



KfK 4022
Dezember 1985

**Entwicklung und Grundlagen
eines neuen Verfahrenskonzepts
zur Teilentsalzung von Wasser
mit Ionenaustauschern unter
Verwendung von
Kohlenstoffdioxid als
Regenerierchemikalie**

W. H. Höll
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 4022

Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrenskonzepts
zur Teilentsalzung von Wasser mit Ionenaustauschern unter
Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerierchemikalie*

Wolfgang H. Höll

* Zum Nachweis der Lehrbefähigung für das Lehrgebiet
"Sorptionsverfahren in der Wasserreinigung"
von der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Habilitationsschrift

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung:

Das Prinzip des neuen Verfahrenskonzepts besteht in dem kombinierten Einsatz eines schwach sauren Kationenaustauschers in freier Säureform und eines Anionenaustauschers in HCO_3^- -Form. Beide Harze werden in Form eines Mischbetts eingesetzt und gemeinsam mit Kohlensäure regeneriert. Im ersten Teil der Arbeit werden die Grundlagen zu Gleichgewichtslage und Kinetik der Austauschvorgänge dieses Systems behandelt. Der zweite Teil umfaßt die Erprobung des Verfahrensprinzips zur Teilentsalzung von Trinkwasser im Laboratoriums- und halbtechnischen Maßstab.

Development and basic principle of a new method for partial demineralization of water by ion exchange using carbon dioxide for regeneration

Abstract:

The principle of the new ion exchange method consists of the combined application of a weak acid ion exchange resin in the free acid form and of an anion exchange resin in the HCO_3^- -form. Both resins are used in mixed bed and are regenerated simultaneously by means of carbon dioxide. In the first part the fundamentals of the exchange equilibria and kinetics of this particular system are discussed. The second part comprises tests of the process for the treatment of drinking water in laboratory and pilot scale experiments.

Gewidmet
meinen Kindern
Markus und Katrin

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1978 bis 1984 am Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Herrn Professor Dr. S. H. Eberle, dem Leiter der Abteilung Wassertechnologie, bin ich sehr zu Dank verpflichtet, weil er meine Arbeiten auf dem Gebiet der Entsalzung mit Ionenaustauschern in das Forschungs- und Entwicklungsprogramm aufgenommen und in jeder Weise unterstützt und gefördert hat.

Die Entwicklung des Verfahrens beruht auf früheren Untersuchungen, die am Lehrstuhl für Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe durchgeführt wurden und die auf Ideen und Anregungen von Herrn Professor Dr. H. Sontheimer zurückgehen, der die Weiterentwicklung des Verfahrens ebenfalls unterstützt hat. Ihm und Herrn Professor Eberle bin ich für die Denkanstöße und Kommentare beim Abfassen dieser Arbeit besonders zu Dank verpflichtet.

Zu danken habe ich auch dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, das die anfängliche Entwicklung dieses Ionenaustauschverfahrens im Rahmen des BMFT - Forschungsvorhabens WT 921 unterstützte sowie der Abteilung Technologietransfer des Kernforschungszentrums für die Bereitstellung von Mitteln zur Entwicklung des Verfahrens in technischem Maßstab.

Zur erfolgreichen Durchführung der Arbeiten haben ferner eine Reihe von Firmen, Behörden, Institutionen sowie Abteilungen und Mitarbeiter des Kernforschungszentrums beigetragen. Mein Dank gilt:

- der Ammertal-Schönbuch-Gruppe, den Gemeinden Bad Krozingen und Karlsdorf-Neuthard, den Stadtwerken der Stadt Bocholt sowie der Firma VEDEWA für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche in den Wasserwerken;
- den Firmen BAYER AG, ROHM AND HAAS DEUTSCHLAND, PERMUTIT AG und DIAPROSIM für die Bereitstellung von Austauschermaterial;
- den Firmen AGEFKO und KOHLENSÄUREWERKE ROMMENHÖLLER und BUSE für die kostenlose Bereitstellung von CO₂-Gas;
- Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Horst, dessen Wunsch nach Stellung einer Diplomaufgabe die Entwicklung des kombinierten Austauschverfahrens

ausgelöst hat;

- Herrn Dr. Wolfgang Feuerstein, Herrn Dipl.-Ing. Bernhard Heil und Herrn Dipl.Ing.(FH) Peter Daum für die Mitarbeit im Rahmen der Technologietransfer-, bzw. BMFT- Forschungsprojekte;
- Herrn Dr. Dietfried Donnert für die vielfältige kollegiale Unterstützung bei allen Problemen mit den Rechenanlagen;
- Herrn Ludwig Wiebelt, Herrn Richard Seile, Herrn Harald Freitag sowie der Zentralwerkstatt des Kernforschungszentrums und der Werkstatt des Instituts für Radiochemie für den Bau der Versuchsanlagen;
- Frau Astrid Becker, Frau Gabriele Koschorke, Frau Veronika Laub, Frau Claudia Neck und besonders Frau Brigitte Kiehling für die Durchführung der umfangreichen analytischen Laborarbeiten und der Anfertigung der vielen graphischen Darstellungen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung	5
1.1	Allgemeines	5
1.2	Möglichkeiten der Entsalzung	6
1.3	Allgemeine Aufgabenstellung	9
2.	Entsalzung mit Ionenaustauschern	10
2.1	Austauscherharze	10
2.2	Entsalzungsverfahren mit konventioneller Regeneration . .	12
2.3	Verfahren mit verminderter Salzabgabe im Regenerationszyklus	13
2.4	Verfahren mit umweltfreundlicher Regeneration	16
3.	Entwicklung eines neuen Verfahrenskonzepts	22
3.1	Grundkonzept und erste Arbeiten	22
3.2	Eigene Weiterentwicklung	25
4.	Berechnung und Untersuchung der Gleichgewichtslage	29
4.1	Allgemeines	29
4.2	Gleichgewichtszustand in der Lösung	29
4.2.1	Allgemeine Darstellung	29
4.2.2	Grenzfälle	38
4.2.2.1	Lösungsgleichgewichte bei reinem Anionenaustausch	38
4.2.2.2	Lösungsgleichgewichte bei reinem Kationenaustausch	43
4.3	Gleichgewicht zwischen Lösung und Austauscherharzen . . .	45
4.3.1	Allgemeine Darstellung	45
4.3.2	Gekoppelte Austauschgleichgewichte	49
4.3.3	Gleichgewichtslage bei reinem Anionen- oder Kationenaustausch	57
4.3.3.1	Reiner Anionenaustausch	57
4.3.3.2	Reiner Kationenaustausch	62
4.3.4	Konkurrierender Austausch dreier Gegenionen	65
4.3.4.1	Anionenaustausch	65
4.3.4.2	Kationenaustausch	68

4.4	Näherungsbeziehungen zur Beschreibung der Gleichgewichtslage	71
4.4.1	Allgemeines	71
4.4.2	Anionenaustausch	72
4.4.2.1	Gleichgewichte ohne mineralische Phasen	72
4.4.2.2	Gleichgewichte in Gegenwart mineralischer Phasen	76
4.4.3	Kationenaustausch	80
4.5	Berechnung der gekoppelten Gleichgewichtslage	85
5.	Berechnung und Untersuchung der Austauschkinetik	88
5.1	Allgemeines	88
5.2	Modellvorstellungen	89
5.2.1	Annahmen	89
5.2.2	Zeitlicher Ablauf des Austauschs	90
5.2.2.1	Grundlagen	90
5.2.2.2	Anionenaustausch	92
5.2.2.3	Kationenaustausch	95
5.2.3	Kopplung von Anionen- und Kationenaustausch	101
5.3	Kinetischer Ablauf	102
5.3.1	Vorbemerkungen	102
5.3.2	Teilentsalzung	104
5.3.2.1	Reiner Anionen- oder Kationenaustausch	104
5.3.2.2	Gekoppelter Austausch	108
5.3.3	Regeneration	112
5.3.3.1	Reiner Anionen- oder Kationenaustausch	112
5.3.3.2	Gekoppelte Regeneration	117
5.3.3.3	Regeneration in Gegenwart von CaCO_3	119
6.	Folgerungen, praktische Anwendung	124
6.1	Geeignete Austauscherharze	124
6.2	Möglichkeiten der Berechnung	126
6.3	Versuche im Laboratoriumsmaßstab	128
6.3.1	Verfahrenstechnisches Prinzip	128
6.3.2	Gekoppelter Kationen- und Anionenaustausch	130
6.3.3	Reiner Anionen- oder Kationenaustausch	136
6.4	Technischer Maßstab	139
6.4.1	Allgemeines	139

6.4.2	Verfahrenstechnisches Konzept	140
6.4.3	Beispiel	143
7.	Diskussion der technischen Anwendbarkeit	147
7.1	Folgerungen aus den praktischen Versuchen	147
7.2	Mögliche Einsatzgebiete	147
7.3	Grenzen der Anwendbarkeit	150
8.	Schlußbemerkungen	152
9.	Literatur	154
10.	Verzeichnis der benutzten Symbole	173
11.	Anhang	176
11.1	Zahlenwerte der Konstanten K_W , K_1 , K_2 , L_{CC} , L_S , K_H	176
11.1.1	Ionenprodukt K_W des Wassers	176
11.1.2	Dissoziationskonstanten der Kohlensäure	176
11.1.3	Löslichkeitsprodukt L_{CC} von Calciumcarbonat	178
11.1.4	Löslichkeitsprodukt L_S von $CaSO_4$	179
11.1.5	HENRY - Konstante der Löslichkeit von CO_2	179
11.2	Lösung der partiellen Differentialgleichungen	180
11.2.1	Allgemeines	180
11.2.2	Kinetik des Austauschs am Einzelkorn	180
11.2.2.1	Anionenaustausch	180
11.2.2.2	Kationenaustausch	181
11.3	Austauscherharze	184
11.4	Gleichgewichtsgrößen	185
11.5	Kinetische Größen	190
11.5.1	Abschätzung der BIOT - Zahlen	190
11.5.2	Diffusionskoeffizienten in den Harzphasen	191
11.5.2.1	Anionenaustauscher	191
11.5.2.2	Interdiffusionskoeffizienten in Kationenaustauschern	192
11.6	Angaben zu den Versuchsanlagen	193
11.6.1	Kombinierte Entfernung von Sulfat und Erdalkalien (Kap. 6.3.2)	193

11.6.2	Kombinierte Entfernung von Nitrat, Sulfat und Erdalkalien (Kap. 6.3.2)	193
11.6.3	Sulfatentfernung durch reinen Anionenaustausch (Kap. 6.3.3)	194
11.6.4	Enthärtung durch vorwiegenden Kationenaustausch (Kap. 6.3.3)	194
11.6.5	Pilotanlage (Kap. 6.4)	195

1. Einführung

1.1 Allgemeines

Innerhalb seines natürlichen Kreislaufs kommt das Wasser in Kontakt mit Gasen, Flüssigkeiten, Feststoffen und Lebewesen. Es nimmt daher an einer Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Umsetzungen teil, die seine Gehalte an gelösten Substanzen bestimmen: Durch Kontakt mit der Atmosphäre werden Sauerstoff und Stickstoff gelöst, biologische Vorgänge in der Humusschicht des Bodens verursachen einen Eintrag von Kohlendioxid und als Folge der Untergrundpassage lösen sich organische Stoffe und auch Salze aller Art [1].

Die gelösten Salze verursachen bei zu hohen Konzentrationen eine Reihe unangenehmer und unerwünschter Eigenschaften. Wasser mit Salzgehalten über 5000 mg/l wie Brack- oder Meerwasser kann nicht als Trinkwasser verwendet werden. Das gleiche gilt bei erhöhten Konzentrationen an gesundheitsschädlichen Stoffen, wozu Schwermetalle und Anionen wie Fluorid und Nitrit gehören. Erhöhte Natriumgehalte begünstigen Bluthochdruck, Nitrat ist unerwünscht, weil es im menschlichen Körper in Nitrit umgewandelt werden kann und Sulfat kann laxierende Wirkungen besitzen, insbesondere wenn gleichzeitig die Magnesiumkonzentration über 35 mg/l liegt. Um Gefährdungen der Gesundheit der versorgten Bevölkerung vorzubeugen, sind in der Trinkwasserverordnung der Bundesrepublik Deutschland sowie der Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaften Grenz- und Richtwerte für eine große Zahl von Wasserinhaltsstoffen festgesetzt [2 - 6].

Andere unangenehme Auswirkungen der Salzgehalte treten bei der industriellen Nutzung des Wassers auf. Beim Erhitzen von natürlichem Wasser kann festes CaCO_3 auf Heizflächen ausfallen und verschlechtert den Wärmeübergang. In Dampfkesseln scheiden sich auch CaSO_4 und Kieselsäure ab. Calcium und Magnesium bilden bei Waschvorgängen mit Seifen unlösliche Verbindungen, die sich auf dem Gewebe niederschlagen und den Waschmittelbedarf erhöhen. In der Getränkeindustrie wird Wasser mit niedrigen Gehalten an Hydrogencarbonationen sowohl zur Herstellung der Getränke als auch für Spülzwecke benötigt. Brauwasser soll ferner eine Nitratkonzentration unter 20 mg/l aufweisen.

Industrielles Brauchwasser darf in vielen anderen Anwendungsfällen (z.B. in Galvanik und Papierindustrie) bestimmte maximale Salzgehalte nicht überschreiten, um Verschlechterungen der Qualität der erzeugten Produkte zu vermeiden [7 - 13].

Gelöste Salze beeinflussen ferner auch die Korrosion. Anionen der starken Säuren fördern den Angriff von Eisenwerkstoffen, hohe Sulfatgehalte führen zu Zerstörungen von Beton [1].

1.2 Möglichkeiten der Entsalzung

Das für den menschlichen oder industriellen Gebrauch benutzte Grund- oder Oberflächenwasser weist oft Salzgehalte auf, die eine unmittelbare Verwendung erschweren oder ausschließen. Es muß daher ganz oder teilweise entsalzt werden.

Die Entfernung gelöster Salze kann auf drei grundsätzlich unterschiedlichen Wegen erfolgen. Eine erste Möglichkeit besteht in der Abtrennung von Wasser aus der salzhaltigen Lösung. Bei der physikalischen Entsalzung durch Destillation oder Gefrierverfahren wird ein Teil des Wassers in einen anderen Aggregatzustand versetzt, der weniger Salz enthält. Die Wirksamkeit hängt wesentlich von der Verteilung der Salze auf beide Phasen ab, die für jedes Salz anders ist. Bei der umgekehrten Osmose wird das Rohwasser gegen eine poröse Membran gepreßt, die im Idealfall nur Wassermoleküle passieren läßt, gelöste Stoffe jedoch zurückhält. Das Rückhaltevermögen hängt hier von der Art der Membran und der Temperatur ab und ist ebenfalls für jede Ionenart unterschiedlich [14].

Eine zweite verfahrenstechnische Möglichkeit besteht in der Abtrennung der gelösten Salzbestandteile. Bei der chemischen Entcarbonisierung werden $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ durch Zugabe von CaO in die schwerlöslichen Stoffe CaCO_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ überführt, die sich mechanisch abtrennen lassen. Bei der Elektrodialyse strömt das Wasser durch eine Vielzahl von parallelen Kammern, die abwechselnd durch Kationen- oder Anionenaustauschermembranen voneinander getrennt sind. Beim Anlegen einer Gleichspannung wandern die Kationen durch die Kationen-

austauschermembran und die Anionen in entgegengesetzter Richtung durch die Anionenaustauschermembran, so daß die durchströmten Zellen abwechselnd salzarme bzw. aufkonzentrierte Lösungen enthalten. Bei der Piezodialyse wird das Wasser durch amphotere Ionenaustauschermembranen gepreßt, die sowohl Kationen wie auch Anionen zurückhalten. Eine Entfernung gelöster Ionen findet auch bei der biologischen Nitratentfernung statt, wo Bakterien den Sauerstoff des NO_3^- -Ions für ihren Stoffwechsel verwerten und dabei den Nitratstickstoff zu elementarem Stickstoff reduzieren [7, 8, 15 - 17]

Eine drittes Prinzip der Entfernung gelöster Salze ist beim Ionenaustausch verwirklicht. Dessen Grundprinzip besteht darin, Ionen gelöster Salze durch andere Ionen zu ersetzen, die zusammen eine schwach- oder undissoziierte Verbindung eingehen. In den meisten Fällen werden die gelösten Salze gegen Wassermoleküle ausgetauscht. Dies stellt jedoch nicht die einzige Möglichkeit dar. Eine Entsalzung findet auch statt, wenn schwerlösliche Stoffe wie CaCO_3 oder flüchtige Substanzen wie CO_2 erzeugt werden [18, 19].

Hinsichtlich ihres Wirkungsspektrums weisen die einzelnen Verfahrensgruppen erhebliche Unterschiede auf. Thermische- und Membranverfahren vermindern die Konzentrationen aller Wasserinhaltsstoffe weitgehend unspezifisch. Die chemische Fällung mit CaO bewirkt nur eine Verminderung der Gehalte an Erdalkalien und Kohlensäure und die biologische Nitratelimination beseitigt nur Nitrationen. Allein der Ionenaustausch erlaubt eine einigermaßen gezielte und in einigen Fällen auch selektive Entfernung bestimmter gelöster Ionen oder Salze.

Unterschiede bestehen auch hinsichtlich der wirtschaftlichen Anwendungsbereiche. Eine Abgrenzung der Einsatzgebiete einiger Verfahren ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Der Aufwand bei thermischen Verfahren und der Umkehrosmose ist hoch und nahezu unabhängig vom Salzgehalt des Wassers. Ein Einsatz ist daher vor allem bei hohen Salzkonzentrationen wirtschaftlich. Bei der Elektrodialyse ist ein Mindestsalzgehalt (üblicherweise etwa 500 mg/l) im Produktwasser erforderlich, damit die Elektrolyse von Wassermolekülen vermieden wird [8]. Beim Ionenaustausch vermindern sich die Betriebskosten mit abnehmendem Salzgehalt, so daß auch geringer konzentrierte Lösungen wirtschaftlich entsalzt werden können.

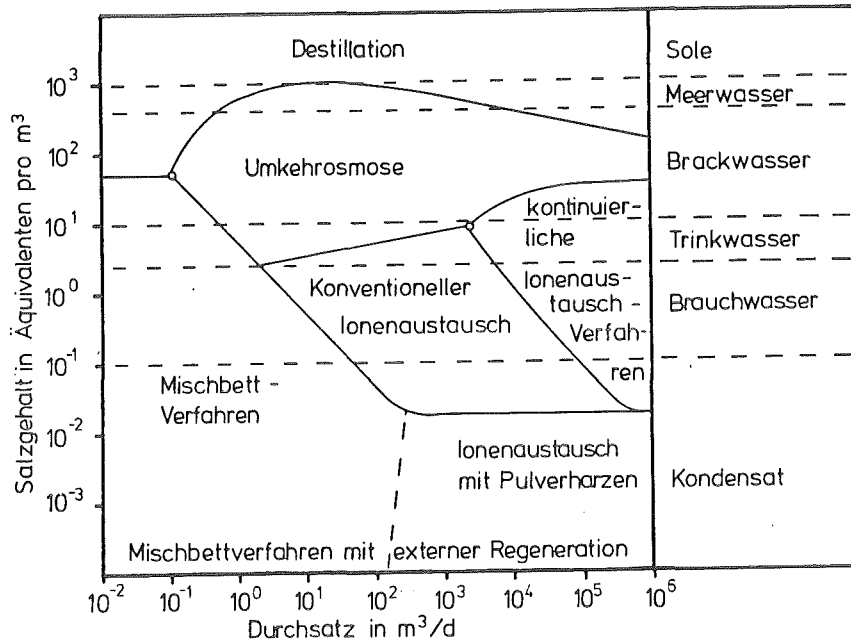


Abbildung 1.1: Wirtschaftliche Einsatzbereiche der einzelnen physikalisch-chemischen Entsalzungsverfahren [20].

Alle genannten Verfahren haben somit ihre individuellen Vor- und Nachteile. Vorteil der physikalischen Verfahren und der Membranverfahren ist insbesondere die Tatsache, daß nur die entfernte Salzmenge als Abfall anfällt und beseitigt werden muß. Zusatzchemikalien werden nur für Reinigungszwecke gebraucht. Der bei niedrigen Salzgehalten wirtschaftlichere Ionenaustausch benötigt jedoch Chemikalien zur Regeneration, die in der Regel die Gesamtmenge an abzuführenden Salzen erhöhen. Allerdings erlaubt die Auswahl der Austauscherharze eine etwas gezieltere Entfernung einzelner Ionenarten. Chemische Fällung und biologische Verfahren entfernen ganz spezifisch bestimmte Species, nicht jedoch andere Ionen.

1.3 Allgemeine Aufgabenstellung

Zur Entsalzung wenig konzentrierter Lösungen ist der Ionenaustausch das wirtschaftlichste Verfahren. Der Vorteil der Verwendung von Austauschern als Sorptionsmaterialien besteht darin, daß sie nach ihrer Erschöpfung durch Zugabe von Chemikalien regeneriert, d.h. wieder in den Ausgangszustand überführt werden können. Dies ermöglicht eine nahezu unbegrenzte Wiederverwendung. Die Regeneration stellt gleichzeitig jedoch auch das Hauptproblem der Austauschverfahren dar. In den meisten Fällen werden hierzu starke Säuren und Laugen verwendet. Das Abwasser enthält dadurch die eluierten Salzmengen und die ungenutzten Bestandteile der Regenerierchemikalien. Um einen hinreichenden Regenerationswirkungsgrad zu erhalten, müssen die Chemikalien stets im Überschuß zugegeben werden, wodurch sich die abzuleitende Salzmenge zusätzlich erhöht.

Dieses Problem läßt sich umgehen, wenn zur Regeneration Kohlensäure, bzw. Kohlenstoffdioxid verwendet wird. CO_2 und auch die Salze der Kohlensäure sind Bestandteile der natürlichen Umwelt. CO_2 ist gasförmig, so daß Überschüsse nicht im Wasser verbleiben und neutralisiert werden müssen. Wegen dieser Vorteile wurden in der Vergangenheit mehrfach Verfahren vorgeschlagen, in denen CO_2 zur Regeneration verwendet wird. Jedoch wurde keiner dieser Vorschläge auch technisch genutzt, da die Verfahrenskonzepte stets den Einsatz von Zusatzchemikalien vorsehen mußten, damit das angestrebte Ziel der Vollentsalzung erreicht werden konnte. Diese Zusatzchemikalien komplizieren jedoch den Prozeßablauf, sie erhöhen die Kosten der Aufbereitung und vergrößern die abzuleitende Salzmenge.

Ziel unserer Arbeiten war es daher, ein verfahrenstechnisches Konzept für eine Entsalzung mit Ionenauschaltern zu entwickeln, bei der zur Regeneration ausschließlich CO_2 verwendet wird. Das Konzept sollte einen einfachen Prozeßablauf ermöglichen und die Vorteile der Kohlensäure voll ausnutzen.

2. Entsalzung mit Ionenaustauschern

2.1 Austauschharze

Kunsthazionenaustauscher sind hochpolymere Polykondensations- oder Polymerisationsprodukte. Sie bestehen aus einem vernetzten Kunststoffgerüst, der Matrix, an das dissoziationsfähige funktionelle Gruppen chemisch gebunden sind. Diese sind in der Lage, Protonen oder Hydroxylionen abzuspalten, so daß die Kunstharze den Charakter fester Säuren oder Laugen erhalten. Art und Dissoziationsverhalten der funktionellen Gruppen bestimmen die Eigenschaften der verschiedenen Austauschertypen.

Stark saure Austauscher enthalten Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) als funktionelle Bestandteile, die im gesamten pH-Bereich dissoziiert sind. Als Folge dieser starken Dissoziation können alle im Wasser gelösten Kationen aufgenommen und gegen H^+ -Ionen ausgetauscht werden. Bei diesem Vorgang werden die gelösten Salze in die entsprechenden Säuren umgewandelt. Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$) bilden die funktionellen Gruppen der schwach sauren Harze. Analog zu den organischen Säuren sind diese Gruppen nur schwach dissoziiert, die $\text{p}\bar{\text{K}}$ -Werte liegen zwischen 4 und 6 [21]:



Diese Austauscher sind folglich nur dann merklich dissoziiert, wenn der pH-Wert der Lösung höher ist als der $\text{p}\bar{\text{K}}$ -Wert der funktionellen Gruppen. Salze der starken Säuren (Neutralsalze) können somit nur in verschwindend geringem Umfang gespalten, d.h. in die entsprechenden Säuren umgewandelt werden. Die Harze eignen sich nur zur Aufnahme von Kationen aus Lösungen schwacher Säuren, wie etwa der Kohlensäure.

Stark basische Austauscher besitzen quarternäre Ammoniumgruppen ($-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$), die ebenfalls im gesamten pH-Bereich dissoziiert sind. Daher können alle Anionen gegen Hydroxylionen ausgetauscht werden. Die Basizität reicht aus, um auch undissoziierte Kohlen- oder Kieselsäure in HCO_3^- oder H_3SiO_4^- Ionen umzuwandeln und aufzunehmen [21]. Schwach basische Austauscher enthalten als Festionen Aminogruppen wie $-\text{NH}_2$,

-NRH und -NR₂, die entsprechend

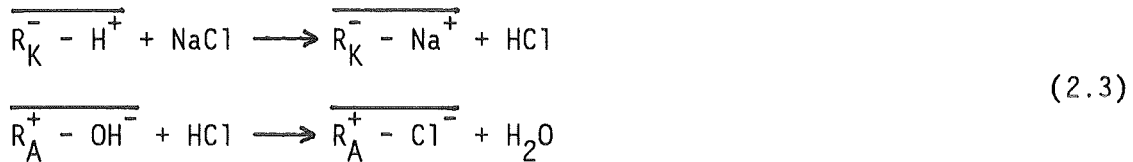


dissoziieren können. Die pK̄-Werte dieser Harze liegen zwischen 6 und 9 [21]. Auch diese Austauscher sind daher nicht in der Lage, Neutralsalze zu spalten. Eine Protonierung der Aminogruppen läuft nur ab, wenn der pH-Wert unter 6 bleibt. Die Austauscher können daher starke Säuren aufnehmen, während schwache Säuren wie HCO₃⁻ nur in entsprechend saurem Milieu sorbiert werden können.

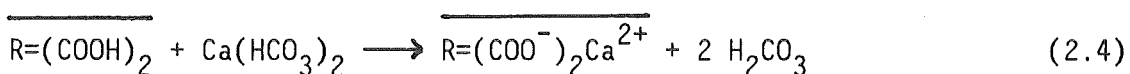
Die Ionenaustauschvorgänge sind im allgemeinen reversibel, d.h. die Austauscher lassen sich durch Zugabe von Säuren bzw. Basen wieder in ihren Ausgangszustand überführen, so daß sie nahezu beliebig oft wiederverwendet werden können. Aus dem Dissoziationsverhalten der verschiedenen Harztypen ergeben sich für diese Regeneration charakteristische Unterschiede zwischen stark und schwach elektrolytischen Harzen. Die schwach sauren und schwach basischen Austauscher werden bei Absenkung des pH-Werts unter 4, bzw. bei Erhöhung über 10 praktisch vollständig in die undissoziierten Zustände überführt. Daraus ergibt sich, daß nur wenig mehr als die stöchiometrischen Mengen an Säure oder Lauge erforderlich sind, um die Harze vollständig zu regenerieren. Im Gegensatz hierzu besteht bei den stark elektrolytischen Harzen keine ausgeprägte Bevorzugung von Wasserstoff- oder Hydroxylionen. Der in die regenerierte Form überführte Anteil der funktionellen Gruppen hängt daher erheblich von der zugegebenen Säure- oder Laugenmenge ab. Einen ungünstigen Einfluß auf die Regeneriereigenschaften hat ferner die Selektivität der Harze. Insbesondere werden höherwertige Ionen und solche Ionen bevorzugt, die eine geringere Quellung der Matrix bewirken. Wasserstoff- und Hydroxylionen werden nicht bevorzugt aufgenommen, sondern stehen an den Enden der jeweiligen Selektivitätsreihen [21 - 23]. In der Praxis begnügt man sich aus wirtschaftlichen Gründen mit nutzbaren Kapazitäten von 60 - 80 % der Totalkapazität, wofür die zwei- bis dreifache Menge des stöchiometrischen Bedarfs an Regeneriermittel erforderlich ist [24, 25].

2.2 Entsalzungsverfahren mit konventioneller Regeneration

Im einfachsten Fall einer Entsalzung werden ein stark saures Harz in der freien Säureform und ein stark basisches Harz in der freien Basenform aufeinanderfolgend oder gleichzeitig eingesetzt:



Mit dieser Kombination läßt sich ein Produktwasser von sehr geringem Restsalzgehalt und einer Leitfähigkeit von weniger als 0,05 mS/m herstellen. Aus den genannten Gründen sind jedoch große Chemikalienmengen notwendig, um eine hinreichende Regeneration zu erreichen. In der Praxis wird daher stets versucht, die mit geringerem Aufwand regenerierbaren schwach elektrolytischen Austauscher zu benutzen [26]. Enthält das Rohwasser erhebliche Anteile an Salzen schwacher Säuren, insbesondere der Kohlensäure, so wird die Kationenaustauscherstufe aufgeteilt und das Wasser zunächst über einen schwach sauren Austauscher geleitet. Dieser entfernt den Kationenanteil, der den gelösten schwachen Säuren äquivalent ist, wobei als Folge der höheren Affinität zu den zweiwertigen Metallkationen insbesondere Calcium und Magnesium angereichert werden. Es entsteht eine Kohlensäurelösung, deren pH-Wert knapp über 4 liegt, d.h. gerade in der Größenordnung des \overline{pK} -Werts und man erhält im wesentlichen physikalisch gelöstes CO_2 :



Anionen starker Säuren werden bei einer Vollentsalzung zweckmäßigerweise mit schwach basischen Harzen entfernt. Im Anschluß an den Kationenaustausch enthält das Wasser diese Anionen in Form freier Säuren, so daß die Bedingungen für der Einsatz dieser Austauscher

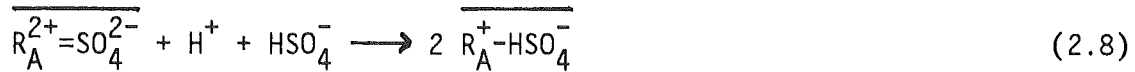
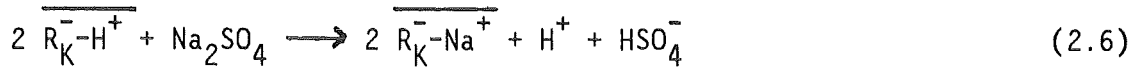
gegeben sind. Auf diese Weise wird ein Großteil der gelösten Salze von den leicht regenerierbaren schwach elektrolytischen Harzen aufgenommen. Die nur mit hohem Aufwand regenerierbaren stark sauren und basischen Austauschere müssen nur noch die in den meisten Grund- oder Oberflächenwässern in nur geringen Konzentrationen vorliegenden Alkaliionen sowie die nicht ausgetauschten Erdalkaliionen und die schwachen Säuren aufnehmen.

2.3 Verfahren mit verminderter Salzabgabe im Regenerationszyklus

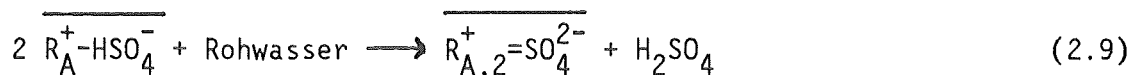
Die Anforderungen an eine wirtschaftliche Betriebsführung und die Begrenzung der Salzbelastung von Gewässern zwingen in den meisten Fällen dazu, die Regeneriermittelmengen so gering wie möglich zu halten. Bei der Vollentsalzung, d.h. bei der Herstellung von Wasser mit möglichst kleinem Salzgehalt wie z.B. Kesselspeisewasser, lassen sich der Aufwand an Chemikalien und die Abgabe von Salz an Vorfluter durch geeignete verfahrenstechnische Prozeßführungen nur in begrenztem Umfang vermindern, da der zulässige Restsalzgehalt bestimmte Mindestmengen an Regeneriermitteln erfordert [26]. Weitergehende Einsparungen sind dagegen bei der Teilentsalzung möglich. Ist keine Entfernung der Kieselsäure erforderlich, so kann auf den stark basischen Austauscher verzichtet werden. Stören dagegen nur Erdalkali- und HCO_3^- - Ionen, d.h. keine Neutralsalze, so genügt es, einen schwach sauren Austauscher zu benutzen, der mit nahezu stöchiometrischen Chemikalienmengen regeneriert werden kann.

Eine günstige Möglichkeit zur Entfernung von Neutralsalzen mit stark elektrolytischen Austauschern bei vermindertem Bedarf an Regeneriermitteln eröffnet die Ausnutzung der zweistufigen Dissoziation der Schwefelsäure. Von dieser Möglichkeit wird im SUL-biSUL- Verfahren Gebrauch gemacht. Mit Hilfe eines stark sauren Austauschers werden die Salze zunächst in die entsprechenden Säuren umgewandelt. Bei ausreichend hohem Salzgehalt des Rohwassers und dadurch entsprechend niedrigem pH-Wert liegt die Schwefelsäure überwiegend nur in der ersten Stufe dissoziiert vor. Dieses Säuregemisch strömt über einen stark basischen Austauscher in Sulfatform. Dessen Sulfationen werden

durch die stark saure Lösung ebenfalls in HSO_4^- -Ionen umgewandelt. Dadurch können entsprechende Mengen an Hydrogensulfat aus dem Ablauf des Kationenaustauschers aufgenommen werden:



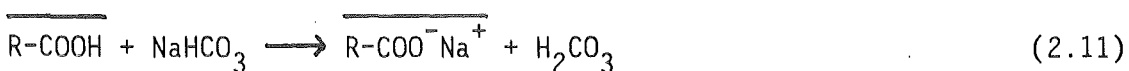
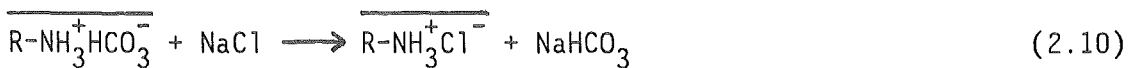
Nur der Kationenaustauscher wird mit Säure, d.h. einem konventionellen Regeneriermittel regeneriert. Der Anionenaustauscher wird mit neutralem Rohwasser behandelt, wodurch seine Hydrogensulfat- wieder in Sulfationen umgewandelt werden und die halbe Beladung abgegeben wird [27 - 29]:



Die Minimierung des Regeneriermittelaufwands ist bei Verwendung stark elektrolytischer Austauscher auf diese eine Möglichkeit beschränkt, die im Sinne der Definition der Entsalzung mit Ionenaustauschern auch eine Ausnahme bildet. Weitere Einsparungen sind nur noch möglich, wenn ausschließlich schwach elektrolytische Austauscher eingesetzt werden. Diese Harze können jedoch nicht ohne weiteres eingesetzt werden, da beide Typen in der Säure- bzw. Basenform Neutralsalze nicht spalten können. Der Kationenaustauscher nimmt Kationen nur auf, wenn diese durch Anionen schwacher Säuren neutralisiert sind, wie z.B. durch Anionen der Kohlensäure. Daraus folgt, daß in einem ersten Schritt die Anionen der starken Säuren gegen HCO_3^- -Ionen ausgetauscht werden müssen. Der Anionenaustauscher muß im Ausgangszustand daher in Hydrogencarbonatform vorliegen, was bedeutet, daß ebenfalls vom Grundkonzept der konventionellen Entsalzung mit Austauscherharzen abgewichen werden muß. An die Stelle der Umwandlung in Wassermoleküle muß die Umwandlung in Kohlensäure, bzw. physikalisch gelöstes CO_2 treten. Schwach basische Harze in der freien Basenform sind nicht in der Lage, Hydrogencarbonationen aus NaHCO_3^- -Lösungen aufzunehmen, da der pH-Wert solcher Lösungen über dem pK-Wert der Austauscher liegt. Eine Möglichkeit zur Regeneration besteht darin, das Harz in der

freien Basenform mit einer Kohlensäurelösung zu behandeln, obwohl deren pH-Wert relativ hoch ist. Die Beladung mit HCO_3^- -Ionen gelingt auf diesem Wege besonders gut, wenn der Austauscher stark basisch ist, d.h. wenn er einen kleinen pK -Wert besitzt.

Auf diesen Überlegungen und der Verwendung eines mittelstark basischen Austauschers baut das von KUNIN zur Entsalzung von Brackwasser entwickelte DESAL-Verfahren auf. Im Entsalzungszyklus ersetzt der Anionenaustauscher der ersten Stufe die Chlorid- durch Hydrogencarbonationen, so daß der schwach saure Austauscher der zweiten Stufe alle Natriumionen aufnehmen kann. Die entstehende Kohlensäure wird ausgenutzt, um in einer dritten Stufe einen weiteren schwach basischen Anionenaustauscher in freier Basenform zu carbonisieren [19, 30 - 32]:

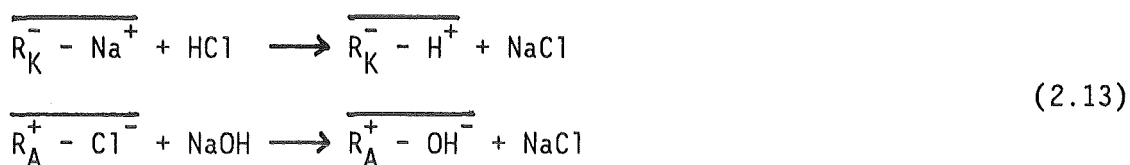


Im Regenerationszyklus wird der Kationenaustauscher mit einer starken Säure behandelt, wobei nur geringe Überschüsse über den stöchiometrischen Bedarf hinaus erforderlich sind. Der mit Chloridionen beladene Anionenaustauscher kann mit Ammoniak, bzw. NH_4OH in die freie Basenform überführt werden. Ammoniak ist ein flüchtiges Regeneriermittel, das durch Reaktion mit Wasser die erforderlichen OH^- -Ionen erzeugt, selbst jedoch nicht an der Reaktion teilnimmt. Es läßt sich mit Kalk zurückgewinnen. Der teilweise carbonisierte Anionenaustauscher der dritten Stufe wird mit zusätzlichem CO_2 vollständig in die Hydrogencarbonatform gebracht. In der anschließenden Entsalzungsphase wird die Reihenfolge der Austauscher umgekehrt.

Das DESAL-Verfahren ermöglicht eine weitgehende Entsalzung von Brackwasser mit einem Minimum an abzuleitenden Salzmengen, die bei Vernachlässigung der geringen Überschüsse bei zwei Äquivalenten pro Mol entferntem NaCl liegen.

2.4 Verfahren mit umweltfreundlicher Regeneration

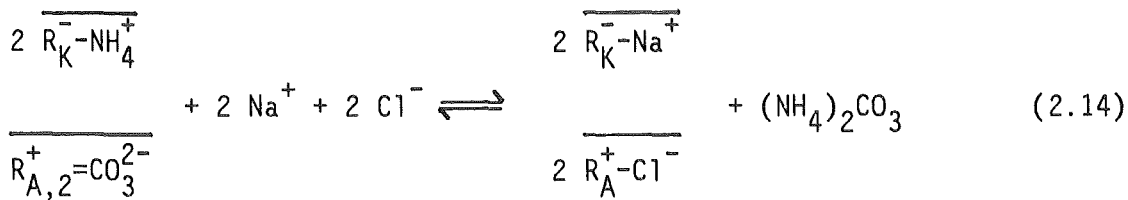
Der hauptsächliche Nachteil der Regeneration mit Säuren und Laugen besteht darin, daß bei der Regeneration sowohl des Kationenaustauschers als auch des Anionenaustauschers je eine Ionenart ins System eingebracht wird (Na^+ , bzw. Cl^-), die am Austausch nicht beteiligt ist. Beide ungenutzten Species verursachen eine Verdopplung der abzuleitenden Salzmenge:



Dieser Nachteil bleibt auch bei der Verwendung ausschließlich schwach elektrolytischer Austauscher im DESAL-Verfahren erhalten. Abhilfe ist daher prinzipiell nur möglich, wenn die Regeneration so durchgeführt wird, daß das ungenutzte Anion der Säure und/oder das Kation der Natronlauge nicht in das Abwasser gelangen. Da bei Zugabe von Chemikalien jedoch in jedem Fall Anionen und Kationen eingebracht werden, gibt es nur zwei Gruppen von Möglichkeiten, mit denen sich eine unerwünschte Vermehrung der Salzmenge umgehen läßt:

- a) Es muß eine Chemikalie verwendet werden, die gleichzeitig Anionen- und Kationenaustauscher regeneriert.
- b) Die in der Entsalzungsphase entstandene schwach dissoziierte Verbindung muß wieder in Ionen aufgespalten werden, die die beiden Austauscher regenerieren können.

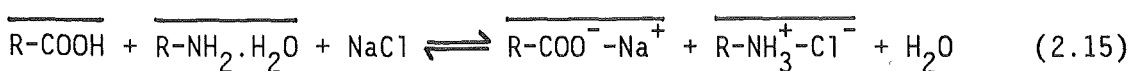
Zur ersten Gruppe gehören Verfahren, welche die Bildung instabiler Salze während der Entsalzungsphase ausnutzen. Durch Hintereinanderschalten eines Kationenaustauschers in Ammoniumform und eines Anionenaustauschers in Carbonatform werden gelöste Salze in Ammoniumcarbonat umgewandelt. Ammoniumcarbonat zersetzt sich beim Erwärmen in Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Wasser, aus denen Ammoniumcarbonat zur Regeneration beider Austauscherharze wiedergewonnen werden kann:



Für dieses in der Zuckerindustrie angewandte Verfahren werden stark elektrolytische Austauscher eingesetzt, da schwach basische Harze aus $(NH_4)_2CO_3$ -Lösungen keine Carbonationen aufnehmen und weil schwach saure Harze thermisch nicht ausreichend stabil sind [33, 34].

Die zweite Gruppe wird von Verfahren gebildet, in denen die Bildung von Wassermolekülen im Entsalzungsschritt rückgängig gemacht wird. Das Wasser selbst ist schwach in Wasserstoff- und Hydroxylionen dissoziiert. Sein Dissoziationsgrad steigt mit steigender Temperatur, so daß bei erhöhter Temperatur auch höhere Konzentrationen an H^+ - und OH^- -Ionen vorliegen. Stehen ein Anionen- und ein Kationenaustauscher in Kontakt mit einer Salzlösung, so verschiebt sich das Gleichgewicht umso weiter in Richtung der freien Säure- und Basenform, je heißer das Wasser ist. Bedingt durch die sehr kleinen Konzentrationen an H^+ - und OH^- -Ionen sind verwertbare Effekte allerdings nur bei schwach elektrolytischen Austauschern zu erwarten.

