denen der Gleichheitskoeffizient der Verteilungskurve kleiner oder gleich 1,2 ist. Als Gleichheitskoeffizient wird der Quotient aus den Größen d_{60} und d_{10} bezeichnet. d_{60} beschreibt den Durchmesser, bei welchem 60 Massen-% die in der Verteilungskurve kleiner und 40 Massen-% größer oder gleich sind. d_{10} bezeichnet den Durchmesser, bei welchem 10 Massen-% in der Verteilungskurve kleiner und 90 Massen-% größer oder gleich sind.

[0029] Das monodisperse Perlpolymerisat, die Vorstufe des Ionenaustauschers, kann beispielsweise hergestellt werden, indem man monodisperse, gegebenenfalls verkapselte Monomertropfen bestehend

aus einer monovinylaromatischen Verbindung, einer polyvinylaromatischen Verbindung, einer Monovinylalkyl Verbindung sowie einem Initiator oder Initiatorgemisch und gegebenenfalls einem Porogen in wässriger Suspension zur Reaktion bringt. Um makroporöse Perlpolymerisate für die Herstellung makroporöser Ionenaustauscher zu erhalten, ist die Anwesenheit von Porogen zwingend erforderlich. Erfindungsgemäß können sowohl gelförmige als auch makroporöse monodisperse amphotere Ionenaustauscher eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden monodisperse amphotere Ionenaustauscher eingesetzt zu deren Herstellung monodisperse Perlpolymerisate unter Einsatz mikroverkapselter Monomertropfchen verwendet werden. Dem Fachmann sind die verschiedenen Herstellverfahren monodisperser Perlpolymerisate sowohl nach dem Jetting Prinzip als auch nach dem Seed-Feed Prinzip aus dem Stand der Technik bekannt. An dieser Stelle sei verwiesen auf US-A 4,444 961, EP-A 0 046 535, US-A 4,419,245 und WO 93/12167.

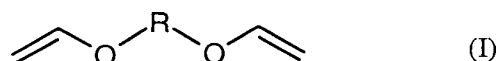
[0030] Als monovinylaromatische ungesättigte Verbindungen werden erfindungsgemäß Verbindungen wie Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol, alpha-Methylstyrol, Chlorstyrol oder Chlormethylstyrol eingesetzt.

[0031] Als monovinyl ungesättigte Alkylverbindungen werden (Meth)acrylnitril wie z.B. Acrylnitril, Acrylsäurealkylester mit C_1 - C_4 Alkylgruppen wie Acrylsäuremethylester und (C_1 - C_4)Alkylacrylsäurealkylester mit Alkylgruppen von C_1 - C_4 wie z.B. Methacrylsäuremethylester eingesetzt.

[0032] Ferner werden (Meth)acrylsäuren eingesetzt.

[0033] Als polyvinylaromatische Verbindungen (Vernetzer) werden Divinylgruppen-tragende aliphatische oder aromatische Verbindungen eingesetzt. Dazu gehören Divinylbenzol, Divinyltoluol, Trivinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Hexadien 1.5, Octadien 1.7, 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien sowie Divinylether.

[0034] Geeignete Divinylether sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



worin

R für einen Rest der Reihe C_nH_{2n} , $(C_mH_{2m}-O)_p-C_mH_{2m}$ oder $CH_2-C_6H_4-CH_2$ steht und $n \geq 2$, $m = 2$ bis 8 und $p \geq 2$ bedeuten.

[0035] Geeignete Polyvinylether im Falle $n > 2$ sind Trivinylether von Glycerin, Trimethylolpropan oder Tetravinylether des Pentaerythrits.

[0036] Bevorzugt werden Divinylether von Ethylenglykol, Di-, Tetra- oder Polyethylenglykol, Butandiol oder Poly-THF oder die entsprechenden Tri- oder Tetravinylether eingesetzt. Besonders bevorzugt sind die Divinylether von Butandiol und Diethylenglykol wie sie in der EP-A 11 10 608 beschrieben sind.

[0037] Die alternativ zur gelförmigen Eigenschaft gewünschte makroporöse Eigenschaft wird den Ionenaustauschern bereits bei der Synthese von deren Vorstufen, den Perlpolymerisaten, gegeben. Die Zugabe von sogenanntem Porogen ist dazu zwingend erforderlich. Der Zusammenhang von Ionenaustauschern und ihrer makroporösen Struktur ist in der deutschen Auslegeschrift DE 1045102 (1957) und in der Deutschen Auslegeschrift DE 1113570 (1957) beschrieben. Als Porogen für die Herstellung erfindungsgemäß einzusetzender makroporöser Perlpolymerisate um makroporöse amphotere Ionenaustauscher zu erhalten sind vor allem organische Substanzen geeignet, die sich im Monomeren lösen, das Polymerisat aber schlecht lösen bzw. quellen. Beispielfähig seien aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Octan, Isooctan, Decan, Isododecan. Weiterhin gut geeignet sind Alkohole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Butanol, Hexanol oder Octanol.

[0038] Neben den monodispersen gelförmigen amphoterer Ionenaustauschern sind erfindungsgemäß bevorzugt also monodisperse amphotere Ionenaustauscher mit makroporöser Struktur zur Adsorption von Oxoanionen einzusetzen. Der Begriff „makroporös“ ist dem Fachmann bekannt. Einzelheiten werden beispielsweise in J. R. Millar et al J. Chem. Soc. 1963, 218 beschrieben. Die makroporösen Ionenaustauscher besitzen ein durch Quecksilberporosimetrie ermitteltes Porenvolumen von 0,1 bis 2,2 ml/g, vorzugsweise von 0,4 bis 1,8 ml/g.

[0039] Die Funktionalisierung der nach dem Stand der Technik erhältlichen Perlpolymerisate zu monodispersen, amphoterer Ionenaustauschern ist dem Fachmann ebenfalls weitgehend aus dem Stand der Technik bekannt.

[0040] So beschreibt beispielsweise DE-A 10353534 ein Verfahren zur Herstellung monodisperser, makroporöser amphoterer Ionenaustauscher mit schwach basischen und schwach sauren Gruppen nach dem sogenannten Phthalimidverfahren, indem man

- a) Monomertröpfchen aus mindestens einer monovinylaromatischen Verbindung und mindestens einer polyvinylaromatischen Verbindung und mindestens einer Monovinylungesättigten Acrylverbindung sowie einem Porogen und einem Initiator oder einer Initiatorkombination, zu einem monodispersen, vernetzten Perlpolymerisat umsetzt,
- b) dieses monodisperse, vernetzte Perlpolymerisat mit Phthalimiddervativen amidomethyliert,

c) das amidomethylierte Perlpolymerisat zu einem amphoterer Ionenaustauscher mit Aminomethylgruppen und (Meth)acrylsäuregruppen umsetzt und

d) den amphoterer Ionenaustauscher durch Alkylierung zu schwach bis stark basischen Anionenaustauschern mit sekundären und/oder tertiären und/oder quartären Aminogruppen reagieren lässt.

[0041] Die genannten Perlpolymerisate enthalten Monovinyl ungesättigte Acrylverbindungen wie z.B. Acrylnitril. Im Verlauf der Funktionalisierung nach den Schritten b) c) und d) wird die Acrylnitril-Einheit durch die bei der Funktionalisierung angewandten stark sauren bzw. stark basischen Reaktionsbedingungen in die Acrylsäuregruppe überführt.

[0042] Die EP-A 107 86 88 beschreibt die Herstellung monodisperser Anionenaustauscher nach dem Phthalimidverfahren. Als Katalysator bei der Phthalimidomethylierung der monodispersen, makroporösen Perlpolymerisate wird Oleum in einer katalytisch wirksamen Menge eingesetzt. Hierdurch erfolgt keine Einführung stark saurer Sulfonsäuregruppen. Wird die Menge an Oleum über die katalytisch wirksame Menge hinaus erhöht, so erfolgt die Einführung stark saurer Sulfonsäuregruppen. Katalytisch wirksam sind Oleum Mengen von 0,05 bis ca. 0,45 mol freies SO_3 pro mol Phthalimid, das zur Herstellung des Phthalimidomethylierungsagens eingesetzt wird. Bei Einsatz größerer Oleum Mengen erfolgt sowohl die katalytisch unterstützte Phthalimidomethylierung als auch die Einführung stark saurer Sulfonsäuregruppen.

[0043] Zur Herstellung amphoterer Ionenaustauscher, die sowohl stark saure SO_3H -Gruppen als auch schwach basische Gruppen enthalten, wird daher eine Menge an freiem SO_3 pro mol Phthalimid von größer 0,45 mol eingesetzt. Bevorzugt werden 0,5 bis 2 mol freies SO_3 pro mol Phthalimid, besonders bevorzugt 0,8–1,5 mol freies SO_3 pro mol Phthalimid, insbesondere bevorzugt 0,60 bis 1,2 mol freies SO_3 pro mol Phthalimid eingesetzt.

[0044] SO_3 wird in Form von Oleum handelsüblicher Konzentration eingesetzt. Gebräuchlich sind Oleum 10%ig bis Oleum 65%ig.

[0045] Bei Oleum 10%ig enthalten 100 Gramm 10 Gramm freies SO_3 und 90 Gramm Monoschwefelsäure. Bei Oleum 65%ig enthalten 100 Gramm 65 Gramm freies SO_3 und 35 Gramm Monoschwefelsäure.