Diese Möglichkeit der thermischen Regeneration ist im SIROTHERM-Verfahren verwirklicht, das der folgenden schematischen Formulierung gehorcht:

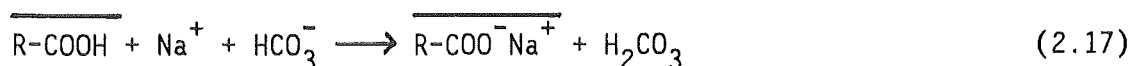
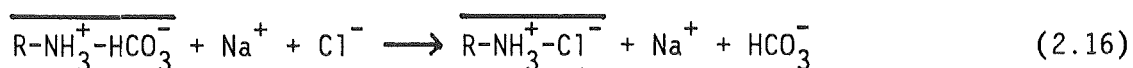


In der Entsalzung, die bei niedrigen Temperaturen (ca. 20 °C) abläuft, tauscht der Kationenaustauscher in geringem Umfang Protonen gegen Natrium aus, so daß HCl entsteht. Diese Säure kann der schwach basische Austauscher adsorbieren. Da die Wasserstoffionen auf diese Weise verschwinden, wird die Lösung nicht sauer und der Kationenaustauscher kann weiterhin Natriumionen aufnehmen. Die Regeneration findet bei etwa 80 °C statt, wobei die im Vergleich zu 20 °C etwa um den Faktor 10 stärkere Dissoziation des Wassers ausgenutzt wird. Aus der formalen Gleichung 2.15 wird deutlich, daß das Ziel, die Verdopplung der abzuführenden Salzmenge zu verhindern, in idealer Weise erfüllt ist.

Das Verfahrensprinzip verlangt in beiden Richtungen einen Übergang von Protonen von der Carboxylgruppe des Kationenaustauschers an die Aminogruppe des Anionenaustauschers, bzw. umgekehrt. Dieser Übergang ist umso rascher, je kürzer der Abstand zwischen beiden funktionellen Gruppen ist. Aus dieser Überlegung heraus wurden Versuche mit verschiedenen Arten von bifunktionellen Austauschern unternommen. Das Hauptproblem des SIROTHERM-Verfahrens stellt jedoch die grundsätzlich kleine Austauschgeschwindigkeit an den schwach elektrolytischen Harzen dar (s. Kap. 5). Diese läßt sich nur erhöhen, wenn die Korngröße der Harzpartikel vermindert wird. Mit abnehmendem Durchmesser steigt jedoch der Filterwiderstand soweit an, daß die Durchsätze zu gering werden. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, wurden Pulverharze mit Eisenkernen entwickelt. Diese magnetischen Harze lagern sich im Betrieb zu Clustern zusammen, die einen konventionellen Filterbetrieb ermöglichen [35 - 50].

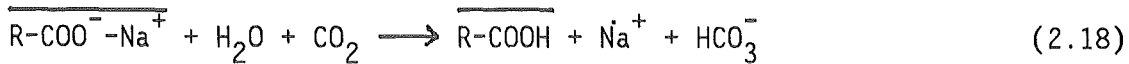
Die zur Aufspaltung von Wasser in Ionen notwendige Energie kann auch in Form von elektrischem Strom zugeführt werden [21]. Die an Elektroden gebildeten H^+ - und OH^- -Ionen regenerieren die Austauscher sehr wirkungsvoll. Jedoch ist die Beweglichkeit beider Species so groß, daß der Stromtransport ab einem bestimmten Regenerierungsgrad nicht mehr durch die Austauscherkörner, sondern durch die Lösung erfolgt. Die Regenerierwirkung wird dadurch stark herabgesetzt [26].

Eine gleichartige Möglichkeit, die erzeugte schwach dissoziierte Verbindung zur Regeneration wieder aufzuspalten, eröffnet die Kohlensäure. Eine Entsalzung von Wasser gelingt, wenn wie im DESAL - Prozeß ein Kationenaustauscher in H^+ -Form und ein Anionenaustauscher in der HCO_3^- -Form benutzt werden. Neutralsalze werden so in Kohlensäure, bzw. physikalisch gelöstes CO_2 umgewandelt. Der in der ersten Stufe eingesetzte Anionenaustauscher wandelt alle Salze starker Säuren in Hydrogencarbonate um. Zur Kationenentfernung kann in der zweiten Stufe daher ein schwach saures Harz benutzt werden.





Wird CO_2 unter Druck in Wasser gelöst, so entsteht Kohlensäure in Konzentrationen, die für die Regeneration schwach saurer Austauscher ausreichen:

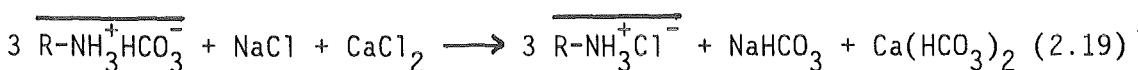


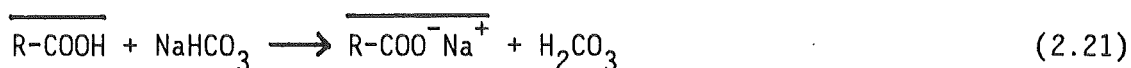
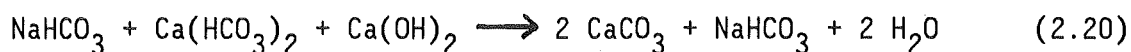
Kohlensäure ist insbesondere dann ein wirkungsvolles Regeneriermittel, wenn das Harz mit einwertigen Metallkationen beladen ist. Erstmals wurde ihre Verwendung von GRAY und CROSBY vorgeschlagen [51]. Weitere Grundlagenuntersuchungen stammen von KUNIN und VASSILIOU [52], die CO_2 getrennt vom Austauscherbett in Wasser lösten, sowie von MATTERN, der ein offenes Dreiphasensystem benutzte [53].

Die entstandene HCO_3^- Lösung kann verwendet werden, um den Anionenaustauscher aus der Chloridform wieder in die Hydrogencarbonatform zu überführen. Die Schwierigkeit besteht hier darin, daß einerseits eine hohe Konzentration an HCO_3^- Ionen vorliegen muß; andererseits darf der pH-Wert jedoch nicht so hoch sein, daß der Anionenaustauscher in die unerwünschte freie Basenform gebracht wird. Dennoch besteht die grundsätzliche Möglichkeit, Kohlensäure zur Regeneration beider Harze heranzuziehen.

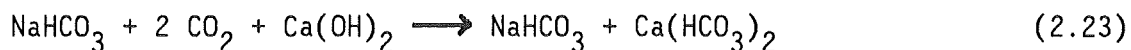
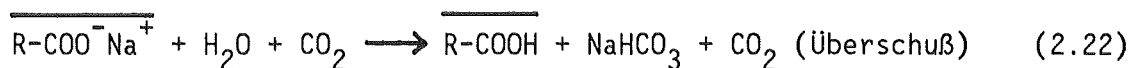
Von diesem Prinzip macht ein von LARSEN zur Entsalzung von Brackwasser entwickelter Prozeß Gebrauch, in dem wiederum ein schwach basisches Harz in Hydrogencarbonatform und ein schwach saures Harz in der freien Säureform zum Einsatz kommen [54]. Allerdings sind sowohl in der Entsalzungsphase als auch in der Regeneration Zwischenbehandlungen mit Kalk erforderlich. In der Entsalzungsphase muß verhindert werden, daß Calcium und Magnesium auf den Kationenaustauscher gelangen, da sich diese Kationen mit Kohlensäure nur schlecht verdrängen lassen. Im Regenerationsschritt muß der pH-Wert soweit angehoben werden, daß optimale HCO_3^- Konzentrationen vorliegen.

Entsalzung:





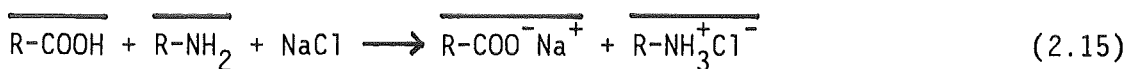
Regeneration:



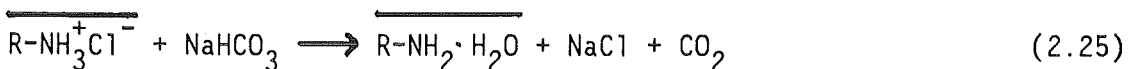
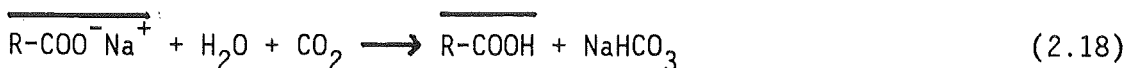
Werden die Zwischenbehandlungen außer acht gelassen, so fällt auch bei diesem Verfahrensprinzip in der Regeneration gerade die Salzmenge an, die im Arbeitszyklus aus dem Rohwasser entfernt worden ist. Die Kalkzugaben erhöhen diese Menge im Arbeitsspiel um einen der Konzentration der Erdalkalitionen äquivalenten Betrag, in der Regeneration um die der gelösten Kohlensäure entsprechenden Menge.

Wird in der Regeneration auf die Zwischenbehandlung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verzichtet, so erhöht sich der pH-Wert in Bereiche, wo der Anionenaustauscher in die freie Basenform überführt wird. Aus dieser Tatsache läßt sich eine weitere Variante entwickeln, die die Entsalzungsmethode des SIROTHERM-Verfahrens mit der Regeneration des LARSEN-Prozesses verknüpft:

Entsalzung:



Regeneration:



Untersuchungen hierzu wurden von KADLEC und MATEJKA [55] durchgeführt,

die ein Mischbett aus beiden Austauschertypen verwendeten. Während der Regeneration mit CO_2 belädt sich der Anionenaustauscher teilweise auch mit Hydrogencarbonationen, aus denen durch Hydrolyse jedoch CO_2 abgespalten wird:



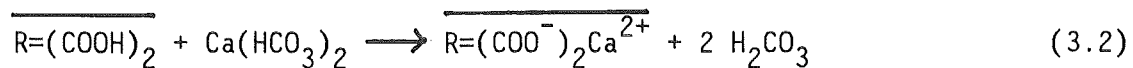
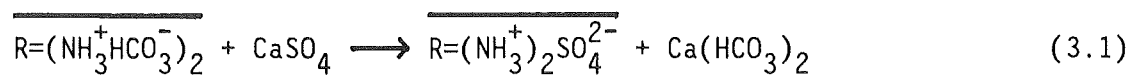
Tests im Laboratoriumsmaßstab mit reinen NaCl-Lösungen verliefen zwar erfolgreich im Hinblick auf die Entsalzungsleistung, doch waren die nutzbaren Kapazitäten der Harze gering.

3. Entwicklung eines neuen Verfahrenskonzepts

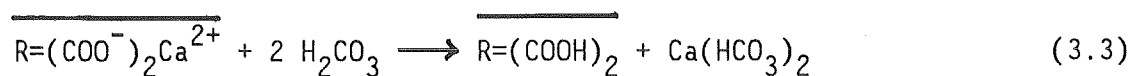
3.1 Grundkonzept und erste Arbeiten

Auf der Grundlage des DESAL- und des LARSEN- Verfahrens entwickelte SONTHEIMER einen Vorschlag zur Entsalzung von Trinkwasser [56]. Gegenüber der Brackwasserentsalzung besteht der wesentliche Unterschied darin, daß der Kationengehalt hier fast immer überwiegend von den zweiwertigen Kationen Calcium und Magnesium und der Anionengehalt zu erheblichen Teilen von Hydrogencarbonat und zweiwertigen Sulfationen gestellt wird. Grundgedanken dieses Konzepts waren zum einen der ausschließliche Einsatz schwach elektrolytischer Austauscher entsprechend dem DESAL-Verfahren und die Verwendung von Kohlensäure für die Regeneration beider Austauscher entsprechend dem LARSEN-Vorschlag [56].

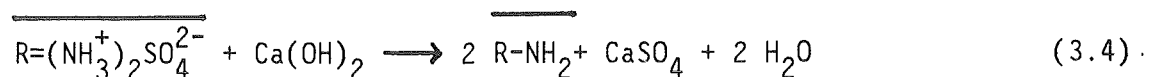
In der Entsalzungsphase sollte das Rohwasser aufeinanderfolgend den schwach basischen Austauscher in der HCO_3^- Form und den schwach sauren Austauscher in der freien Säureform durchströmen:



Die Regeneration sollte in mehreren Schritten erfolgen. Den ersten Abschnitt bildet die Behandlung der Kationenaustauschers mit CO_2 :



Das im Regenerat ausfallende CaCO_3 sollte nach Brennen und Löschen in Calciumhydroxid umgewandelt werden, mit dem der schwach basische Austauscher in die freie Basenform gebracht werden kann:



Den Abschluß bildet die Carbonisierung mit CO_2 :



Dadurch gelingt es - ähnlich wie im LARSEN-Verfahren - nur soviel Salz zu produzieren, wie zuvor im Arbeitsspiel entfernt wurde. Um Kosten für Regenerierchemikalien einzusparen war insbesondere beabsichtigt, CO_2 aus gereinigtem Abgas zu verwenden. Ferner war an die Entwicklung speziell geeigneter Kationenaustauscher gedacht, die sich auch bei Beladung mit zweiwertigen Kationen mit Kohlensäure gut regenerieren lassen.

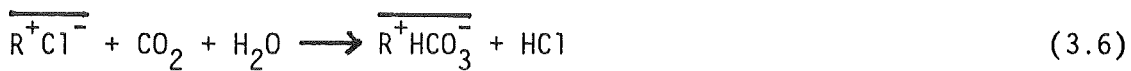
Im ersten Teil der Arbeiten an diesem Verfahrensvorschlag untersuchte BERGER-WITTMAR die Gleichgewichtslage der Regeneration. Dabei zeigte es sich, daß die Regenerierwirkung bei Austauschern in Erdalkaliform als Folge der stärkeren Affinität zu den zweiwertigen Ionen erheblich schlechter war als bei Harzen, die mit Alkalionen beladen waren. Ferner ist die Aufkonzentrierung von Calciumionen durch das geringe Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 begrenzt. Wird die maximale Löslichkeit überschritten, so fällt festes Calciumcarbonat aus, so daß ein Teil der vom Austauscher verdrängten Calciumionen direkt in eine feste, abfiltrierbare Form überführt wird. Als Folge der dadurch niedrigen Calciumkonzentration bleiben allerdings relativ günstige Regenerationsbedingungen erhalten [57].

Das Prinzip der Regeneration mit CO_2 unter gleichzeitiger Ausfällung von CaCO_3 führte zu einem Verfahrensvorschlag von BERGER-WITTMAR und SONTHEIMER zur umweltfreundlichen Entcarbonisierung von Grundwasser. Die Regeneration sollte bei Drücken bis zu 10 bar in einem Wirbelbett ablaufen, um Verbackungen des Harzmaterials durch ausfallendes CaCO_3 zu verhindern [58 - 60]. In einem von der Firma VEDEWA durchgeführten Forschungsvorhaben wurde dieses Verfahrensprinzip in halbertechnischem Maßstab unter praktischen Bedingungen getestet. Die erhofften Ergebnisse ließen sich jedoch nicht erzielen, weil es insbesondere nicht gelang, das Calciumcarbonat kontrolliert auszufällen [61]. Das zunächst eingesetzte Austauscherharz auf Acrylsäurebasis erwies sich als zu stark sauer, so daß die Regenerierwirkung zu gering war und CaCO_3 nicht zum Ausfall gebracht werden konnte. Diese Ausfällung

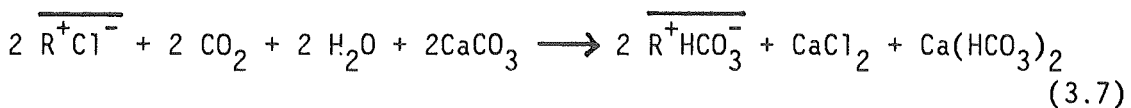
gelang zwar in einer zweiten Versuchsserie mit einem schwächer sauren Austauschere auf Methacrylsäurebasis, sie ließ sich jedoch nicht kontrolliert durchführen.

Daß CO_2 bei anderer verfahrenstechnischer Prozeßführung dennoch zur Regeneration schwach saurer Austauscher verwendet werden kann, haben VERMEULEN und KLEIN nachgewiesen [62].

Abweichend von der ursprünglichen Zielsetzung wurde im zweiten Abschnitt unserer Arbeiten dann der Versuch unternommen, den Anionenaustauscher direkt mit CO_2 in die Hydrogencarbonatform zu überführen. Erste Untersuchungen ergaben, daß die Verwendung von CO_2 ohne Hilfsmittel wenig wirksam ist, da eine starke Säure produziert wird:



Die starke Säure erniedrigt den pH-Wert so sehr, daß die Dissoziation der Kohlensäure soweit zurückgedrängt wird, daß die Lösung praktisch keine HCO_3^- -Ionen mehr enthält. Eine direkte Verwendung von Kohlenstoffdioxid ist nur dann aussichtsreich, wenn eine Base zugesetzt wird, die den pH-Wert in Bereiche verschiebt, wo ein großer Anteil der gelösten Kohlensäure in Form von HCO_3^- -Ionen vorliegt. Als solche Base kann Calcium in Form von festem Carbonat verwendet werden:



Ausführliche Untersuchungen der Grundlagen dieser Regenerationsmethode wurden von HÖLL und Mitarbeitern durchgeführt [63 - 67]. Dabei zeigte sich, daß die nutzbaren Kapazitäten ausreichend groß sind, um in der Praxis zur Anionenentfernung verwertet werden zu können. Es wurde aber auch deutlich, daß schwach basische Harze hierzu nur wenig geeignet sind. Als Folge des Austauschs gegen HCO_3^- -Ionen erhöht sich der pH-Wert, was eine unerwünschte Überführung in die freie Basenform verursacht. Ein auf diesen Arbeiten aufbauender Verfahrensvorschlag sah vor, daß ein in HCO_3^- -Form vorliegender Anionenaustauscher zur Entfernung von Chlorid-, Nitrat- und Sulfationen eingesetzt wird. Als Folge des Austauschs dieser Anionen gegen Hydrogencarbonat fällt

festes CaCO_3 aus. Auch hier entsteht also eine schwach dissoziierte Verbindung, so daß eine Entsalzung im Sinne des Grundprinzips der Anwendung von Ionenaustauschern abläuft. Die Ausfällung von Calciumcarbonat wird hier bewußt herbeigeführt, um den Salzgehalt des Produktwassers zu vermindern. Der gleiche Ausfall von CaCO_3 tritt auch bei anderen Verfahren mit Anionenaustausch gegen Hydrogencarbonationen auf. Dort ist er jedoch in der Regel unerwünscht [70, 71].

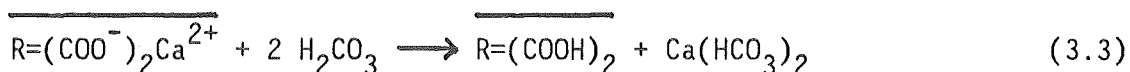
3.2 Eigene Weiterentwicklung

DESAL- Verfahren, LARSEN- Prozeß und auch der Vorschlag von SONTHEIMER nutzen die Bildung von Kohlensäure bzw. von physikalisch gelöstem CO_2 zur Verminderung des Salzgehalts aus. Bei der Regeneration wird CO_2 jedoch nur zur direkten Behandlung eines der Austauscherharze herangezogen. Beim DESAL-Verfahren und beim Vorschlag von SONTHEIMER muß der Anionenaustauscher zunächst in die freie Basenform gebracht werden. Beim LARSEN- Verfahren wird ferner CaO benötigt, um Calcium und Magnesium auszufällen, bzw. um CO_2 in HCO_3^- umzuwandeln. Die direkte Überführung in die Hydrogencarbonatform in dem Verfahrensvorschlag von HÖLL ist nur erfolgreich, wenn gleichzeitig eine Base wie CaCO_3 oder Ca(OH)_2 zugesetzt wird.

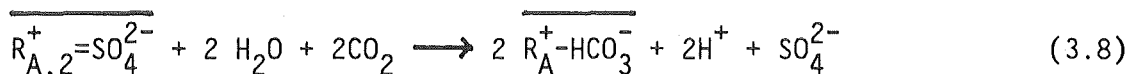
Jedoch ermöglicht der reine Anionenaustausch gegen HCO_3^- -Ionen eine Entfernung von Neutralsalzen unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerierchemikalie. Die verfahrenstechnische Schwierigkeit dieses Vorschlags besteht allerdings darin, daß der Ausfall von festem CaCO_3 auch hier nur schwer beherrschbar ist. Es ist deshalb günstiger, die zweiwertigen Kationen ebenfalls mit einem Austauscher aus dem Rohwasser zu eliminieren. Um einen solchen gleichzeitigen Kationenaustausch zu erreichen, wurde zunächst beabsichtigt, die Entsalzung in einem kontinuierlichen Austauschprozeß durchzuführen, wie ihn die Firma PERMUTIT mit der Mischbettvariante des FLUICON-Verfahrens entwickelt hatte. Unter Ausnutzung ihrer unterschiedlichen Dichten werden die Austauscher dort voneinander getrennt aus dem Filter abgezogen, getrennt regeneriert und anschließend wieder als Mischung eingesetzt. Im vorliegenden Fall war vorgesehen, den Anionen-

austauscher mit CO_2 und CaCO_3 und den schwach sauren Austauscher mit HCl zu regenerieren. Auf diesem Wege wird die angestrebte gleichzeitige Entfernung von Anionen und Kationen im Austausch gegen Kohlensäure zwar erreicht, es wird jedoch eine starke Säure verwendet, wodurch sich die in der Regeneration anfallende Salzmenge wieder verdoppelt.

Weitere Überlegungen zeigten dann jedoch, daß an Stelle der Salzsäure auch Kohlensäure eingesetzt werden kann, so daß zur Regeneration beider Austauscher ausschließlich CO_2 benutzt wird und keine zusätzlichen Abfallsalze anfallen. Bei der Behandlung eines mit Calcium beladenen Kationenaustauschers entsteht eine HCO_3^- haltige Lösung:

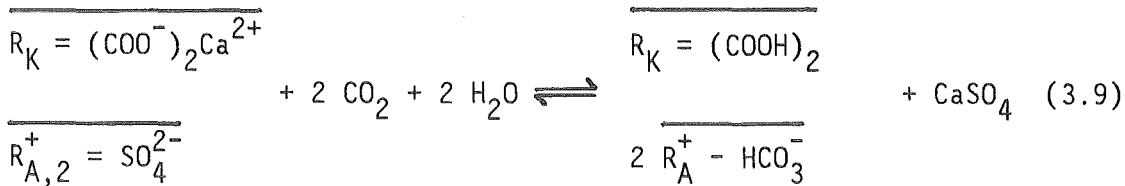


Wird dagegen ein stark oder schwach basischer Anionenaustauscher direkt mit CO_2 behandelt, so wird eine Säure erzeugt:



Reaktionsprodukt ist im ersten Fall eine HCO_3^- -Lösung, beim zweiten Austausch eine starke Säure. In Kontakt mit Kohlensäure erzeugt also jeder Austauscher die Chemikalie, mit der das andere Harz regeneriert werden kann. Es muß daher dafür Sorge getragen werden, daß jeder Austauscher mit dem vom anderen Harz produzierten Regeneriermittel in Kontakt kommt. Um den Anionenaustauscher in die HCO_3^- Form zu bringen, muß er mit dem Ablauf des Kationenaustauschers behandelt werden, der Kationenaustauscher kann also als Lieferant einer Base benutzt werden. Davon macht das LARSEN-Verfahren Gebrauch. Um umgekehrt den Kationenaustauscher in die freie Säureform zu überführen, müßte er mit dem Ablauf des Anionenaustauschers als dem Spender einer Säure behandelt werden. Mit der im Vorschlag von SONTHEIMER enthaltenen Verfahrensführung ist nicht beides gleichzeitig möglich, denn die eine Hintereinanderschaltung schließt die andere aus. Eine Verwirklichung ist nur erreichbar, wenn beide Austauscher in Kontakt mit einer gemeinsamen Lösung stehen. Beide Austauscher müssen in einem

gemeinsamen System vereinigt und gemeinsam mit CO_2 regeneriert werden, wie dies mit anderer Zielsetzung von KADLEC [55] vorgeschlagen worden war [72 - 75]:



In Kontakt mit einer konzentrierten Kohlensäurelösung werden Kationen- und Anionenaustauscher gleichzeitig regeneriert, d.h. in die freie Säureform, bzw. die HCO_3^- Form überführt. Beide Komponenten des Regeneriermittels werden ausgenutzt, die zusätzliche Verwendung einer Hilfschemikalie ist nicht länger erforderlich. Durch den engen Kontakt innerhalb des gemeinsamen Systems wird weder eine Säure noch eine HCO_3^- -Lösung erzeugt, beide Harze geben ihre ursprünglichen Anionen und Kationen ab, so daß die Konzentration der Neutralsalze in der Lösung zunimmt. Die Teilvorgänge an den beiden Austauschern sind nicht streng stöchiometrisch gekoppelt, die Umsätze an beiden Austauschern können unterschiedlich groß sein. Entsprechend den Gleichungen 3.3 und 3.6 ist die Zunahme der Neutralsalzkonzentration daher von einer Aufkonzentrierung mit $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ oder H_2SO_4 , überlagert, je nach Regenerierbarkeit der beiden Harze. Die damit verbundenen Änderungen des pH-Werts werden jedoch durch die Kohlensäure bzw. die Austauscher weitgehend abgepuffert.

Enthält das System keine Kohlensäure oder liegt diese nur in geringen Konzentrationen vor, so verschiebt sich das Austauschgleichgewicht auf die Seite der beladenen Harze, d.h. die beiden regenerierten Austauscher entfernen Kationen und Anionen aus der Lösung. Der Anionenaustauscher ersetzt Neutralsalzanionen durch Hydrogencarbonat und ermöglicht so dem Kationenaustauscher die Aufnahme von Kationen, bzw. er vergrößert die Menge der aufnehmbaren Kationen. Der Kationenaustauscher gibt Protonen ab, die mit den HCO_3^- Ionen der Lösung zu Kohlensäure, bzw. physikalisch gelöstem CO_2 reagieren. Er vermindert also die Konzentration der den Anionenaustausch behindernden Hydrogencarbonationen. Da das gelöste CO_2 nicht vollständig und auch nicht spontan in die umgebende Atmosphäre entweicht, bleibt der pH-Wert im

leicht sauren Bereich, wo für die Aufnahme von Anionen vorteilhafte Bedingungen bestehen.

Anionen- und Kationenaustausch sind auch in der Teilentsalzungsphase nicht streng stöchiometrisch gekoppelt. Ist die nutzbare Kapazität des Kationenaustauschers größer als die des Anionenaustauschers, so findet eine zusätzliche Entcarbonisierung statt, im umgekehrten Fall läuft eine zusätzliche Entfernung von Mineralsäureanionen im Austausch gegen HCO_3^- -Ionen ab.

Bei der Teilentsalzung von Lösungen, die Calcium und Magnesium, sowie Sulfat enthalten, reichern die Austauscher diese zweiwertigen Species bevorzugt an. Infolge der kleinen Löslichkeitsprodukte von CaCO_3 und CaSO_4 sind die Aufkonzentrierungen des Regenerats mit Calcium- und Sulfationen jedoch begrenzt. Auch in diesem gekoppelten System wird daher ein Teil der eluierten Calciumionen direkt in festes Calciumcarbonat überführt. Theoretisch können auch Sulfationen direkt als Gips anfallen, in der Praxis treten jedoch hohe Übersättigungen auf, so daß CaSO_4 nur verzögert ausfällt.

4. Berechnung und Untersuchung der Gleichgewichtslage

4.1 Allgemeines

In dem im vorigen Kapitel beschriebenen Ionenaustauschverfahren stehen die beiden zur Entsalzung eingesetzten Ionenaustauscherharze in Kontakt mit einer wässrigen Lösung, die verschiedene Salze in gelöster Form oder als suspendierte Feststoffe sowie physikalisch gelöstes CO_2 enthält. Das zu betrachtende System besteht somit aus folgenden Phasen:

- a) Wässrige Lösung,
- b) Feste Phasen wie CaCO_3 oder CaSO_4 ,
- c) Anionenaustauscherharz mit Gegen- und Coionen,
- d) Kationenaustauscherharz mit Gegen- und Coionen.

Im allgemeinen Fall kann noch ein Gasaustausch mit der umgebenden Atmosphäre stattfinden, so daß hinzukommt:

- e) CO_2 -haltige Gasphase.

Die Gleichgewichtslage dieses Systems setzt sich aus der simultanen Einstellung der nachfolgend genannten Einzelgleichgewichte zusammen:

- a) Lösungsgleichgewicht von CO_2 in Wasser,
- b) Dissoziationsgleichgewichte in der Lösung,
- c) Austauschgleichgewicht zwischen Lösung und Anionenaustauscherharz,
- d) Austauschgleichgewicht zwischen Lösung und Kationenaustauscherharz.

Das System muß dabei elektroneutral sein, d.h. die algebraische Summe der Ionenladungen muß stets Null ergeben.

4.2 Gleichgewichtszustand in der Lösung

4.2.1 Allgemeine Darstellung

Während des Austauschs setzen sich beide Austauscher ins Gleichgewicht mit der Lösung. Der Anionenaustauscher verändert die Konzentrationen

der Anionen, der Kationenaustauscher die der Kationen. Der sich dabei in der Lösung einstellende Gleichgewichtszustand kann unabhängig von den Verteilungen der Ionen in den Austauscherphasen mit Hilfe des Gleichgewichtssystems der Kohlensäure beschrieben und berechnet werden.

Die Auflösung von CO_2 -Gas in Wasser wird durch das Gesetz von HENRY-DALTON beschrieben:

$$c(\text{CO}_2) = p(\text{CO}_2) K_H \quad (4.1)$$

Darin ist K_H die HENRY-Konstante der Gaslöslichkeit, die tabelliert vorliegt.

In wässrigen Systemen, die starke und schwache Elektrolyte enthalten, wird die Ladungsbilanz üblicherweise so dargestellt, daß die von den Ionen der starken Elektrolyte stammenden Ladungen auf der einen Seite der Gleichung zusammengefaßt werden und die Ladungen aus den Ionen der schwachen Elektrolyte die andere Seite bilden [9]. Die Elektroneutralitätsbedingung in der Lösung lautet im vorliegenden Fall dann:

$$m = \sum z_+ c_+ - \sum z_- c_- = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (4.2)$$

(Auf die Angabe der Ladungszahlen "+", "2+", ... bei den chemischen Symbolen der verschiedenen Ionen in den Konzentrations- und Aktivitätsangaben wird generell verzichtet). Beide Seiten dieser Beziehung können als Definitionsgleichung des m-Werts betrachtet werden, der bei Vernachlässigung der in mittleren pH-Bereichen kleinen Konzentrationen von Carbonat-, Hydroxyl- und Wasserstoffionen ungefähr gleich der Konzentration an HCO_3^- -Ionen ist. Der Vorteil der Benutzung des m-Werts und des später noch definierten p-Werts liegt darin, daß diese Größen eine Charakterisierung der Lösung ermöglichen, ohne daß alle Einzelanalysen vorliegen. Ihre Benutzung hat sich in der Wasserchemie vor allem auch deshalb eingebürgert, weil sie durch Titration des Wassers bis zum Farbumschlag der Indikatoren Methylorange (m-Wert) und Phenolphthalein (p-Wert) näherungsweise ermittelt werden können. Mit den Abkürzungen des Kohlensäuregleichgewichts [1,

9|:

$$|C| = c(\text{CO}_2) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (4.3)$$

$$\phi = (K_1 c(\text{H}) + 2K_1 K_2) / (c(\text{H})^2 + K_1 c(\text{H}) + K_1 K_2) \quad (4.4)$$

$$\Delta = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (4.5)$$

ergibt sich aus Gleichung 4.2:

$$m = |C|\phi + \Delta \quad (4.2a)$$

Darin stellt $|C|$ die gelöste anorganische Kohlenstoffsumme dar, d.h. die Summe der Konzentrationen von CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} , wobei Bestandteile fester Phasen wie CaCO_3 nicht berücksichtigt sind. Die Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 der Kohlensäure sowie das Ionenprodukt K_W des Wassers sind mit Hilfe der Aktivitäten der einzelnen Species definiert. Analytisch können in den meisten Fällen jedoch nur Konzentrationen ermittelt werden, die auch in die Elektroneutralitätsbedingung eingehen. Um mit Konzentrationen rechnen zu können, werden die Aktivitätskoeffizienten in den Zahlenwerten der Konstanten K_1 , K_2 und K_W berücksichtigt (s. Kapitel 11.1). Diese Vereinbarung erleichtert auch den formalen Umgang mit den Beziehungen, da keine Aktivitätskoeffizienten mitgeführt werden müssen.

Als Folge der Veränderungen der Konzentrationen der Anionen und Kationen ändert sich während des Austauschs der m-Wert der Lösung. Bei vorgegebenen Werten von m und $|C|$ ist die Konzentration der H^+ -Ionen, bzw. der pH-Wert festgelegt. Der m-Wert stellt folglich eine unabhängige Variable dar, die die Veränderungen auf Grund von Anionen- und Kationenaustausch erfaßt und die daher zur Beschreibung dieses gekoppelten Systems benutzt werden kann. Die Auswertung von Gleichung 4.2a liefert den pH-Wert als Funktion von m und Kohlenstoffsumme $|C|$.

Bei negativem m-Wert ist CO_2 in einer starken Säure physikalisch gelöst und hat daher fast keinen Einfluß auf den pH-Wert (Abbildung 4.1). Kommt eine Lösung mit negativem m-Wert in Kontakt mit einem Kationenaustauscher in Natrium-Form, so gibt dieser Natriumionen ab und entzieht der Lösung Protonen. Dies kommt der Zugabe von OH^- -Ionen

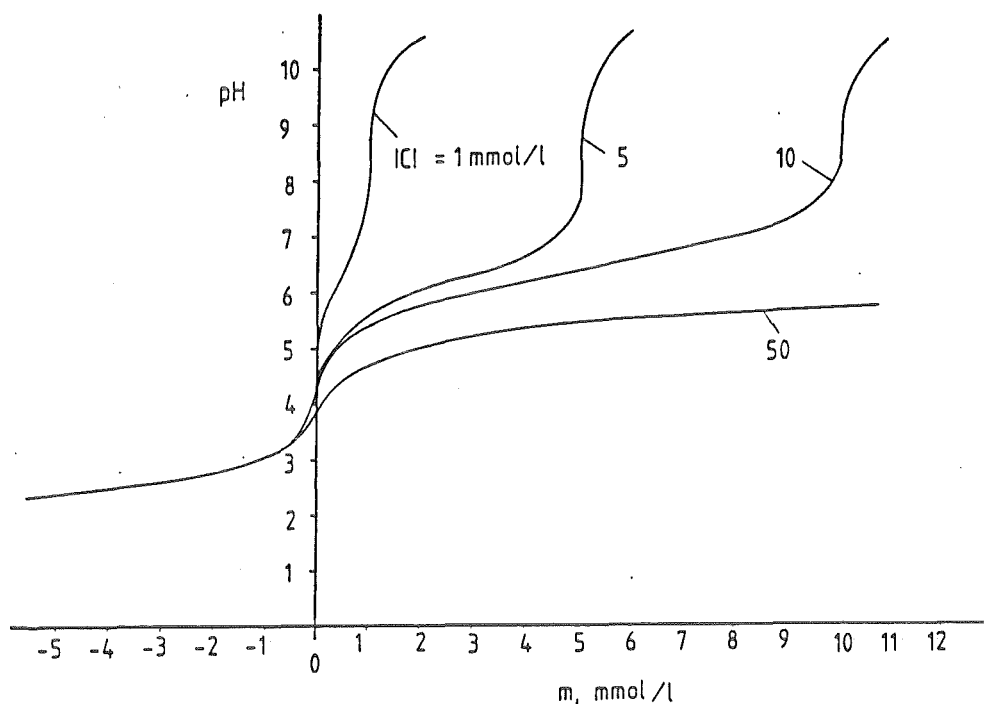


Abbildung 4.1: pH-Wert als Funktion des m -Werts bei konstanten anorganischen Kohlenstoffsummen $|C|$.

während einer üblichen Titration gleich. Die Kohlensäurelösung wird mit Hilfe des Kationenaustauschers titriert und die Kurven der Abbildung 4.1 stellen daher eine Schar von Titrationskurven dar. Für positive m -Werte ergibt sich eine Auffächerung der Kurven entsprechend den anorganischen Kohlenstoffsummen. Für $m=|C|$ liegt der anorganische Kohlenstoff praktisch ausschließlich in Form von HCO_3^- -Ionen vor, bei noch höheren m -Werten wächst der Anteil an Carbonationen und der pH-Wert steigt weiter an.

Die Anionen der Kohlensäure sind jedoch am Anionenaustausch beteiligt, so daß die anorganische Kohlenstoffsumme $|C|$ während der Austauschvorgänge nicht konstant bleibt. Die Annahme konstanter Kohlenstoffsummen in der Lösung ist aus der Sicht des Austauschs daher nur von theoretischem Interesse. Sinnvoller ist es, den CO_2 -Partialdruck als konstant anzunehmen. Dies kann auch experimentell in einfacher Weise realisiert werden. Anorganische Kohlenstoffsumme und CO_2 -Partialdruck sind verknüpft durch die Beziehung:

$$|C| = c(\text{CO}_2) \Psi_1 \quad (4.6)$$

mit

$$\Psi_1 = 1 + \frac{K_1}{c(\text{H})} + \frac{K_1 K_2}{c(\text{H})^2} \quad (4.7)$$

Mit der weiteren Abkürzung

$$\Psi_2 = \frac{K_1}{c(\text{H})} + 2 \frac{K_1 K_2}{c(\text{H})^2} \quad (4.8)$$

ergibt sich aus Gleichung 4.2:

$$m = c(\text{CO}_2) \Psi_2 + \Delta \quad (4.2a)$$

woraus sich wiederum der pH-Wert als Funktion von m und dem CO_2 -Partialdruck darstellen läßt. Abbildung 4.2 zeigt die entsprechende Schar von Titrationskurven. Wiederum ergibt sich für negative m -Werte praktisch nur eine einzige Kurve, da CO_2 nur physikalisch gelöst vorliegt. Bei positiven m -Werten fächert die Kurve wieder auf. Je weniger CO_2 im System vorhanden ist, desto höher wird bei gleichem m -Wert der Anteil der Carbonationen, d.h. desto höher steigt der pH-Wert.

Der pH-Wert steigt bei positiven m -Werten umso weniger an, je höher der CO_2 -Partialdruck ist. Wird der Partialdruck auf den jeweils zehnfachen Wert erhöht, so vermindert sich der pH-Wert um jeweils etwa eine Einheit. Die Lösung wird stärker sauer und entsprechend dem Gleichgewichtssystem der Kohlensäure nimmt daher der Anteil der Hydrogencarbonationen an der gesamten gelösten Kohlensäure ab. Auf Grund der größeren Menge an gelöster Kohlensäure steigt die Konzentration der HCO_3^- -Ionen mit steigendem Partialdruck aber dennoch (Abbildung 4.3).

Zur Beschreibung des Gleichgewichtssystems der Kohlensäure wird zusätzlich zum m -Wert auch ein p -Wert definiert [1, 9]:

$$p = -c(\text{CO}_2) + c(\text{CO}_3) + c(\text{OH}) - c(\text{H}) \quad (4.9)$$

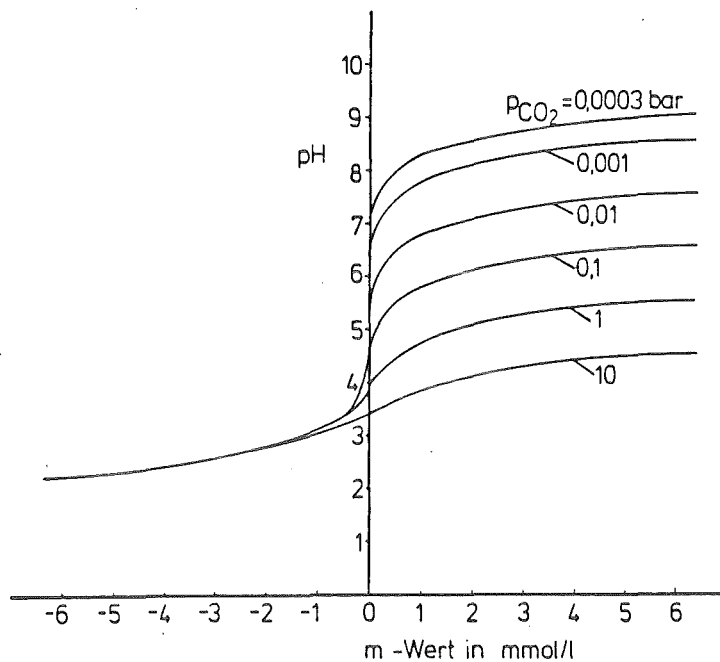


Abbildung 4.2: pH-Wert als Funktion von m-Wert und CO_2 - Partialdruck

Bei Vernachlässigung der zumeist kleinen Konzentrationen von Carbonat-, Hydroxyl- und Wasserstoffionen entspricht der negative p-Wert damit der Konzentration an physikalisch gelöstem CO_2 . Mit Gleichung 4.2 gilt:

$$|C| = m - p \quad (4.10)$$

Mit 4.2a ergibt sich damit:

$$-p = m(1-\phi)/\phi - \Delta/\phi \quad (4.11)$$

Die Größen ϕ und Δ sind Funktionen von $c(\text{H})$, bzw. des pH-Werts, so daß die Beziehung 4.11 die Gleichung einer Geradenschar mit dem pH-Wert als Scharparameter darstellt. Wird $-p$ als Funktion des m-Werts aufgetragen, so lassen sich Teilentsalzung und Regeneration in Teil-

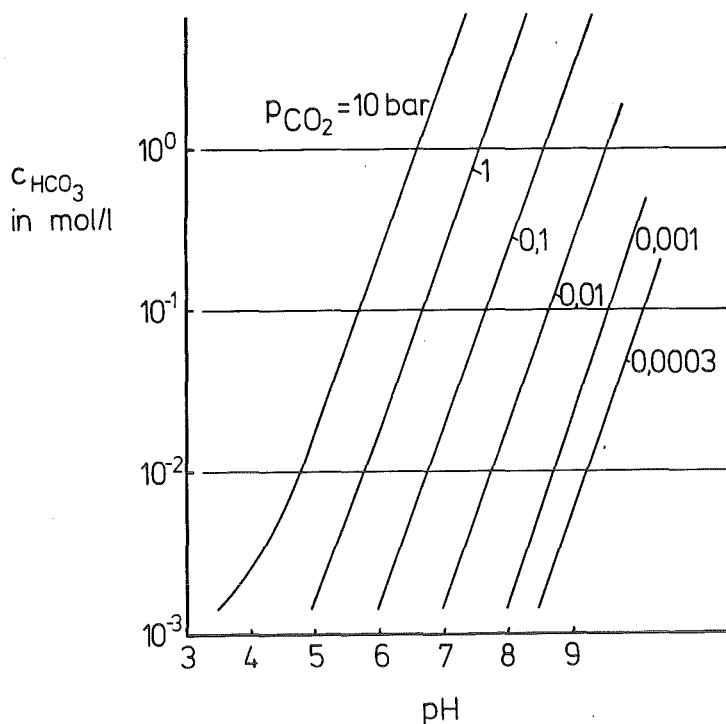


Abbildung 4.3: Konzentration der HCO_3^- -Ionen als Funktion von pH und CO_2 -Partialdruck.

schritte zerlegen und in einfacher Weise darstellen.

Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der Teilentsalzung. Der Zustand der Ausgangslösung wird durch den Punkt R charakterisiert. Als Folge des Kationenaustauschs vermindert sich der m-Wert um den Betrag $\Delta(z_+c_+)$, durch die gleichzeitige Bildung von Kohlensäure bzw. von physikalisch gelöstem CO_2 erhöht sich jedoch der -p-Wert nach Gleichung 4.10 um den gleichen Betrag. Der Zustand des Systems verändert sich also längs einer Geraden mit der Steigung -1 zum Punkt K. Gleichzeitig fällt der pH-Wert entsprechend. Durch den Anionenaustausch gegen HCO_3^- erhöht sich der m-Wert wieder um den Betrag $\Delta(z_-c_-)$, jedoch bleibt der -p-Wert hierbei konstant und nur der pH-Wert erhöht sich wieder. Im Gleichgewicht befindet sich das System an dem durch den Punkt E bezeichneten Zustand. Wird das Produktwasser noch entgast, so fällt der -p-Wert, d.h. die Konzentration an CO_2 auf einer ordnatenparallelen Linie bis zum Punkt E'.

Durch die Abbildung läßt sich zeigen, wie die Entsalzung durch die Wahl der Austauschermengen beeinflusst werden kann. Ohne

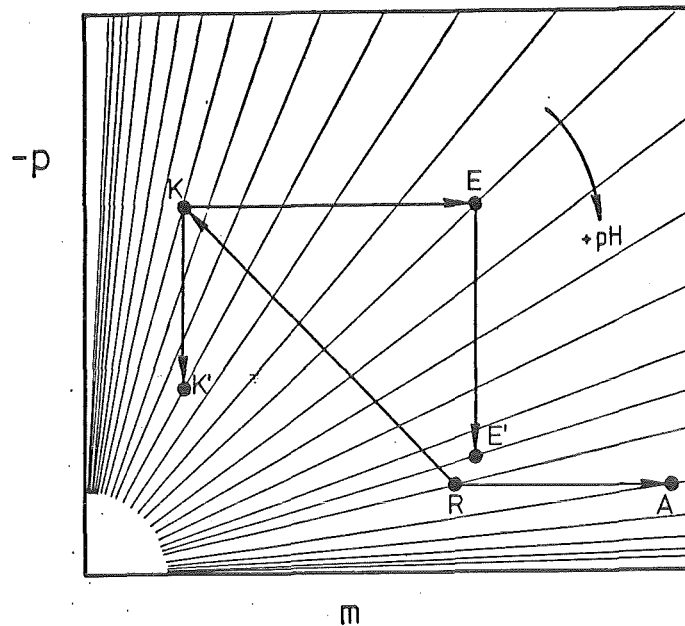


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Veränderung des Zustandes der Lösung während der Teilentsalzung.

Anionenaustauscher verschiebt sich der Systemzustand nur längs der Linie $R-K$ (bzw. bis K' bei Entgasung). Der pH -Wert im Punkt K hängt von der Dissoziation des Austauschers ab und entspricht näherungsweise seinem $p\bar{K}$ -Wert. Die Kationenentfernung gelingt umso besser, je stärker sauer das Harz ist. Mit steigender Menge an Anionenaustauscher wird der Verminderung des m -Werts durch den Kationenaustausch eine zunehmende Erhöhung als Folge des Anionenaustauschs gegen Hydrogencarbonationen überlagert. Im Grenzfall des reinen Anionenaustauschs bewegt sich der Zustand des Systems nur noch längs der Geraden $R-A$.

Der Anteil des Anionenaustauschers in der Mischung wird umso wichtiger, je mehr die Ausgangslösung einer reinen Neutralsalzlösung entspricht ($m=0$). In diesem Fall kann der Kationenaustauscher praktisch nur noch die dem Anionenaustausch äquivalente Menge an Kationen entfernen.

Abbildung 4.5 zeigt in gleicher Weise die Teilschritte der Regeneration. Der Zustand der mit CO_2 bei vorgegebenem Druck

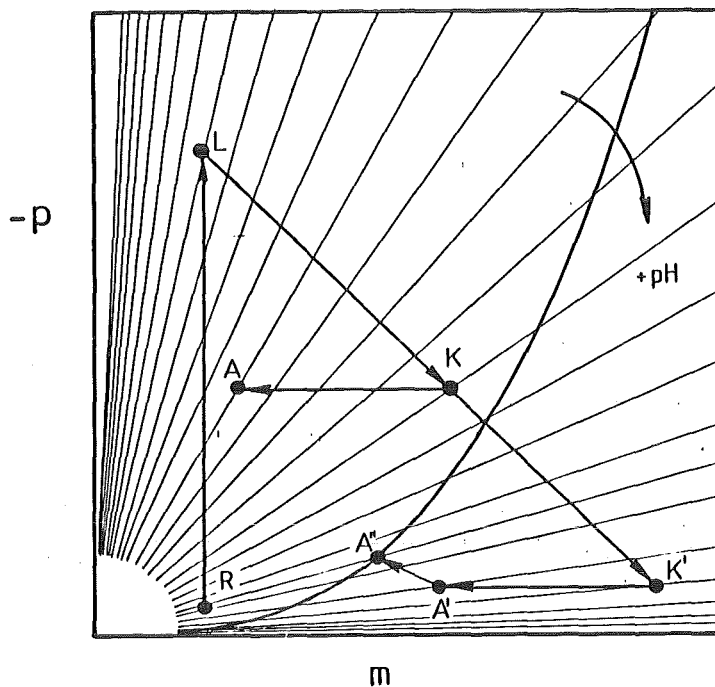


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Änderung des Zustands der Lösung während der Regeneration.

gesättigten Lösung wird durch den Punkt L gekennzeichnet. Als Folge des Kationenaustauschs gegen H^+ -Ionen erhöht sich der m-Wert bis zum Punkt K, während der Anionenaustausch das System bis zum Zustand bei dem Punkt A verschiebt. Entsprechend den Mengenverhältnissen der beiden Austauscherharze kann der m-Wert im Endpunkt A sowohl kleiner als auch größer als der der Ausgangslösung sein.

Bei der Regeneration von Kationenaustauschern in Calciumform kann festes Calciumcarbonat ausfallen, wenn der Punkt K unterhalb der für die jeweiligen Bedingungen geltenden TILLMANNNS-Kurve zu liegen kommt (K'). Die TILLMANNNS-Kurve ergibt sich aus der Bedingung:

$$m - 2c(\text{Ca}) = \text{const.} \quad (4.12)$$

und trennt die Zustandsbereiche, in denen das Wasser CaCO_3 auflöst (oberhalb der Kurve) bzw. abscheidet. Befindet sich der Zustand des Systems nach Kationen- und Anionenaustausch im abscheidenden Bereich

(Punkt A'), so fällt CaCO_3 aus. Dabei gilt $\Delta|p| = 2\Delta m$, so daß sich der Endpunkt A'' aus dem Schnittpunkt der TILLMANN'S-Kurve mit einer Geraden der Steigung $-1/2$ durch den Punkt A' ergibt.

4.2.2 Grenzfälle

4.2.2.1 Lösungsgleichgewichte bei reinem Anionenaustausch

Enthält das System nur einen Anionenaustauscher, der sich mit einer Lösung konstanter Kationenkonzentration ins Gleichgewicht setzt und liegt nur eine Metallionenart und nur eine Sorte Anionen starker Säuren vor, so ist der pH-Wert über die aus Gleichung 4.2a abgeleitete Beziehung

$$c_- = (z_+c_+ - |C|\phi - \Delta)/z_- \quad (4.13)$$

als Funktion der Kohlenstoffsumme $|C|$, bzw.

$$c_- = (z_+c_+ - c(\text{CO}_2)\Psi_2 - \Delta)/z_- \quad (4.14)$$

als Funktion des CO_2 -Partialdrucks festgelegt. Abbildungen 4.6 zeigt den pH-Wert in Abhängigkeit von Anionenkonzentration c_- für verschiedene Kationengehalte z_+c_+ und konstante CO_2 -Partialdrücke. Auf die entsprechende Darstellung für konstante Kohlenstoffsummen wird verzichtet, da $|C|$ beim Anionenaustausch nicht konstant bleibt.

Die Berechnung liefert ebenfalls Scharen von Titrationskurven. Kommt eine CO_2 -haltige Lösung mit positivem m -Wert in Kontakt mit einem Anionenaustauscher, in Chloridform, so entzieht er der Lösung Hydrogencarbonat- und gibt Chloridionen ab und als Folge fällt der pH-Wert. Dies entspricht den Vorgängen bei der "normalen" Titration einer HCO_3^- Lösung mit starken Säuren. Für $c_- = 0$ und $c_+ = 0$ liegt eine reine CO_2 -Lösung vor, deren geringe Hydrogencarbonatkonzentration vom Anionenaustauscher titriert wird. Bei konstanter Kohlenstoffsumme weisen die Titrationskurven je zwei Äquivalenzpunkte bei $z_+c_+ = 2|C|$ und $z_+c_+ = |C|$ auf, während im Falle konstanter CO_2 -Partialdrücke nur

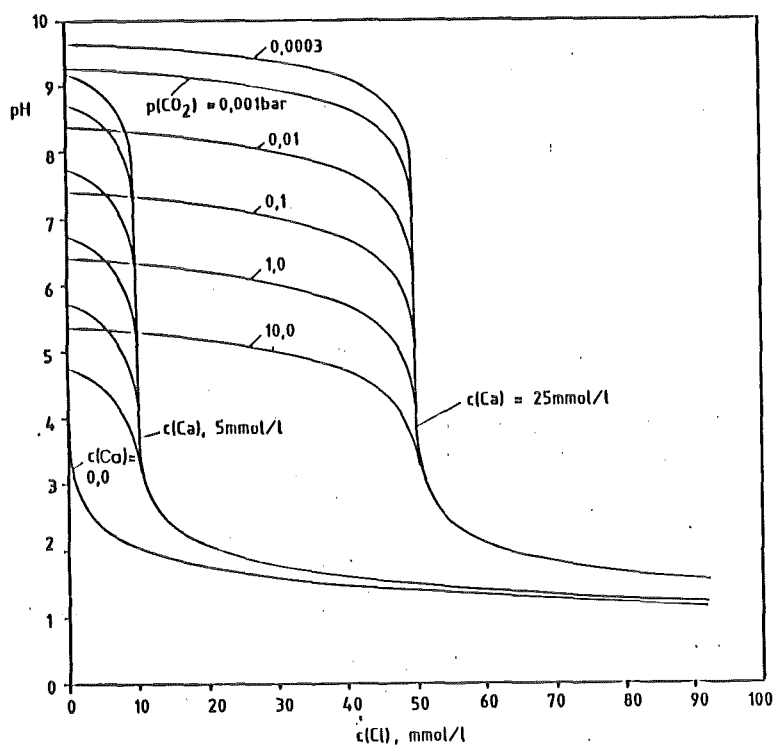


Abbildung 4.6: pH-Werte als Funktion der Anionenkonzentration für verschiedene Kationenkonzentrationen und konstante CO_2 -Partialdrücke.

je ein Wendepunkt existiert.

Enthält das System Sulfat- und/oder Calciumionen, so können feste Phasen auftreten, die den pH-Wert begrenzen. Aus der Definition des Löslichkeitsprodukts L_{Cc} des Calciumcarbonats ergibt sich die Calciumkonzentration in Gegenwart von festem CaCO_3 zu:

$$c(\text{Ca}) = \{L_{\text{Cc}} c(\text{H})^2\} / (K_1 K_2 c(\text{CO}_2)) \quad (4.15)$$

Die maximale Calciumkonzentration ist also eine Funktion der CO_2 -Konzentration und der Konzentration der Wasserstoffionen, die wiederum vom m-Wert des Systems abhängt. Die Konzentration an CO_2 im Gleichgewicht kann definiert werden als [1]:

$$c(\text{CO}_2) = \frac{K_2}{K_1 L_{\text{Cc}}} c(\text{Ca}) c(\text{HCO}_3)^2 \quad (4.16)$$

In Gegenwart von festem CaCO_3 ist die Differenz $m - 2c(\text{Ca})$ konstant. Für ein System, das nur Calcium und eine Anionenart enthält, gilt dann:

$$m - 2c(\text{Ca}) = z_{-c} = \text{const.} = D \quad (4.12)$$

Mit der Näherung, daß der m -Wert gleich der HCO_3^- -Konzentration ist, ergibt sich nach einigen weiteren Umformungen der Ausdruck:

$$c(\text{Ca})^3 + c(\text{Ca})^2 D + 0,25c(\text{Ca})D^2 - c(\text{CO}_2) (K_1 L_{\text{CC}} / (4K_2)) = 0 \quad (4.17)$$

Daraus kann die jeweilige Sättigungskonzentration ermittelt werden. Der Zusammenhang zwischen Anionen-, Calciumkonzentration und pH-Wert ist für einen CO_2 -Partialdruck von 1 bar in Abbildung 4.7 dargestellt. Solange festes CaCO_3 im System vorhanden ist, liegt der pH-Wert auf einer von der Anionenkonzentration nahezu unabhängigen Grenzkurve, deren Lage nur vom CO_2 -Gehalt abhängt [60, 70]. Erst wenn die Anionenkonzentration so hoch geworden ist, daß alles CaCO_3 aufgelöst ist, ändert sich der pH-Wert längs einer Titrationskurve. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den berechneten Verläufen des pH-Werts gut überein.

Aus der Definition des Löslichkeitsprodukts L_S von CaSO_4 :

$$L_S = c(\text{Ca})c(\text{SO}_4) \quad (4.18)$$

worin L_S eine Funktion von Temperatur und Ionenstärke analog L_{CC} ist, resultiert die maximale Sulfatkonzentration zu:

$$c(\text{SO}_4) = L_S / c(\text{Ca}) \quad (4.19)$$

In Gegenwart von festem Calciumcarbonat erhält man daraus mit Gleichung 4.14 den Ausdruck:

$$c(\text{SO}_4) = (L_S K_1 K_2) / (L_{\text{CC}} c(\text{CO}_2) c(\text{H})^2) \quad (4.20)$$

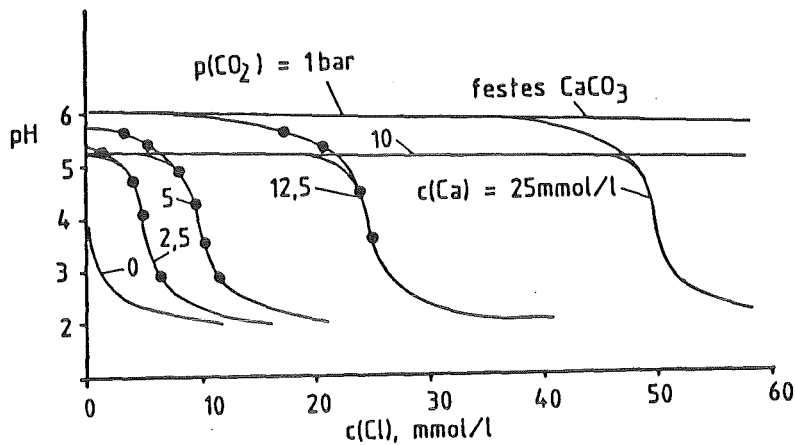


Abbildung 4.7: pH-Werte von Systemen mit Calciumionen und festem CaCO_3 .

Daraus läßt sich die maximale Sulfatkonzentration als Funktion des pH-Werts ermitteln. In Gegenwart von festem CaSO_4 und CaCO_3 gilt auch:

$$m + 2 c(\text{SO}_4) = \text{const.} = E \quad (4.21)$$

Mit der Definition der ersten (scheinbaren) Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und der Vereinfachung, daß der m-Wert gleich der Konzentration der Hydrogencarbonationen ist, ergibt sich daraus die Beziehung:

$$c(\text{SO}_4)^2 - c(\text{SO}_4) \frac{1 + 4Ac(\text{Ca}) - 2AE}{4A} + c(\text{Ca})^2 - \frac{E}{2}c(\text{Ca}) + \frac{E^2}{4} = 0 \quad (4.22)$$

mit der Abkürzung

$$A = \frac{L_S K_2}{L_{\text{Cc}} K_1 c(\text{CO}_2)} \quad (4.23)$$

aus der die maximale Sulfatkonzentration ermittelt werden kann. Gleichung 4.22 besitzt jedoch nur bedingt Gültigkeit, da Sulfationen in

nicht zu vernachlässigendem Umfang Komplexverbindungen eingehen, was bei der Ableitung nicht berücksichtigt ist [76]. Die Berechnung ist ferner deshalb von nur von eingeschränktem Wert, weil Calciumsulfat zu erheblichen Übersättigungen neigt.

In Anlehnung an MATTERN [53] und BERGER-WITTMAR [57] kann der pH-Wert auch als Funktion des negativen dekadischen Logarithmus der Anionenkonzentration aufgetragen werden. Daraus resultieren die in Abbildung 4.8 dargestellten Kurvenscharen.

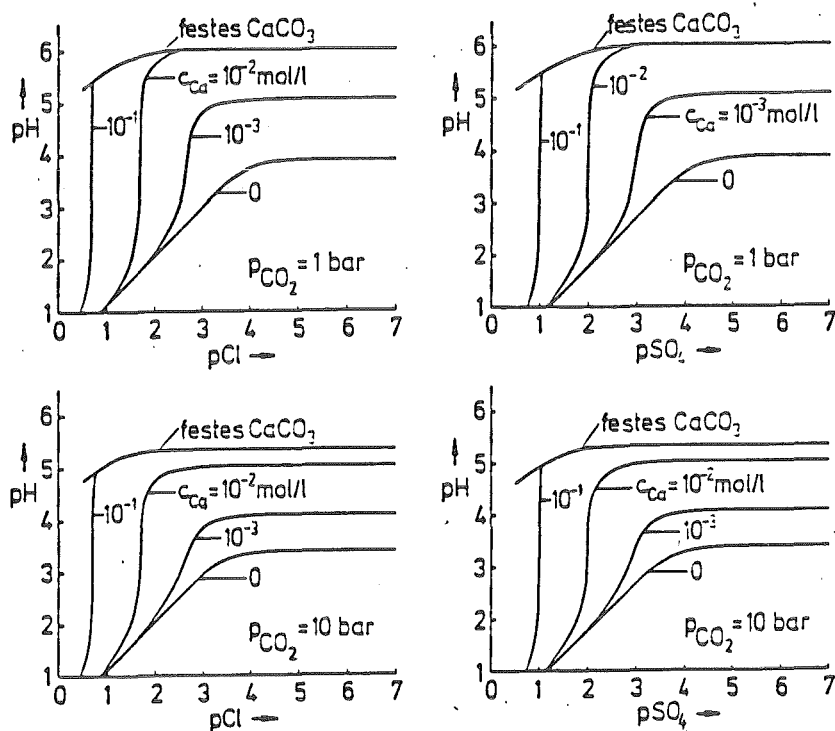


Abbildung 4.8: Zusammenhang zwischen pH-Wert und $pAn = -\log c_-$ bei konstantem CO_2 -Partialdruck.

Entsprechend den steilen Titrationskurven ergeben sich in dieser Darstellung steil ansteigende pH-Werte, die mit abnehmender Anionenkonzentration in konstante, nur vom Kationengehalt abhängige Werte übergehen. Die Zunahme des pH-Werts ist über einen bestimmten Bereich proportional zur Änderung von pAn , solange die Kationenkonzentration Null ist. Mit steigendem Gehalt an Kationen wird der Anstieg immer steiler, der pH-Wert reagiert umso empfindlicher auf Änderungen der Anionenkonzentration. Infolge des zunehmenden Gehalts an freier

starker Säure ist immer mehr Kohlenstoffdioxid nur physikalisch gelöst, so daß die Pufferung zurückgeht. Bei Systemen mit festem CaCO_3 liegt der pH-Wert auf einer Grenzkurve, die vom Partialdruck abhängt [63].

4.2.2.2 Lösungsgleichgewichte bei reinem Kationenaustausch

Enthält das System nur einen Kationenaustauscher in Kontakt mit einer Lösung konstanter Konzentration an Anionen starker Säuren, so ist der pH-Wert über die der Gleichung 4.14 entsprechende Beziehung

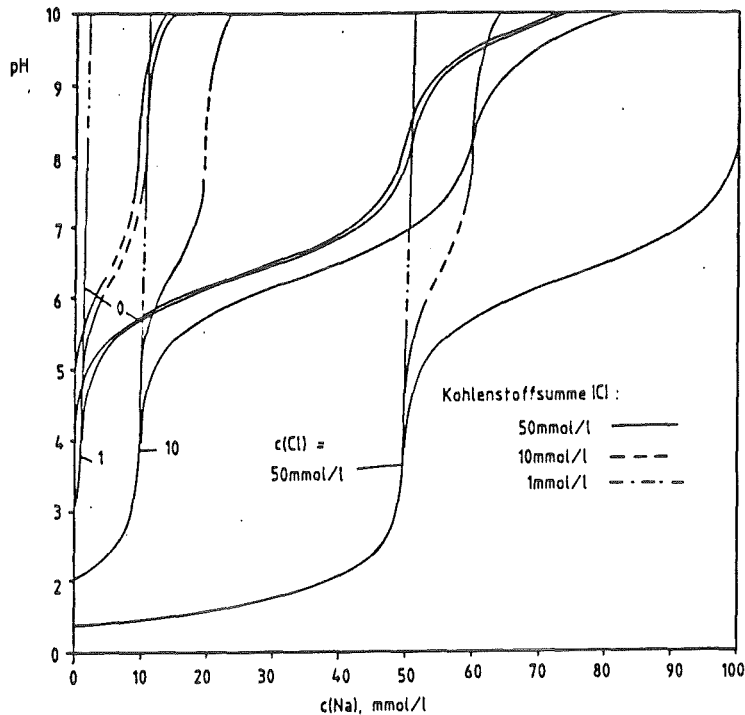


Abbildung 4.9: pH-Werte als Funktion der Kationenkonzentration für verschiedene Anionenkonzentrationen und konstante Kohlenstoffsummen $|C|$.

$$c_+ = (z_- c_- + |C| \phi + \Delta) / z_+ \quad (4.24)$$

als Funktion der Kohlenstoffsumme $|C|$, bzw.

$$c_+ = (z_-c_- + c(\text{CO}_2)\Psi_2 + \Delta)/z_+ \quad (4.25)$$

als Funktion des CO_2 -Partialdrucks festgelegt. Im Unterschied zum reinen Anionenaustausch ist beim reinen Kationenaustausch die Annahme konstanter Kohlenstoffsummen gerechtfertigt. Solange ein Gasaustausch mit der umgebenden Atmosphäre nicht stattfindet und keine festen Carbonate ausfallen, können die Species der Kohlensäure zwar ineinander umgewandelt werden, die Gesamtmenge $|C|$ ändert sich dadurch jedoch nicht. Die Abbildungen 4.9 und 4.10 verdeutlichen die Zusammenhänge zwischen pH-Wert und Kationenkonzentration bei konstantem Gehalt an Anionenäquivalenten als zusätzlichem Parameter, sowie bei konstanter anorganischer Kohlenstoffsumme $|C|$ (Abb. 4.9), bzw. bei konstantem CO_2 -Partialdruck (Abb. 4.10). Bei konstanter Kohlenstoffsumme und einer Kationenkonzentration von Null ergibt sich die normale Titrationskurve einer Kohlensäurelösung mit zwei Äquivalenzpunkten bei $z_+c_+ = |C|$ und $z_+c_+ = 2 |C|$. In Gegenwart von Anionen starker Säuren ist diese Kurve um deren Konzentration in Richtung höherer Kationenkonzentrationen verschoben. Dagegen existiert bei konstanten CO_2 -Partialdrücken nur je ein Äquivalenzpunkt bei $z_+c_+ = z_-c_-$.

In Gegenwart fester Phasen wie CaCO_3 ist der Anstieg des pH-Werts wiederum begrenzt. Der Schnittpunkt zwischen Titrations- und Grenzkurve liefert die jeweils maximale Kationenkonzentration.

Auch in diesem Fall kann der pH-Wert noch als Funktion von $\text{pKat} = -\log c_+$ (c_+ in mol/l) ausgedrückt werden. Für konstante CO_2 -Partialdrücke resultieren hieraus die in Abbildung 4.11 dargestellten Kurvenverläufe. Analog zu den Titrationskurven fallen die pH-Werte bei konstanter Kohlenstoffsumme steil ab, knicken ab und streben gegen den pH-Wert, der dem Anionengehalt der starken Säure entspricht. Ist der CO_2 -Partialdruck konstant und gleichzeitig die Anionenkonzentration Null, so ergeben sich die bereits von MATTERN und BERGER-WITTMAR ermittelten und auch nachgewiesenen Kurven [53, 57]. Die Abnahme des pH-Werts ist über weite Bereiche proportional zu pKat . Enthält das

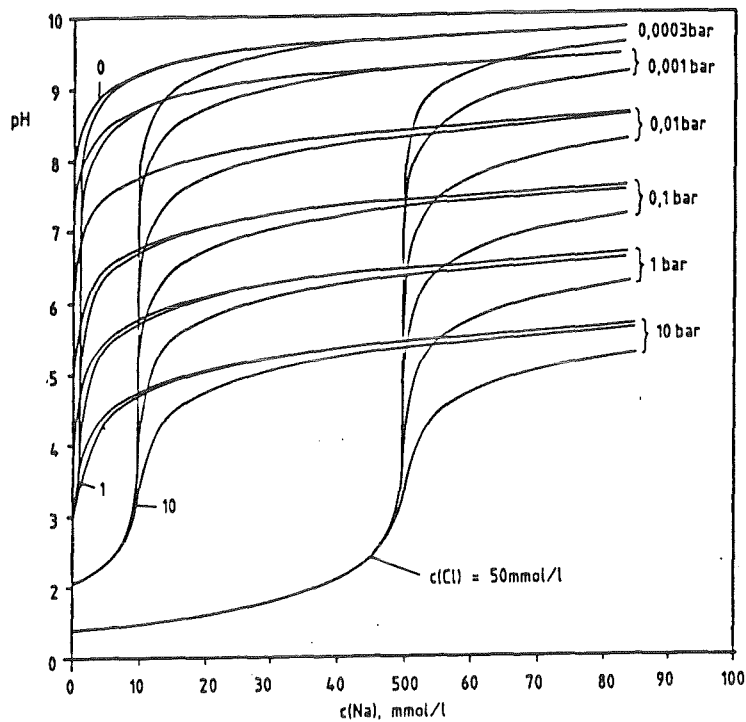


Abbildung 4.10: pH-Werte als Funktion der Kationenkonzentration für verschiedene Anionenkonzentrationen und konstante CO_2 -Partialdrücke.

System jedoch auch Anionen starker Säuren, so weichen die Kurven immer mehr von dem linearen Verlauf ab und nähern sich dem pH-Wert, der der reinen starken Säure entspricht.

4.3 Gleichgewicht zwischen Lösung und Austauschharzen

4.3.1 Allgemeine Darstellung

Kommen die mit einer Ionensorte beladenen Austauschharze in Kontakt mit einer Lösung, die andere Gegenionen enthält, so gibt der Austauscher einen Teil seiner ursprünglichen Gegenionen ab und nimmt eine äquivalente Menge an Gegenionen aus der Lösung auf. Dieser Austausch ist begleitet von einer Aufnahme von Elektrolyt in die Harzphase und einer Änderung des Wassergehalts, d.h. des Quellungs Zustands. Der Zustand des Austauschgleichgewichts ist gekennzeichnet

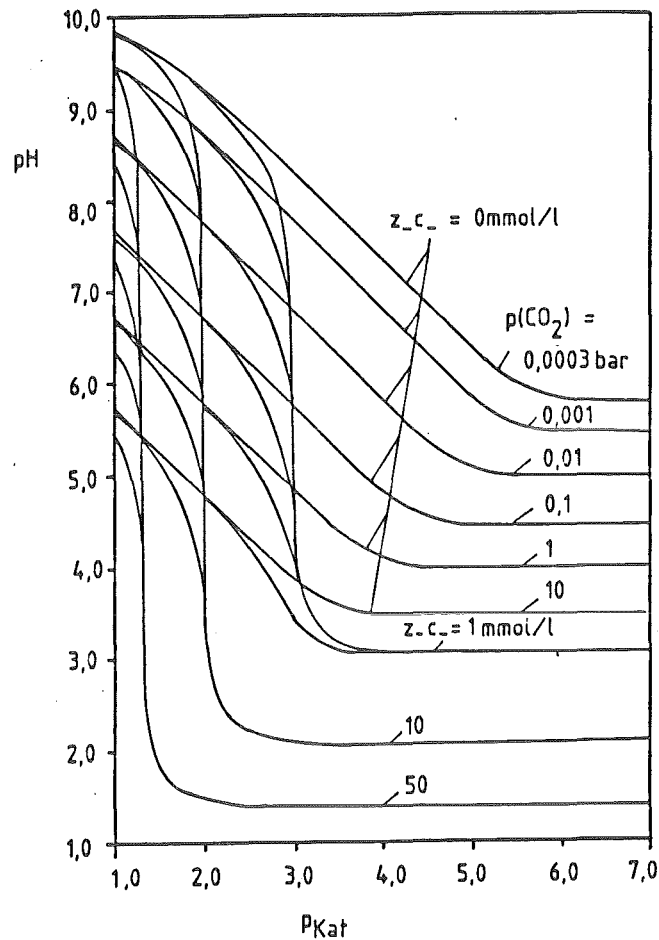


Abbildung 4.11: Zusammenhang zwischen pH-Wert und $p_{\text{Kat}} = -\log c_+$ bei konstantem CO_2 -Partialdruck.

durch Gleichheit der elektrochemischen Potentiale jeder Ionensorte in Austausch- und Lösungsphase. Aus dieser Bedingung resultiert für jede Ionensorte eine Differenz der elektrischen Potentiale in Lösung und Harzphase. Diese Differenz, das DONNAN - Potential an der Phasengrenze, läßt sich mit Hilfe der Aktivitäten in Lösungs- und Harzphase, dem Quellungsdruck π und dem partiellen Molvolumen v_i der Ionensorte "i" in der Lösung darstellen als [21]:

$$E_{\text{Don}} = \frac{1}{z_i F} (RT \ln \frac{\bar{a}_i}{a_i} - \pi v_i) \quad (4.26)$$

Die Anwendung von Gleichung 4.26 auf zwei Gegenionen A und B führt zu der Beziehung:

$$RT \ln \left\{ \left(\frac{\bar{a}_A}{a_A} \right)^{z_B} \left(\frac{\bar{a}_B}{a_B} \right)^{z_A} \right\} = \pi (z_A \nu_B - z_B \nu_A) \quad (4.27)$$

Wird der Quellungsdruck π vernachlässigt und allein die Elektroselectivität berücksichtigt, so resultiert daraus der Zusammenhang:

$$\left(\frac{\bar{a}_i}{a_i} \right)^{\frac{1}{z_i}} = \text{const.} \quad (4.28)$$

- Anionenaustausch:

In der Harzphase des Anionenaustauschers muß die algebraische Summe der Äquivalente von Fest-, Gegen- und Coionen Null sein, so daß die Elektroneutralitätsbedingung folgende Form hat:

$$\bar{n}_{R^+} + z_+ \sum \bar{n}_+ + z_- \sum \bar{n}_- = 0 \quad (4.29)$$

Werden die Äquivalente der einzelnen Ionenarten in der Harzphase mit Hilfe der DONNAN-Beziehung 4.28, den Definitionen der Aktivitäten in der Lösung

$$a_i = f_i c_i \quad (4.30)$$

und in der Harzphase

$$\bar{a}_i = \bar{f}_i \bar{c}_i \quad (4.31)$$

dem Dissoziationsgleichgewicht des Austauschers

$$\bar{K}_A = \bar{a}(\text{OH}) \bar{a}(\text{R}^+) / \bar{a}(\text{ROH}) \quad (4.32)$$

der Definition der Konzentrationen in der Harzphase

$$\bar{c}_i = \bar{n}_i / W_A \quad (4.33)$$

und den Beladungen der Harzphase

$$q_i = \bar{n}_i / H_A \quad (4.34)$$

durch die Beladung $q(\text{HCO}_3^-)$ der Harzphase ausgedrückt, so ergibt sich aus Gleichung 4.29 die Beziehung [63]:

$$q(\text{HCO}_3^-) = \frac{q_{\max, A}}{1 + \frac{q(\text{HCO}_3^-) a(\text{OH}^-)}{a(\text{HCO}_3^-) K_A \bar{f}(\text{HCO}_3^-) \frac{H_A}{W_A}} + \left(\frac{W_A}{H_A}\right)^2 \frac{a(\text{HCO}_3^-)}{q(\text{HCO}_3^-) \bar{f}(\text{HCO}_3^-)} \left\{ \frac{K_W}{a(\text{OH}^-) \bar{f}(\text{OH}^-)} + \sum \frac{a_{i,+}}{\bar{f}_{i,+}} + \sum \frac{a_{i,2+}}{\bar{f}_{i,2+}} \right\} - \frac{\bar{f}(\text{HCO}_3^-) q(\text{HCO}_3^-)}{a(\text{HCO}_3^-)} \sum \frac{a_{i,-}}{\bar{f}_{i,-}} - \frac{\bar{f}(\text{HCO}_3^-)^2 q(\text{HCO}_3^-)^2}{a(\text{HCO}_3^-)^2} \frac{H_A}{W_A} \sum \frac{a_{i,2-}}{\bar{f}_{i,2-}}}$$

(4.35)

Der erste Term der rechten Seite dieser impliziten Gleichung gibt an, wieviel Ankergruppen dissoziiert sind, der zweite berücksichtigt die Menge an HCO_3^- -Ionen, die wegen des Eindringens von Coionen (Protonen, einwertige und zweiwertige Metallkationen) in der Harzphase vorliegen, der dritte Summand stellt Beladung mit einwertigen Gegenionen (OH^- , Cl^- , ...) dar und der vierte Ausdruck gibt die Beladung mit zweiwertigen Gegenionen (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ...) an. Die Gleichungen 4.2 oder 4.2a und 4.35 beschreiben das Austauschgleichgewicht zwischen Lösung und Anionenaustauscher.

- Kationenaustausch:

In der Harzphase des Kationenaustauschers gilt die Elektroneutralitätsbedingung in der Form:

$$n_{R^-} - z_+ \sum n_+ + z_- \sum n_- = 0 \quad (4.29a)$$

Mit der Neutralitätsbedingung 4.29a, der vereinfachten DONNAN-Beziehung 4.28, den entsprechend den Gleichungen 4.30 bis 4.34 für den Kationenaustauscher definierten Beziehungen sowie dem Dissoziationsgleichgewicht

$$\bar{K}_K = \bar{a}(H) \bar{a}(R-COO) / \bar{a}(R-COOH) \quad (4.36)$$

ergibt sich für die Beladung des Kationenaustauschers mit Metallionen ein analoger Ausdruck, der erstmals von BERGER-WITTMAR angegeben wurde [57 - 59]:

$$q_+ = \frac{q_{\max,K}}{1 + \frac{a_H \bar{f}_R}{K_K} \left[\frac{q_+ \bar{f}_+ H_K}{z_+ a_+ W_K} \right]^{1/z_+}} + \frac{W_K}{H_K} \left(\frac{z_+ a_+ W_K}{q_+ \bar{f}_+ H_K} \right) \left\{ \sum \frac{a_{i,-}}{\bar{f}_{i,-}} \right. \\ \left. + 2 \sum \frac{a_{i,2-}}{\bar{f}_{i,2-}} \left[\frac{z_+ a_+ W_K}{q_+ \bar{f}_+ H_K} \right]^{1/z_+} \right\} - \frac{a(H) W_K}{\bar{f}(H) H_K} \left[\frac{q_+ \bar{f}_+ H_K}{z_+ a_+ W_K} \right]^{1/z_+} \quad (4.37)$$

Auch in dieser Beziehung entsprechen die einzelnen Terme den Mengen an dissoziierten Ankergruppen, an Gegenionen auf Grund des Eindringens von Coionen, an Metallionen und an dissoziierten Carboxylgruppen, die durch Wasserstoffionen neutralisiert sind.

Die Gleichungen 4.2, bzw. 4.2a und 4.37 beschreiben das Austauschgleichgewicht am Kationenaustauscher.

4.3.2 Gekoppelte Austauschgleichgewichte

Wie in Kapitel 4.2.1 bereits erläutert wurde, stellt der m-Wert der Lösung eine unabhängige Variable zur Beschreibung des gekoppelten Austauschs dar. Er erfaßt die Konzentrationen von Anionen und Kationen, so daß die Änderungen beider Größen auf die Änderung einer

gemeinsamen Größe zurückgeführt ist. Gleichartige Darstellungen der Gleichgewichtslage von Ionenaustauschvorgängen in anderen Systemen existieren im Schrifttum bisher nicht.

Mit Hilfe der Beziehungen 4.2, 4.2a, 4.34 und 4.37 kann die gekoppelte Gleichgewichtslage berechnet werden. Für diese Berechnung müssen vorgegeben werden:

- a) der CO_2 -Partialdruck oder die anorganische Kohlenstoffsumme,
- b) die Anionen- und Kationenkonzentration in der Lösung, d.h. der m-Wert,
- c) die Austauscherkenngrößen Kapazität, Wassergehalt und Dissoziationskonstante,
- d) die Aktivitätskoeffizienten in der Lösung,
- e) die Aktivitätskoeffizienten in den Austauscherphasen.

In die Berechnung gehen somit vorgegebene Randbedingungen und austauscherspezifische Kenngrößen ein. Die Aktivitätskoeffizienten in der Lösung können mit Hilfe der Theorie von DEBYE-HÜCKEL und deren Erweiterungen als Funktionen der Ionenstärke berechnet werden. Die Aktivitätskoeffizienten in der Austauscherphase lassen sich dagegen nicht theoretisch vorausberechnen oder aus unabhängigen Messungen ermitteln. In Anlehnung an die Arbeiten von MATTERN und BERGER-WITTMAR wurden konstante Verhältnisse \bar{f}_i/f_i der mittleren Aktivitätskoeffizienten in Harz und Lösung für alle am Austausch beteiligten Ionenarten angenommen. Dieses Verhältnis stellt eine Anpassungsgröße dar, die solange variiert werden kann, bis eine optimale Übereinstimmung zwischen Meßwerten und theoretischem Verlauf besteht. Die nachfolgenden Berechnungen zeigen jedoch, daß eine derartige Anpassung nur erfolgreich ist, wenn der $\text{p}\bar{K}$ -Wert des Austauschers größer als 4 ist. An stark elektrolytischen Harzen ist das Verhältnis \bar{f}_i/f_i nahezu ohne Einfluß auf die Gestalt der Isothermen. Die bei den schwach sauren und schwach basischen Austauschern gefundenen optimalen Zahlenwerte sind in den jeweiligen Gleichgewichtsdarstellungen angegeben.

Die Berechnung der Gleichgewichtslage des Anionenaustauschs als Funktion des in den mathematischen Ansätzen explizit nicht auftretenden m-Werts erfolgt in der Form, daß eine jeweils konstante Metallionenkonzentration vorgegeben wird und die Gleichgewichtslage dann für verschiedene Konzentrationen von Anionen starker Säuren

ermittelt wird. Zur Berechnung der Gleichgewichtslage des Kationenaustauschs wird in analoger Weise eine konstante Konzentration von Anionen starker Säuren vorgegeben und die Konzentration der Metallionen variiert. Mit Hilfe der Gleichungen 4.2 oder 4.2a ergibt sich ein Satz konsistenter Konzentrationen aller beteiligten Ionenarten in der Lösung. Werden diese Konzentrationen in die Beziehungen 4.35 und 4.37 eingesetzt, so erhält man die zugehörigen Austauscherbeladungen.

Für die experimentellen Untersuchungen standen handelsübliche Austauscherharze sowie einige von den Firmen BAYER AG, Leverkusen und ROHM AND HAAS DEUTSCHLAND zur Verfügung gestellte Versuchsmuster zur Verfügung. Zur Entfernung von Verunreinigungen und Monomeren wurden die Austauscher vor dem Einsatz mehreren Beladungswechseln unterzogen und nach der Überführung in den gewünschten Beladungszustand gründlich gespült. Zur Einwaage wurde das Harzmaterial bei 4000facher Erdbeschleunigung zentrifugiert, um anhaftendes Wasser abzuschleudern. Alle charakterisierenden Zahlenwerte beziehen sich auf diesen Zustand (s. Kapitel 11.3). Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage wurden unterschiedliche Mengen an Austauscherharz mit entsprechenden Lösungen in Kontakt gebracht [51, 55, 64, 71 - 76]. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurden die Konzentrationen an Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ oder K^+ -Ionen durch Titration, Isotachophorese, Spektralphotometrie oder Ionenchromatographie bestimmt und die pH-Werte gemessen.

Bei binären Austauschvorgängen wird die Gleichgewichtslage zumeist in der Form dargestellt, daß der Äquivalentanteil einer Ionensorte im Harz als Funktion des Äquivalentanteils der gleichen Ionenart in der wässrigen Phase aufgetragen ist. Voraussetzung hierfür ist eine konstante Gesamtionenkonzentration in beiden Phasen. Werden undissoziierte Anteile der Beladung mit H^+ - bzw. mit OH^- - Ionen mit in die jeweilige Gesamtbeladung einbezogen, so ist diese Bedingung für die Harzphase hinreichend erfüllt, da die Summe der dissoziierten und undissoziierten Gegenionen praktisch gleich der Austauschkapazität ist und die zusätzliche Aufnahme von Elektrolyt vernachlässigt werden kann [21]. Eine solche Normierung der Austauscherbeladung ist auch bei dem vorliegenden komplexen Ansatz möglich. In der Lösung ist die Gesamtionenkonzentration jedoch nur dann konstant, wenn keine Ionen hinzukommen, sich chemisch verändern oder verschwinden können. Im

vorliegenden Fall enthält das System jedoch feste oder gasförmige Phasen, die Ionen aus der Lösung abziehen oder an sie abgeben können. Die Konzentrationen lassen sich infolgedessen nicht auf eine konstante Gesamtionenkonzentration beziehen. Die normierte Austauschbeladung kann daher nur als Funktion dimensionsbehafteter Größen (c_i , m) in der Lösung aufgetragen werden.