[0046] Erfindungsgemäß für die Adsorption von Oxoanionen aus wässrigen Lösungen sind monodisperse, amphotere Ionenaustauscher hergestellt nach dem Phthalimidverfahren bevorzugt. Deren Substitu-

tionsgrad beträgt bis zu 1,6, d.h. pro aromatischem Kern werden im statistischen Mittel bis zu 1,6 Wasserstoffatome durch CH_2NH_2 -Gruppen substituiert. Nach dem Phthalimidverfahren können daher hoch kapazitive, nachvernetzungsfreie amphotere Ionenaustauscher hergestellt werden, die nach Umsetzung zu Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauschern sich für die Adsorption von Oxoanionen, bevorzugt von Arsenaten, Antimonaten oder Selenaten hervorragend eignen und die primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen sowie schwach saure und/oder stark saure Gruppen enthalten

[0047] Das Dotieren der amphoteren Ionenaustauschers zu einem Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher erfolgt mit Eisen(II)salzen oder Eisen(III)salzen, in einer bevorzugten Ausführungsform mit einem nicht Komplex bildenden Eisen(II)salz oder Eisen(III)salz. Als Eisen-(III)-Salze im Verfahrensschritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens können lösliche Eisen-(III)-Salze eingesetzt werden, bevorzugt Eisen(III)chlorid, Eisen(III)sulfat oder Eisen(III)nitrat.

[0048] Als Eisen-(II)-Salze können alle löslichen Eisen-(II)-Salze eingesetzt werden, insbesondere werden Eisen-(II)-chlorid, -sulfat, -nitrat eingesetzt. Bevorzugt erfolgt die Oxidation der Eisen-(II)-Salze in der Suspension im Verfahrensschritt a) durch Luft.

[0049] Die Eisen-(II)-Salze bzw. Eisen-(III)-Salze können in Substanz oder als wässrige Lösungen eingesetzt werden.

[0050] Die Konzentration der Eisensalze in wässriger Lösung ist frei wählbar. Bevorzugt werden Lösungen mit Eisensalzgehalten von 20 bis 40 Gew.-% eingesetzt.

[0051] Die Dosierung der wässrigen Eisensalzlösung ist zeitlich unkritisch. Sie kann in Abhängigkeit von den technischen Gegebenheiten so zügig wie möglich erfolgen.

[0052] Die amphoteren Ionenaustauscher können unter Rühren oder durch Filtration in Säulen mit den Eisensalzlösungen in Kontakt gebracht werden.

[0053] Pro Mol eingesetztem Eisensalz werden 1 bis 10 Mol, bevorzugt 3 bis 6 Mol Alkali- oder Erdalkalihydroxide eingesetzt.

[0054] Pro Mol funktioneller Gruppe im Ionenaustauscher werden 0,05 bis 3 Mol, bevorzugt 0,2 bis 1,2 Mol Eisensalz eingesetzt.

[0055] Die Einstellung des pH-Wertes im Verfahrensschritt b) erfolgt mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, insbesondere Kaliumhydroxid, Natriumhy-

droxid oder Calciumhydroxid, Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder Hydrogencarbonaten.

[0056] Der pH-Wert Bereich, in dem die Bildung von Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-Gruppen erfolgt, liegt im Bereich zwischen 2 und 12, bevorzugt 3 und 9.

[0057] Die genannten Stoffe werden bevorzugt als wässrige Lösungen eingesetzt.

[0058] Die Konzentration der wässrigen Alkalihydroxid- bzw. Erdalkalihydroxid- Lösungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden wässrige Lösungen mit einer Alkalihydroxid- bzw. Erdalkalihydroxid-Konzentration im Bereich 20 bis 40 Gew.-% eingesetzt.

[0059] Die Geschwindigkeit der Dosierung der wässrigen Lösungen an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid ist abhängig von der Höhe des gewünschten pH-Wertes und den technischen Gegebenheiten. Beispielsweise werden 120 Minuten hierzu benötigt.

[0060] Nach Erreichen des gewünschten pH-Wertes werden 1 bis 10 Stunden, bevorzugt 2 bis 4 Stunden nachgerührt.

[0061] Die Dosierung der wässrigen Lösungen an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid erfolgt bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C, bevorzugt bei 15 bis 30°C.

[0062] Pro Milliliter amphoterem Ionenaustauscherharz werden 0,5 bis 3 ml entionisiertes Wasser eingesetzt, um eine gute Rührfähigkeit des Harzes zu erreichen.

[0063] Ohne für die vorliegende Anmeldung einen Mechanismus vorzuschlagen werden im Verfahrensschritt b) wahrscheinlich durch die pH-Wert-Änderung in den Poren der Ionenaustauscherharze FeO-OH-Verbindungen gebildet, die an der Oberfläche frei zugängliche OH-Gruppen tragen. Die Oxoanionen-Entfernung, bevorzugt die Arsenentfernung, erfolgt dann wahrscheinlich über einen Austausch OH^- gegen beispielsweise HAsO_4^{2-} bzw. H_2AsO_4^- unter Ausbildung einer AsO-Fe-Bindung.

[0064] Erfindungsgemäß wird bei der Synthese des Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauschers bevorzugt NaOH oder KOH als Base eingesetzt. Es kann aber auch jede andere Base verwendet werden, die zur Ausbildung von Fe-OH-Gruppen führt, wie beispielsweise NH_4OH , Na_2CO_3 , CaO, Mg(OH), usw.

[0065] Isolieren im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet im Herstellverfahrensschritt b) ein Abtrennen des Ionenaustauschers aus der wässrigen Suspension und dessen Reinigung. Die Abtrennung

erfolgt nach den für den Fachmann bekannten Maßnahmen wie Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren. Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit beispielsweise entionisiertem Wasser und kann eine Klassierung zur Abtrennung von Feinanteilen bzw. Grobanteilen beinhalten. Gegebenenfalls kann der erhaltene Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enhaltende amphotere Ionenaustauscher getrocknet werden, bevorzugt durch reduzierten Druck und/oder besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20°C und 180°C.

[0066] Überraschenderweise adsorbieren die erfindungsgemäßen amphoteren Ionenaustauscher nicht nur Oxoanionen und deren Thioanaloge, beispielsweise des Arsens in seinen verschiedensten Formen, sondern daneben zusätzlich Schwermetalle wie beispielsweise Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Aufgabe durch die Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauscher gelöst.

[0067] Wie bereits oben beschrieben gleichermaßen zum Ionenaustausch durch die erfindungsgemäß einzusetzenden amphoteren Ionenaustauscher befähigt sind auch zu HAsO_4^{2-} bzw. H_2AsO_4^- isostrukturelle Ionen wie z.B. Dihydrogenphosphate, Vanadate, Molybdate, Wolframate, Antimonate, Wismutate, Selenate oder Chromate. Die erfindungsgemäß zu synthetisierenden amphoteren Ionenaustauscher eignen sich insbesondere bevorzugt zur Adsorption der Spezies H_2AsO_3^- , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , H_2SbO_3^- , H_2SbO_4^- , HSbO_4^{2-} , SbO_4^{3-} , SeO_4^{2-} .

[0068] Die erfindungsgemäßen einzusetzenden amphoteren Ionenaustauscher, bevorzugt die Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauscher, können zur Reinigung von Oxoanionen und deren Thioanaloge enthaltenden Wässern jeglicher Art, bevorzugt von Trinkwasser, von Abwasserströmen der chemischen Industrie oder von Müllverbrennungsanlagen sowie von Grubenwässern oder Sickerwässern von Deponien verwendet werden.

[0069] Die erfindungsgemäß einzusetzenden amphoteren Ionenaustauscher, bevorzugt die erfindungsgemäßen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauscher werden bevorzugt in für ihre Aufgaben geeigneten Vorrichtungen eingesetzt.

[0070] Die Erfindung betrifft deshalb auch von einer zu behandelnden Flüssigkeit durchströmbare Vorrichtungen, bevorzugt Filtrationseinheiten, besonders bevorzugt Adsorptionsbehälter, insbesondere Filteradsorptionsbehälter, die gefüllt mit den amphoteren Ionenaustauschern, bevorzugt mit Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauschern erhältlich nach dem in dieser Anmeldung beschriebenen Verfahren, zur Entfernung von Oxoanionen und deren Thioanaloge, bevorzugt zur Entfer-

nung von Arsen, Antimon und Selen, insbesondere von Arsen, aus wässrigen Medien, bevorzugt Trinkwasser oder Gasen. Die Vorrichtungen können z.B. im Haushalt an die Sanitär- und Trinkwasserversorgung angeschlossen werden.

[0071] Es hat sich gezeigt, dass die amphoteren Ionenaustauscher, bevorzugt die Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen amphoteren Ionenaustauscher, sich durch alkalische Natriumchlorid-Lösungen einfach regenerieren lassen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Regenerierungsverfahren amphoterer Ionenaustauscher, bevorzugt Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese eine alkalische Natriumchlorid-Lösung einwirken lässt. Bevorzugt hat diese Natriumchlorid-Lösung einen Gehalt an Natriumchlorid von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 3 Gew.-% und einen pH-Wert von 6 bis 12, bevorzugt von 8 bis 11, besonders bevorzugt von 9 bis 10.