Abbildung 4.12 zeigt in gemeinsamer Darstellung berechnete normierte Beladungen stark basischer Austauscher ($p\bar{K} = 1$) mit einwertigen Gegenionen (Cl^- , NO_3^-) bei verschiedenen Kationenkonzentrationen und eines schwach sauren Kationenaustauschers mit einwertigen Kationen (Na^+) für verschiedene Anionenkonzentrationen als Funktion des m -Werts der Lösung im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen. Aus dem Vergleich der berechneten Beladungen des Anionenaustauschers folgt, daß stark basische Harze unabhängig vom Kationengehalt der Lösung bei negativen m -Werten praktisch vollständig mit Chlorid- oder Nitrationen beladen sind. Erst mit steigendem m -Wert werden sie merklich in die HCO_3^- -Form überführt. Dies gelingt umso besser, je höher der m -Wert ansteigt. Für $m=c_+$, d.h. für $c_-=0$ enthält er keine Anionen starker Säuren. Bei konstantem m -Wert enthält die Lösung umso mehr Anionen starker Säuren, je höher die Konzentration c_+ der Kationen ist. Dementsprechend ist auch der pH-Wert niedriger und die Gleichgewichtsbeladung höher.

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erwähnt wurde, berücksichtigt der theoretische Ansatz nur die Elektroselektivität. Infolgedessen wird der chemische Unterschied zwischen Chlorid-, Nitrat- und Hydrogencarbonationen nicht berücksichtigt. Da ferner bei den stark basischen Harzen der Dissoziationsgrad nicht vom pH-Wert der Lösung abhängt und somit keine undissoziierten funktionellen Gruppen erzeugt werden können, resultieren aus der Berechnung zwangsläufig lineare Isothermenverläufe. Das Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten hat keinen Einfluß auf den Verlauf der Isothermen.

Die Selektivitätsunterschiede zwischen Chlorid- und Hydrogencarbonationen sind bei allen stark basischen Harzen nur schwach ausgeprägt. Die experimentellen Ergebnisse folgen den linearen theoretischen Kurven umso besser, je geringer dieser Unterschied ist. Die Meßwerte verdeutlichen weitere individuelle Harzeigenschaften. So weist das

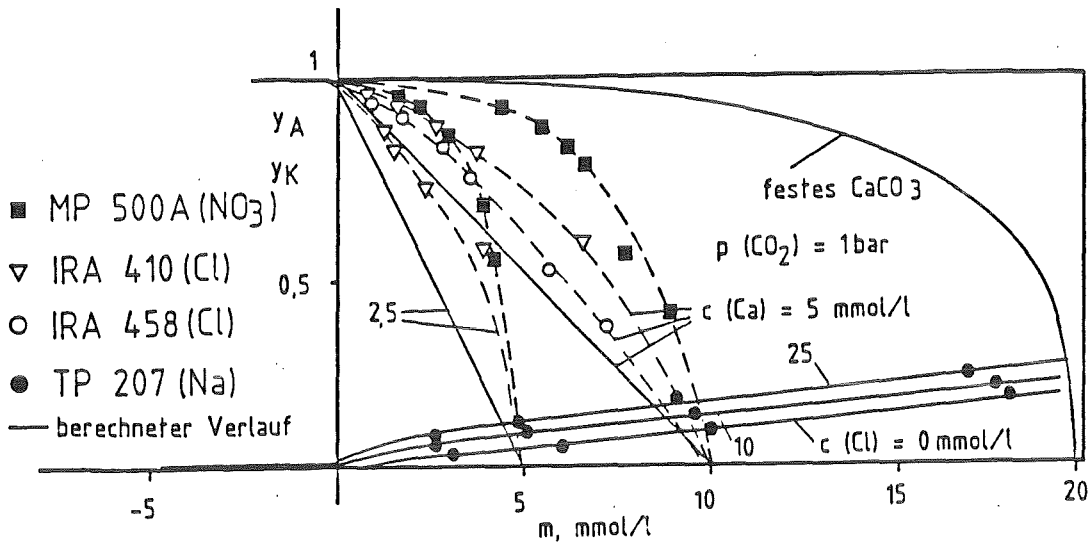


Abbildung 4.12: Normierte Beladungen von Anionen- und Kationenaustauschern für konstante Kationen- bzw. Anionenkonzentrationen als Funktion des m -Werts.

sehr stark basische Acrylharz AMBERLITE IRA 458 eine bessere Affinität gegenüber HCO_3^- -Ionen auf und ist daher besser regenerierbar als die schwächer basischen Austauscher LEWATIT M 600 und AMBERLITE IRA 410. Erheblich sind dagegen die Abweichungen vom berechneten Verlauf beim Austausch von Nitrat- gegen Hydrogencarbonationen, wo die im Ansatz vernachlässigten Einflüsse eine sehr viel größere Rolle spielen (s. auch Kap. 4.3.3).

Der Kationenaustauscher liegt bei negativen m -Werten, d.h. in stark saurem Milieu, fast vollständig in der freien Säureform vor. Der Kurvenverlauf zeigt jedoch, daß mit steigendem Gehalt an Neutralsalzen ein zwar kleiner, aber zunehmender Anteil der Carboxylgruppen mit Metallionen beladen wird. Dies entspricht der in der Praxis stets beobachteten Tatsache, daß die schwach sauren Harze Neutralsalze in geringem Umfang spalten können [24]. Die berechneten Verläufe verdeutlichen, daß die Beladung mit Metallkationen mit steigendem m -Wert zunimmt. Erhöhte Anionenkonzentrationen erhöhen die Beladung gleichfalls, da bei gleichem m -Wert in diesem Fall die Kationenkonzentration und damit auch die Ionenstärke höher ist. Dadurch werden die Aktivitäten erniedrigt und die Beladungen erhöht. Im Gegensatz zur

Gleichgewichtslage des Austauschs an stark basischen Harzen läßt sich die Lage der Isothermen durch das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten beeinflussen. Bei Wahl der geeigneten Zahlenwerte resultiert daher eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten Isothermen.

Eine Änderung des CO_2 -Partialdrucks beeinflußt die Lage des Austauschgleichgewichts an stark basischen Harzen nicht. Dagegen ist das Gleichgewicht des Kationenaustauschs stark davon abhängig. Je niedriger der CO_2 -Gehalt ist, desto höher liegt der pH-Wert der Lösung und entsprechend höher steigt die Beladung mit Metallionen [53, 57].

Abbildung 4.13 zeigt die analogen theoretischen Kurven und Versuchsergebnisse für Systeme mit zweiwertigen Kationen und Anionen. Auch in diesen Fällen ergeben Berechnung und Experiment, daß der Anionenaustauscher bei negativen m -Werten vollständig mit Sulfationen beladen ist. Bei positiven m -Werten nimmt die Sulfatbeladung ab, als Folge der Zweiwertigkeit sind die Isothermen jedoch stark konvex und erst bei hohen HCO_3^- Anteilen in der Lösung wird der Austauscher erheblich in die Hydrogencarbonatform überführt. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Verläufe recht gut, auch wenn individuelle Harzeigenschaften systematische Abweichungen hervorrufen. Die höheren Sulfatbeladungen der theoretischen Kurven sind eine Folge der im rechnerischen Ansatz vernachlässigten weiteren Einflüsse auf das DONNAN-Potential. Auch im Falle des Gleichgewichts $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$ hängt der Verlauf der Kurven nicht vom Verhältnis \bar{f}_i/f_i ab.

Der Verlauf der Isothermen des Kationenaustauschs entspricht grundsätzlich dem des Austauschs gegen einwertige Metallionen. Die höhere Selektivität für mehrwertige Ionen bewirkt lediglich, daß die Beladungen bei gleichen Konzentrationen stets höher sind. Dies gilt auch für kleine und schwach negative m -Werte. Der wesentliche Unterschied gegenüber Systemen mit einwertigen Kationen besteht in der geringeren Löslichkeit der Carbonate zweiwertiger Kationen. Wie in Kapitel 4.2.2.1 am Beispiel von CaCO_3 gezeigt wurde, existiert hier eine von Druck und Anionenkonzentration abhängige maximale Calciumkonzentration.

Beim reinen Austausch gegen Calcium in Gegenwart von CaCO_3 als fester Phase sind auch die Isothermen des Anionenaustauschers begrenzt,

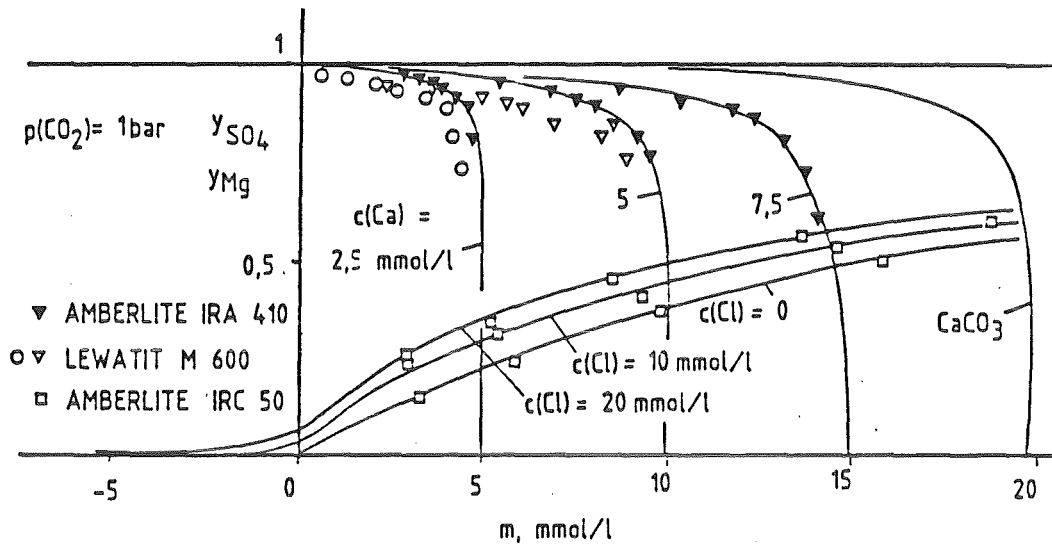


Abbildung 4.13: Normierte Beladungen eines Anionen- und eines Kationenaustauschers mit zweiwertigen Ionen für konstante Konzentrationen zweiwertiger Kationen und Anionen als Funktion des m -Werts.

unabhängig von der Art des Anions. Auch hier stellt sich entsprechend dem jeweiligen Zustand der Lösung eine Beladung der Harzphase mit Anionen starker Säuren ein. Mit abnehmender Konzentration, d.h. mit steigendem m -Wert, nähert sich die wässrige Phase einer reinen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung, die mit einem vollständig mit Hydrogencarbonationen beladenen Anionenaustauscher im Gleichgewicht steht. Die Gesamtheit aller Zustandspunkte liegt auf einer Grenzkurve, die vom CO_2 -Partialdruck abhängt. Sofern keine Übersättigungen an CaCO_3 auftreten, liegen alle möglichen Zustandspunkte unterhalb dieser Kurven. Als Folge der unterschiedlichen Selektivität für ein- und zweiwertige Anionen weisen diese Grenzkurven unterschiedliche Krümmungen auf. Die experimentell ermittelten Gleichgewichtszustände in Gegenwart von CaCO_3 wurden nicht in diese Darstellungen übertragen, da die zur Berechnung des m -Werts erforderliche Calciumkonzentration wegen der relativ großen Ungenauigkeiten der Analysenmethoden nicht bestimmt wurden.

In Gegenwart von festem CaCO_3 bildet der maximale m -Wert gleichzeitig auch den Endpunkt aller Isothermen des Kationenaustauschs. In Abwesenheit von Anionen starker Säuren setzt sich der Kationenaustauscher

gerade mit der jeweils maximalen Konzentration an Calciumionen ins Gleichgewicht. Enthält die Lösung jedoch auch Anionen starker Säuren, so können sich äquivalente zusätzliche Mengen an Calcium lösen. Der m -Wert verändert sich dadurch nicht, nur der Gleichgewichtszustand verschiebt sich auf eine Isotherme, die bei der jeweiligen Konzentration der Anionen der starken Säure gilt. Die für beide Fälle geltenden Grenzkurven sind in den Abbildungen 4.12 bis 4.14 ebenfalls eingezeichnet.

In Anwesenheit anderer fester Phasen wie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ergeben sich analoge Zusammenhänge, gemäß dem jeweiligen Löslichkeitsprodukt verändert sich lediglich der maximale m -Wert. Da sich damit auch ein anderer pH -Wert ergibt, ändern sich dadurch auch die Restbeladungen des Anionenaustauschers mit Chlorid- oder Sulfationen, was experimentell bestätigt werden kann.

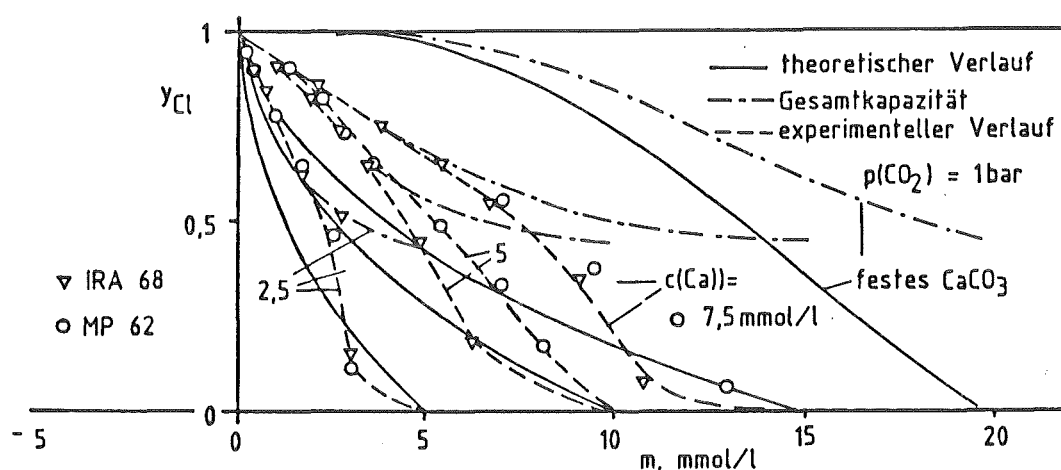


Abbildung 4.14: Normierte Beladungen zweier schwach basischer Austauscher mit Chloridionen; $\bar{p}K = 6,46$ (MP 62), $4,35$ (IRA 68).

Die Isothermen des Austauschs an schwach basischen Austauschern verlaufen grundsätzlich anders als bei stark basischen Typen. Infolge der vom pH -Wert abhängigen Dissoziation kann sich mit dem m -Wert nicht nur das Verhältnis der Anteile von Anionen starker Säuren und Hydrogencarbonat ändern. Bei höheren m -Werten, d.h. auch höheren

pH-Werten, wird der Austauscher mehr und mehr in die undissoziierte freie Basenform überführt, so daß seine austauschbare Beladung, d.h. seine effektive Kapazität, abnimmt. In Abwesenheit fester Phasen wie CaCO_3 steigt die Beladung mit Anionen starker Säuren mit steigendem CO_2 -Partialdruck, da der pH-Wert sinkt und dadurch ein höherer Anteil an Aminogruppen protoniert wird. Als Folge der höheren Konzentration an Hydrogencarbonationen in der Lösung nimmt aber auch die Beladung mit HCO_3^- -Ionen zu. Die Effekte sind umso stärker ausgeprägt, je schwächer basisch das Harz ist.

Abbildung 4.14 zeigt berechnete Isothermen zweier schwach basischer Harze für den Austausch von Chlorid- gegen Hydrogencarbonationen bei verschiedenen CO_2 -Drücken. Als Folge der mit steigendem m-Wert abnehmenden Dissoziation der Aminogruppen ergibt die Berechnung gekrümmte Isothermen, die umso stärker vom linearen Verlauf der stark basischen Typen abweichen, je schwächer basisch das Harz ist. Ähnlich wie bei den schwach sauren Austauschern und im Gegensatz zu den Isothermen bei stark basischen Harzen ist die Form der Kurven vom Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten abhängig. Die experimentellen Ergebnisse von Versuchen mit zwei Harzen unterschiedlicher Basenstärke zeigen allerdings erhebliche Abweichungen vom berechneten Verlauf. Ursache hierfür dürfte sein, daß schwach basische Harze nur in Ausnahmefällen streng monofunktionell sind, was mit einem einzigen pK-Wert nicht erfaßt werden kann.

Um die Anteile der undissoziierten funktionellen Gruppen zu bestimmen, muß die Beladung mit HCO_3^- -Ionen ermittelt werden, wozu die Harzproben mit NaOH vollständig in die freie Basenform überführt werden müssen. Anschließend sind die in der Lauge enthaltene Anionen der Kohlensäure zu bestimmen [67]. Wegen der Ungenauigkeiten dieser Bestimmung wurden derartige Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4.3.3 Gleichgewichtslage bei reinem Anionen- oder Kationenaustausch

4.3.3.1 Reiner Anionenaustausch

Setzt sich die Lösung ausschließlich mit einem Anionenaustauscher ins Gleichgewicht, so bleibt die Konzentration der Metallionen konstant,

solange keine mineralischen Phasen wie CaCO_3 aufgelöst werden oder ausfallen. In diesem Fall läßt sich die Beladung des Anionenaustauschers mit Anionen starker Säuren als Funktion der Konzentration dieser Species darstellen. Mit Hilfe der Gleichungen 4.12 oder 4.13 und 4.35 kann auch das Austauschgleichgewicht berechnet werden, das sich zwischen einem Anionenaustauscher und einer CO_2 -haltigen Neutralsalzlösung einstellt. Entsprechende Isothermen für Systeme ohne feste Phasen mit Chlorid-, Nitrat- oder Sulfationen sind in den Abbildungen 4.15 bis 4.17 enthalten.

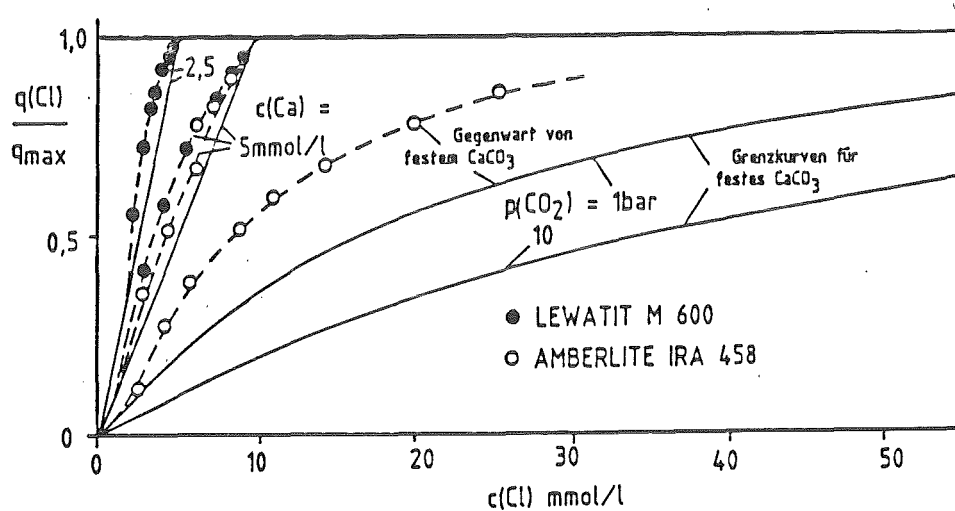


Abbildung 4.15: Gleichgewichtslage des Systems Anionenaustauscher - Chloridionen - CO_2 bei konstantem CO_2 -Partialdruck.

Die berechneten Kurvenverläufe verdeutlichen, daß die Lage der Austauschgleichgewichte bei den stark basischen Austauschern praktisch ausschließlich von der Konzentration der Kationen, d.h. vom pH-Wert abhängt. Dagegen ist der CO_2 -Partialdruck ohne Einfluß.

Der Vergleich der Untersuchungen der Gleichgewichtslage an mehreren stark basischen Austauschern zeigt, daß Sulfationen stets am stärksten, Nitrat weniger stark und Chlorid am wenigsten gegenüber HCO_3^- -Ionen bevorzugt werden. Dies entspricht der normalen Selektivitätsreihe von Anionenaustauschern [21 - 23]. Eine Ausnahme hiervon bildet das Harz AMBERLITE IRA 904, das Nitrat gegenüber Sulfat bevorzugt (Abbildung 4.18). Diese Besonderheit wurde auch von anderen

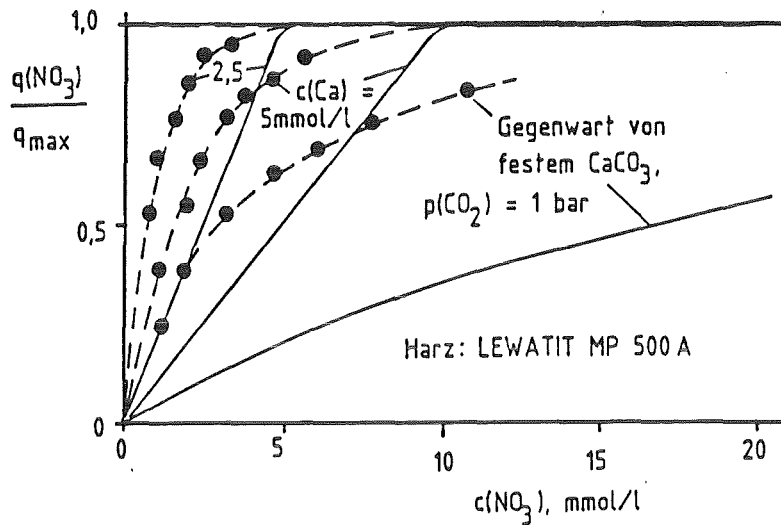


Abbildung 4.16: Gleichgewichtslage des Systems Anionenaustauscher - Nitrationen - CO_2 bei konstantem CO_2 -Partialdruck.

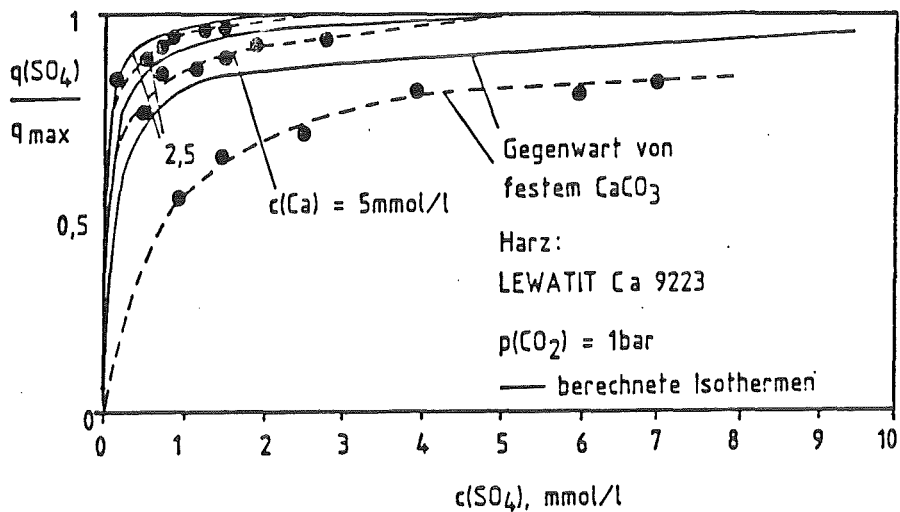


Abbildung 4.17: Gleichgewichtslage des Systems Anionenaustauscher - Sulfationen - CO_2 bei konstantem CO_2 -Partialdruck.

Autoren beobachtet [77]. Dieser Austauscher hat eine im Vergleich zu anderen Harzen wesentlich kleinere Kapazität. Seine geringere Bevorzugung von Sulfationen steht in Einklang mit der Beobachtung, daß die Selektivität mit steigender Kapazität zunimmt [21] und bestätigt

die Hypothese, daß ein großer Abstand zwischen benachbarten funktionellen Gruppen die Aufnahme von mehrwertigen Gegenionen erschwert [78, 79].

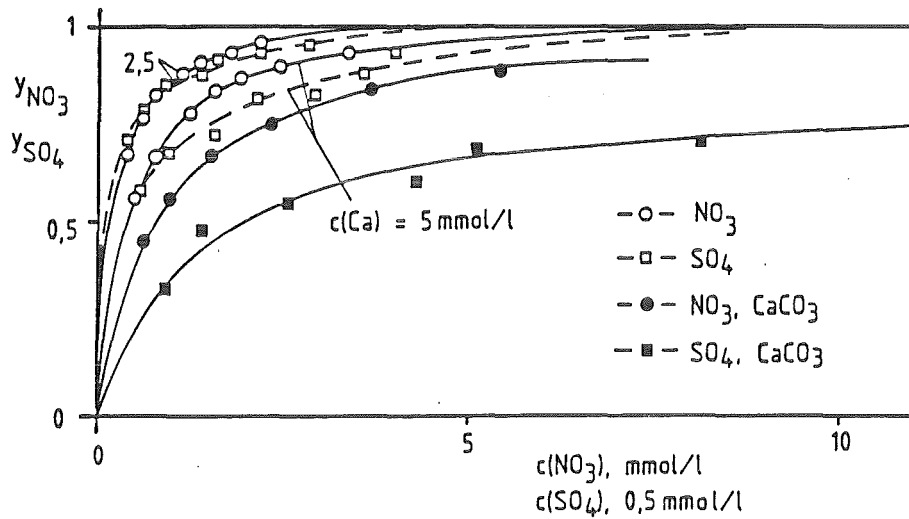


Abbildung 4.18: Isothermen des Austauschs von Nitrat- und Sulfationen an dem Austauscherharz AMBERLITE IRA 904.

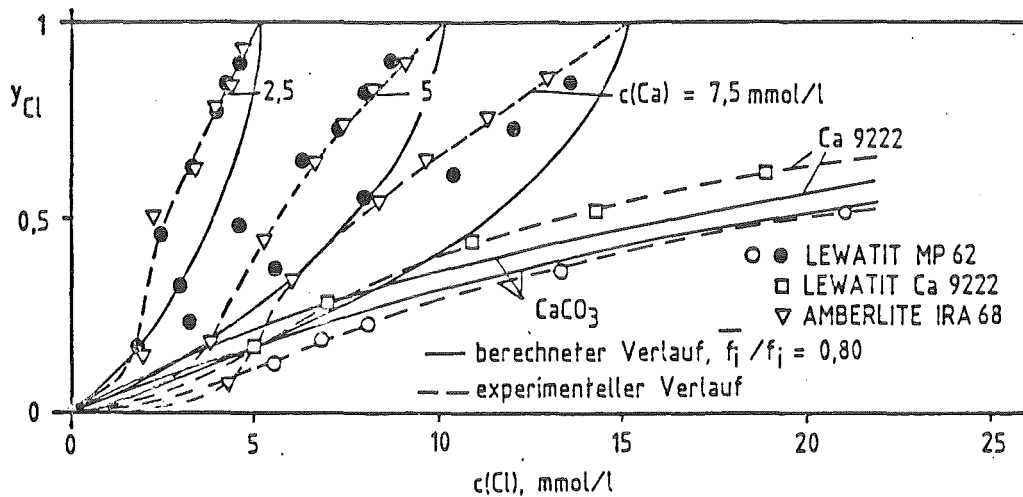


Abbildung 4.19: Isothermen des Austauschs von Chlorid gegen HCO_3^- -Ionen an den schwach basischen Austauschern LEWATIT MP 62 und AMBERLITE IRA 68.

Experimentell ermittelte Isothermen des Austauschs von Chlorid- gegen HCO_3^- -Ionen im Vergleich mit dem theoretischen Verlauf an zwei schwach basischen Austauscherharzen zeigt Abbildung 4.19. Entsprechend der bei pH-Werten über 6 abnehmenden Dissoziation vermindert sich die Beladung mit Chloridionen, vorwiegend jedoch zugunsten der freien Basenform [67]. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Gleichgewichten besteht nur für den Fall der Gegenwart von festem CaCO_3 . Der Verlauf der Meßwerte zeigt auch hier die für jedes schwach basische Harz charakteristischen Besonderheiten.

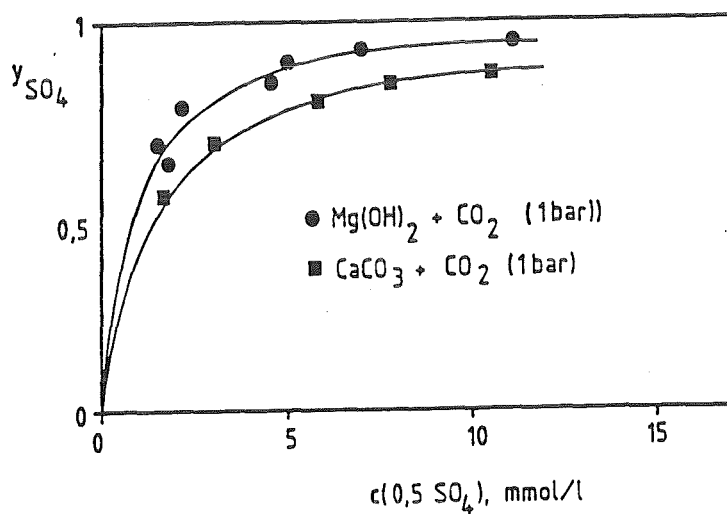


Abbildung 4.20: Isothermen des Austauschs von Chlorid- gegen Hydrogencarbonationen an dem Austauscher AMBERLITE IRA 410 bei Gegenwart von CaCO_3 bzw. Mg(OH)_2 .

Enthält das System nur einwertige Kationen, so kann deren Konzentration sehr hoch werden. Damit steigt auch der pH-Wert und die Beladung der Harzphase mit Hydrogencarbonationen nimmt zu. Die Konzentration zweiwertiger Kationen ist dagegen begrenzt, weil schwerlösliche Verbindungen ausfallen können. In diesem Fall existieren Grenzkurven, deren Lage vom CO_2 -Partialdruck abhängt [63, 67, 69, 80]. Bei höheren Drücken löst sich mehr CaCO_3 , dadurch erhöht sich auch die Konzentration an Hydrogencarbonationen und die Beladung mit Anionen starker Säuren vermindert sich. Auch im Falle der Gegenwart von festem CaCO_3 ist die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Isothermen für Systeme mit Chlorid- und Sulfationen

gut, jedoch schlecht, wenn Nitrationen vorliegen. Experimentelle Ergebnisse von Versuchen mit dem gleichen Anionenaustauscher, aber unterschiedlichen Metallkationen sind in Abbildung 4.20 enthalten. Die Isothermen verdeutlichen, daß der Austauscher umso besser in die HCO_3^- -Form überführt wird, je größer die Löslichkeit der mineralischen Phase ist, d.h. je höher der pH-Wert ansteigen kann.

4.3.3.2 Reiner Kationenaustausch

Die Gleichgewichtslage des reinen Kationenaustauschs kann in analoger Weise mit Hilfe der Gleichungen 4.24 oder 4.25 und 4.37 berechnet werden. Isothermen des Austauschs einwertiger Kationen gegen Protonen bei konstantem CO_2 -Partialdruck und unterschiedlichen Anionenkonzentrationen sind in den Abbildungen 4.21 bis 4.23 zusammengefaßt.

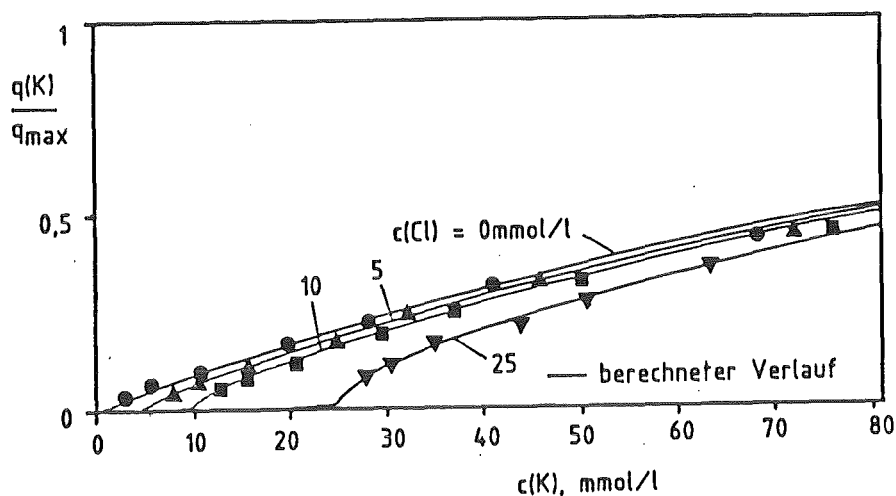


Abbildung 4.21: Isothermen des Austauschs von Kalium- gegen Wasserstoffionen an dem schwach sauren Austauscher AMBERLITE IRC 50 |81|; $\bar{f}_i/f_i = 0,85$.

Bedingt durch das Dissoziationsgleichgewicht der Carboxylgruppen sind diese Isothermen - ähnlich wie die Gleichgewichte an schwach basischen Harzen - stark vom CO_2 -Partialdruck abhängig. Die Beladung der Harz-

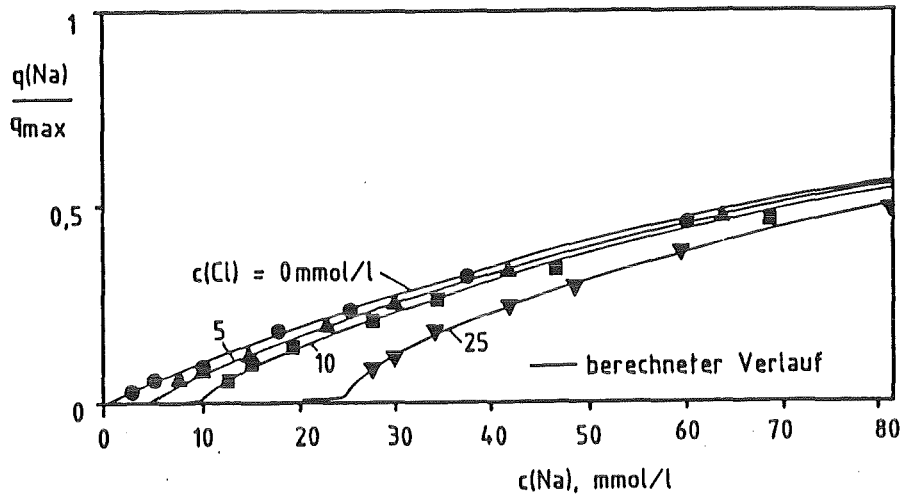


Abbildung 4.22: Isothermen des Austauschs von Natrium- gegen Wasserstoffionen an dem schwach sauren Austauscher LEWATIT TP 207 [81]; $\bar{f}_i/f_i = 0,57$.

phase mit Metallionen wird umso geringer, je höher der Druck ansteigt. Allerdings sind die Unterschiede bei höheren Konzentrationen an Metallionen gering. Der Verlauf der Gleichgewichtskurven macht deutlich, daß die Beladung mit Metallionen sehr gering wird, wenn die Konzentration der Kationen gegen die der Anionen strebt. In diesem Fall geht der m -Wert gegen Null, die Lösung enthält nur mehr Neutralsalz, aus dem der Austauscher keine nennenswerten Mengen an Kationen aufnehmen kann. In allen Fällen führt die Wahl jeweils gleicher konstanter Verhältnisse der mittleren Aktivitätskoeffizienten zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen Meßwerten und theoretischem Verlauf. Ferner werden auch die Unterschiede auf Grund der unterschiedlichen \overline{pK} -Werte erfaßt. Sehr gute Übereinstimmungen zwischen Messung und Berechnung bestehen auch für Systeme mit zweiwertigen Kationen. Hier äußert sich die begrenzte Löslichkeit z.B. von CaCO_3 dadurch, daß die Isothermen Endpunkte besitzen (Abbildungen 4.23 und 4.24).

Die Untersuchungen zeigen, daß die Bevorzugung der Metallionen durch die Austauscher mit steigendem \overline{pK} -Wert abnimmt. Eine Ausnahme hiervon macht der chelatbildende Austauscher LEWATIT TP 207, der trotz eines

höheren pK -Werts auch einwertige Metallionen etwas stärker bindet als das Methacrylsäureharz AMBERLITE IRC 50.

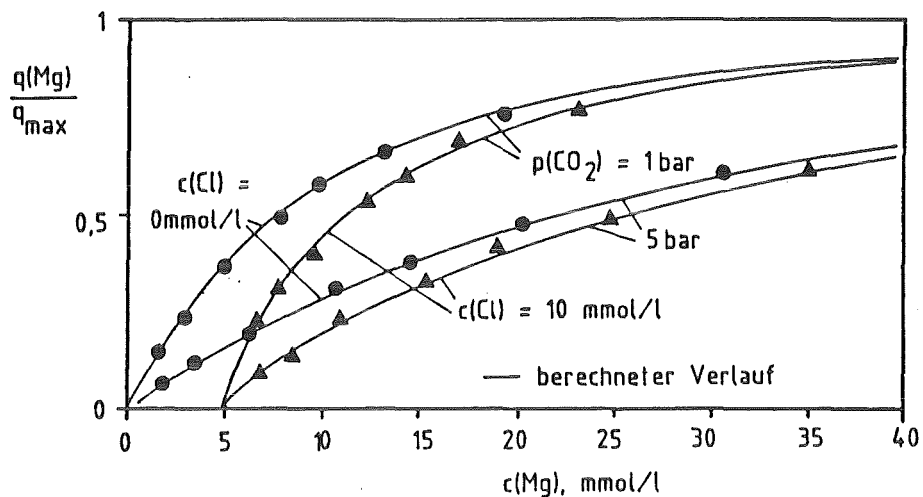


Abbildung 4.23: Isothermen des Austauschs von Magnesium- gegen Wasserstoffionen an dem Austauscherharz AMBERLITE IRC 50 [81]; $\bar{f}_i/f_i = 0,43$.

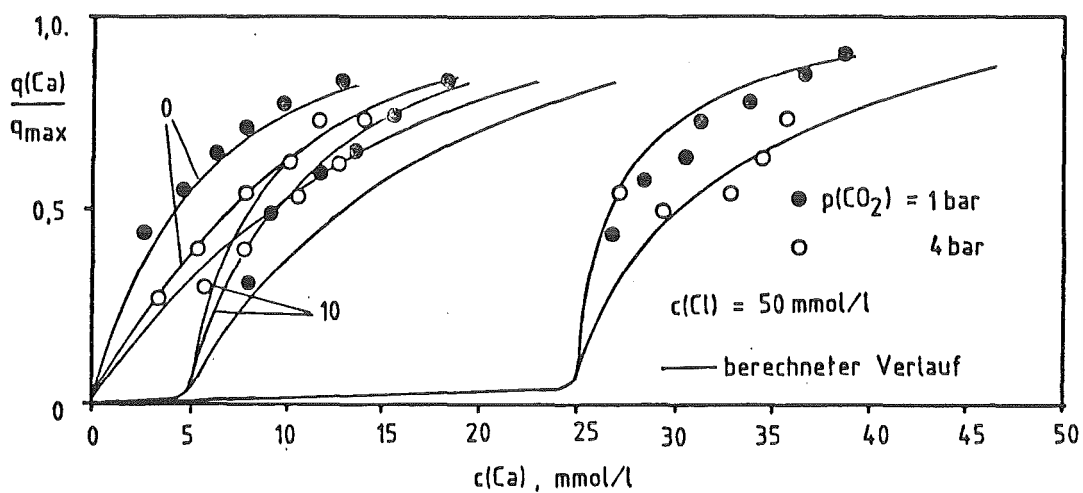


Abbildung 4.24: Isothermen des Austauschs von Calcium- gegen Wasserstoffionen an dem Austauscherharz AMBERLITE IRC 50; $\bar{f}_i/f_i = 0,31$.

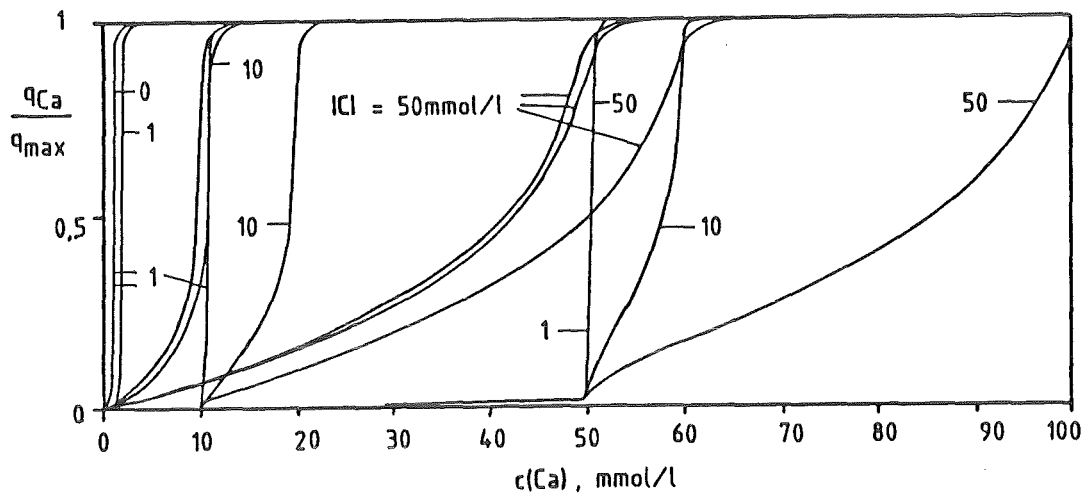


Abbildung 4.25: Theoretische Isothermen des Austauschs von Calcium- gegen Wasserstoffionen bei konstanter Kohlenstoffsumme $|C|$ an dem schwach sauren Austauscherharz AMBERLITE IRC 50; $\bar{f}_i/f_i = 1,0$.

Theoretisch berechnete Isothermen für den Austausch von Calcium- gegen Wasserstoffionen bei konstanten anorganischen Kohlenstoffsummen sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Mit steigendem Wert von $|C|$ wird die Lösung saurer und der Austauscher zunehmend in die freie Säureform gebracht. Wegen der experimentellen Schwierigkeit, die Kohlenstoffsumme konstant zu halten, wurden keine Versuche bei derartigen Randbedingungen durchgeführt.

4.3.4 Konkurrierender Austausch dreier Gegenionen

4.3.4.1 Anionenaustausch

Enthält die wässrige Phase neben Hydrogencarbonat und Anionen starker Säuren der Sorte "1" noch Anionen weiterer starker Säuren, so sind diese am Austausch mit beteiligt und beeinflussen die Verteilung aller Species auf Austauscher und Lösung. Sind die Gleichgewichtskonzentrationen der zusätzlich vorhandenen Anionen bekannt, so kann der Gleichgewichtszustand des Systems mit den bisher verwendeten Ansätzen

berechnet werden. Für die Gleichgewichtskonzentration der Anionenart "1" resultieren aus Gleichung 4.2a die Beziehungen:

$$c_{1,-} = (z_+ c_+ - \sum z_{i,-} c_{i,-} - |C|\phi - \Delta) / z_{1,-} \quad (4.13a)$$

bzw.:

$$c_{1,-} = (z_+ c_+ - \sum z_{i,-} c_{i,-} - c(\text{CO}_2) \Psi_2 - \Delta) / z_{1,-} \quad (4.14a)$$

mit denen die Konzentration $c_{1,-}$ als Funktion der übrigen Parameter des Systems festgelegt ist. Mit diesen beiden Gleichungen, sowie der Beziehung 4.35 kann die Beladung des Anionenaustauschers mit den einzelnen Anionenarten berechnet werden. Da in der Berechnung wiederum nur die Elektroselektivität erfaßt wird, lassen sich mit den entsprechenden Berechnungen qualitativ richtige Aussagen nur über die Konkurrenz ein- und zweiwertiger Anionen beim Austausch gegen Hydrogencarbonat machen.