Untersuchungsmethoden

Bestimmung der Aufnahmefähigkeit für Arsen in der Oxidationsstufe V:

[0072] Zur Messung der Adsorption von Arsen(V) werden in einer 300 ml Polyethylen-Flasche 24 Stunden lang 250 ml einer wässrigen Lösung von Na_2HAsO_4 , mit einer Menge an As (V) von 2800 ppb eingestellt auf einen pH Wert von 8,5, mit 0,3 ml Arsenadsorber geschüttelt. Nach 24 Stunden wird in der überstehenden Lösung die Restmenge an Arsen (V) analysiert.

Bestimmung der Menge an basischen Aminomethylgruppen im aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisat

[0073] 100 ml des aminomethylierten Perlpolymerisates werden auf dem Stampfvolumeter eingerüttelt und anschließend mit vollentsalztem Wasser in eine Glassäule gespült. In 1 Stunde und 40 Minuten werden 1000 ml 2 gew.-%ige Natronlauge überfiltriert. Anschließend wird vollentsalztes Wasser überfiltriert bis 100 ml Eluat mit Phenolphthalein versetzt einen Verbrauch an 0,1n (0,1 normaler) Salzsäure von höchstens 0,05 ml haben.

[0074] 50 ml dieses Harzes werden in einem Becherglas mit 50 ml vollentsalztem Wasser und 100 ml 1n Salzsäure versetzt. Die Suspension wird 30 Minuten gerührt und anschließend in eine Glassäule gefüllt. Die Flüssigkeit wird abgelassen. Es werden weitere 100 ml 1n Salzsäure über das Harz in 20 Minuten filtriert. Anschließend werden 200 ml Methanol überfiltriert. Alle Eluate werden gesammelt und vereinigt und mit 1n Natronlauge gegen Methylorange titriert.

[0075] Die Menge an Aminomethylgruppen in 1 Liter aminomethyliertem Harz errechnet sich nach folgender Formel: $(200 - V) \cdot 20 = \text{mol Aminomethylgruppen pro Liter Harz}$, worin V für Volumen der bei der Titration verbrauchten 1n Natronlauge steht.

Bestimmung des Substitutionsgrades der aromatischen Kerne des vernetzten Perlpolymerisates durch Aminomethylgruppen

[0076] Die Menge Aminomethylgruppen in der Gesamtmenge des aminomethylierten Harzes wird nach obiger Methode bestimmt.

[0077] Aus der Menge eingesetzten Perlpolymerisats – A in Gramm – wird durch Division mit dem Molekulargewicht die in dieser Menge vorliegende Molmenge an Aromaten errechnet.

[0078] Beispielsweise werden aus 300 Gramm Perlpolymerisat 950 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat mit einer Menge von 1,8 mol/l Aminomethylgruppen hergestellt.

[0079] 950 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat enthalten 2,82 mol Aromaten.

[0080] Pro Aromat liegen dann $1,8/2,81 = 0,64$ mol Aminomethylgruppen vor.

[0081] Der Substitutionsgrad der aromatischen Kerne des vernetzten Perlpolymerisates durch Aminomethylgruppen beträgt 0,64.

Bestimmung der Menge an stark sauren Gruppen

[0082] Als stark saure Gruppen liegen Sulfonsäuregruppen vor. Ihre Menge wird durch elementaranalytische Bestimmung des Schwefelgehaltes des amphoteren Ionenaustauschers oder durch Titration der Gruppen bestimmt.

[0083] 50 ml amphoterer Ionenaustauscher werden in eine Säule gefüllt. Innerhalb von 2 Stunden werden 200 ml 4 gew.-%ige Schwefelsäure überfiltriert. Anschließend wird mit 1000 ml voll entsalztem Wasser gewaschen.

[0084] Von dieser Harzmasse werden 20 ml entnommen und in einen Probebecher überführt. 50 ml voll entsalztes Wasser werden hinzu dosiert. Die Suspension wird gerührt. Es werden weitere 90 ml voll entsalztes Wasser und 5 Gramm Natriumchlorid dosiert. Die Suspension wird 15 Minuten gerührt. Anschließend wird mit 1n Natronlauge bis pH 4,3 titriert.

[0085] Das Harz wird abfiltriert, mit 100 ml voll entsalztem Wasser gewaschen und sein Volumen bestimmt. Dieses ist das Volumen in der Natriumform.

[0086] Verbrauch an 1n Natronlauge/20 = Totalkapazität der H – Form in mol stark saure Gruppen/Liter Harz.

Beispiel 1

1a) Herstellung eines monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

[0087] In einem 101 Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdecahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefüllt und durchmischt. Die Mischung wird auf 25°C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g mikroverkapselter Monomertröpfchen mit enger Teilchengrößenverteilung aus 3,6 Gew.-% Divinylbenzol und 0,9 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80% Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 56,2 Gew.-% Styrol und 38,8 Gew.-% Isododekan (technisches Isomerengemisch mit hohem Anteil an Pentamethylheptan) gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugeetzt. Die mittlere Teilchengröße der Monomertröpfchen beträgt 460 µm.