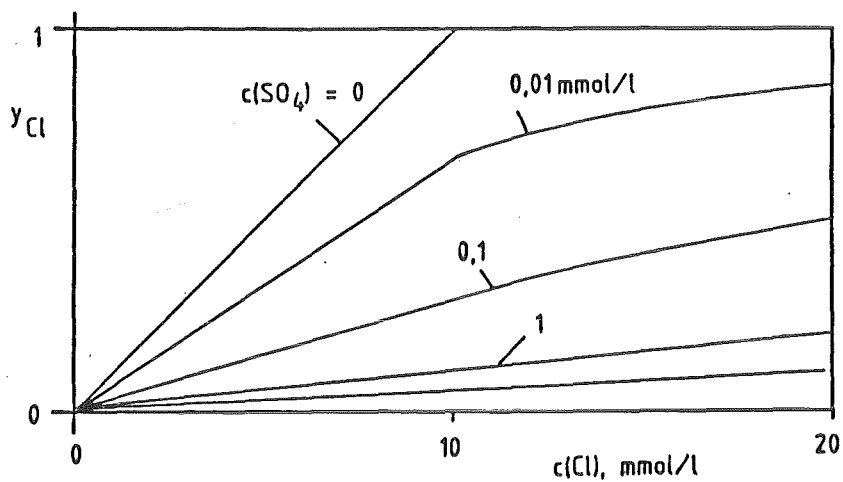


Abbildung 4.26: Berechnete Isothermen des Austauschs von Chlorid- gegen Hydrogencarbonationen an einem stark basischen Austauscher bei konstanten Sulfatkonzentrationen im Gleichgewicht.

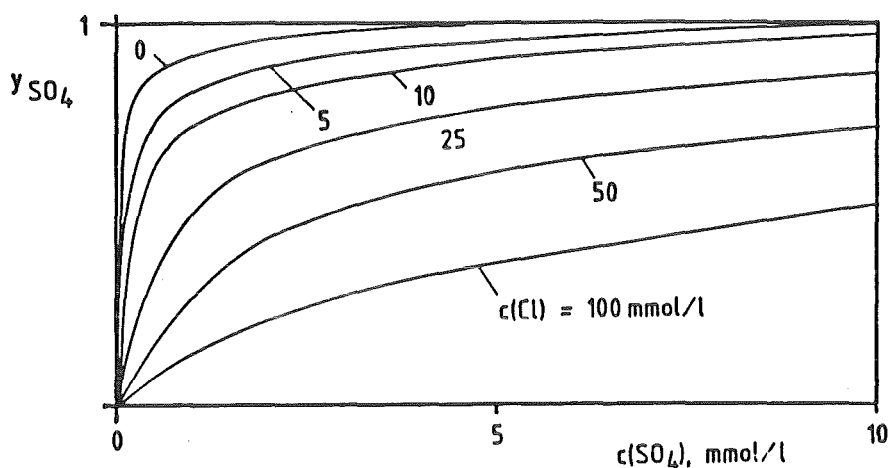


Abbildung 4.27: Berechnete Isothermen des Austauschs von Sulfat- gegen Hydrogencarbonationen an einem stark basischen Austauscher bei konstanten Chloridkonzentrationen im Gleichgewicht.

Abbildung 4.26 zeigt berechnete Isothermen für den Austausch von Chlorid- gegen HCO_3^- -Ionen bei verschiedenen Gleichgewichtskonzentrationen an Sulfat. Der umgekehrte Einfluß von Chloridionen auf den Austausch von Hydrogencarbonat- gegen Sulfationen ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Kurven beider Darstellungen verdeutlichen den starken Einfluß der Sulfationen auf die Aufnahme von Chlorid, während Chloridionen erst bei hohen Konzentrationen die Aufnahme von Sulfat merklich beeinträchtigen. Dies entspricht den bei der Sorption an Aktivkohle beobachteten Abhängigkeiten [82, 83]. Für den Fall, daß das System festes CaCO_3 enthält, liefert die Berechnung entsprechende Kurvenscharen, die eine analoge gegenseitige Beeinflussung zeigen. Entsprechende experimentelle Untersuchungen wurden hierzu aber nicht durchgeführt.

4.3.4.2 Kationenaustausch

Enthält die Lösung neben der in unbekannter Konzentration vorliegenden Metallionenart "1" noch weitere Metallionen bekannter Gleichgewichtskonzentration, so kann der Gleichgewichtszustand des Systems auch für diesen Fall berechnet werden. Aus Gleichung 4.2a ergibt sich für die Konzentration der unbekanntes Kationenart "1" der Ausdruck:

$$c_{1,+} = (z_- c_- - \sum z_{i,+} c_{i,+} + |C|\phi + \Delta) / z_{1,+} \quad (4.24a)$$

bzw.:

$$c_{1,+} = (z_- c_- - \sum z_{i,+} c_{i,+} + c(\text{CO}_2)\Psi_2 + \Delta) / z_{1,-} \quad (4.25a)$$

Zusammen mit Gleichung 4.37 lassen sich damit die Gleichgewichtszustände des konkurrierenden Kationenaustauschs berechnen. Die Abbildungen 4.28 bis 4.31 zeigen Ergebnisse solcher Berechnungen für den Austauscher AMBERLITE IRC 50 am Beispiel des Systems $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+/\text{H}^+$. Als Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten wurde hierfür der arithmetische Mittelwert dieser Verhältnisse für die binären Gleichgewichte $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^+$ und Na^+/H^+ angenommen.

Auch im Falle des Kationenaustauschs wird die Beladung des Austauschers mit dem stark bevorzugten Gegenion durch das schwächer gebundene Ion nur wenig beeinflusst, während das weniger bevorzugte schon bei geringen Konzentrationen des anderen Metallions stark verdrängt wird. Abweichungen hiervon ergeben sich, wenn das zusätzliche Metallion den pH-Wert verändert. Wird dem System Austauscher/ $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^+$ Natrium in Form von NaOH zugegeben, so wird die Beladung des Austauschers mit Magnesium nicht vermindert, sondern erhöht. Grund hierfür ist der höhere pH-Wert, bei dem der Austauscher stärker dissoziiert ist, d.h. daß weniger funktionelle Gruppen durch Wasserstoffionen neutralisiert sind. Umgekehrt wird allerdings die Beladung der Harzphase mit dem schwächer bevorzugten Natrium auch dann vermindert, wenn Magnesium als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zugesetzt wird (Abbildungen

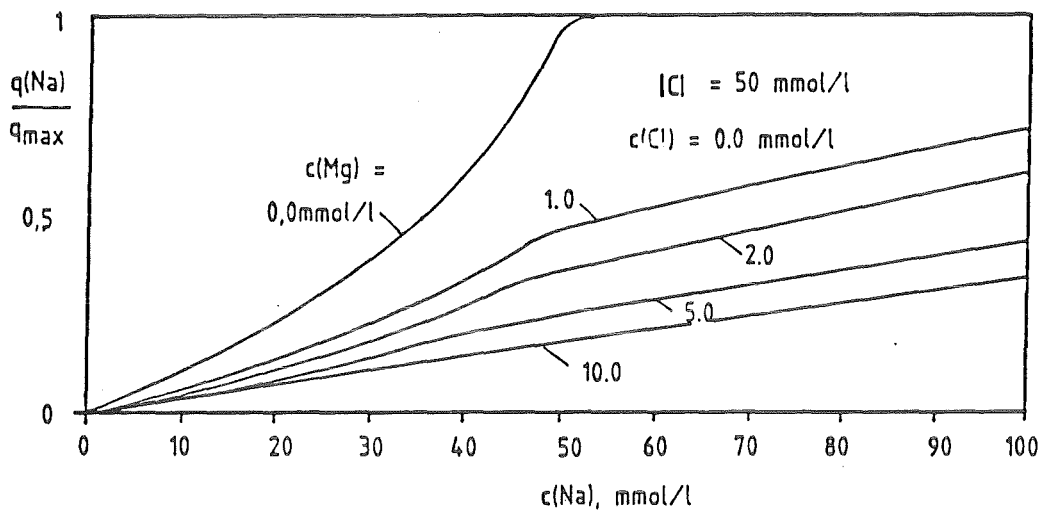


Abbildung 4.28: Berechnete Isothermen des Austauschs von Natrium gegen Wasserstoffionen in Gegenwart konstanter Gleichgewichtskonzentrationen von MgCl_2 . $p(\text{CO}_2) = 1$ bar. Harz: AMBERLITE IRC 50, $\bar{f}_i/f_i = 0,64$.

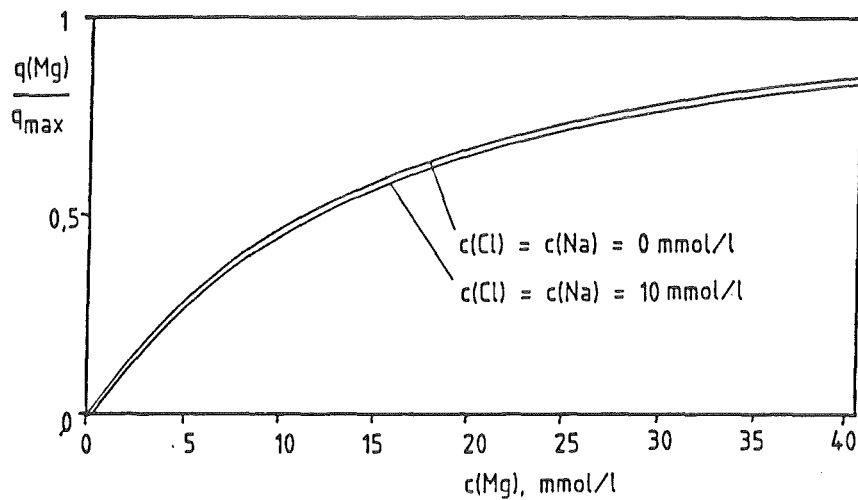


Abbildung 4.29: Berechnete Isothermen des Austauschs von Magnesium gegen Wasserstoffionen in Gegenwart konstanter Gleichgewichtskonzentrationen von NaCl . $p(\text{CO}_2) = 1$ bar. Harz: AMBERLITE IRC 50, $\bar{f}_i/f_i = 0,64$.

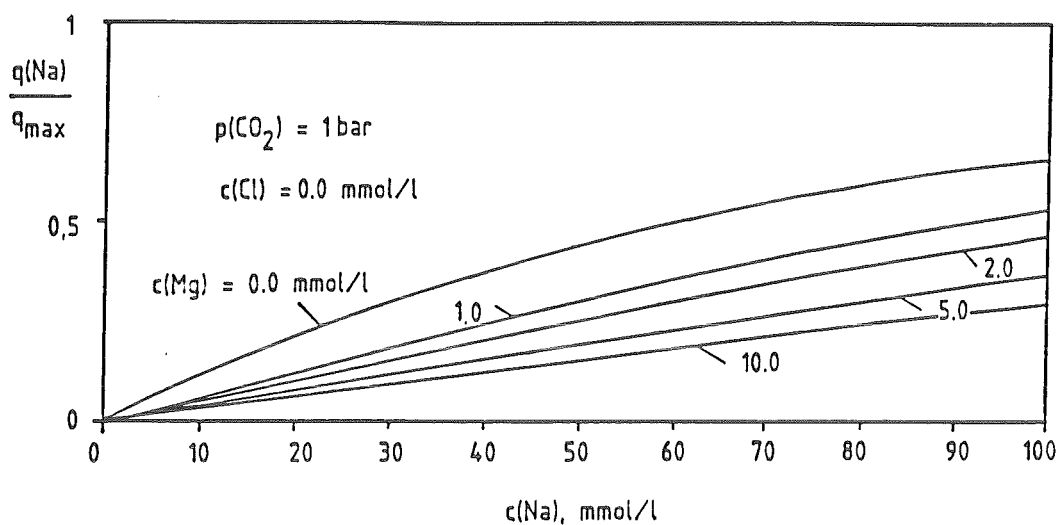


Abbildung 4.30: Berechnete Isothermen des Austauschs von Natrium gegen Wasserstoffionen in Gegenwart konstanter Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$. Harz: AMBERLITE IRC 50, $\bar{f}_i/f_i = 0,64$.

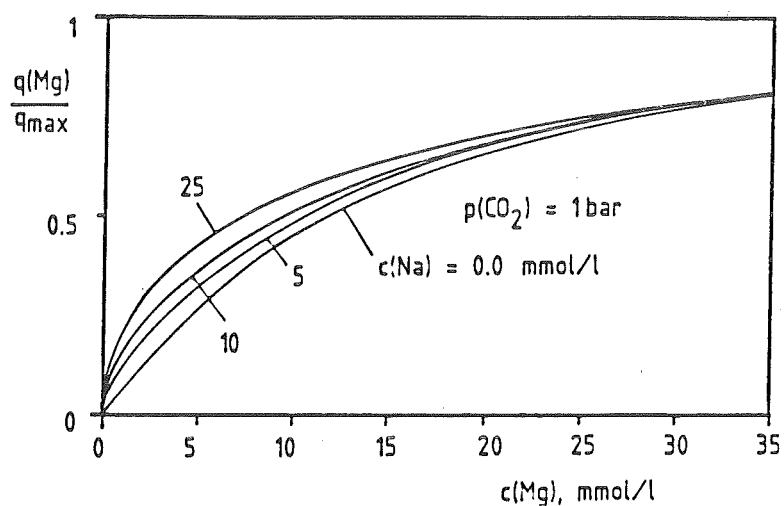


Abbildung 4.31: Berechnete Isothermen des Austauschs von Magnesium gegen Wasserstoffionen in Gegenwart konstanter Gleichgewichtskonzentrationen von NaOH . $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$. Harz: AMBERLITE IRC 50, $\bar{f}_i/f_i = 0,64$.

4.30 und 4.31).

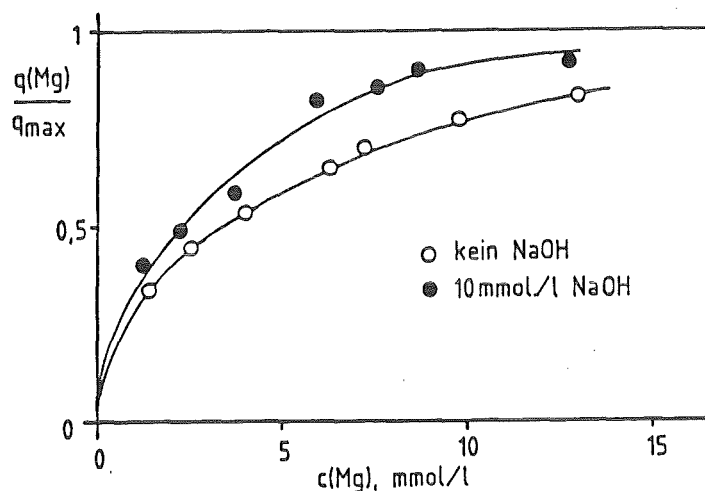


Abbildung 4.32: Experimentell ermittelte Konkurrenzgleichgewichte des Austauschs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{H}^{+}$ an dem Austauscherharz AMBERLITE IRC 50 bei jeweils konstanter Anfangskonzentration des zusätzlichen Metallions.

Ergebnisse von Versuchen zum konkurrierenden Kationenaustausch sind in Abbildung 4.32 wiedergegeben. Sie bestätigen qualitativ die aus den Berechnungen folgenden Abhängigkeiten. Ein direkter Vergleich mit den berechneten Kurven ist nicht möglich, da bei den Versuchen nur eine bestimmte Anfangskonzentration des zweiten Metallions vorgegeben werden kann, die Berechnungsmethode jedoch die Kenntnis der Gleichgewichtskonzentration erfordert. Eine iterative Berechnung für gegebene Anfangskonzentrationen ist möglich, wurde aber nicht durchgeführt.

4.4 Näherungsbeziehungen zur Beschreibung der Gleichgewichtslage

4.4.1 Allgemeines

Die auf der Grundlage der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung 4.26 entwickelten Beziehungen verknüpfen die Beladungen der Austauscher mit

der Zusammensetzung der Lösung und den Austauschereigenschaften. Sofern die verwendete Modellvorstellung das tatsächliche System einigermaßen gut beschreibt, stimmen die theoretische und die experimentell ermittelte Gleichgewichtslage befriedigend gut überein.

Für praktische Berechnungen werden in der Regel nur Kenntnisse über die Beladung eines Austauschers mit einer Ionensorte als Funktion der Konzentration der gleichen oder auch einer anderen Ionenart in der Lösung benötigt. Das System der diskutierten Gleichungen erlaubt zwar solche Berechnungen, doch ist die Lösung der impliziten, von zunächst unbekanntem Ionenstärken abhängigen Gleichungen mühsam und liefert in vielen Fällen zu ungenaue Ergebnisse. Für die praktische Anwendung sind daher empirische Näherungsfunktionen vorzuziehen. Solche empirischen Beziehungen, die die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Systems zufriedenstellend wiedergeben, sollen in den folgenden Abschnitten entwickelt und diskutiert werden.

4.4.2 Anionenaustausch

4.4.2.1 Gleichgewichte ohne mineralische Phasen

Enthält das hier untersuchte System bei positiven m -Werten mehr als 1 mmol/l an Äquivalenten von Alkali- oder Erdalkaliionen, so liegen die pH-Werte über 4 und die Konzentration der Wasserstoffionen wird gegenüber der der Metallionen vernachlässigbar klein. Die Gesamtkonzentration an Kationen und damit auch an Anionen Σz_c ist damit näherungsweise konstant, so daß die Konzentrationen in der Lösung normiert werden können und die Gleichgewichte in den gewohnten quadratischen Diagrammen darstellbar sind. Eine entsprechende Auftragung der Meßwerte ergibt, daß im Falle eines ein-einwertigen Austauschs nur eine gemeinsame Isotherme existiert. Der Kationengehalt, bzw. die Ionenstärke der Lösung übt innerhalb des betrachteten Bereichs keinen feststellbaren Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts aus. Beim Austausch gegen Sulfationen bestehen dagegen ausgeprägte Abhängigkeiten von der Konzentration der Kationen, d.h. von der Gesamtionenkonzentration. Mit steigendem Kationengehalt nimmt die Bevorzugung von Sulfat ab, was in Einklang mit den allgemeinen

Regeln der Elektroselektivität steht [21].

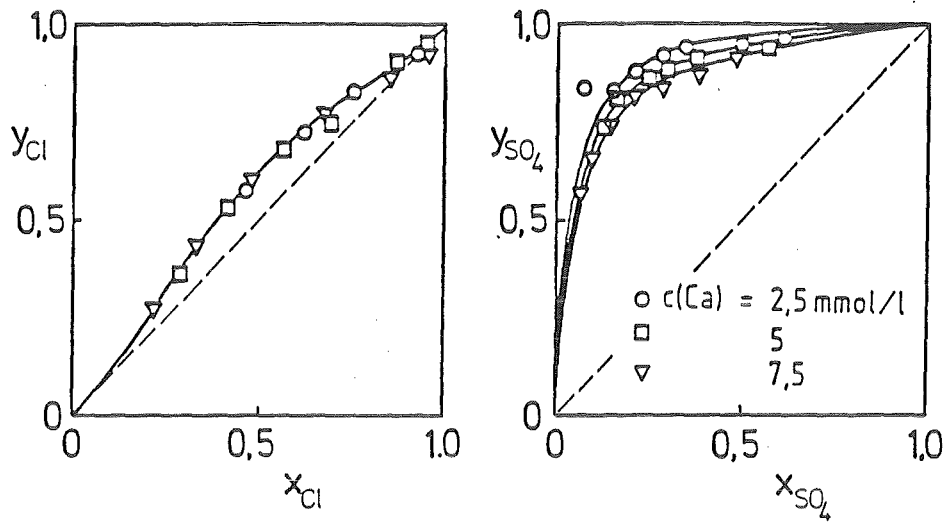


Abbildung 4.33: Isothermen der Regeneration von LEWATIT Ca 9223 in Cl^- - und SO_4^{2-} -Form bei unterschiedlichen Calciumkonzentrationen in dimensionsloser Form [84].

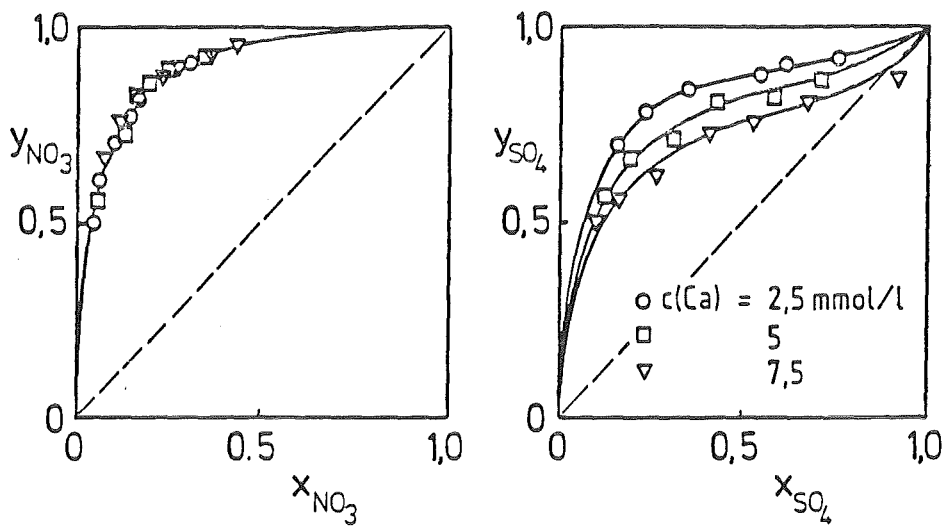


Abbildung 4.34: Isothermen der Regeneration von AMBERLITE IRA 904 in NO_3^- - und SO_4^{2-} -Form bei unterschiedlichen Calciumkonzentrationen in dimensionsloser Form [84].

Aus den dimensionslosen Darstellungen lassen sich für jeden Punkt der Isothermen die Trennfaktoren

$$T_{\text{HCO}_3}^A = \frac{y_A (1-x_A)}{(1-y_A) x_A} \quad (4.38)$$

und die Selektivitätskoeffizienten

$$K_{\text{HCO}_3}^A = \frac{y_A (1-x_A)^{z_A}}{(1-y_A)^{z_A} x_A} \left[\frac{c_{\text{max}}}{c_L} \right]^{z_A - 1} \quad (4.39)$$

("A" = Anion starker Säuren) ermitteln. Trennfaktoren und Selektivitätskoeffizienten hängen von der Zusammensetzung der Lösung ab und sind nur in Ausnahmefällen konstant. In Abbildung 4.35 sind aus Versuchen ermittelte Trennfaktoren des Austauschs einwertiger gegen HCO_3^- -Ionen als Funktion des Äquivalentanteils des Anions der starken Säure in der Lösung aufgetragen. Erwartungsgemäß werden die höchsten Werte beim Austausch gegen Chloridionen gefunden. Jedoch ergeben sich aus der Auswertung der Gleichgewichtsdaten keine konstanten Trennfaktoren. Wie in Abbildung 4.33 am Beispiel des Austauschers LEWATIT Ca 9223 erkennbar ist, bildet die Diagonale des Diagramms für sehr kleine und sehr große Äquivalentanteile die Asymptote der Isothermen. Entsprechend durchläuft der Trennfaktor im mittleren Bereich ein Minimum. Ein etwas abweichendes Verhalten zeigt der Austauscher AMBERLITE IRA 458, der Chloridionen gegenüber Hydrogencarbonat außerordentlich schwach bevorzugt. Hier ist der Trennfaktor im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu konstant. Die Isothermen des Austauschs von HCO_3^- gegen Nitrationen sind in der dimensionslosen Darstellung wesentlich stärker gekrümmt. Daraus resultieren entsprechend niedrigere Trennfaktoren, die auch hier nicht konstant sind. Bei den beiden Austauschern LEWATIT M 600 und LEWATIT MP 500A fällt $T_{\text{HCO}_3}^A$ von Werten von etwa 0,2 bei sehr kleinen Äquivalentanteilen auf etwa die Hälfte bei höheren Äquivalentanteilen. Eine Abnahme ist auch im Falle des nitratspezifischen Austauschers AMBERLITE IRA 904 festzustellen, doch ist diese sehr klein, so daß der Trennfaktor praktisch konstant ist.

Für praktische Berechnungen werden in den meisten Fällen mittlere Trennfaktoren verwendet, die sich aus dem Schnitt der Isothermen mit der Diagonalen $y = 1 - x$ ergeben. Die Kurvenverläufe der Abbildung

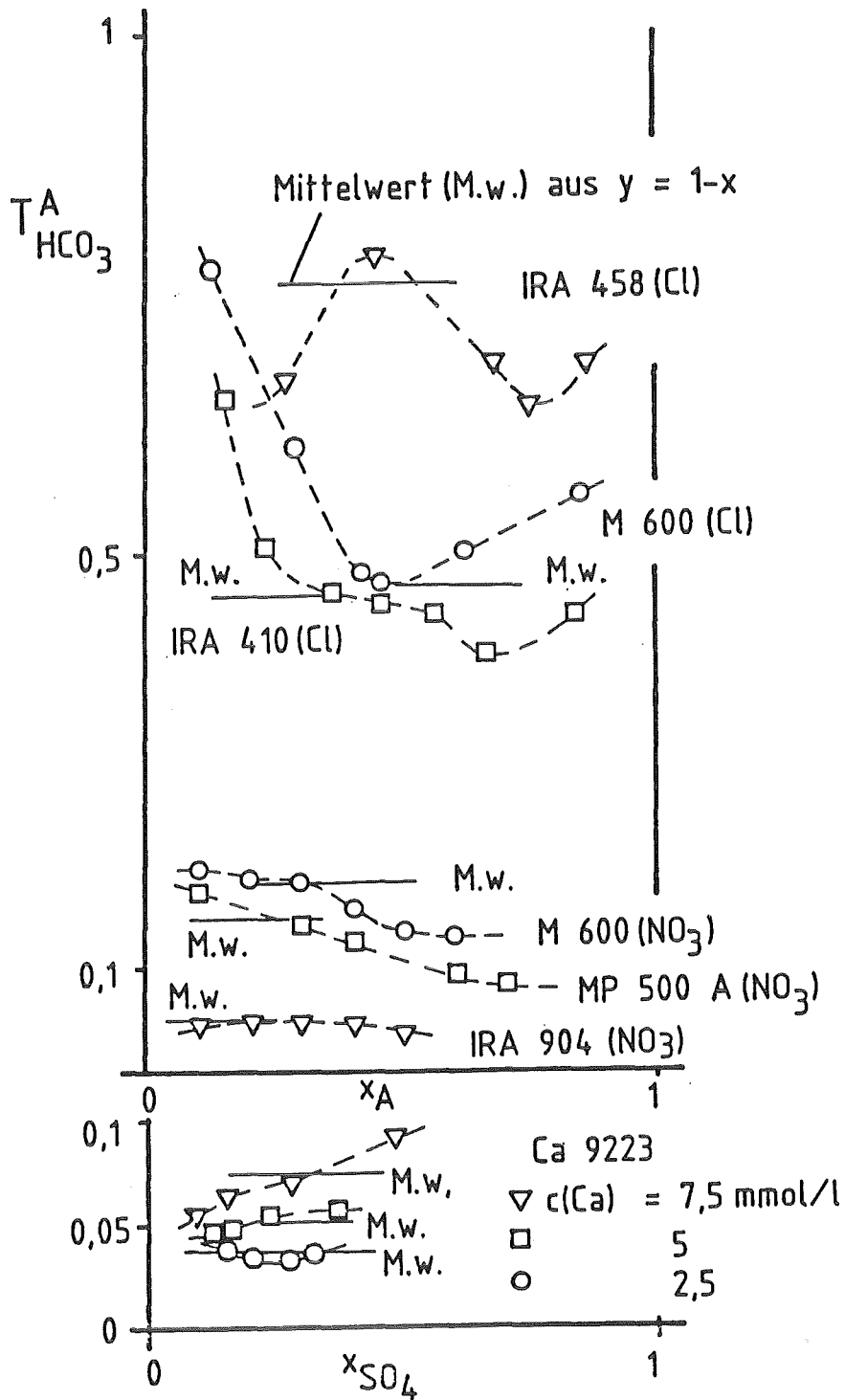


Abbildung 4.35: Trennfaktoren des Anionenaustauschs gegen Hydrogencarbonationen als Funktion des Äquivalentanteils in der Lösung.

4.35 verdeutlichen, daß diese Methode in vielen Fällen dann eine nur ungenügende Näherung darstellt, wenn die Äquivalentanteile sehr klein oder sehr groß sind. Aus den Experimenten ermittelte Zahlenwerte der mittleren Trennfaktoren sind in Kapitel 11.4 zusammengefaßt.

Im Gegensatz zum Austausch von HCO_3^- gegen einwertige Anionen besteht beim Austausch gegen Sulfat eine ausgeprägte Abhängigkeit des Trennfaktors von der Gesamtionenkonzentration. Bei gleichartiger Auswertung ergibt sich aus den Isothermen eine Schar von Kurven, die sich mit steigender Gesamtionenkonzentration zu größeren Trennfaktoren hin verschiebt (Abbildung 4.35). Eine für praktische Zwecke besser geeignete Darstellung erhält man, wenn der aus dem Schnitt der Isothermen mit der Diagonalen $y = 1 - x$ ermittelte mittlere scheinbare Selektivitätskoeffizient $K_S^* = K_{\text{HCO}_3}^A \cdot c_{\text{ges}} / \bar{c}_{\text{max}}$ als Funktion der Kationen (=Gesamtionen-)konzentration aufgetragen wird. Wie Abbildung 4.36 verdeutlicht, ergibt die halblogarithmische Auftragung dieser Werte für mehrere Austauscher einen nahezu linearen Zusammenhang. Aus dem Rahmen fällt lediglich das Harz LEWATIT M 600, dessen Selektivität für Sulfationen mit steigender Gesamtionenkonzentration sehr viel stärker zunimmt als die bei anderen Austauschern zu beobachten ist.

Innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereichs kann der mittlere Selektivitätskoeffizient daher in einfacher Weise als Funktion der Kationenkonzentration berechnet werden. Es erscheint gerechtfertigt, die Geraden auch in Bereiche höherer Konzentrationen zu verlängern. Eine Extrapolation in Bereiche $c_+ = \text{Null}$ ist dagegen fragwürdig. Wie der Verlauf für den Austauscher LEWATIT M 600 zeigt, fällt der scheinbare Selektivitätskoeffizient mit fallender Konzentration nichtlinear auf sehr kleine Werte. Ein stärkerer Abfall könnte auch bei anderen Austauschern zutage treten, doch liegen keine Versuchsergebnisse bei sehr niedrigen Kationenkonzentrationen vor.

4.4.2.2 Gleichgewichte in Gegenwart mineralischer Phasen

Können während der Gleichgewichtseinstellung feste Phasen wie CaCO_3 oder CaSO_4 ausfallen oder aufgelöst werden, so ändert sich die Gesamtionenkonzentration. Kommt ein z.B. mit Chloridionen beladenes

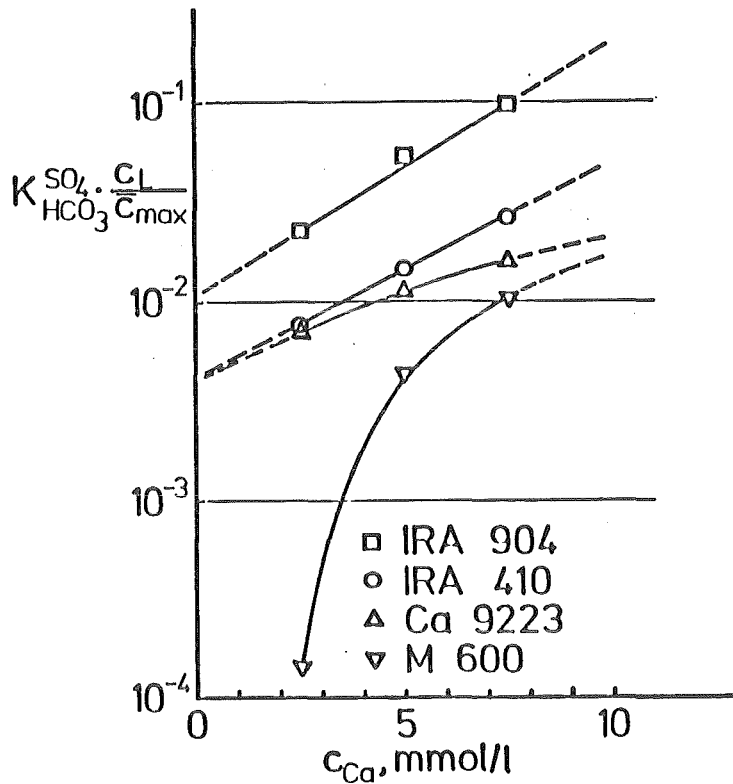


Abbildung 4.36: Abhängigkeit des scheinbaren Selektivitätskoeffizienten von der Gesamtionenkonzentration [84].

Harz in Kontakt mit einer Kohlensäurelösung, die festes CaCO_3 enthält, so löst sich umso mehr CaCO_3 , je mehr Chloridionen der Austauscher abgibt. Entsprechend erhöhen sich Gesamtionenkonzentration und Ionenstärke. Bei der Darstellung der Austauscherbeladung als Funktion der Chloridkonzentration müssen daher Gleichgewichtszustände bei unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen korreliert werden. Der Ansatz nach LANGMUIR wird den Verhältnissen bei Ionenaustauschern mit ihren eindeutigen Maximalbeladungen grundsätzlich am besten gerecht:

$$q_A = q_{\max} \frac{c_A}{c_A + K_L} \quad (4.40)$$

bzw. umgeformt:

$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{K_L}{q_{\max}} \frac{1}{c_A} \quad (4.41)$$

Eine Auftragung der aus Messungen erhaltenen reziproken Beladungen als Funktion der reziproken Konzentrationen führt jedoch nur in wenigen Fällen zu linearen Abhängigkeiten. In der Regel zeigen die Meßwerte systematische Abweichungen nach oben oder unten (Abbildung 4.37).

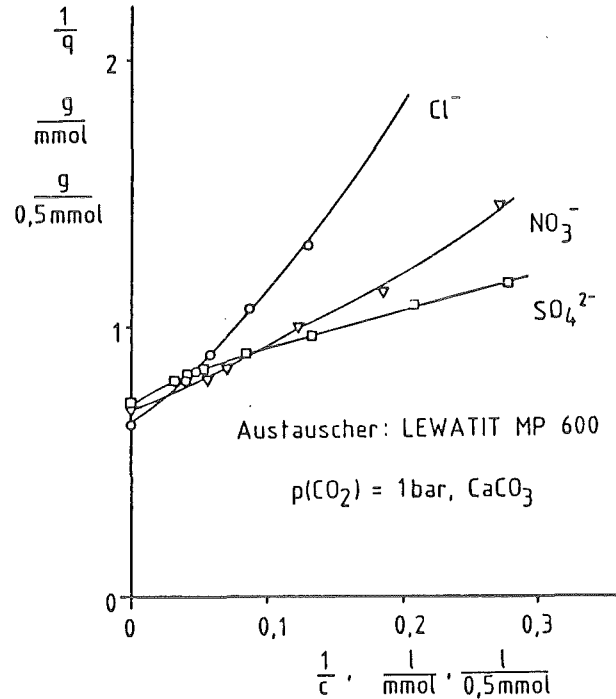


Abbildung 4.37: Isothermen des Anionenaustauschs gegen Hydrogencarbonationen in LANGMUIR-Auftragung

Die in dieser Form aufgetragenen Isothermen des Austauschs gegen Chloridionen sind durchweg nach oben gekrümmt, die des Austauschs gegen Sulfationen weichen nach unten vom idealen LANGMUIR-Verhalten ab. Diese Abweichungen vom linearen Verlauf können dadurch berücksichtigt werden, daß ein empirischer Exponent b der Konzentration eingeführt wird:

$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{K_L}{q_{\max}} \left(\frac{1}{c_A}\right)^b \quad (4.42)$$

Daraus resultiert die Gleichung:

$$q_A = q_{\max} \frac{c_A^b}{K_L + c_A^b} \quad (4.43)$$

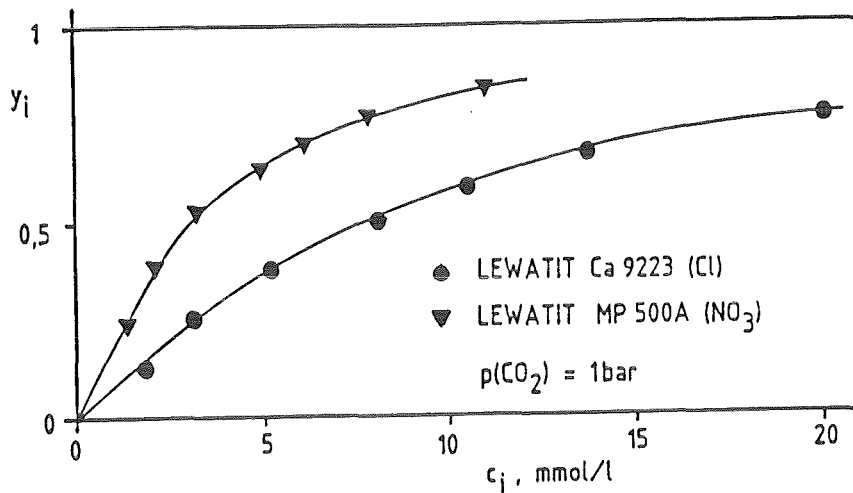


Abbildung 4.38: Beschreibung von Gleichgewichtsdaten an Anionenaustauschern in Chlorid- und Nitratform mit dem empirischen Ansatz 4.43.

Die Größen K_L und b können aus einem mathematischen Ausgleich der Meßwerte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme ermittelt werden. Für den Austausch von Hydrogencarbonat- gegen Chloridionen sind die Exponenten stets größer als 1, d.h. die Kurvensteigung und damit die Gleichgewichtskonstante nimmt zu. Dies bedeutet, daß die Bevorzugung der Chloridionen mit zunehmender Chloridkonzentration abnimmt. Dieser Befund steht in Einklang mit der Veränderung der Selektivität bei unterschiedlich solvatisierten Ionen gleicher Wertigkeit [21, 85, 86]. Dagegen sind die Exponenten beim Austausch von Sulfat- gegen Hydrogencarbonationen stets kleiner als 1. Dies bedeutet, daß die Affinität mit fallender Konzentration zunimmt, was der bereits diskutierten Abhängigkeit der Elektroselectivität von der Gesamtionenkonzentration entspricht. Beim Austausch gegen Nitrationen hat der Exponent etwa den Wert 1, was darauf schließen läßt, daß sich die Einflüsse von Solvation und Quellungsdruck die Waage halten. Zahlenwerte der Konstanten K_L und b sind in Kapitel 11.4 enthalten.

Die Gleichgewichtslage des Austauschs an schwach basischen Harzen kann

ebenfalls mit Gleichung 4.43 korreliert werden. Die Zahlenwerte der Konstanten K_L und b sind ebenfalls in Kapitel 11.4 enthalten. Die Abbildungen 4.38 und 4.39 zeigen einen Vergleich zwischen Meßwerten und Ausgleichskurven.

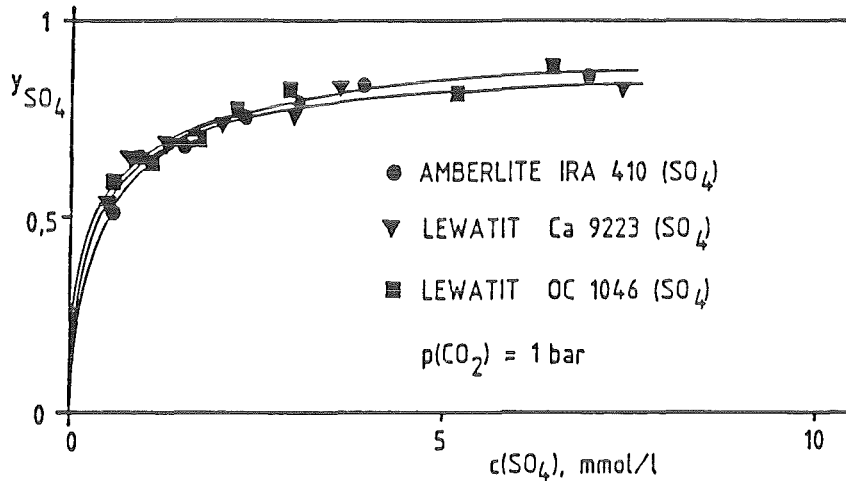


Abbildung 4.39: Beschreibung von Gleichgewichtsdaten an Anionenaustauschern in Sulfatform mit dem empirischen Ansatz 4.43.

4.4.3 Kationenaustausch

Beim Kationenaustausch gegen Wasserstoffionen an schwach sauren Harzen in Gegenwart von Kohlensäure ist die Gesamtionenkonzentration nur dann konstant, wenn der mit Metallionen beladene Austauscher aus einer Kohlensäurelösung ohne Kontakt zu einer CO_2 -haltigen Atmosphäre Protonen aufnimmt. Bei der vorgestellten Methode der Regeneration wird jedoch CO_2 in die wässrige Phase nachgespeist. Nimmt der Austauscher umgekehrt Metallionen aus der Lösung auf und gibt Protonen ab, so entsteht Kohlensäure, die in Wasser und CO_2 zerfällt. In beiden Fällen verändert sich also die Gesamtkonzentration, bzw. die Ionenstärke. Auch für den Kationenaustausch wird daher eine entsprechende Beziehung zur Beschreibung der Gleichgewichtslage benötigt.

Sowohl MATTERN als auch BERGER-WITTMAR fanden in Systemen ohne Anionen starker Säuren, d.h. ohne Neutralsalze, daß sich die Gleichgewichtslage mit einem Ansatz nach LANGMUIR beschreiben läßt. Diese Korrelation versagt jedoch, wenn die Lösung gleichzeitig noch Neutralsalze enthält. Die Auswertung der entsprechenden Meßwerte ergibt, daß eine hinreichend genaue Beschreibung auch in diesem Fall mit einer Gleichung vom Typ

$$q_+ = q_{\max} \frac{c_+^b}{K_L + c_+^b} \quad (4.44)$$

gelingt. In logarithmierter Form lautet diese Beziehung:

$$\log\left(\frac{1}{q_+} - \frac{1}{q_{\max}}\right) = \log a^* - b \log c_+ \quad (4.45)$$

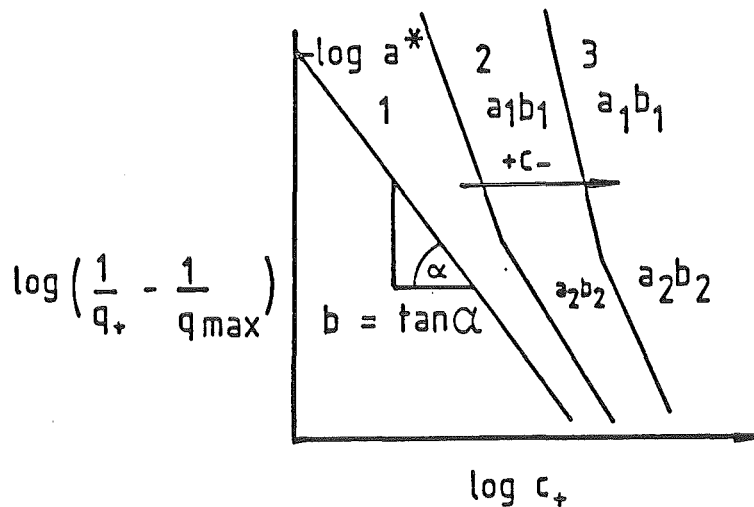


Abbildung 4.40: Auswertung der Gleichgewichtsdaten entsprechend Gleichung 4.45.

($a^* = K_L/q_{\max}$) Wird der Ausdruck der linken Seite als Funktion von $\log c_+$ aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang für die Meßwerte aus Versuchen ohne Neutralsalze. Der Betrag der Steigung ist

gleich dem Zahlenwert des Exponenten. In Gegenwart von Neutralsalz zerfällt die Gerade näherungsweise in zwei lineare Äste, einen für niedrige Konzentrationen und einen für höhere (Abbildung 4.40). Der Isothermenast für niedrige Konzentrationen wird umso steiler, je höher der Gehalt an Neutralsalzen ansteigt, entsprechend der Tatsache, daß die Beladung mit Metallionen immer kleiner wird, je höher die Konzentration an Anionen bei gleichem Kationengehalt wird [81]. Die entsprechende Auswertung von Versuchsergebnissen ist an zwei Beispielen in den Abbildungen 4.41 und 4.42 enthalten und den Isothermen gegenübergestellt, die sich mit dem theoretischen Ansatz ergeben. Die Zahlenwerte der Konstanten sind in Kapitel 11.3 zusammengefaßt.

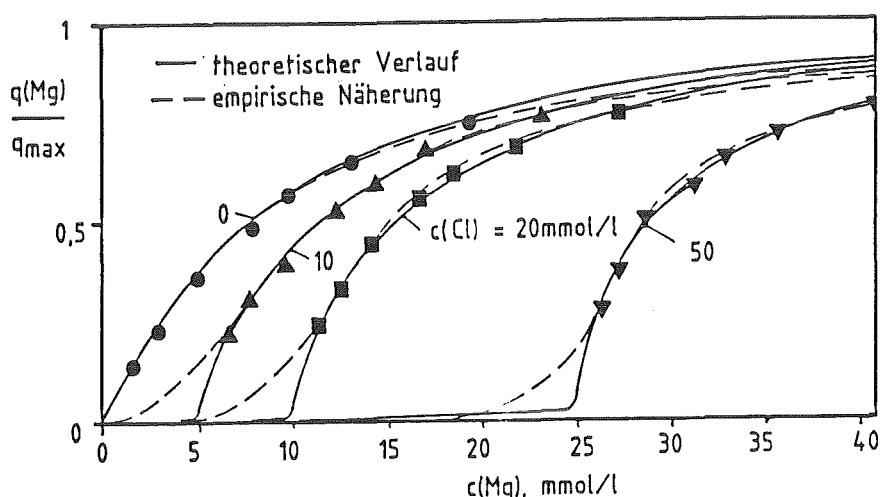


Abbildung 4.41: Ausgleich der Meßergebnisse mit der empirischen Korrelation 4.45 für das Harz AMBERLITE IRC 50(Mg) im Vergleich zur theoretischen Lösung.

Die Kurvenverläufe zeigen eine im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung mit den Meßwerten bei höheren Konzentrationen. Der steile Abfall im Bereich $z_+c_+ = z_-c_-$ wird dagegen nicht gut wiedergegeben. Diese empirische Beziehung eignet sich daher nur zur Beschreibung des abflachenden Teils der Isothermen.

Nachteilig an den Beziehungen 4.44 und 4.45 ist die Tatsache, daß sie nicht allgemein gültig sind, sondern nur auf Systeme mit Kohlensäure

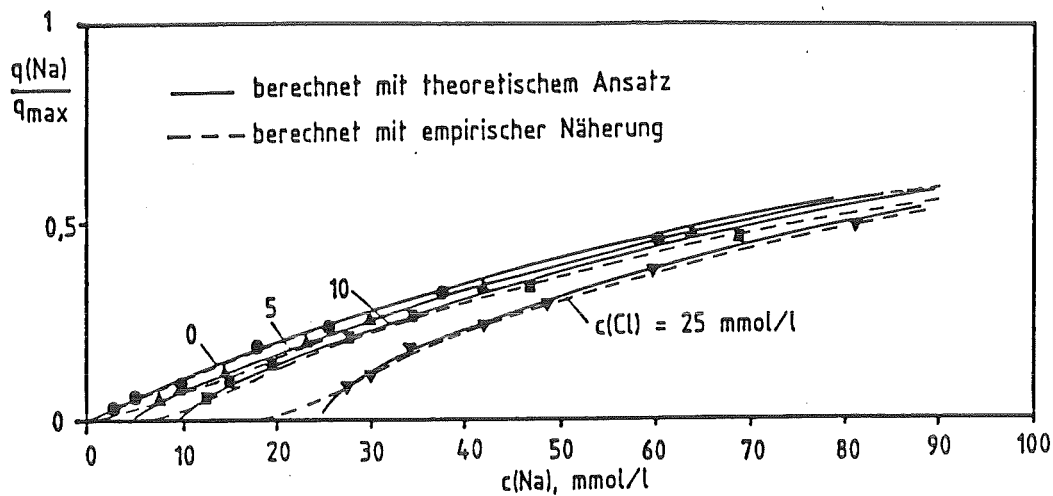


Abbildung 4.42: Ausgleich der Meßergebnisse mit der empirischen Korrelation 4.45 für das Harz LEWATIT TP 207(Na) im Vergleich zur theoretischen Lösung.

angewandt werden können. Eine allgemein verwendbare Beschreibung der Gleichgewichtslage unter Berücksichtigung der H^+ -Konzentration als entscheidender Größe läßt sich aus der Definition der Dissoziationskonstanten \bar{K}_K des Austauschers herleiten. \bar{K}_K ist definiert durch:

$$\bar{K}_K = \bar{a}(H) \bar{a}(R-COO) / \bar{a}(R-COOH) \quad (4.36)$$

Mit 4.28 und 4.31 ergibt sich daraus:

$$\bar{K}^I = \bar{K}_K / f^2 = \bar{c}(RCOO) \bar{c}(H) / \bar{c}(RCOOH) \quad (4.46)$$

Wird angenommen, daß die Konzentration der dissoziierten Ankergruppen $\bar{c}(RCOO)$ näherungsweise gleich der Konzentration der Metallionen im Austauscher ist und daß die Summe der Konzentrationen von undissoziierten Carboxylgruppen und Metallionen gleich der Gesamtkapazität \bar{c}_{max} ist, so erhält man:

$$\bar{c}_+ = \bar{c}_{\max} \frac{\bar{K}^I}{\bar{K}^I + \bar{c}(H)} \quad (4.47)$$

Mit der Definition der Beladung (Gleichung 4.34) resultiert daraus schließlich:

$$q_+ = q_{\max} \frac{\bar{K}^I}{\bar{K}^I + \bar{c}(H)} \quad (4.48)$$

Die Beladung der Matrix mit undissoziierten Wasserstoffionen ergibt sich aus 4.48 zu:

$$q(H) = q_{\max} \frac{\bar{c}(H)}{\bar{K}^I + \bar{c}(H)} \quad (4.49)$$

Aus dem Dissoziationsgleichgewicht kann daher direkt eine LANGMUIR-Beziehung abgeleitet werden, in der die von der Ionenstärke im Austauscher abhängige Dissoziationskonstante die Gleichgewichtskonstante darstellt. Bei hohen Konzentrationen an Wasserstoffionen ist q_H groß und q_+ klein. Im umgekehrten Falle liefert die Beziehung kleine Wasserstoffbeladungen und entsprechend große Beladungen mit Metallionen. Eine derartige LANGMUIR-Beziehung verwendete HÖLL [87, 88] zur Beschreibung der Gleichgewichtslage der Regeneration schwach saurer Austauscher. Die dort und auch von HORST [89] experimentell ermittelten LANGMUIR-Konstanten stimmen sehr gut mit den Werten überein, die sich aus den von BERGER-WITTMAR [57] ermittelten \bar{pK} -Werten ergeben.

4.5 Berechnung der gekoppelten Gleichgewichtslage

Die vorangehenden Kapitel haben gezeigt, daß die Gleichgewichtslage sowohl für den Anionenaustauscher als auch für den Kationenaustauscher theoretisch und empirisch beschrieben werden kann. Bei der praktischen Anwendung des Verfahrens setzen sich jedoch beide Harze mit einer gemeinsamen Lösung ins Gleichgewicht. Wie die schematischen Darstellungen 4.4 und 4.5 verdeutlichen, hängt der sich einstellende Gleichgewichtszustand in der Lösung und damit auch in den Austauschern von den Gesamtmengen an austauschbaren Gegenionen ab. Er ist damit eine Funktion der eingesetzten Harzmengen.

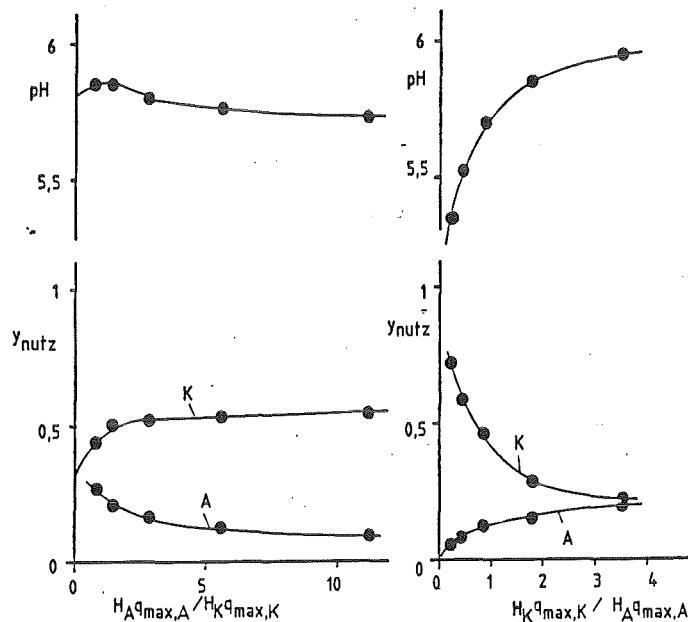


Abbildung 4.43: Nutzbare Kapazitäten des Kationenaustauschers AMBERLITE IRC 50(Ca) und des Anionenaustauschers AMBERLITE IRA 410(SO₄) als Funktion der Verhältnisse der eingesetzten Austauscheräquivalente. Links: Konstante Menge an Kationenaustauscher (je 2 g). Rechts: Konstante Menge an Anionenaustauscher (je 4 g). $V_L = 0,2 \text{ l}$, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$.

Während der Teilentsalzungsphase nehmen beide Harze Ionen auf, die sie aus unterschiedlichen Gründen bevorzugen. Es steht daher stets die

gesamte in der Regeneration erzeugte nutzbare Kapazität zur Verfügung. Für praktische Zwecke ist es daher insbesondere wichtig, diese nutzbaren Kapazitäten berechnen zu können. Abbildung 4.43 zeigt ein Beispiel für den Einfluß der Harzmengenverhältnisse. Aufgetragen sind die in der Regeneration erzeugten nutzbaren Kapazitäten (bezogen auf die Gesamtkapazität) in Abhängigkeit vom Verhältnis der Austauscher-äquivalente der beiden Harze. Wird eine konstante Menge Kationenaustauscher mit CO_2 und Wasser regeneriert, so vermindert sich der pH-Wert umso mehr, je mehr Anionenaustauscher zugesetzt wird (linkes Bild). Entsprechend verbessert sich der Wirkungsgrad der Regeneration und die nutzbare Kapazität des Austauschers steigt. Parallel hierzu fällt die nutzbare Kapazität des Anionenaustauschers, da die Lösung bei fallendem pH-Wert immer weniger HCO_3^- -Ionen enthält. Bei konstanter Menge an Anionenaustauscher ergibt sich das umgekehrte Bild (rechter Teil der Abbildung). In Abwesenheit von Kationenaustauscherharz ist der pH-Wert niedrig (3,84) und der Anionenaustauscher wird praktisch nicht in die HCO_3^- -Form überführt. Je mehr Kationenaustauscher zugegeben wird, desto besser ist die Regenerierwirkung für den Anionenaustauscher. Dagegen vermindert sich die nutzbare Kapazität des Kationenaustauschers.

Im technisch wichtigsten Fall, für Systeme die Calcium enthalten, läßt sich der Gleichgewichtszustand mit Hilfe der diskutierten Beziehungen in einfacher Weise ermitteln, wenn sich die Harzmischung mit einer Lösung von konstantem Volumen ins Gleichgewicht setzt. Bei Regenerationen in technischem Maßstab wird stets versucht werden, so wenig Wasser wie möglich zu verwenden. Damit wird praktisch immer die maximale Löslichkeit von CaCO_3 überschritten. Der unter diesen Bedingungen erreichbare Gleichgewichtszustand des Anionenaustauschers kann aus Isotherme und Arbeitsgerade leicht ermittelt werden. Mit der so festliegenden Konzentration der Anionen ergibt sich das Kationenaustauschgleichgewicht aus den Gleichungen 4.25 und 4.37.

Falls keine festen Phasen auftreten, z.B. wenn der Kationenaustauscher mit Natriumionen beladen ist, resultiert der Gleichgewichtszustand des Systems aus einer schrittweisen Berechnung, die in Abbildung 4.44 skizziert ist. Mit dem Natriumgehalt des Rohwassers und dem Trennfaktor des Anionenaustauschs ergibt sich ein erster Näherungswert der Chloridkonzentration. Aus dieser resultiert ein zweiter Näherungswert

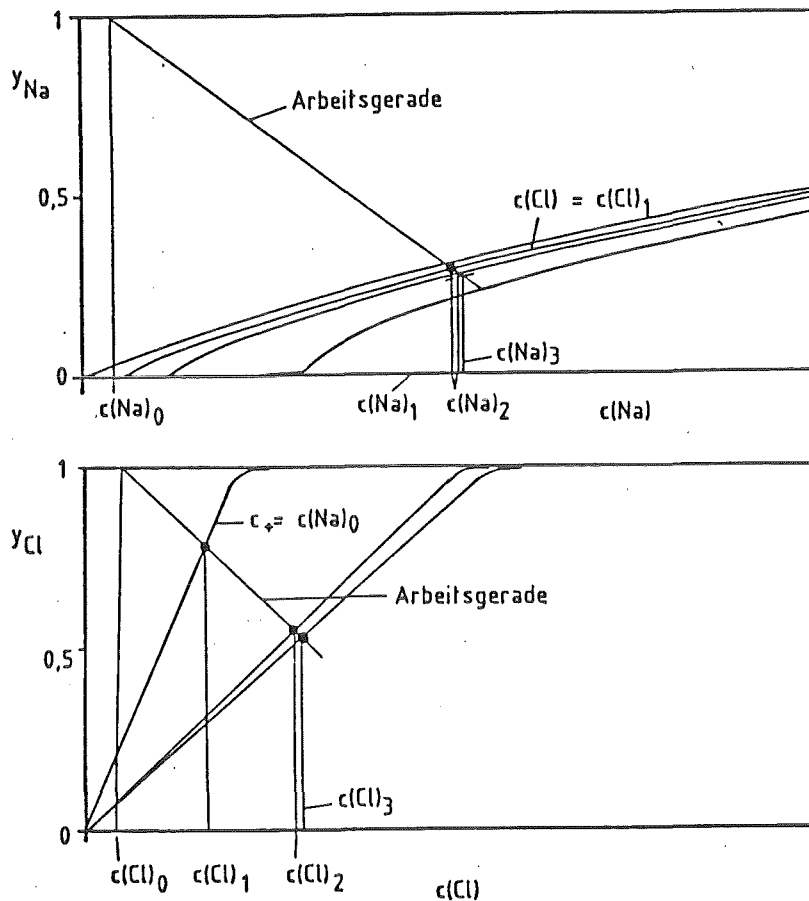


Abbildung 4.44: Schematische Darstellung der Bestimmung des gekoppelten Gleichgewichtszustands in Systemen ohne feste Phasen.

der Natriumkonzentration, mit der sich wiederum eine neue Chloridkonzentration berechnen läßt. Das Verfahren konvergiert, da die Isothermen mit steigenden Gehalten an Coionen immer näher zusammenrücken. Mit abnehmender Steigerung der Coionenkonzentration vermindert sich auch die Zunahme der Konzentration der von den Harzen abgegebenen Ionen.

5. Berechnung und Untersuchung der Austauschkinetik

5.1 Allgemeines

Kommt die wässrige Lösung in Kontakt mit den beiden Austauschern, so findet am Anionenaustauscher eine Interdiffusion von Anionen starker Säuren und HCO_3^- -Ionen statt und parallel dazu läuft am Kationenaustauscher eine Interdiffusion von Metall- und Wasserstoffionen ab. Die beiden Austauschvorgänge sind über die Lösung miteinander gekoppelt, wo sich die Gleichgewichte der Kohlensäure mit endlicher Geschwindigkeit einstellen. Beide Austauschvorgänge setzen sich aus folgenden Teilschritten zusammen:

- a) Diffusion der Ionen durch den Flüssigkeitsfilm an der Harzoberfläche;
- b) Diffusion der Ionen in der Harzphase.

Bei jedem der beiden Austauscher des Systems wird die Geschwindigkeit beider Teilschritte von verschiedenen Parametern beeinflusst (Korngröße, Strömungsbedingungen, Konzentration der Lösung). Die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs hängt stets von Film- und Gelddiffusion ab, doch kann ein Teilprozeß so langsam sein, daß er praktisch allein geschwindigkeitsbestimmend ist und der andere Teilprozeß in der Gesamtgeschwindigkeit nicht berücksichtigt werden muß. Die chemischen Reaktionen an den funktionellen Gruppen sind normalerweise so schnell, daß sie nicht geschwindigkeitsbestimmend werden. Nur in wenigen Ausnahmen, bei der Protonierung der Aminogruppen schwach basischer Harze, konnte nachgewiesen werden, daß die Austauschgeschwindigkeit von einer solchen chemischen Reaktion kontrolliert wird [90].

Für experimentelle Untersuchungen ist bedeutsam, daß die Austauschgeschwindigkeit stark vom Radius der Harzpartikel abhängt. Handelsübliches Austauschermaterial weist in der Regel ein Durchmesserpektrum von 0,2 bis 1,5 mm auf, so daß daraus Fraktionen von weitgehend einheitlichem Durchmesser ausgesiebt werden müssen.

Für die Versuche wurde ein apparativer Aufbau benutzt, wie er von mehreren Autoren für vergleichbare Untersuchungen verwendet wurde [87 - 89, 90, 92]. Die Ionenaustauscherharze befinden sich im Inneren eines Fliehkraftührers, der in der Lösung rotiert. Zur Untersuchung

des gekoppelten Austauschs an Anionen- und Kationenaustauscher wurde eine Zweikammerversion verwendet, wobei sich der Kationenaustauscher in der inneren und der Anionenaustauscher in der äußeren Kammer befand (Abbildung 5.1). Benutzt wurden zwei unterschiedliche Apparaturen mit 2,5 bzw 5 Liter Inhalt. Bei allen Versuchen betrug die Temperatur 20 °C.

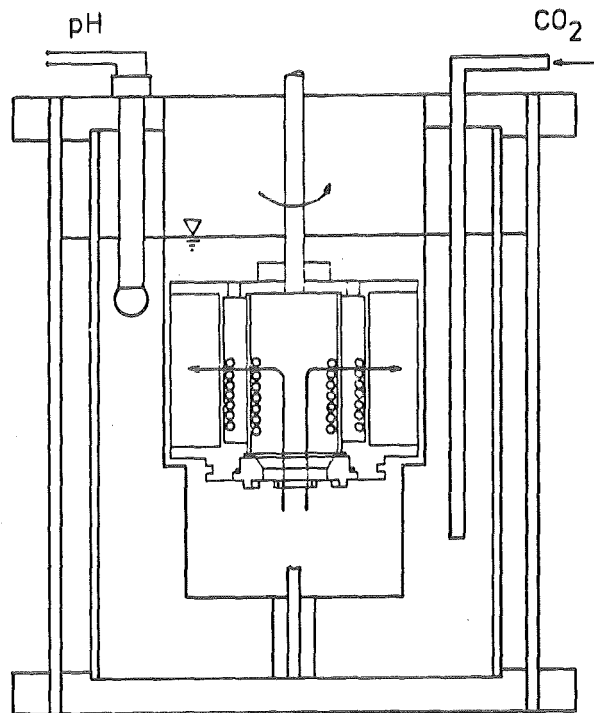


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

5.2 Modellvorstellungen

5.2.1 Annahmen

Die theoretische Beschreibung der Kinetik von Ionenaustauschprozessen geht von folgenden Annahmen aus [21]:

- a) Kugelförmige Austauscherteilchen von gleichem Durchmesser;
- b) keine Quellungsveränderungen während des Austauschs;

- c) isotropes Austauschermaterial;
- d) der Austauscher stellt eine homogene Phase dar;
- e) konstante Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen in Film- und Harzphase.

Handelsübliche Ionenaustauscherharze sind fast stets durch Perlpolymerisation hergestellt, so daß die Partikel weitgehend kugelförmig sind. Die Annahme konstanter Durchmesser ist für Anionenaustauscher stets hinreichend erfüllt, da Anionen nur kleine Hydrathüllen besitzen. Im Verlauf des Austauschs treten somit keine nennenswerten Änderungen des Wassergehalts auf, die das Volumen und den Durchmesser der Harzkugeln verändern. Für schwach saure Harze trifft diese Annahme dann noch einigermaßen gut zu, wenn die Beladung zwischen der freien Säureform und der Beladung mit zweiwertigen Kationen wechselt. Die Volumenzunahme beträgt in diesem Fall etwa +10 - +20 %, so daß die Steigerung des Durchmessers bei maximal 6 % liegt. Größere Veränderungen des Durchmessers treten hingegen beim Austausch von Wasserstoff- gegen einwertige Kationen auf, wo die Volumenzunahme bis zu 100% betragen kann [87, 93].

Die handelsüblichen Austauscherharze sind hinreichend isotrop, auch wenn die Untersuchung einzelner Kugeln gelegentlich individuelle Abweichungen erkennen läßt [87].

Die individuellen Diffusionskoeffizienten hängen in der Regel von den Konzentrationen ab. Die Schwankungen sind jedoch fast immer so klein, daß mit einem mittleren Wert gerechnet werden kann. Von dieser Annahme machen praktisch alle in der Literatur beschriebenen Ansätze zur Beschreibung der Austauschkinetik Gebrauch.

5.2.2 Zeitlicher Ablauf des Austauschs

5.2.2.1 Grundlagen

Der Interdiffusionsfluß einer Ionensorte "i" kann von folgenden Parametern beeinflusst werden [21]:

- a) Vom Gradienten der Konzentration,
- b) vom Gradienten des elektrischen Potentials,

- c) von Gradienten der Aktivitätskoeffizienten,
- d) von Änderungen des Quellungszustandes,
- e) von Änderungen des Trennfaktors.

Von diesen treibenden Kräften spielen die Gradienten der Konzentration und des elektrischen Feldes die bei weitem wichtigste Rolle. Der Fluß auf Grund des Konzentrationsgradienten ergibt sich aus dem 1. FICKschen Gesetz:

$$J_{i,d} = -D_i \text{ grad } c_i \quad (5.1)$$

Der Fluß der Ionensorte "i" auf Grund des elektrischen Feldes ist:

$$J_{i,el} = -\frac{D_i}{R T} z_i c_i \text{ grad } \phi \quad (5.2)$$

Der Gesamtfluß resultiert aus der Summe der beiden Teilbeträge und wird durch die NERNST-PLANCK-Gleichungen beschrieben:

$$J_{i,ges} = -D_i \left(\text{grad } c_i + z_i c_i \frac{F}{R T} \text{ grad } \phi \right) \quad (5.3)$$

Diese Gleichung gilt für alle am Austausch beteiligten Ionen, auch für die Coionen.

Die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen sind mit dem Fluß $J_{i,ges}$ durch die Kontinuitätsbedingung verknüpft. Finden zwischen den am Austausch beteiligten Fest-, Gegen- und Coionen keine chemischen Reaktionen statt, so gilt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \text{div } J_{i,ges} \quad (5.4)$$

Eine Vielzahl von Austauschprozessen, insbesondere an schwach elektrolitischen Harzen, ist von Assoziations-, Neutralisations- oder Komplexbildungsreaktionen begleitet, die einen Teil der diffundierenden Ionen wegfangen können [94]. Falls der Diffusionsprozeß mit einer solchen Reaktion gekoppelt ist, durch die Ionen ihre Identität verlieren, so lautet die Kontinuitätsgleichung [95, 96]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \operatorname{div} J_{i,\text{ges}} + r_{\text{Ch}} \quad (5.4a)$$

Darin ist r_{Ch} die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion.

Für die Diffusionsvorgänge in Film und Harzphase gelten zwei Nebenbedingungen:

- a) Die algebraische Summe der Ladungen von Gegen-, Co- und Festionen muß an jedem Punkt und zu jeder Zeit Null sein (Elektroneutralität), und
- b) die algebraische Summe der transportierten Ladungen muß stets Null sein (kein Stromfluß).

5.2.2.2 Anionenaustausch

Der Austausch von Anionen starker Säuren gegen HCO_3^- -Ionen an stark basischen Austauschern und in ausreichend saurem Milieu auch an schwach basischen Austauschern ist gekennzeichnet durch:

- a) Vollständige Dissoziation der funktionellen Gruppen,
- b) Coionen sind durch das DONNAN-Potential von der Harzphase weitgehend ausgeschlossen,
- c) Keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen Harz und Gegenionen,
- d) keine sonstigen begleitenden chemischen Reaktionen.

Für den Fall der Geldiffusion der Anionenarten "A" und "B" lauten die Nebenbedingungen damit:

$$z_A \bar{c}_A + z_B \bar{c}_B = \bar{c}_{\text{max}} \quad (5.5)$$

und

$$z_A \bar{J}_A + z_B \bar{J}_B = 0 \quad (5.6)$$

Damit kann in den beiden Gleichungen 5.3 der Gradient des elektrischen Feldes eliminiert werden. Der resultierende Fluß ergibt sich zu:

$$\bar{J}_A = - \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z^2 \bar{c}_A + z^2 \bar{c}_B)}{z^2 \bar{c}_A \bar{D}_A + z^2 \bar{c}_B \bar{D}_B} \text{grad } \bar{c}_A \quad (5.7)$$

Nach Einsetzen in die Kontinuitätsbedingung 5.4 erhält man daraus die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial \tau} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left\{ R^2 \left(\frac{1+b\bar{c}_A}{1+a\bar{c}_A} \right) \frac{\partial \bar{c}_A}{\partial R} \right\} \quad (5.8)$$

Sie enthält die Abkürzungen:

$$\bar{c}_A = \frac{z_A \bar{c}_A}{\bar{c}_{\max}} \quad \tau = \frac{\bar{D}_A t}{r_0^2} \quad R = \frac{r}{r_0}$$

$$a = \frac{z_A \bar{D}_A}{z_B \bar{D}_B} - 1 \quad b = \frac{z_A}{z_B} - 1$$

(Zur Unterscheidung von reinen Gleichgewichtsgrößen wird der von Zeit und Radius abhängige Äquivalentanteil der Ionensorte "A" in der Harzphase mit dem Symbol " \bar{c}_A " bezeichnet). Gleichung 5.8 muß für die jeweiligen Anfangs- und die folgenden Randbedingungen gelöst werden:

- a) Wird der Stoffübergang von der Lösung and die Oberfläche des Austauschers durch Filmdiffusion kontrolliert, so muß gelten:

$$\bar{D}_A \left(\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial r} \right)_{r=r_0} = (-) z_A \beta_{F,A} (c_A^* - c_{A,L}) \quad (5.9)$$

Darin ist $\beta_{F,A}$ der von REYNOLDS- und SCHMIDT-Zahl abhängige Stoffübergangskoeffizient im Film [97] (s.Kap. 5.3). Gleichung 5.9 lautet in normierter Form:

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial R} \right)_{R=1} = (-) z \text{Bi}_A \frac{c_0}{\bar{c}_{\max}} \left(\frac{x_A^* - x_{A,L}}{c_0} \right) \quad (5.9a)$$

mit der BIOT-Zahl $\text{Bi}_A = \beta_{F,A} r_0 / \bar{D}_A$ als dem Verhältnis der Stoffübergangswiderstände in Lösung und Harz. (Das in Klammern

gesetzte Minuszeichen gilt, wenn die Abgabe des auf dem Austauscher befindlichen Ions betrachtet wird).

Die hierin zunächst unbekannte Konzentration c_A^* an der Phasengrenze kann aus der Definitionsgleichung des Trennfaktors oder des Selektivitätskoeffizienten berechnet werden, wenn angenommen wird, daß sich die Austauscheroberfläche zu jedem Zeitpunkt im Austauschgleichgewicht befindet. Beim Austausch einwertiger Anionen gegen Hydrogencarbonationen ergibt sich der Äquivalentanteil x_A^* der Chlorid- oder Nitrationen an der Oberfläche zu:

$$x_A^* = \frac{T \bar{c}_{A,R=1}}{\bar{c}_{A,R=1} + T \bar{c}_{A,R=1} + T} \quad (5.10)$$

Für den Austausch von Sulfat- gegen HCO_3^- -Ionen läßt sich ein entsprechender Ausdruck ableiten:

$$x_A^* = 1 + \frac{(1-\bar{c}_A)^2}{2K_S^* \bar{c}_A} - \sqrt{\left\{ \frac{(1-\bar{c}_A)^2}{2K_S^* \bar{c}_A} \right\}^2 + \frac{(1-\bar{c}_A)^2}{K_S^* \bar{c}_A}} \quad (5.11)$$

Darin ist $K_S^* = K_{\text{HCO}_3}^A c_{\text{ges}} / \bar{c}_{\text{max}}$ der mittlere scheinbare Selektivitätskoeffizient, der gemäß Abbildung 4.32 als Funktion der Konzentration der Kationen in der Lösung berechnet werden kann.

Ist der Transport im Film sehr schnell, so strebt die BIOT-Zahl gegen unendlich und die Konzentration c_A^* an der Oberfläche des Austauschers gegen die Konzentration in der freien Lösung und der harzseitige Äquivalentanteil an der Oberfläche $\bar{c}_A(R=1)$ resultiert direkt aus der Definitionsgleichung von Trennfaktor oder Selektivitätskoeffizient und dem Äquivalentanteil der Ionenart A in der Lösung.

- b) Die Gradienten aller Konzentrationen im Harzmittelpunkt sind stets Null:

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial R} \right)_{R=0} = 0 \quad (5.12)$$

- c) Vereinfachend wird angenommen, daß sich die Gleichgewichte der

Kohlensäure spontan einstellen.

Damit kann Gleichung 5.8 in dimensionsloser Form numerisch gelöst werden [21, 98, 99]. Die Berechnung liefert die Konzentrationen der beiden Gegenionen in der Harzphase als Funktion von Radius und Zeitparameter. Aus der Integration dieser Profile über dem Radius ergibt sich der Umsatzbruchteil des Austauschs. War das Harz zu Beginn vollständig mit Ionen der Sorte "A" beladen, so folgt:

$$U_A(\tau) = 1 - 3 \int_0^1 \frac{1}{\bar{c}_A(R, \tau)} R^2 dR \quad (5.13)$$

5.2.2.3 Kationenaustausch

Die Kinetik des Austauschs an schwach sauren Austauschern kann nicht in gleicher Weise behandelt werden. Als Folge der geringen Dissoziation der funktionellen Gruppen und der damit verbundenen schwachen DONNAN-Abschirmung können Coionen sowohl in der Entsalzungs- als auch in der Regenerationsphase ins Harzinnere eindiffundieren. Aus Gründen der Elektroneutralität müssen Coionen durch äquivalente Mengen weiterer Gegenionen neutralisiert werden. Im Gegensatz zu Austauschvorgängen an stark elektrolytischen Harzen ist daher zwischen der Beladung q der Carboxylgruppen mit Gegenionen und der damit im Gleichgewicht stehenden Konzentration \bar{c} im Porenwasser zu unterscheiden.

Sowohl während der Entsalzung als auch während der Regeneration laufen reaktionsgekoppelte Austauschprozesse ab. Im Falle der Aufnahme von Kationen aus HCO_3^- -haltigen Lösungen reagieren die Hydrogencarbonationen mit den Protonen der undissoziierten COOH - (Carboxyl-)Gruppen unter Bildung von Kohlensäure, die in CO_2 und Wasser zerfällt. Dieser Austausch ist daher mit einer chemischen Reaktion, der Bildung der schwach dissoziierten Kohlensäure gekoppelt. Nach HELFFERICH können zwei Grenzfälle unterschieden werden [94]: Bei sehr kleiner Konzentration der Coionen ($<0,001 \text{ mol/l}$) findet diese Reaktion nur an der Harzoberfläche statt. Der Austausch im Inneren der Harzphase läuft als "normale" Interdiffusion von Metall- und Wasserstoffionen ab, der

sich von Vorgängen an stark sauren Harzen nur durch seine geringere Geschwindigkeit unterscheidet. Bei höheren Konzentrationen können die HCO_3^- -Ionen die DONNAN-Abschirmung der dissoziierten funktionellen Gruppen überwinden und in die Harzphase eindringen. Die Reaktion findet dann an den Carboxylgruppen statt, die somit Senken sowohl für Metall- als auch für Hydrogencarbonationen darstellen [93, 94, 100].

Während der Regeneration reagieren die dissoziierten $-\text{COO}^-$ - Festionen spontan mit Wasserstoffionen der Lösung unter Bildung undissoziierter Carboxylgruppen, d.h. es liegt eine Kopplung mit einer Assoziationsreaktion vor. Infolge der geringen Dissoziation der Carboxylgruppen ist die DONNANsche Abschirmung der Coionen aufgehoben. Anionen diffundieren ungehindert mit in die Harzphase ein, neutralisiert durch weitere Wasserstoffionen, und beschleunigen so den Austausch. Gleichfalls kann undissoziierte Kohlensäure, bzw. physikalisch gelöstes CO_2 eindringen. Wenn Protonen als Folge der Assoziation an Carboxylgruppen abgefangen werden, so dissoziiert H_2CO_3 , um das Dissoziationsgleichgewicht aufrecht zu erhalten. Protonen können im Inneren des Austauschers also nachproduziert werden. Die Regeneration des Kationenaustauschers ist somit mit zwei chemischen Reaktionen gekoppelt.

Wie HELFFERICH theoretisch gezeigt hat, treten in beiden Fällen scharfe Beladungsfronten innerhalb der Harzphase auf [94]. Diese Fronten konnte HÖLL sowohl für den Fall der Regeneration als auch für die Aufnahme von Natrium aus NaOH nachweisen [87, 88, 93, 101, 102]. Zwei Beispiele solcher wandernder Fronten sind in Abbildung 5.2 wiedergegeben.

Können die Coionen in nicht mehr zu vernachlässigendem Umfang in die Harzphase eindiffundieren, so müssen zur Beschreibung der Kinetik die NERNST-PLANCK-Gleichungen für die beiden Gegenionen und das Coion gelöst werden. Mathematisch läßt sich der Zusammenhang dadurch nicht mehr durch eine einzige Differentialgleichung ausdrücken. Es resultiert ein System von zwei gekoppelten Differentialgleichungen. Lösungen solcher Drei-Ionen-Probleme haben YOSHIDA et al. für den Austausch an stark elektrolytischen Austauschern angegeben, wo die Festionenkonzentration konstant bleibt [103 - 109]. Beim Austausch an schwach elektrolytischen Harzen bleibt diese nicht konstant. Als Folge

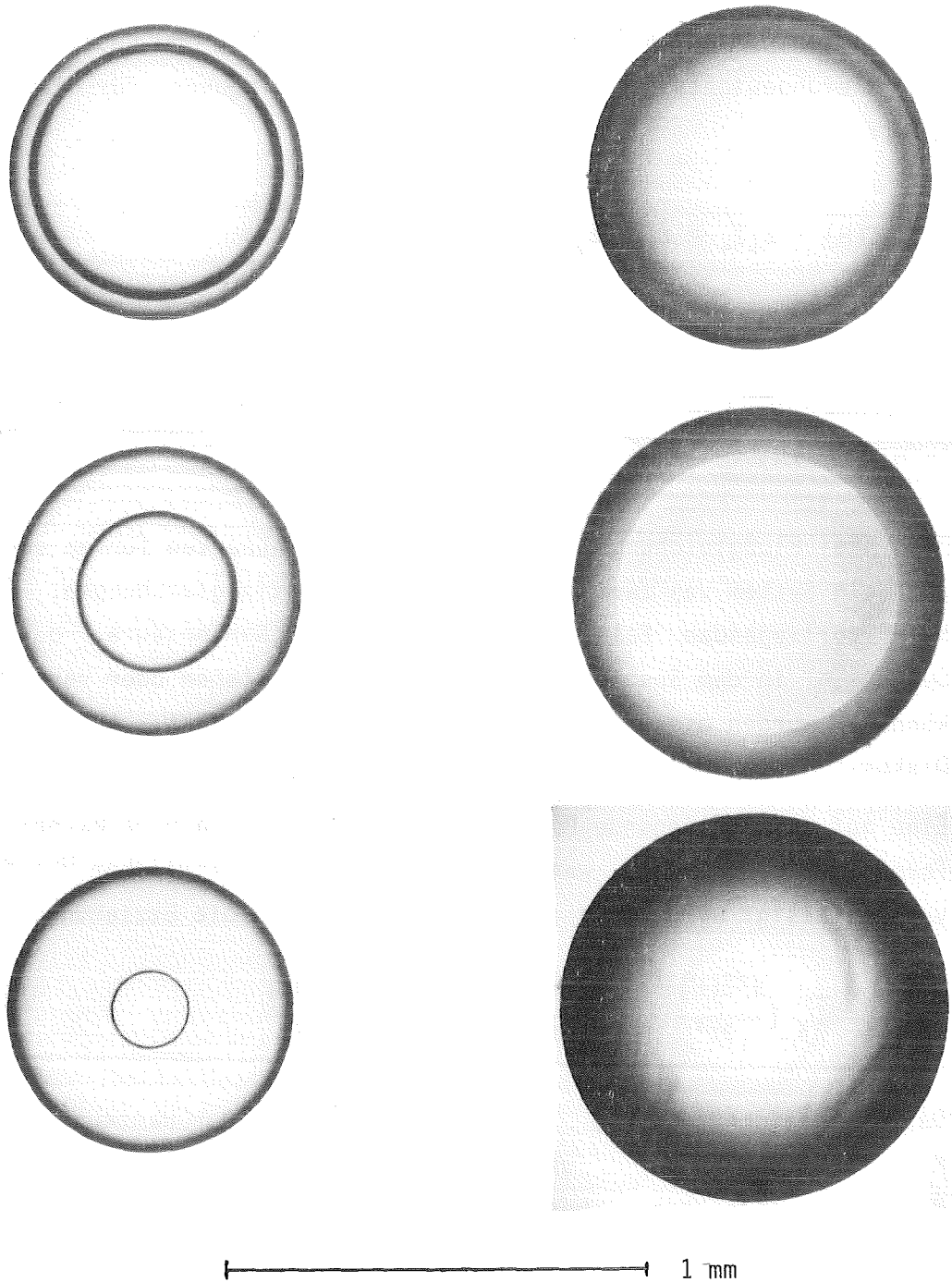


Abbildung 5.2: Optischer Nachweis wandernder Beladungsfronten in transparentem Austauschermaterial. Austauscher: AMBER-LITE IRC 84. Links: Austauscherharz in Fe(II)Form in Kontakt mit HCl (1 mol/l); $t = 2, 10, 18$ min. Rechts: Austauscherharz in der freien Säureform in Kontakt mit NaOH (1 mol/l); $t = 5, 20, 45$ min.

des Dissoziationsgleichgewichts ist sie eine Funktion der Konzentration der Wasserstoffionen in der Harzphase. Mit dem Ansatz 4.49 für die Gleichgewichtslage lauten die Nebenbedingungen für diesen Fall [110]:

$$z(H) \bar{c}(H) + z_+ \bar{c}_+ = z_- \bar{c}_- + \bar{c}_{\max} \frac{K_L}{\bar{c}(H) + K_L} \quad (5.14)$$

und

$$z_H \bar{J}_H + z_+ \bar{J}_+ - z_- \bar{J}_- = 0 \quad (5.15)$$

Die drei Flußgleichungen 5.3 für die drei Ionenarten führen ebenfalls auf ein System von zwei gekoppelten Differentialgleichungen. Für den hier vorliegenden Fall eines Systems mit Kohlensäure, d.h. eines Systems, in dem Species durch Reaktionen entstehen oder verschwinden können, wurden diese Gleichungen bisher nicht gelöst. Auf die nähere Diskussion wird daher verzichtet.

Eine auf das vorliegende Problem anwendbare, einfachere mathematische Formulierung gelingt, wenn der Fluß infolge elektrischer Überführung vernachlässigt wird. In diesem Fall ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{\partial \bar{c}(H)}{\partial t} = \bar{D}_K \left(\frac{\partial^2 \bar{c}(H)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{c}(H)}{\partial r} \right) - \frac{\partial q^*(H)}{\partial t} + \frac{\partial \bar{c}_S}{\partial t} \quad (5.16)$$

Darin bezeichnet $q^*(H)$ die auf das Volumen der Harzkugel bezogene Konzentration der undissoziierten Carboxylgruppen. Diese Differentialgleichung beschreibt die Diffusion in einem kugelsymmetrischen Feld, das Senken und Quellen für eine oder mehrere Ionenarten enthält [87, 88, 93, 101, 102]. Der erste Term auf der rechten Seite stellt die Konzentrationsänderung durch Diffusion dar, wobei die Größe \bar{D}_K den Interdiffusionskoeffizienten in der Harzphase darstellt, der die wechselseitigen Einflüsse der beteiligten Ionen erfaßt. Die anderen Terme erfassen die Veränderungen der diffundierenden Substanz durch die chemischen Reaktionen.