[0088] Der Ansatz wird unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei 25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wird abgekühlt, über ein 32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 1893 g eines kugelförmigen Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 440 µm, enger Teilchengrößenverteilung und glatter Oberfläche.

[0089] Das Polymerisat ist in der Aufsicht kreidig weiß und weist eine Schüttdichte von ca. 370 g/l auf.

1b) Herstellung eines amidomethylierten Perlpolymerisates

[0090] Bei Raumtemperatur werden 3567 g Dichloräthan, 867 g Phthalimid und 604 g 29,8 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 63,5 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C werden 232 g 65%iges Oleum und anschließend 403 g monodisperses Perlpolymerisat, hergestellt nach Verfahrensschritt 1a) eindoziert. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Re-

aktionsbrühe wird abgezogen, voll entsalztes Wasser wird hinzudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat: 2600 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 74,9 Gew.-%;

Wasserstoff: 4,6 Gew.-%;

Stickstoff: 6,0 Gew.-%;

Rest: Sauerstoff.

1c) Herstellung eines aminomethylierten Perlpolymerisates

[0091] Zu 1250 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus 1b) werden 624 g 50 gew.-%ige Natronlauge und 1093 ml vollentsalztes Wasser bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wird in 2 Stunden auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat: 1110 ml

Als Gesamtausbeute – hochgerechnet – ergeben sich 2288 ml.

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Stickstoff: 12,6 Gew.-%

Kohlenstoff: 78,91 Gew.-%;

Wasserstoff: 8,5 Gew.-%;

[0092] Aus der elementaranalytischen Zusammensetzung des aminomethylierten Perlpolymerisates lässt sich errechnen, dass im statistischen Mittel pro aromatischem Kern – herrührend aus den Styrol und Divinylbenzoleinheiten – 1,34 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert wurden.

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen: 2,41 mol/Liter Harz

1d) Herstellung eines Perlpolymerisates mit tertiären Aminogruppen

[0093] In einem Reaktor werden 1380 ml voll entsalztes Wasser, 920 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus 1c) und 490 g 29,7 gew.-%ige Formalinlösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Die Suspension wird auf 40°C erwärmt. Der pH Wert der Suspension wird durch Dosierung von 85 gew.-%iger Ameisensäure auf pH 3 eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden wird die Suspension auf Rückflußtemperatur (97°C) erwärmt. Während dieser Zeit wird der pH Wert durch Dosierung von Ameisensäure bei 3,0 gehalten. Nach Erreichen der Rückflußtemperatur wird der pH Wert zunächst durch Dosierung von Ameisensäure, dann durch Dosierung von 50 gew.-%iger Schwefelsäure auf 2 eingestellt. Es wird 30 Minuten

bei pH 2 nachgerührt. Dann wird weiter 50 gew.-%ige Schwefelsäure hinzu dosiert und der pH Wert auf 1 eingestellt. Bei pH 1 und Rückflußtemperatur wird weitere 8,5 Stunden gerührt.

[0094] Der Ansatz wird abgekühlt, das Harz auf einem Sieb abfiltriert und mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Volumenausbeute: 1430 ml

[0095] In einer Säule werden über das Harz 2500 ml 4 gew.-%ige wässrige Natronlauge filtriert. Anschließend wird mit Wasser gewaschen.

Volumenausbeute: 1010 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Stickstoff: 12,4 Gew.-%

Kohlenstoff: 76,2 Gew.-%;

Wasserstoff: 8,2 Gew.-%;

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen: 2,22 mol/Liter Harz

Beispiel 2

Herstellung eines amphoteren Ionenaustauschers mit schwach basischen und schwach sauren Gruppen

2a) Herstellung eines monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol, Ethylstyrol und Acrylnitril

[0096] Bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren enthält die Monomermischung 3 Gew.-% Acrylnitril.

[0097] In einem 101 Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdecahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefüllt und durchmischt. Es werden 53 Gramm Acrylnitril dosiert. Die Mischung wird auf 25°C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g mikroverkapselten Monomertröpfchen mit enger Teilchengrößenverteilung aus 3,6 Gew.-% Divinylbenzol und 0,9 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80% Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 56,2 Gew.-% Styrol und 38,8 Gew.-% Isododekan (technisches Isomerengemisch mit hohem Anteil an Penta-methylheptan) gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugesetzt. Die mittlere Teilchengröße der Monomertröpfchen beträgt 460 µm.

[0098] Der Ansatz wird unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei 25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wird abgekühlt, über ein 32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 1950 g eines kugelförmigen Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 440 µm, enger Teilchengrößenverteilung und glatter Oberfläche.

[0099] Das Polymerisat ist in der Aufsicht kreidig weiß und weist eine Schüttdichte von ca. 370 g/l auf.

[0100] Der Stickstoffgehalt des Polymeren beträgt 0,9 Gew.-%.

Ausbeute an Perlpolymerisat: 1950 Gramm bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren bedeutet dies 99,5 Gew.-% Ausbeute.

2b) Herstellung eines amidomethylierten Perlpolymerisates

[0101] Bei Raumtemperatur werden 634 ml Dichlorethan, 235,2 g Phthalimid und 165,4 g 29,6 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 17,3 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C werden 68,3 g 65%iges Oleum und anschließend 242,2 g monodisperses Perlpolymerisat, hergestellt nach Verfahrensschritt 2a) eindosiert. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, voll entsalztes Wasser wird hinzudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat: 1100 ml

50 ml Harz eingerüttelt wiegen trocken 20,2 Gramm

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 77,9 Gew.-%;

Wasserstoff: 5,2 Gew.-%;

Stickstoff: 5,0 Gew.-%;

Rest: Sauerstoff.

2c) Herstellung eines amphoteren Ionenaustauschers mit schwach sauren und schwach basischen Gruppen

[0102] Zu 1060 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus 2b) werden 379 g 50 gew.-%ige Natronlauge und 1024 ml voll entsalztes Wasser bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wird in 2 Stunden auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat:

740 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Stickstoff: 7,3 Gew.-%

Kohlenstoff: 81,2 Gew.-%;

Wasserstoff: 7,7 Gew.-%;

[0103] Aus der elementaranalytischen Zusammensetzung des aminomethylierten Perlpolymerisates lässt sich errechnen, dass im statistischen Mittel pro aromatischem Kern – herrührend aus den Styrol und Divinylbenzoleinheiten – 0,66 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert wurden.

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen: 1,40 mol/Liter Harz

Bestimmung der Menge an schwach sauren Gruppen: 0,08 mol/Liter Harz

Beispiel 3

Herstellung eines amphoteren Ionenaustauschers mit schwach basischen und stark sauren Gruppen

3a) Herstellung eines amidomethylierten Perlpolymerisates

[0104] Bei Raumtemperatur werden 1212 ml Dichlorethan, 451 g Phthalimid und 317 g 29,8 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 33 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C werden 245 g 65%iges Oleum und anschließend 186 g monodisperses Perlpolymerisat, hergestellt nach Verfahrensschritt 1a) eindosiert. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, voll entsalztes Wasser wird hinzudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat: 1420 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 70,7 Gew.-%;

Wasserstoff: 4,3 Gew.-%;

Stickstoff: 6,3 Gew.-%;

Schwefel 0,2 Gew.-%

50 ml feuchtes Harz wiegen getrocknet 21,8 Gramm.

3b) Herstellung eines aminomethylierten Perlpolymerisates

[0105] Zu 1390 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus 3a) werden 677 g 50 gew.-%ige Natronlauge und 1226 ml voll entsalztes Wasser bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wird in 2 Stunden auf

180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit voll entsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat: 1120 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung

Stickstoff: Gew.-%: 12,7

Kohlenstoff: Gew.-%: 67,5

Wasserstoff: Gew.-%: 7,6

Schwefel Gew.-%: 1,8

30 ml Harz wiegen trocken 7,276 Gramm

[0106] Aus der elementaranalytischen Zusammensetzung des aminomethylierten Perlpolymerisates lässt sich errechnen, dass im statistischen Mittel pro aromatischem Kern – herrührend aus den Styrol und Divinylbenzoleinheiten – 1,15 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert wurden.

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen: 2,01 mol/Liter Harz

Bestimmung der Menge an stark sauren Gruppen: 0,15 mol/Harz

Beispiel 4 Herstellung eines Oxoanionenaustauschers auf der Basis eines amphoteren Ionenaustauschers mit schwach basischen und schwach sauren Gruppen

[0107] In eine Glassäule (Länge 50 cm, Durchmesser 12 cm) werden 210 ml voll entsalztes Wasser und 350 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 2 c) vorgelegt. Von oben werden in 2 Stunden 227 ml 40 gew.-%ige, wässrige Eisen(III)sulfatlösung beaufschlagt. Anschließend wird von unten Luft durch die Suspension geleitet in der Weise, dass das Harz gewirbelt wird. Während des gesamten Ausfäll- und Beladungsvorganges wird mit Luft gewirbelt. Die Suspension zeigt einen pH Wert von 1,5. Unter Wirbeln wird von oben 50 gew.-%ige Natronlauge dosiert. Der pH Wert der Suspension wird schrittweise auf 3,0 : 3,5 : 4,0 : 4,5 : 5,0 : 5,5 : 6,0 : 6,5 : 7,0 eingestellt. Nach Erreichen der pH Wertabschnitte wird jeweils weitere 15 Minuten nachgewirbelt. Nach Erreichen von pH 7,0 wird eine weitere Stunde bei diesem pH Wert gewirbelt. Nach Erreichen des pH Wertes von 3,5 werden weitere 200 ml voll entsalztes Wasser dosiert. Anschließend wird das Harz auf ein Sieb gegeben und mit voll entsalztem Wasser ausgewaschen. Dann wird zur weiteren Reinigung das Harz in einer Glassäule 2 Stunden lang mit voll entsalztem Wasser von unten gespült und klassiert. Verbrauch an 50 gew.-%iger Natronlauge: 78 ml Volumenausbeute: 440 ml 100 ml Harz wiegen getrocknet: 35,85 Gramm Perldurchmesser: 340 µ