Der zweite Ausdruck ist ein Senkenterm, der das Abfangen der diffundierenden Substanz durch Lokalisierung oder Reaktion an den Festionen

erfaßt. Wenn angenommen wird, daß der makroskopisch gemessene Gleichgewichtszustand auch im Harzinneren gültig ist, kann die Gleichgewichtslage der Aufnahme von Metall- oder Wasserstoffionen beschrieben werden durch:

$$q_+^* = \bar{c}_{\max} \frac{\bar{K}'}{\bar{K}' + \bar{c}(H)} \quad (4.48a)$$

bzw.

$$q_H^* = \bar{c}_{\max} \frac{\bar{c}(H)}{\bar{K}' + \bar{c}(H)} \quad (4.49a)$$

Mit $\partial q_i^* / \partial t = (\partial q_i^* / \partial \bar{c}_i) (\partial \bar{c}_i / \partial t)$ erhält man aus den Gleichungen 4.48a und 4.49a:

$$\frac{\partial q_+^*}{\partial t} = \bar{c}_{\max} \frac{\bar{c}(H)}{(\bar{c}(H) + \bar{K}')^2} \frac{\partial \bar{c}(H)}{\partial t} \quad (5.17)$$

bzw.

$$\frac{\partial q^*(H)}{\partial t} = \bar{c}_{\max} \frac{\bar{K}'}{(\bar{c}(H) + \bar{K}')^2} \frac{\partial \bar{c}(H)}{\partial t} \quad (5.17a)$$

Der dritte Summand ist ein Quellterm, der die Bildung von am Austausch beteiligten Species durch Zerfall undissoziierter Kohlensäure berücksichtigt. Bei Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe der Kohlensäure ($K_2 = 0$) folgt aus Gleichung 4.2a:

$$\bar{c}(CO_2) = \frac{1}{K_1} (\bar{c}(H))^2 + \bar{m} \cdot \bar{c}(H) - K_W \quad (5.18)$$

sodaß man erhält:

$$\frac{\partial \bar{c}_S}{\partial t} = \frac{1}{K_1} (2\bar{c}(H) - \bar{m}) \frac{\partial \bar{c}(H)}{\partial t} \quad (5.19)$$

Auch Gleichung 5.16 muß für die jeweiligen Anfangs- und die geltenden Randbedingungen gelöst werden.

- a) Wird der Transport der Ionen aus der Lösung an die Harzoberfläche und umgekehrt durch Filmdiffusion kontrolliert, so gilt:

$$\bar{D}_K \left(\frac{\partial \bar{c}(H)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = (-) \beta_{F,K} (c(H)^* - c(H)_L) \quad (5.20)$$

bzw in dimensionsloser Form:

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_H}{\partial R} \right)_{R=1} = (-) Bi_K (x_H^* - x_{H,L}) \quad (5.20a)$$

(Auch hier gilt das Minuszeichen, wenn die Abgabe des auf dem Austauscher befindlichen Ions betrachtet wird).

Bei unendlich schneller Filmdiffusion strebt die BIOT-Zahl $Bi_K = \beta_{F,K} r_0 / \bar{D}_K$, die wiederum eine Funktion von REYNOLDS- und SCHMIDT-Zahl ist, gegen unendlich und die Konzentration an der Harzoberfläche strebt gegen die in der freien Lösung.

- b) Im Kornmittelpunkt sind die Gradienten aller Konzentrationen gleich Null.

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial R} \right)_{R=0} = 0 \quad (5.12)$$

- c) Es wird angenommen daß sich die Gleichgewichte der Kohlensäure in der Lösung spontan einstellen.

Die numerische Lösung von Gleichung 5.16 mit den Anfangs- und Randbedingungen liefert die Konzentrations- und Beladungsprofile in den Austauscherkörnern. Falls der Austauscher ursprünglich mit Metallionen beladen war, ergibt sich aus der Integration dieser Beladungsprofile der Umsatzbruchteil zu:

$$U_K(\tau) = 1 - 3 \int_0^1 Q_A(R, \tau) R^2 dR \quad (5.21)$$

5.2.3 Kopplung von Anionen- und Kationenaustausch

In Abwesenheit fester Phasen sind die Austauschvorgänge an Anionen- und Kationenaustauscher sowohl in der Entsalzungs- als auch in der Regenerationsphase miteinander gekoppelt. Solange der pH-Wert unterhalb von 6 bleibt, können Anionen unbeschränkt ausgetauscht werden, da der stark oder schwach basische Austauscher vollständig dissoziiert vorliegt. Für den Kationenaustauscher sind dagegen nur die Metallionen verfügbar, die der Konzentration an HCO_3^- -Ionen äquivalent sind. Während der Entsalzung erhöht sich die Konzentration an Hydrogencarbonationen als Folge des Anionenaustauschs, so daß automatisch auch die Konzentration der verfügbaren Metallkationen steigt. Diese ergibt sich zu:

$$c_+ = -c(\text{HCO}_3^-)(t) \quad (5.22)$$

Die Konzentration der HCO_3^- -Ionen wird durch den Kationenaustausch vermindert:



und durch den Anionenaustausch vergrößert, z.B.:



Steht ein begrenztes Lösungsvolumen in Kontakt mit beiden Harzen, so ergibt sich:

$$c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{HCO}_3^-)_0 + V_L (\bar{c}_{\text{max,A}}^{\text{U}_A} - q_{\text{max,K}}^{\text{U}_K}) \quad (5.23)$$

Die Austauschvorgänge an beiden Austauschern sind über das Gleichgewicht in der flüssigen Phase und auch zeitlich gekoppelt. Die tatsächlichen Zeiten t_A und t_K müssen gleich sein. Für die dimensions-

losen Zeitparameter τ_A und τ_K folgt daraus der Zusammenhang:

$$\tau_A = \tau_K \frac{\bar{D}_A r_K^2}{(\bar{D}_K r_A^2)} \quad (5.24)$$

5.3 Kinetischer Ablauf

5.3.1 Vorbemerkungen

Im Idealfall sind die beiden Austauscher vollständig mit je einer Sorte Anionen bzw. Kationen beladen und setzen sich mit einer Lösung ins Gleichgewicht, die nur je eine andere Anionen- oder Kationenart enthält. Derartige Systeme können nur unter Laboratoriumsbedingungen näherungsweise realisiert werden. In realen Systemen lassen sich solche Anfangsbedingungen nicht verwirklichen. Insbesondere stark elektrolytische Austauscher sind stets zumindest mit zwei Ionenarten beladen, weil für eine vollständige Umbeladung sehr große Lösungsvolumina von hoher Reinheit erforderlich sind. In der technischen Praxis können aus Gründen der Wirtschaftlichkeit weder extrem reine Lösungen noch allzu große Mengen verwendet werden, so daß sich die Gesamtbeladung der Austauscher stets aus mehreren Ionenarten zusammensetzt. Die einzelnen Anteile an der Beladung sind eine Folge der Vorbehandlung der Harze. Schwach elektrolytische Austauscher können mit Säuren oder Laugen auch in technischen Prozessen praktisch vollständig in die freie Säure- oder Basenform oder auch in die jeweilige Salzform gebracht werden. Erfolgt diese Umbeladung nicht vollständig, so können die Beladungsanteile eine Funktion des Radius sein. Nach Beobachtungen von HÖLL [102] ist die Zeit zum internen Ausgleich der Beladungen abhängig von den Affinitäten zu den Ionen und kann u.U. mehrere Tage betragen.

Sind die beiden Austauscherarten zu Beginn bereits auch mit der Gegenionenart aus der Lösung beladen, so kann dies in den Anfangsbedingungen berücksichtigt werden. De facto vermindert sich dadurch die nutzbare Kapazität, für den schwach sauren Austauscher verändert sich außerdem der effektive Interdiffusionskoeffizient. Für die Berechnungen wird in diesen Fällen von einer gleichmäßigen Verteilung der beiden Gegenionen über die Harzphase ausgegangen.

Zur Berechnung des Verlaufs von Anionen- und Kationenaustausch wurden die beiden partiellen Differentialgleichungen 5.8 und 5.16 in dimensionsloser Form numerisch gelöst. Einzelheiten des benutzten Differenzenverfahrens sind in Kapitel 11.2 angegeben. Für die Berechnung werden die Gleichgewichtsgrößen, die (Inter-)Diffusionskoeffizienten in den Harzphasen sowie die Stoffübergangskoeffizienten im Film benötigt. Die Gleichgewichtslage kann für beide Harze mit Hilfe der in Kapitel 4.4 diskutierten Größen beschrieben werden. Diffusions- und Interdiffusionskoeffizienten werden aus dem Vergleich zwischen berechneten experimentell gefundenen Verläufen des Austauschs ermittelt. Für die in die Berechnungen des Anionenaustauschs eingehenden Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten in der Harzphase wurden die von BURMEISTER [98] gefundenen Zahlenwerte benutzt:

$$\begin{aligned}\bar{D}_{Cl} / \bar{D}_{HCO_3} &= 3:1 \\ \bar{D}_{NO_3} / \bar{D}_{HCO_3} &= 2:1 \\ \bar{D}_{SO_4} / \bar{D}_{HCO_3} &= 1:1\end{aligned}$$

Die Zahlenwerte der (Inter-)Diffusionskoeffizienten sind in den nachfolgenden Abschnitten angegeben. Sie liegen in der Größenordnung der in der Literatur angegebenen Werte [112, 113].

Für die Berechnung müssen auch Stoffübergangskoeffizienten $\beta_{F,i}$ im Film vorgegeben werden. Bei bekannten Strömungsverhältnissen kann $\beta_{F,i}$ als Funktion von REYNOLDS- und SCHMIDT-Zahl mit Hilfe einer von GNIELINSKI [114] angegebenen Korrelation berechnet werden. Von den zur Berechnung von $\beta_{F,i}$ erforderlichen Größen hängt die Anströmgeschwindigkeit der Austauscherkugeln und damit die REYNOLDS-Zahl von den Versuchsbedingungen ab. LADENDORF [92] hat die vom Rührer geförderte Wassermenge und damit auch die Überströmgeschwindigkeit der Harzkugeln in einer ähnlichen Apparatur bestimmt. Gleichartige Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeiten nicht durchgeführt. Daher wurde in den Berechnungen auch die BIOT-Zahl solange variiert, bis eine optimale Anpassung an die Meßwerte vorlag. Wie die Abschätzung der BIOT-Zahl in Kapitel 11.5 zeigt, liegen die aus der Anpassung folgenden Zahlenwerte jedoch in der zu erwartenden Größenordnung.

5.3.2 Teilentsalzung

5.3.2.1 Reiner Anionen- oder Kationenaustausch

Anfangsbedingungen für die Teilentsalzung sind im Idealfall, daß der Anionenaustauscher vollständig mit HCO_3^- -Ionen beladen ist und der Kationenaustauscher in der freien Säureform vorliegt:

Anionenaustauscher:

$$c(\text{HCO}_3^-)(r,t) = c_{\text{max}} \quad \text{für } 0 < r < r_0, t < 0 \quad (5.26)$$

Kationenaustauscher:

$$q(\text{H})(r,t) = q_{\text{max}} \quad \text{für } 0 < r < r_0, t < 0 \quad (5.27)$$

Die Teilvorgänge an den beiden Harzen sind über den Gleichgewichtszustand in der Lösung gekoppelt. Abgesehen von einem leichten Einfluß der Coionen auf den Interdiffusionskoeffizienten im Kationenaustauscher bestehen darüberhinaus keine weiteren gegenseitigen Abhängigkeiten. Der Ablauf des Austauschs kann daher zunächst getrennt untersucht und diskutiert werden.

Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich zwischen den Versuchsergebnissen und den theoretischen Verläufen, die mit Mittelwerten des Diffusionskoeffizienten der HCO_3^- -Ionen berechnet wurden. Die mit Hilfe der Trennfaktoren aus den Untersuchungen der Gleichgewichtslage ermittelten Verläufe der Umsatzbruchteile geben die experimentellen Resultate zwar qualitativ richtig wieder, sie liegen jedoch erheblich über den gemessenen Werten. Dies hängt mit der Anwesenheit von Carbonationen im System zusammen. Je nach Art der Überführung in die HCO_3^- -Form und anschließender Aufbewahrung reichern die Austauscher bevorzugt die zweiwertigen Carbonationen an, die von einwertigen Anionen starker Säuren wesentlich schlechter verdrängt werden als HCO_3^- -Ionen. Der in den Gleichgewichtsmessungen ermittelte Trennfaktor beschreibt dieses System nicht.

Der Verlauf der experimentell ermittelten Umsatzbruchteile im Bereich kurzer Zeiten und die ermittelten effektiven BIOT-Zahlen $\text{Bi}_{\text{A ges}} c_{\text{max}} / \bar{c}$

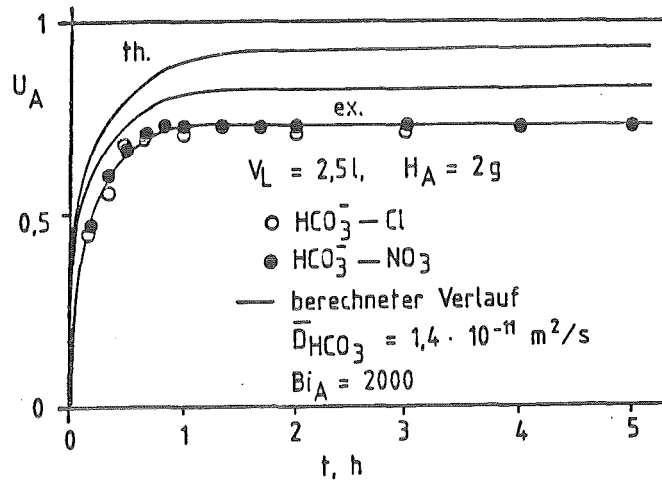


Abbildung 5.3: Vergleich theoretischer und experimenteller Umsatzbruchteile des Austauschs von Chlorid- und Nitrat- gegen HCO_3^- -Ionen an dem stark basischen Austauscher LEWATIT M 600, $r_{0,A} = 0,475 \text{ mm}$, $c_0 = 3 \text{ mmol/l}$.

in der Größenordnung von etwa 5 verdeutlichen, daß der Austausch anfänglich etwas durch Filmdiffusion kontrolliert wird. Der Verlauf der beiden Kurven veranschaulicht daneben auch noch den Einfluß der Gleichgewichtslage auf die Kinetik des Austauschs. Je stärker das Anion der Lösung gegenüber HCO_3^- bevorzugt wird, desto stärker ist die treibende Kraft und desto eher wird der Gleichgewichtszustand erreicht (vergl. [115]).

Die Gleichgewichtslage des Kationenaustauschs kann entsprechend Gleichung 4.49 mit einer von der Ionenstärke abhängigen Dissoziationskonstanten der Austauscherharze beschrieben werden, wobei die von BERGER-WITTMAR ermittelten Zahlenwerte als erste Näherung benutzt werden können. Für die Berechnung des kinetischen Ablaufs der Aufnahme von Metallkationen wurde in allen Fällen davon ausgegangen, daß keine Coionen in die Austauscherphase gelangen können. Das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure stellt sich nur in der wässrigen Phase ein. Mathematisch bedeutet dies, daß der dritte Term der rechten Seite von Gleichung 5.16 Null ist. Angesichts der bei der Entsalzung natürlicher Wässer in der Regel geringen Konzentrationen der HCO_3^- -

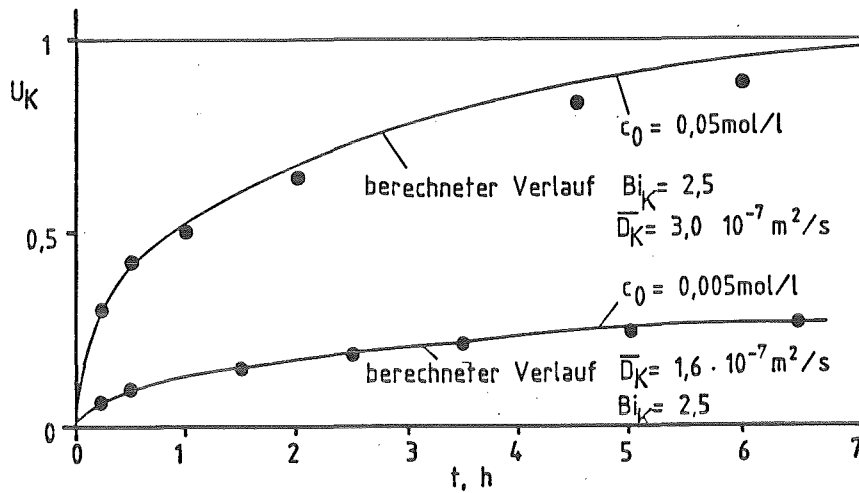


Abbildung 5.4: Umsatzbruchteile der Aufnahme von Natriumionen aus NaHCO_3 -Lösungen; $V_L = 2 \text{ l}$; Austauscher: AMBERLITE IRC 84, $r_{0,K} = 0,33 \text{ mm}$, $H_K = 3 \text{ g}$.

Ionen in der Lösung ist diese Annahme gerechtfertigt. Aus der Zuordnung von theoretischen und experimentellen Umsatzbruchteilen resultieren die Interdiffusionskoeffizienten für die annähernd konstante Werte gefunden werden, solange die Konzentration der Lösung sich nicht allzu sehr ändert.

Ergebnisse der Berechnung im Vergleich mit experimentellen Resultaten der Aufnahme von Natrium aus NaHCO_3 -Lösungen durch das Acrylsäure-Austauscherharz AMBERLITE IRC 84 ($pK = 4,5$) sind in Abbildung 5.4 wiedergegeben [93, 100]. In Übereinstimmung mit der in Kapitel 5.2 diskutierten Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösung ist der Austausch umso schneller, je höher die Lösungskonzentration ist. Der relativ schnelle Anstieg des Umsatzbruchteils deutet darauf hin, daß der Einfluß der Filmdiffusion auch hier gering ist. Infolge der geringen Dissoziation der Carboxylgruppen ist der Austausch bei vergleichbaren Konzentrationen jedoch wesentlich langsamer als an Anionenaustauschern. Anpassungsparameter für die Berechnung waren auch in diesem Fall der Interdiffusionskoeffizient in der Harzphase und die effektive BIOT-Zahl. Die ermittelten Zahlenwerte von \bar{D}_K liegen im Bereich von $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, die

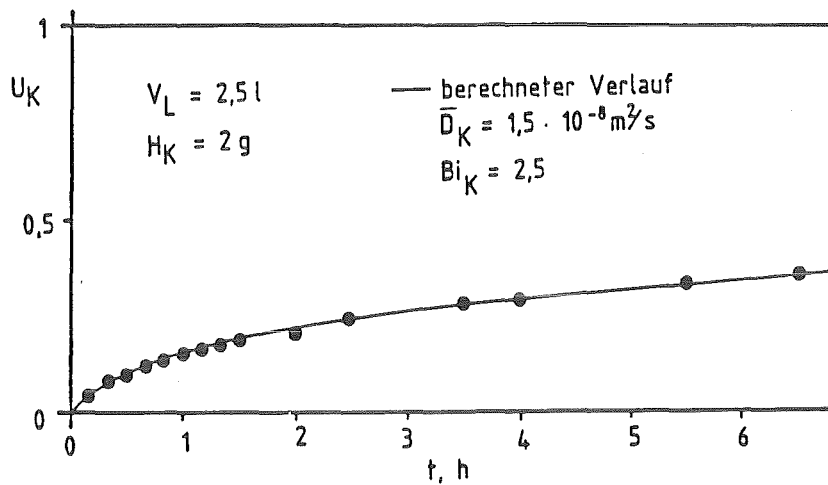


Abbildung 5.5: Umsatzbruchteile der Aufnahme von Calciumionen durch das Austauscherharz LEWATIT CNP 80 ($p\bar{K} = 4,5$) aus einer $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2/\text{CO}_2$ -Lösung. $c_0 = 3 \text{ mmol/l}$, $r_{0,K} = 0,325 \text{ mm}$, $H_K = 2 \text{ g}$, $V_L = 2,5 \text{ l}$.

der BIOT-Zahl bei 2,5.

Der Verlauf der Aufnahme von Calcium aus einer $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung, die durch Einleiten von CO_2 in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hergestellt wurde, ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Im Unterschied zu den Versuchen mit den NaHCO_3 -Lösungen ist hier ein nur langsamer Anstieg des Umsatzbruchteils zu beobachten. Da die Versuche unter gleichen Strömungsbedingungen abliefen, scheidet ein stärkerer Einfluß der Filmdiffusion als Ursache aus. Der Grund für die erheblichen Abweichungen liegt in der wesentlich kleineren Beweglichkeit der zweiwertigen Kationen, d.h. in den kleineren Interdiffusionskoeffizienten. Dies deckt sich mit Ergebnissen von HÖLL [87] zur Regeneration schwach saurer Harze. Dort wurde gefunden, daß die Interdiffusionskoeffizienten des Austauschs von Natrium- gegen Wasserstoffionen um fast eine Größenordnung über den Werten des Austauschs von Calcium- gegen H^+ -Ionen liegt.

Im vorliegenden Fall wurde die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung durch Begasen von Calciumhydroxid hergestellt. Sie war zu Versuchsbeginn mit CO_2 gesättigt und wies einen pH-Wert von etwa 5,8 auf, während die NaHCO_3 -Lösungen pH-Werte von 8,3 besaßen. Dieser Unterschied der pH-Werte

hat jedoch praktisch keinen Einfluß auf die Austauschgeschwindigkeit im Anfangsbereich. Die Konzentration der Wasserstoffionen im Harz hat zu Beginn etwa den Wert von $10^{-\overline{pK}}$ mol/l, d.h. etwa 10^{-4} mol/l. Jedoch ändert sich die Konzentrationsdifferenz zwischen Kornrand und freier Lösung im Ansatz für die Filmdiffusion (Gleichung 5.21) nahezu nicht, wenn die H^+ -Konzentration in der Lösung von $10^{-5,8}$ auf $10^{-8,3}$ mol/l abnimmt. Im Falle des vollständig in freier Säureform vorliegenden Austauschers ist es damit unerheblich, ob das entstandene CO_2 ausgegast wird oder nicht. Der CO_2 -Gehalt kann somit auch in der Berechnung vernachlässigt werden. Die Verhältnisse ändern sich jedoch, wenn der Kationenaustauscher nur teilweise regeneriert ist. In diesem Falle ist die aus der Beziehung 4.36 (unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten) folgende Konzentration der H^+ -Ionen kleiner. Je nach Beladung der Harzphase mit Metallionen, d.h. je nach dem Anteil der dissoziierten Carboxylgruppen kann nun die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung einen erheblichen Einfluß auf den Stofftransport im Film gewinnen und die Entgasung von CO_2 spielt dann eine wichtige Rolle. Versuche mit teilregenerierten Harzen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

5.3.2.2 Gekoppelter Austausch

Kommen die beiden Austauscher während der Entsalzungsphase in Kontakt mit der Lösung, so setzt sich der Anionenaustauscher mit der ganzen Anionenkonzentration ins Gleichgewicht. Infolgedessen liegt zu Beginn ein großes treibendes Konzentrationsgefälle vor und die Austauschgeschwindigkeit ist groß. Der Kationenaustauscher gibt dann Protonen ab, wenn die H^+ -Konzentration in der Lösung kleiner als im Austauscher ist (s. auch Kapitel 11.2.2.2). Dies bedeutet, daß der pH-Wert der Lösung gleich oder größer als der \overline{pK} -Wert der Carboxylgruppen sein muß. Ein nennenswerter Austausch kann somit zwangsläufig nur dann stattfinden, wenn die abgegebenen Protonen "verschwinden" d.h. wenn sie abgepuffert werden. In natürlichen Wässern ist der Kationenaustausch daher durch die Konzentration der HCO_3^- -Ionen begrenzt und für den Kationenaustauscher ist nur der Anteil der Metallkationen

verfügbar, der der Konzentration an Hydrogencarbonationen äquivalent ist. Stehen die beiden Austauscher in Kontakt mit einer Neutralsalzlösung, so gelangen HCO_3^- -Ionen erst als Folge des Anionenaustauschs in die wässrige Phase. Die Geschwindigkeit des Kationenaustauschs ist daher kleiner als bei Kontakt mit Lösungen, die bereits HCO_3^- enthalten.

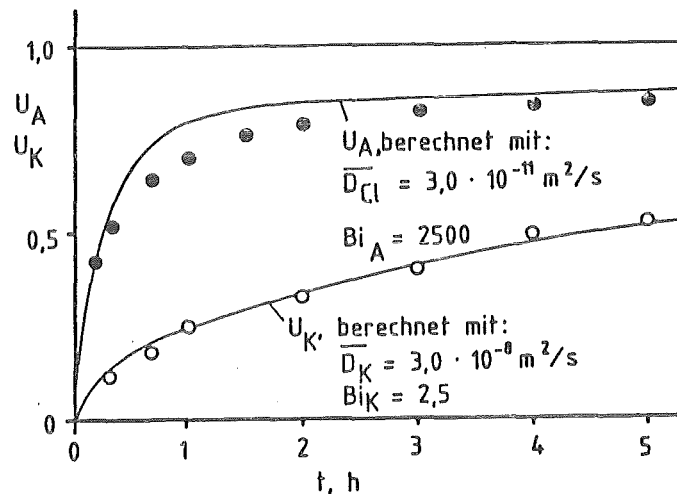


Abbildung 5.6: Verlauf der Teilentsalzung einer CaCl_2 -Lösung mit den Austauschern LEWATIT M 600 und LEWATIT CNP 80. Ausgangskonzentration: 3 mmol/l , $V_L = 2,5 \text{ l}$, $H_A = 6 \text{ g}$, $H_K = 3 \text{ g}$, $r_{0,A} = 0,475 \text{ mm}$, $r_{0,K} = 0,325 \text{ mm}$.

Der Ablauf der Teilentsalzung reiner Neutralsalzlösungen ist in den Abbildungen 5.6 bis 5.8 dargestellt. Die Kurvenverläufe verdeutlichen die unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten. Am Anionenaustauscher stellt sich das Gleichgewicht innerhalb von etwa einer Stunde ein, während es am Kationenaustauscher auch nach mehreren Stunden noch nicht erreicht ist. Die Versuchslösungen befanden sich während der gesamten Versuchsdauer in Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die anorganische Kohlenstoffsumme etwa konstant blieb. Der Vergleich der Kurven für die drei Fälle zeigt einen nahezu identischen Verlauf des Kationenaustauschs. Entsprechend der unterschiedlichen Selektivität des Austauschers für Chlorid-, Nitrat- und Sulfationen ergeben sich jedoch unterschiedlich schnelle Gleichgewichtseinstellungen am Anionenaustauscher.

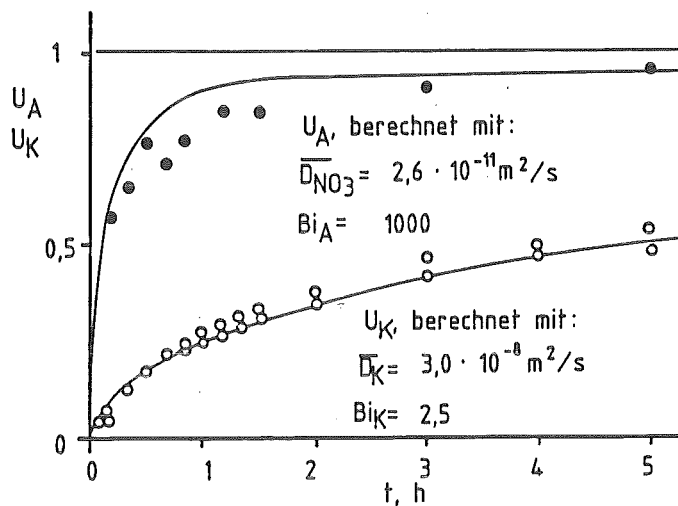


Abbildung 5.7: Verlauf der Teilentsalzung einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit den Austauschern LEWATIT M 600 und LEWATIT CNP 80. Ausgangskonzentration: 3 mmol/l, $V_L = 2,5$ l, $H_A = 6$ g, $H_K = 3$ g, $r_{0,A} = 0,475$ mm, $r_{0,K} = 0,325$ mm.

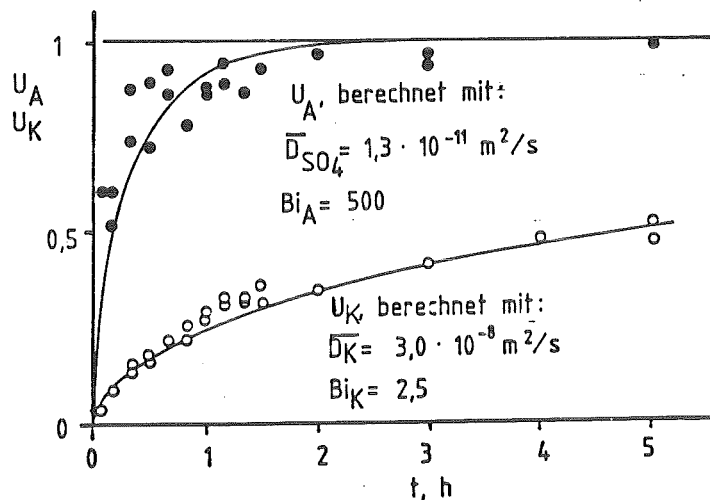


Abbildung 5.8: Verlauf der Teilentsalzung einer CaSO_4 -Lösung mit den Austauschern LEWATIT M 600 und LEWATIT CNP 80. Ausgangskonzentration: 3 mmol/l, $V_L = 2,5$ l, $H_A = 6$ g, $H_K = 3$ g, $r_{0,A} = 0,475$ mm, $r_{0,K} = 0,325$ mm.

Für die Berechnungen wurden mittlere Trennfaktoren angenommen, die in den in Kapitel 4 beschriebenen Versuchen ermittelt worden waren. BIOT-Zahlen und (Inter-)Diffusionskoeffizienten entsprachen denen des

reinen Anionen- oder Kationenaustauschs. Mit diesen Werten, sowie der Annahme, daß alles entstandene CO_2 bis zum Gleichgewicht mit der Luft entweicht, ergibt sich für die betrachteten Fälle eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

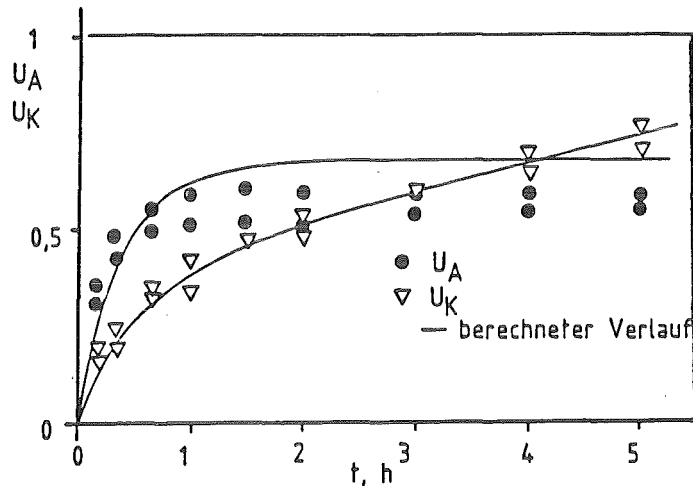


Abbildung 5.9: Verlauf der Teilentsalzung einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Mischung von je 1,5 mmol/l mit den Austauschern LEWATIT M 600 und LEWATIT CNP 80; $H_A = 6$ g, $H_K = 3$ g, $r_{0,A} = 0,475$ mm, $r_{0,K} = 0,325$ mm, $V_L = 2,5$ l.

In den meisten praktischen Fällen enthält die Lösung nicht ausschließlich Neutralsalze, sondern auch Salze der Kohlensäure. Für den Kationenaustauscher ist dann schon im Augenblick des Kontakts ein entsprechender Anteil der Kationen verfügbar. Im Bereich kurzer Zeiten liegt daher ein günstigeres treibendes Gefälle vor. Die in Abbildung 5.9 dargestellten Ergebnisse von Versuchen zur Entsalzung einer Mischung von Neutralsalz und dem entsprechenden Salz der Kohlensäure verdeutlichen, daß der Kationenaustausch merklich beschleunigt wird, wenn die Lösung "eigene" Hydrogencarbonationen enthält (vgl. Abbildung 5.7). Dennoch ist der Anionenaustausch nach wie vor erheblich schneller. Auch bei Gegenwart von erheblichen Mengen an HCO_3^- -Ionen zu Beginn des Austauschs zieht sich die Einstellung des Gleichgewichts über mehrere Stunden hin, da die Austauschgeschwindigkeit am Kationenaustauscher durch die geringe Dissoziation der Carboxylgruppen und die damit kleine verfügbare Menge an mobilen Protonen begrenzt ist.

Wesentliche Beschleunigungen sind nur zu erwarten, wenn der pH-Wert höher und die HCO_3^- -Konzentration erheblich größer ist (vgl. Abbildung 5.4), oder wenn wie beim SIROTHERM-Verfahren Austauschermaterial von kleinerem Durchmesser eingesetzt wird.

Der Anionenaustausch verläuft prinzipiell gleichartig wie bei reinen Neutralsalzlösungen. Als Folge der höheren Konzentrationen an HCO_3^- -Ionen und geringeren Konzentrationen an Chlorid- und Sulfationen stellt sich hier lediglich ein anderer Gleichgewichtszustand ein, doch ist dieser auch unter diesen Bedingungen nach etwa einer Stunde erreicht. Mit den bereits erwähnten Zahlenwertannahmen resultiert auch für diesen Fall eine befriedigende Übereinstimmung mit den Meßwerten.

5.3.3 Regeneration

5.3.3.1 Reiner Anionen- oder Kationenaustausch

Anfangsbedingungen für die Regeneration sind, daß der Anionenaustauscher vollständig mit Anionen starker Säuren und der Kationenaustauscher vollständig mit Metallionen beladen ist:

Anionenaustauscher:

$$\bar{c}_-(r,t) = \bar{c}_{\max} \quad \text{für } 0 < r < r_0, t < 0 \quad (5.35)$$

Kationenaustauscher:

$$q_+(r,t) = q_{\max} \quad \text{für } 0 < r < r_0, t < 0 \quad (5.36)$$

Für die Berechnung der Regeneration des Anionenaustauschers wurden wiederum die im Rahmen der Untersuchungen der Gleichgewichtslage ermittelten Trennfaktoren und Selektivitätskoeffizienten benutzt. Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der Regeneration des chloridbeladenen Austauschers LEWATIT M 600 mit einer $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung, die durch Begasen von Calciumhydroxid mit CO_2 bei einem Partialdruck von 1 bar hergestellt war.

Für die Berechnung wurde der innerhalb des Beladungsbereichs geltende mittlere Trennfaktor von $T = 0,6$ eingesetzt. Die Anpassung ergab auch

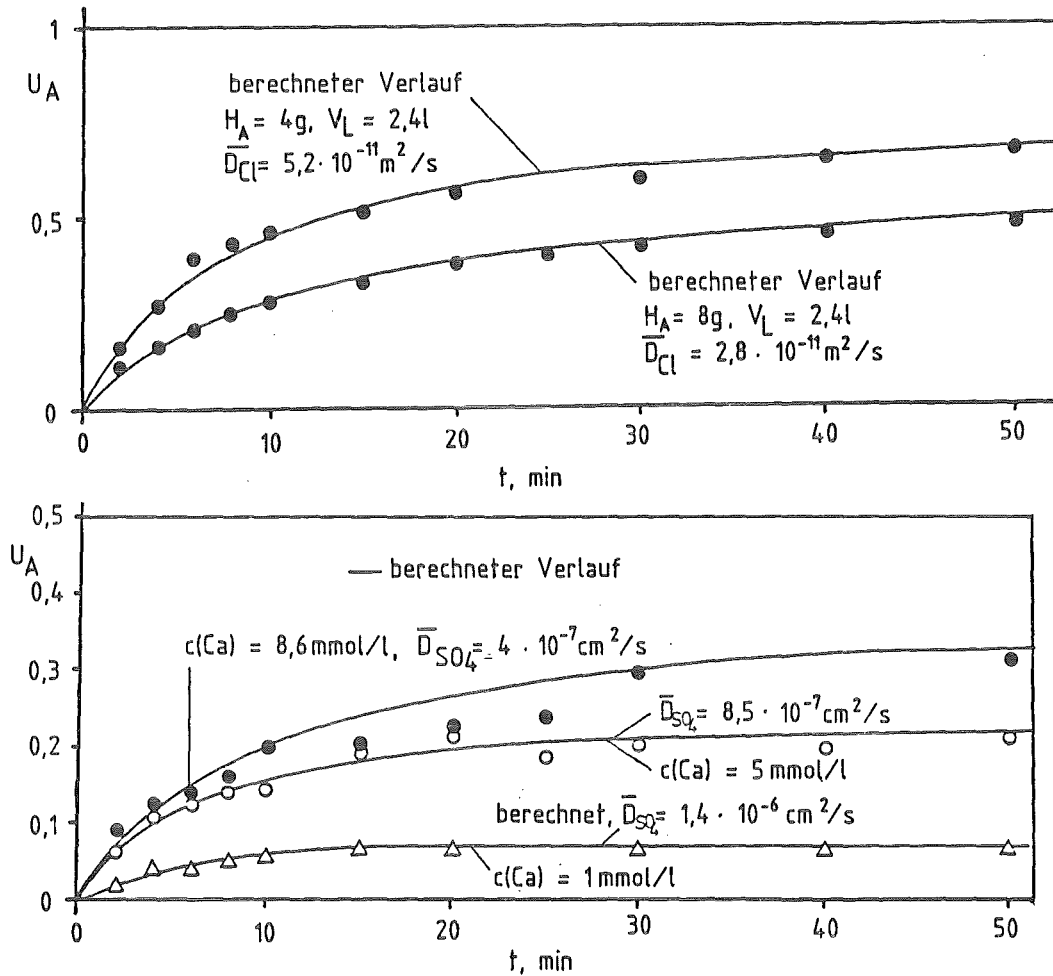


Abbildung 5.10: Verlauf der Regeneration des stark basischen Austauschers LEWATIT M 600 in Cl^- - und SO_4^{2-} -Form mit einer Hydrogencarbonatlösung; $c(\text{HCO}_3)_0 = 10 \text{ mmol/l}$, $r_{0,A} = 0,475 \text{ mm}$, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ [98].

für den Fall der Regeneration effektive BIOT-Zahlen von etwa 5. Auch hier wird der Austausch also sowohl von Film- als auch von Gel-diffusion kontrolliert. Aus dem Vergleich der gemessenen und der als Funktion des dimensionslosen Zeitparameters τ berechneten Umsatzbruchteile lassen sich die Diffusionskoeffizienten der Chloridionen in der Harzphase ermitteln. Die Auswertung ergibt die in der Abbildung enthaltenen Zahlenwerte.

Zur Berechnung der Regeneration des gleichen Austauschers in Sulfat-form wurde unabhängig von der Anfangskonzentration ein Trennfaktor von $T = 0,07$ angenommen. Dies ist deshalb gerechtfertigt, weil die Isothermen im Bereich höherer Beladungen praktisch identisch sind. Als effektive BIOT-Zahl ergab die Anpassung in diesem Fall den Wert 2. Die

Austauschgeschwindigkeit ist im Anfangsbereich größer als beim Austausch gegen Chloridionen. Dies weist darauf hin, daß die Austauschgeschwindigkeit bei reiner Filmdiffusion vom Trennfaktor beeinflusst wird, was in Einklang mit der von COPELAND [115] theoretisch abgeleiteten Abhängigkeit steht. Für den Diffusionskoeffizienten des Sulfations erhält man Zahlenwerte, die mit fallender Lösungskonzentration zunehmen. Diese Tendenz steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen aus der Literatur [103]. Die getroffenen Annahmen ermöglichen bei beiden Versuchsreihen eine befriedigende Übereinstimmung mit den Meßwerten.

Prinzipiell ähnliche Verläufe resultieren aus Versuchen, in denen die Regeneration mit NaHCO_3 -Lösungen durchgeführt wird (Abbildung 5.11). Die Anfangs-pH-Werte waren in diesen Versuchen höher als 8,3, so daß bereits ein Gemisch aus NaHCO_3 und Na_2CO_3 vorlag. Wie die Untersuchungen von BURMEISTER ergaben, nimmt der pH-Wert als Folge des Austauschs zunächst ab und steigt nach Durchlaufen eines Minimums wieder an [98].

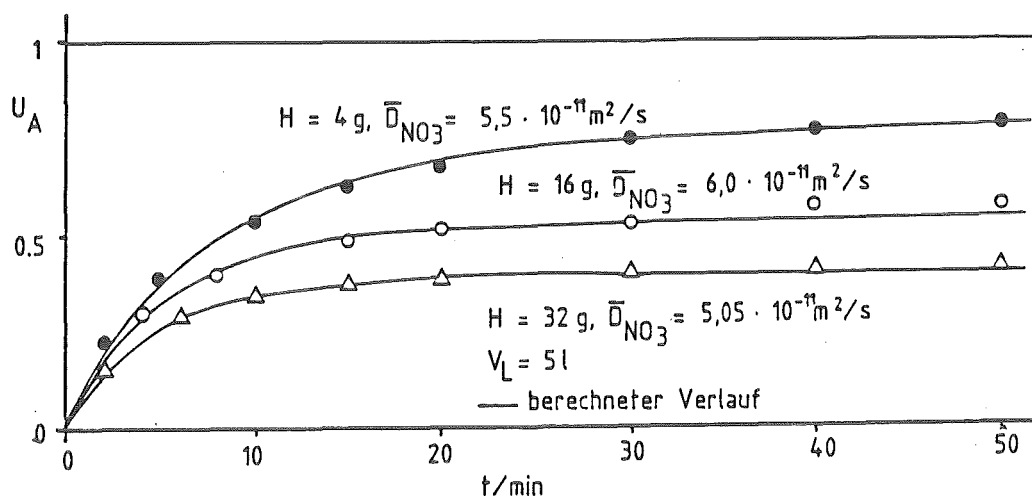


Abbildung 5.11: Verlauf der Regeneration des stark basischen Austauschers LEWATIT MP 600 in Nitratform mit NaHCO_3 -Lösung. $c(\text{HCO}_3)_0 = 19,4 \text{ mmol/l}$, $r_{0,A} = 0,475 \text{ mm}$ [98].

Abbildung 5.12 zeigt den berechneten und den experimentell ermittelten Verlauf des Umsatzbruchteils der Regeneration am Beispiel des schwach basischen Austauschers LEWATIT OC 1046 bei unterschiedlichen

experimentellen Randbedingungen.

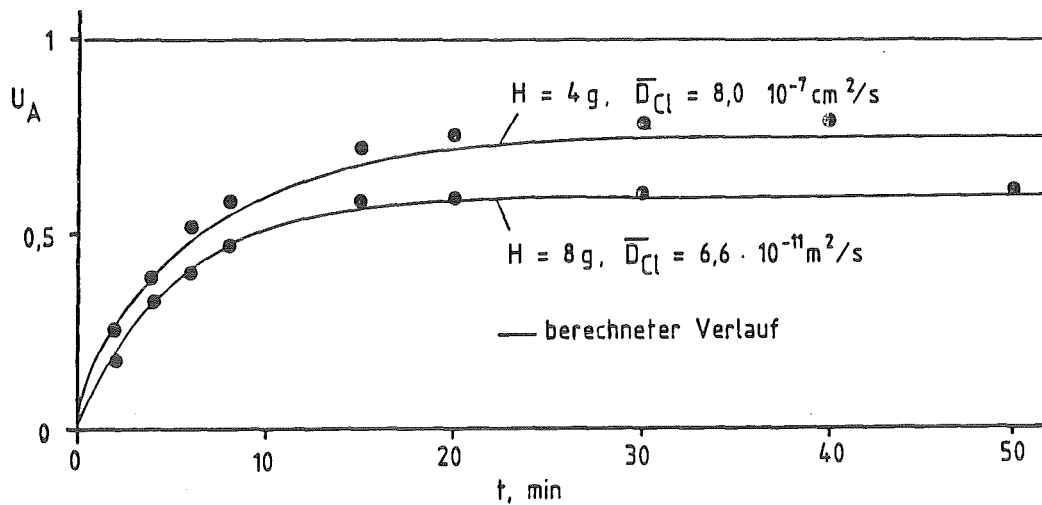


Abbildung 5.12: Verlauf der Regeneration des mit Chloridionen beladenen schwach basischen Austauschers LEWATIT OC 1046 ($p\bar{K} = 6,0$) mit $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen, $V_L = 2,4$ l, $p(\text{CO}_2) = 1$ bar, $c(\text{Ca}) = 5$ mmol/l, $r_{0,A} = 0,475$ mm, Trennfaktor $T = 0,925$.

Die Kinetik der Regeneration schwach saurer Austauscher mit CO_2 ist von HÖLL eingehend untersucht worden [87], wobei ebenfalls Gleichung 4.49 zur Beschreibung der Gleichgewichtslage benutzt wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß auch bei der Regeneration die Vorgänge am Kationenaustauscher sehr viel langsamer ablaufen als am Anionenaustauscher. Ursache ist auch hier die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Konzentration der H^+ -Ionen in der Lösung, die entsprechend dem jeweiligen pH-Wert zwischen 10^{-4} und 10^{-6} mol/l liegt. Wie die Kurvenverläufe von Abbildung 5.13 deutlich machen, hängt der erreichbare Umsatzbruchteil, d.h. die Gleichgewichtslage in erheblichem Maße von der Gesamtkonzentration der Lösung ab. Enthält diese erhebliche Mengen an Neutralsalz, so ist der Regeneriereffekt wesentlich schlechter.

Im Gegensatz zur Aufnahme von Metallkationen muß für die Regeneration angenommen werden, daß sich das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure auch innerhalb der Harzphase einstellt, da elektrisch neutrales CO_2 ungehindert mit in die Harzphase eindiffundieren kann. Gemäß

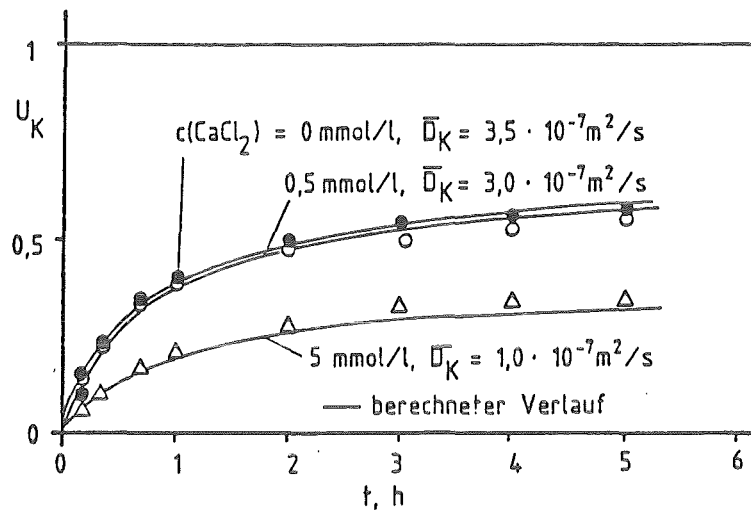


Abbildung 5.13: Umsatzbruchteile der Regeneration des mit Calcium beladenen Austauschers LEWATIT TP 207 mit CO_2 und Wasser in Gegenwart von CaCl_2 . CO_2 -Partialdruck = 1 bar, $V_L = 2,5$ l, $r_{0,K} = 0,33$ mm [89].

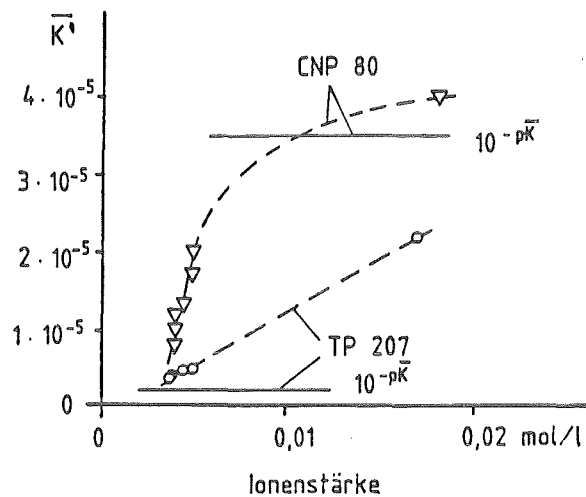


Abbildung 5.14: Gleichgewichtskonstante $\bar{K}^{\#}$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung.

Gleichung 5.20 muß der \bar{m} -Wert im Austauscher in die Berechnung eingesetzt werden. In Anlehnung an frühere Arbeiten wurde hierfür

vereinfachend angenommen, daß die m -Werte in Harz und Lösung gleich sind. Erste Anpassungsgröße ist auch hier die Gleichgewichtskonstante \bar{K}^{\dagger} aus der Beziehung 4.49, die eine Funktion der Ionenstärke ist. Für die Berechnungen wurden stets mittlere Werte von \bar{K}^{\dagger} verwendet, obwohl sich im Verlauf der Regeneration die Ionenstärke in der Lösung ändert (s. Abbildung 5.14). Die aus der Auswertung erhaltenen Interdiffusionskoeffizienten liegen in der Größenordnung der von HÖLL in Versuchen mit neutralsalzfreien Lösungen ermittelten Werte [87]. Für die Berechnung müssen beim Kationenaustausch BIOT-Zahlen von 2,5 angenommen werden. Der Einfluß der Filmdiffusion ist somit am Kationenaustauscher größer als am Anionenaustauscher. Dies ist eine Folge der geringen Konzentration der Wasserstoffionen, die bei den pH-Werten zwischen 4 und 6 um eine bis drei Größenordnungen unter der der Anionen liegt. Mit abnehmender Konzentration steigt in der Regel der Einfluß des äußeren Stoffübergangs [21].

Die Gleichgewichtskonstanten \bar{K}^{\dagger} zweier Austauscher sind als Funktion der Ionenstärke der Lösung in Abbildung 5.14 aufgetragen.

5.3.3.2 Gekoppelte Regeneration

Der Ablauf der gekoppelten Regeneration beider Harze stellt eine Überlagerung der zuvor diskutierten Teilvorgänge an den einzelnen Austauschern dar. Abbildung 5.15 zeigt den Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten Umsatzbruchteilen bei der gekoppelten Regeneration für unterschiedliche Verhältnisse der Austauschermengen [89].

Der Verlauf der Umsatzbruchteile von Kationen- und Anionenaustausch verdeutlicht die gegenseitige Abhängigkeit der Gleichgewichtslage. Je größer die Menge an Anionenaustauscherharz ist, desto niedriger wird der pH-Wert. Die Gleichgewichtslage der Regeneration des Kationenaustauschers wird dadurch verbessert, die des Anionenaustauschers verschlechtert. Das Austauschgleichgewicht des Anionenaustauschs kann mit einem konstanten Trennfaktor von $T = 0,485$ beschrieben werden, wie er sich aus den Untersuchungen von Kapitel 4 ergab. Für den Kationenaustausch müssen mittlere Gleichgewichtskonstanten angenommen werden,

die entsprechend Abbildung 5.14 Funktionen der Ionenstärke sind.

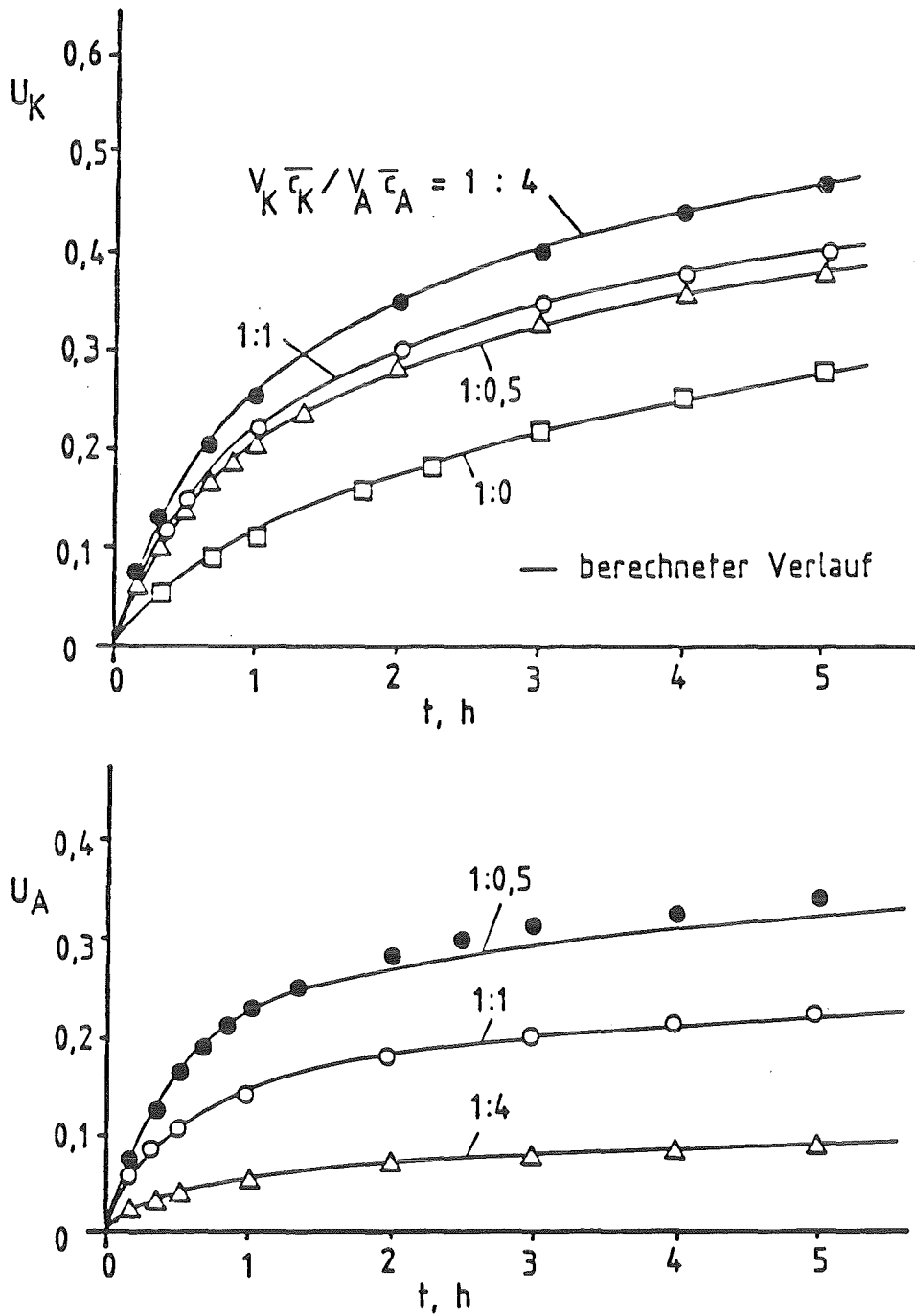


Abbildung 5.15: Verlauf der gekoppelten Regeneration von LEWATIT CNP 80 (Ca^{2+} -Form) und LEWATIT MP 600 (Cl^- -Form) mit CO_2 (1 bar); $V_L = 2,5$ l, $H_K = 3$ g, $H_A = 0,5, 1, 2$ und 4 mal $9,4$ g, $r_{0,A} = 0,475$ mm, $r_{0,K} = 0,325$ mm [89].

Die Geschwindigkeit des Kationenaustauschs ist umso größer, je mehr Anionenaustauscher das System enthält, d.h. je niedriger der pH-Wert ist. Die Geschwindigkeit des Anionenaustauschs ist erheblich größer und hängt ihrerseits vom Kationenaustausch ab, da dieser den pH-Wert erhöht und sich somit der Gleichgewichtszustand entsprechend verschiebt. Wie in der Arbeit von HORST gezeigt wurde, kann der pH-Wert als Folge des schnelleren Anionenaustauschs ein Minimum durchlaufen, das unter dem pH-Wert der reinen Kohlensäurelösung liegt. Dies bedeutet, das innerhalb des Systems kurzzeitig starke Säuren gebildet werden können, die die Regeneration des Kationenaustauschers beschleunigen.

Der Austausch wird auch bei gekoppelter Regeneration unter den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen von Gel- und Filmdiffusion beeinflusst, was bei der Berechnung berücksichtigt werden muß. Für den Angleich der Meßwerte wurden die zuvor ermittelten BIOT-Zahlen eingesetzt, da vergleichbare Strömungsbedingungen vorlagen. Die Beschreibung gelingt mit den beim reinen Anionenaustausch gefundenen konstanten Diffusionskoeffizienten. Für den Kationenaustausch müssen Interdiffusionskoeffizienten benutzt werden, die mit zunehmender Menge an Anionenaustauscher, d.h. fallendem pH-Wert kleiner werden. Diese Abhängigkeit entspricht der von HÖLL festgestellten Tendenz [87].

5.3.3.3 Regeneration in Gegenwart von CaCO_3

Falls der Kationenaustauscher mit Calciumionen beladen ist, kann während der Regeneration die maximale Löslichkeit von CaCO_3 überschritten werden, so daß festes CaCO_3 ausfällt. Für die Regeneration des Kationenaustauschers ist dies die ungünstigste Randbedingung, für den Anionenaustauscher dagegen die günstigste (s. Kap. 4). Solange kein CaCO_3 in der Lösung ausfällt, hängt der pH-Wert erheblich vom m-Wert ab, da sich Kationen- und Anionenkonzentrationen verändern. Entsprechend sind die Regeneriereffekte miteinander gekoppelt. Enthält die Lösung jedoch festes CaCO_3 , so erhöht sich die

Konzentration an Calcium nur noch parallel zur Zunahme des Gehalts an Anionen starker Säuren. Das darüberhinaus abgegebene Calcium wird in festes CaCO_3 umgewandelt. Dadurch liegt der m-Wert fest und der pH-Wert verändert sich nur noch wenig. Zwangsläufig bestehen dann für jeden Austauscher Bedingungen, die nahezu nicht mehr von der Anwesenheit des anderen Harzes abhängen. Das System entkoppelt sich selbst.

Umsatzbruchteile der Regeneration des stark basischen Austauschers LEWATIT MP 600 in NO_3^- - und SO_4^{2-} - Form sind als repräsentatives Beispiel in Abbildung 5.16 zusammengefaßt. Alle Kurven laufen mit endlicher Steigung aus dem Koordinatenursprung heraus, flachen dann langsam ab und streben dem Gleichgewichtszustand zu. Anfangssteigung und Gleichgewichtsumsatz sind erwartungsgemäß umso kleiner, je größer die Affinität des Austauschers zu dem ursprünglichen Gegenion ist und je größer die Harzmenge im Verhältnis zur Wassermenge ist.

Der Berechnung kann die Gleichgewichtslage in Form einer modifizierten LANGMUIR-Isotherme zu Grunde gelegt werden [98]. Da die Untersuchungen der Gleichgewichtslage jedoch ergeben hatten, daß beim Austausch einwertiger gegen HCO_3^- Ionen der Trennfaktor nicht von der Gesamtionenkonzentration abhängt, wurde für diese Berechnungen davon ausgegangen, daß dies auch in Gegenwart von CaCO_3 gilt. Die Gleichgewichtslage wurde daher zu jedem Zeitpunkt aus dem Trennfaktor und der aus dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht folgenden Gesamtkonzentration berechnet. Mit dieser Annahme resultiert in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten. Auch in Gegenwart von CaCO_3 bleibt ein merklicher Einfluß der Filmdiffusion bestehen. Mit in den Einfluß der Filmdiffusion einbezogen ist hier auch die endliche Geschwindigkeit der Auflösung des festen CaCO_3 . In der Literatur finden sich zwar Ansätze zur Berechnung dieser Auflösung, diese lassen sich jedoch nicht in einfacher Weise in die mathematische Behandlung des Problems einführen [116].

In Abbildung 5.17 sind für die gleichen Versuche die pH-Werte als Funktion der Zeit aufgetragen. Entsprechend dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht fällt der pH-Wert mit steigender Konzentration an Mineralsäureanionen. Dies wird von den berechneten Verläufen auch bestätigt. Dagegen durchlaufen die experimentell gefundenen pH-Werte

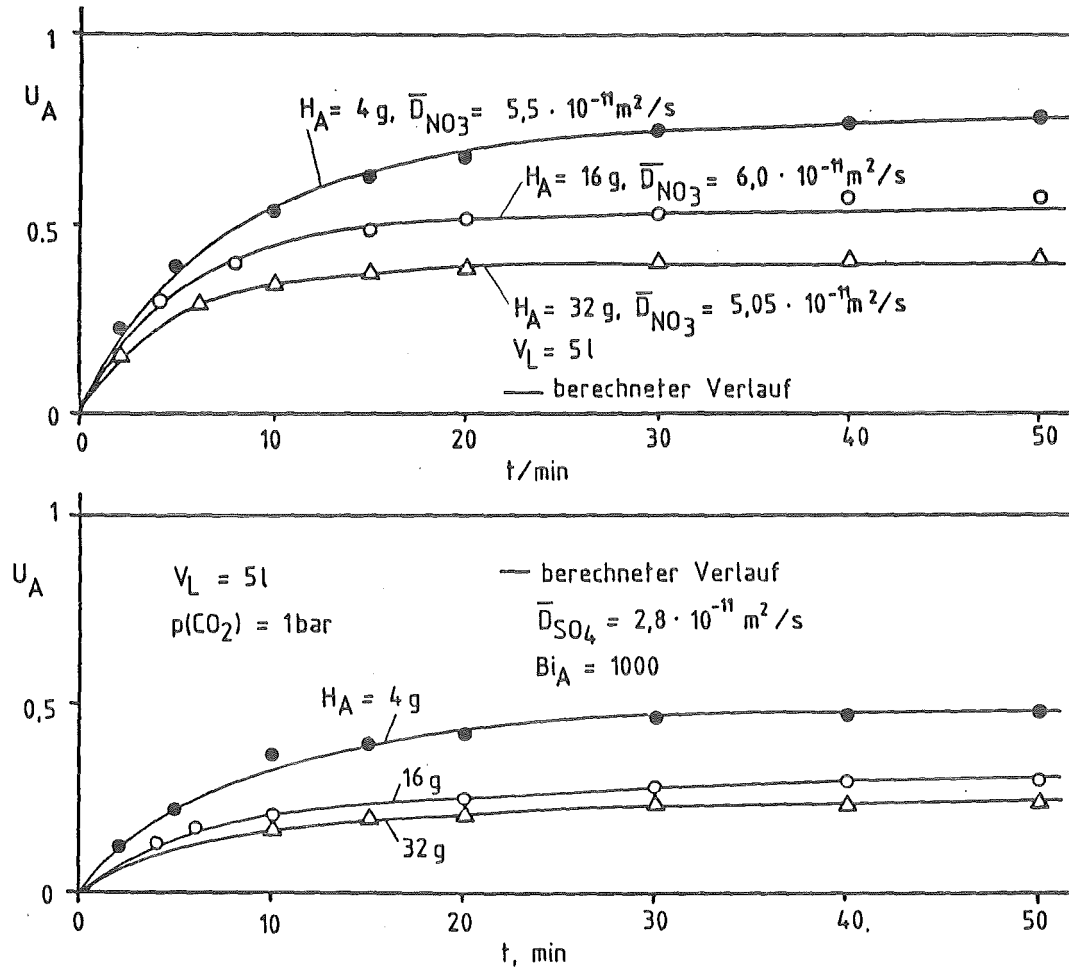


Abbildung 5.16: Umsatzbruchteile der Regeneration von LEWATIT MP 600 in Nitrat- und Sulfatform mit CO_2 (1 bar) und CaCO_3 , $r_{0,A} = 0,475 \text{ mm}$ [98].

ein Minimum, was darauf hindeutet, daß unter diesen Bedingungen der HCO_3^- -Verbrauch infolge des Austauschs zunächst größer ist als die Nachlieferung durch Auflösung des festen CaCO_3 . Erst wenn die Lösung hinreichend sauer ist, wird Calciumcarbonat aufgelöst und der pH-Wert steigt wieder an. Bei der Regeneration sulfatbeladener Harze ist der Umsatzbruchteil so klein, daß die CaCO_3 -Auflösung schnell genug ist. In diesem Falle tritt ein pH-Minimum erst bei wesentlich größeren Austauschermengen auf [99].

Als Folge der Auflösung von festem CaCO_3 muß sich die Calciumkonzentration in der Lösung erhöhen. Diese Zunahme der Calciumkonzentration läßt sich experimentell ermitteln. Trotz der

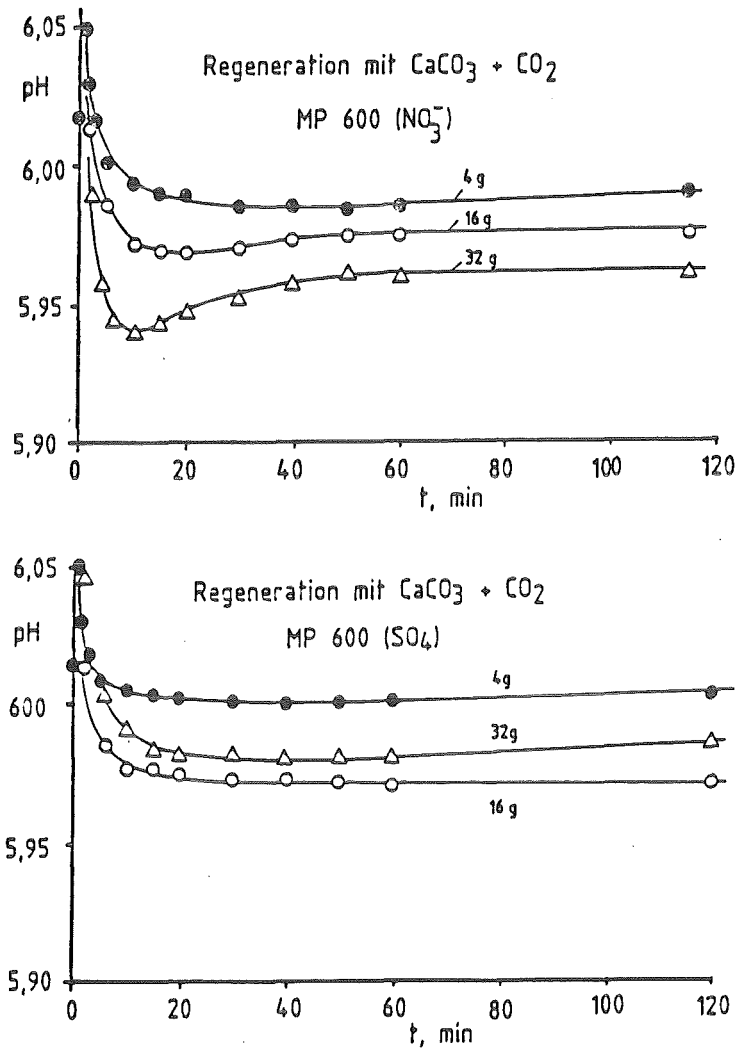


Abbildung 5.17: pH-Werte während der Regeneration von LEWATIT MP 600 in Nitrat- und Sulfatform mit CaCO_3 und CO_2 (1 bar) [98].

analytischen Probleme bei der exakten Bestimmung von gelöstem Calcium in Gegenwart von feinverteiltem CaCO_3 -Pulver zeigen die beobachteten Kurvenverläufe, daß die Nachlösung von Feststoff mit Verzögerung abläuft (Abbildung 5.18).

Der Verlauf der Regeneration des schwach sauren Austauschers AMBERLITE IRC 50 in Calciumform mit CO_2 in Gegenwart von festem CaCO_3 ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Entsprechend der geringen Konzentration der Wasserstoffionen verläuft der Austausch langsam und erreicht nur niedrige Umsatzbruchteile. Auch in diesem Fall gelingt eine

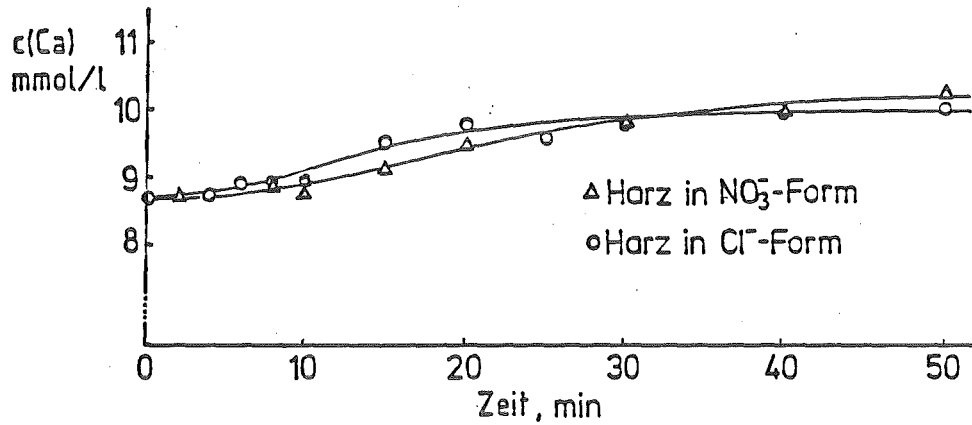


Abbildung 5.18: Zunahme der Calciumkonzentration während der Regeneration eines Cl⁻- und eines NO₃⁻-beladenen Austauschers; bei zwei Versuchen. $H_A = 8$ g, $V_L = 5$ l, $p(\text{CO}_2) = 1$ bar, $r_{0,A} = 0,475$ mm.

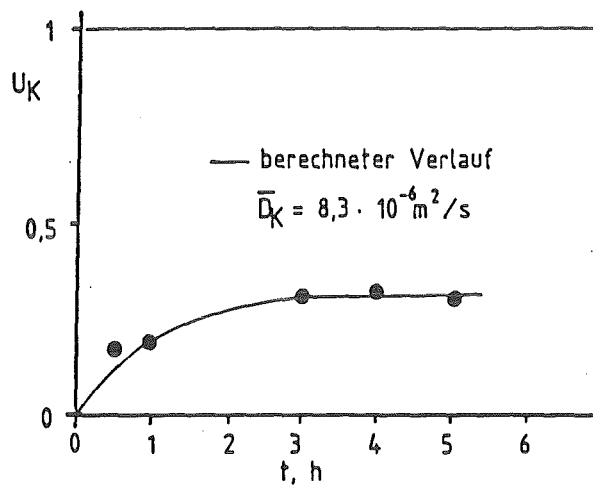


Abbildung 5.19: Verlauf der Regeneration des schwach sauren Austauschers AMBERLITE IRC 50 in Calciumform in Gegenwart von festem CaCO₃, $H_K = 2$ g, $r_{0,K} = 0,33$ mm, $p(\text{CO}_2) = 1$ bar.

hinreichend gute theoretische Beschreibung des Kurvenverlaufs mit einer ionenstärkeabhängigen Gleichgewichtskonstanten und einem Interdiffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-6} m²/s.

6. Folgerungen, praktische Anwendung

6.1 Geeignete Austauscherharze

Die Leistungsfähigkeit des Teilentsalzungsverfahrens wird in erster Linie von den Eigenschaften der verwendeten Austauscherharze bestimmt. Wünschenswert sind:

- a) eine hohe Affinität gegenüber den zu entfernenden Ionen,
- b) eine gute Regenerierbarkeit, und
- c) eine hohe Austauschgeschwindigkeit in Beladungs- und Regenerationsphase.

Da die einzelnen geforderten Eigenschaften sich teilweise gegenseitig ausschließen, stellt die Harzauswahl stets einen Kompromiß dar.

Aus den Untersuchungen zur Gleichgewichtslage des Kationenaustauschs folgt, daß Harze auf Acrylsäurebasis zwar eine höhere Affinität gegenüber Alkali- und Erdalkalitionen besitzen als Austauscher auf Methacrylsäurebasis, jedoch lassen sich die letzteren dank des höheren $p\bar{K}$ -Werts und der dadurch größeren Affinität gegenüber Wasserstoffionen auch mit schwachen Säuren wie der Kohlensäure wesentlich besser regenerieren. Insbesondere gilt dies für die Regeneration in Gegenwart von CaCO_3 . Abbildung 6.1 zeigt einen Vergleich der nutzbaren Kapazitäten von drei handelsüblichen Kationenaustauschern in Gegenwart von CaCO_3 und CaCl_2 . Erwartungsgemäß steigt die Regenerierwirkung mit steigendem $p\bar{K}$ -Wert, d.h. abnehmender Säurestärke. Mit zunehmender Konzentration an CaCl_2 in der Lösung, d.h. mit wachsender Ionenstärke, sinkt der pH-Wert, so daß die Harze besser regeneriert werden. Im Gegensatz zum Verhalten ohne festes CaCO_3 nimmt die nutzbare Kapazität dadurch zu. Die Untersuchungen der Gleichgewichtslage hatten ergeben, daß sich bei Methacrylaten und Austauschern mit Iminodiacetatgruppen mit Kohlensäure relativ große Kapazitätsanteile in die freie Säureform überführen lassen. Die Gesamtkapazität ist bei den Austauschern auf Methacrylsäurebasis jedoch höher, so daß die nutzbare Kapazität größer ist. Dadurch vermindert sich die zur Aufbereitung einer bestimmten Menge an Rohwasser erforderliche Menge an Austauscherharz. Austauscher dieses Typs sind daher für das vorgestellte Verfahren am besten geeignet.

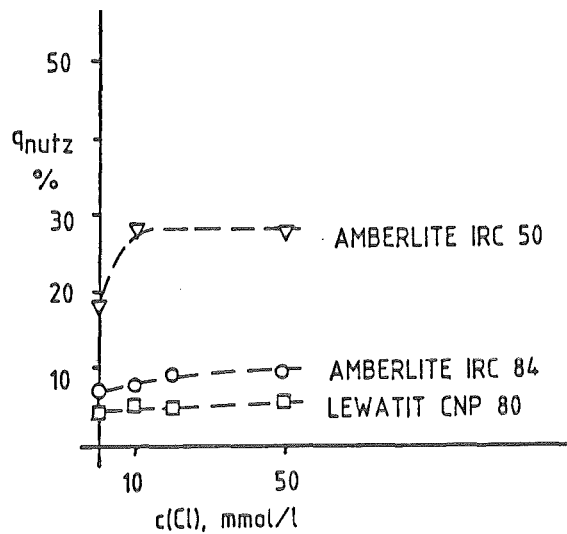


Abbildung 6.1: Nutzbare Kapazitäten verschiedener handelsüblicher Kationenaustauscher bei Regeneration in Gegenwart von CaCO_3 und CaCl_2 .

Als Anionenaustauscher kommen grundsätzlich nur stark oder mittelstark basische Typen in Frage. Mittelstark basische Harze geben Anionen starker Säuren bei der Regeneration zwar besser ab als stark basische Austauscher, werden bei niedrigen CO_2 -gehalten aber zu Teilen in die freie Basenform überführt. Bedingt durch Unterschiede in der Selektivität richtet sich die Auswahl des Anionenaustauschers vor allem nach dem Aufbereitungsziel. Für die praktische Anwendung ist außerdem auch das Verhalten gegenüber organischen Anionen von Bedeutung. In dieser Hinsicht sind vor allem acrylische Anionenaustauscher gut geeignet, da sie eine geringe Affinität zu Huminstoffen aufweisen und sie infolgedessen durch organische Wasserinhaltsstoffe weniger stark blockiert werden als andere Typen von Anionenaustauschern [117, 118].

Die Untersuchungen zur Kinetik der Entsalzung haben gezeigt, daß der Kationenaustausch stets wesentlich langsamer abläuft als der Anionenaustausch. Ursache hierfür ist die wegen der geringen Dissoziation kleine verfügbare Menge an austauschbaren Protonen. Auch während der Regeneration ist der Anionenaustausch der schnellere Teilvorgang. Da sich als Folge des langsamen Kationenaustauschs die Gleichgewichtslage des Anionenaustauschs laufend verschiebt, wird auch dessen

Geschwindigkeit von dem langsameren Kationenaustausch bestimmt.

Die Geschwindigkeit des Kationenaustauschs vermindert sich mit steigendem $p\bar{K}$ -Wert. Bei den insgesamt kleinen Geschwindigkeiten fallen die geringen Unterschiede zwischen verschiedenen Typen von Kationenaustauschern jedoch nicht ins Gewicht. Wesentliche Beschleunigungen sind nur möglich, wenn wie beim SIROTHERM - Verfahren Harzmaterial, mit wesentlich kleinerem repräsentativem Durchmesser verwendet wird, was jedoch verfahrenstechnische Schwierigkeiten mit sich bringt. Die Geschwindigkeit des Anionenaustauschs ist in allen Fällen groß und stellt kein Kriterium für die Auswahl dar.

6.2 Möglichkeiten der Berechnung

Ionenaustauscher werden in technischen Anwendungsfällen in der Regel in Filtern eingesetzt, in denen ein stationäres Harzbett von der zu behandelnden Lösung durchströmt wird. Solche Festbettanordnungen bieten insbesondere dann Vorteile, wenn die Austauschgeschwindigkeit klein ist und wenn die Restkonzentration im Produktstrom niedrig sein soll. Ein absatzweiser Austausch ist nur dann sinnvoll, wenn das aufzunehmende Ion vom Austauscher sehr stark bevorzugt wird.

Die Berechnung geht von Massenbilanzen an einer differentiell dünnen Filterschicht aus [21]. Diese Bilanz verknüpft die zeitliche Änderung der Austauscherbeladungen mit der Änderung der Konzentrationen der einzelnen Ionen in der Lösung längs des Filters. Bei Kenntnis von Gleichgewichtslage und Austauschkinetik können damit die Konzentrationen und Harzbeladungen als Funktion des Orts im Filter und der Zeit berechnet werden. Da die Gleichgewichtslage gewöhnlich nicht mit einem konstanten Trennfaktor beschrieben werden kann und die Berücksichtigung der Austauschkinetik die Lösung nichtlinearer Differentialgleichungen erfordert, verwenden ältere Arbeiten stets vereinfachende Annahmen, um Lösungen in Form von expliziten Gleichungen oder Kurvenscharen zu erhalten [119 - 121]. Ist die Austauschgeschwindigkeit groß, so kann in erster Näherung angenommen werden, daß an allen Stellen des Filters lokales Austauschgleichgewicht herrscht. Von dieser Annahme machen die Gleichgewichts-

theorien Gebrauch [122 - 126]. Dagegen berücksichtigen die Nichtgleichgewichtstheorien die endlichen Austauschgeschwindigkeiten. Je nachdem welcher Diffusionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, werden unterschiedliche Zeitgesetze angenommen, teilweise auch Beziehungen für reversible chemische Reaktionen [127 - 134].

Bei dem in der vorliegenden Arbeit diskutierten Verfahren müssen die gekoppelten Vorgänge an zwei Austauscherharzen berechnet werden. Die in den Kapiteln 4 und 5 entwickelten Ansätze zur Beschreibung von Gleichgewichtslage und Kinetik erlauben eine solche Berechnung für einfache Systeme mit je zwei Anionen (HCO_3^- und z.B. Chlorid) und zwei Kationen (Protonen und z.B. Calcium). Auf die Ergebnisse der Berechnungen dieser idealisierten Fälle soll jedoch nicht eingegangen werden.

Bei der Entsalzung natürlicher Wässer, wie sie im Rahmen der praktischen Erprobung untersucht wurde, enthält das Rohwasser jedoch stets mehrere Arten von Kationen und Anionen. Die mathematische Behandlung dieser Fälle erfordert insbesondere die Kenntnis der Mehrkomponentengleichgewichte, um die gegenseitige Beeinflussung der Sorption quantitativ zu erfassen. Solche Probleme wurden beim Ionenaustausch bisher nur für die vereinfachende Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung an den Harzen gelöst. Die gegenseitige Verdrängung äußert sich in Konzentrationswellen, die experimentelle Befunde gut bestätigen [79, 135 - 137]. Eine gleichartige Vereinfachung ist bei dem vorliegenden Austauschvorgang nicht gerechtfertigt. Das in der Entwicklung befindliche Berechnungsverfahren ermöglicht prinzipiell auch die Berechnung der Entsalzung von Mehrkomponentenmischungen. Da bisher jedoch keine Daten zur Gleichgewichtslage solcher Systeme vorliegen, ist die theoretische Berechnung der Durchbruchkurven der in den folgenden Abschnitten diskutierten praktischen Anwendungsfälle im Augenblick noch nicht möglich.

6.3 Versuche im Laboratoriumsmaßstab

6.3.1 Verfahrenstechnisches Prinzip

Das Grundprinzip des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verfahrens sieht vor, daß beide Austauscher in Kontakt mit der gleichen Lösung stehen. Diese Bedingung läßt sich am einfachsten mit einem Mischbett verwirklichen. Die Mischung beider Harzkomponenten sorgt sowohl während der Entsalzungs- als auch der Regenerationsphase für optimale Bedingungen. In der Entsalzungsphase neutralisieren sich die abgegebenen Ionen gegenseitig weitgehend, so daß keine "Gegenioneneffekte" auftreten, die den Austausch hemmen. Während der Regeneration erhöht jeder Austauscher die Coionenkonzentration für das andere Harz, wodurch die Regenerierwirkung verbessert wird. Die Harze müssen daher auch in der Mischung regeneriert werden. Gegenüber konventionellen Mischbettverfahren, in denen die Harze zur Regeneration getrennt werden müssen, bedeutet dies eine wesentliche Vereinfachung.

Für die Versuche zur praktischen Erprobung im Laboratoriumsmaßstab wurden mehrere Versuchsanlagen unterschiedlicher Größe benutzt, deren grundsätzlicher Aufbau in Abbildung 6.2 wiedergegeben ist [64, 72, 138]. Während der Teilentsalzungsphase wird das Mischbettfilter im Abwärtsstrom als Festbett betrieben, wobei im Produktwasserstrom kontinuierlich pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen und Proben zur Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Ionenarten entnommen werden können (gestrichelter Verlauf). Regeneriert wird absatzweise in mehreren Stufen. Bei unterbrochenem Wasserdurchfluß wird dazu CO_2 -Gas mit Hilfe eines Kompressors im Kreislauf gepumpt. Der CO_2 -Partialdruck wird über eine Vorratsflasche mit Reduzierventil konstant gehalten. Die Umwälzung der Gasphase bewirkt eine Fluidisierung des Harzmaterials, wodurch ein Zusammenbacken von Körnern durch ausfallendes CaCO_3 oder CaSO_4 vermieden wird. Nach einer bestimmten Zeit wird das Wasser ersetzt und es wird erneut CO_2 im Kreislauf gepumpt. Die Anzahl dieser Regenerationsstufen wurde bei den verschiedenen Versuchsserien variiert.

Der Verlauf der absatzweisen Regeneration und die sich einstellenden Gleichgewichtszustände sind schematisch in Abbildung 6.3

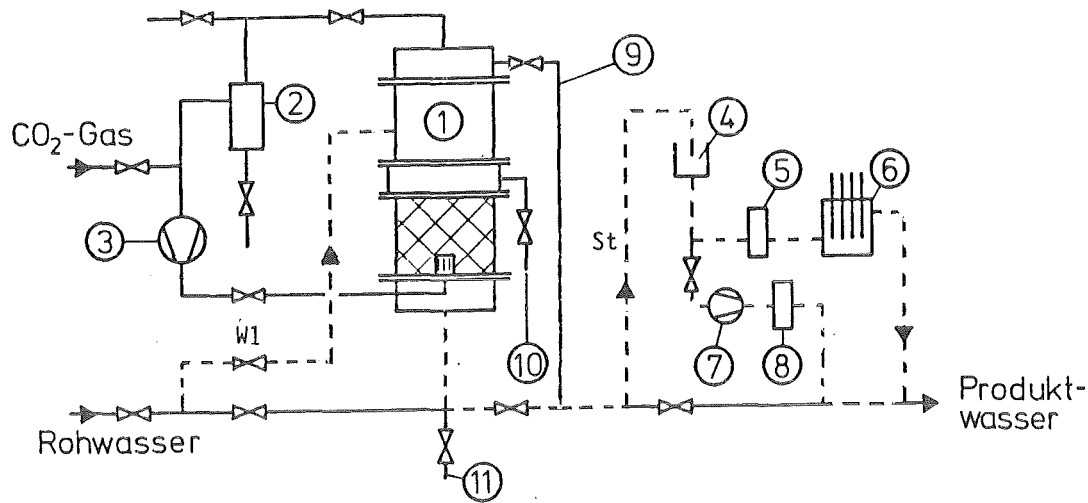


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau der Versuchsanlagen. 1 = Mischbettfilter, 2 = Wasserabscheider, 3 = Kompressor, 4 = Überlaufbehälter, 5 = pH-Meßzelle, 6 = Anschluß für Probennehmer, 7 = Bypasspumpe, 8 = Leitfähigkeitsmeßzelle, 9 = Spülwasserleitung, 10 = Probenahmeanschluß, 11 = Entleerung.

wiedergegeben. Innerhalb einer Regenerationsstufe verändert sich der Zustand des Systems längs je einer Arbeitsgeraden vom den Ausgangspunkten K_1 , K_2 und K_3 , bzw. A_1 , A_2 und A_3 bis zu den Gleichgewichtszuständen auf den Isothermen. Die Steigung dieser Geraden ergibt sich aus Massenbilanzen zu $-V_L/H_K$ und $-V_L/H_A$ [139]. Angesichts der geringen Wassermengen verlaufen beide Geraden sehr flach. Bei der Regeneration eines mit Magnesium beladenen Kationenaustauschers sowie eines mit Chlorid- oder Nitrationen beladenen Anionenaustauschers ergeben sich die Gleichgewichtszustände in allen Stufen aus den Schnittpunkten von Arbeitsgerade und Isotherme. Im Falle der Regeneration eines mit Calcium beladenen Austauschers trifft dies in der ersten Stufe nicht zu. Hier kann die dem CO₂-Gehalt und der Konzentration der Anionen entsprechende maximale Calciumkonzentration nicht überschritten werden. Das Harz wird somit bei konstantem Calciumgehalt der Lösung regeneriert, wobei die abgegebene Calciummenge als festes CaCO₃

ausfällt. Erst für die weiteren Stufen ergibt sich der Gleichgewichtszustand auch hier aus dem Schnittpunkt von Isotherme und Arbeitsgerade. Ähnliches gilt im Prinzip für die Regeneration des mit Sulfationen beladenen Anionenaustauschers. Im Gegensatz zu CaCO_3 bildet CaSO_4 jedoch übersättigte Lösungen.