Beispiel 5 Herstellung eines Oxoanionenaustauschers auf der Basis eines amphoteren Ionenaustau-

schers mit schwach basischen und stark sauren Gruppen

[0108] In eine Glassäule (Länge 50 cm, Durchmesser 12 cm) werden 159 ml voll entsalztes Wasser und 265 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 3b) vorgelegt. Von oben werden in 2 Stunden 262 ml 40 gew.-%ige, wässrige Eisen(III)sulfatlösung beaufschlagt. Anschließend wird von unten Luft durch die Suspension geleitet in der Weise, dass das Harz gewirbelt wird. Während des gesamten Ausfäll- und Beladungsvorganges wird mit Luft gewirbelt. Die Suspension zeigt einen pH Wert von 1,5. Unter Wirbeln wird von oben 50 gew.-%ige Natronlauge dosiert. Der pH Wert der Suspension wird schrittweise auf 3,0 : 3,5 : 4,0 : 4,5 : 5,0 eingestellt. Nach Erreichen der pH Wertabschnitte wird jeweils weitere 15 Minuten nachgewirbelt. Nach Erreichen von pH 5,0 werden 2 weitere Stunden bei diesem pH Wert gewirbelt. Nach Erreichen des pH Wertes von 3,5 werden weitere 300 ml voll entsalztes Wasser dosiert. Anschließend wird das Harz auf ein Sieb gegeben und mit voll entsalztem Wasser ausgewaschen. Dann wird zur weiteren Reinigung das Harz in einer Glassäule 2 Stunden lang mit voll entsalztem Wasser von unten gespült und klassiert.

Verbrauch an 50 gew.-%iger Natronlauge: 88 ml

Volumenausbeute: 260 ml

100 ml Harz wiegen getrocknet: 45,02 Gramm

Eisengehalt: 17 Gew.-%

Natriumgehalt: 12 mg/kg

Patentansprüche

1. Verwendung amphoterer Ionenaustauscher zur Adsorption von Oxoanionen und deren Thioanaloge aus Wasser oder deren wässrigen Lösungen.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die amphoteren Ionenaustauscher Eisenoxid/Eisenoxyhydroxid enthalten.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einzusetzenden Ionenaustauscher monodispers sind.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um monodisperse makroporöse Ionenaustauscher handelt.
5. Verwendung gemäß der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorstufe des monodispersen Ionenaustauschers nach dem Verdünnungs- oder Jetting Verfahren hergestellt wird.
6. Verwendung gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxoanionen der Formeln $X_nO_m^-$, $X_nO_m^{2-}$, $X_nO_m^{3-}$, $HX_nO_m^-$ oder $H_2X_nO_m^{2-}$ worin n für eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht, m für eine ganze Zahl 3, 4, 6, 7, oder 13 steht

und X für ein Metall oder Übergangsmetall der Reihe Au, Ag, Cu, Si, P, S, Cr, Ti, Te, Se, V, As, Sb, W, Mo, U, Os, Nb, Bi, Pb, Co, Ni, Fe, Mn, Ru, Re, Tc, B, Al, oder ein Nichtmetall der Reihe F, Cl, Br, J, CN, C, N steht adsorbiert werden.

7. Verwendung gemäß der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet dass die amphoteren Ionenaustauscher primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen sowie schwach saure und/oder stark saure Gruppen enthalten.

8. Verwendung gemäß der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zu reinigenden Wässer Abwasserströme der chemischen Industrie oder von Müllverbrennungsanlagen, Grubenwässer oder Sickerwässer von Deponien sind.

9. Verwendung gemäß der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet dass die amphoteren Ionenaustauscher in von der zu behandelnden Flüssigkeit durchströmbare Vorrichtungen eingesetzt werden.

10. Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man
a) einen perlförmigen amphoterer Ionenaustauscher in wässrigem Medium mit Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salzen in Kontakt bringt und
b) die aus a) erhaltene Mischung durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 2,5 bis 12 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

11. Regenerierungsverfahren amphoterer Ionenaustauscher, bevorzugt Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger amphoterer Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man auf diese eine alkalische Natriumchlorid-Lösung einwirken lässt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen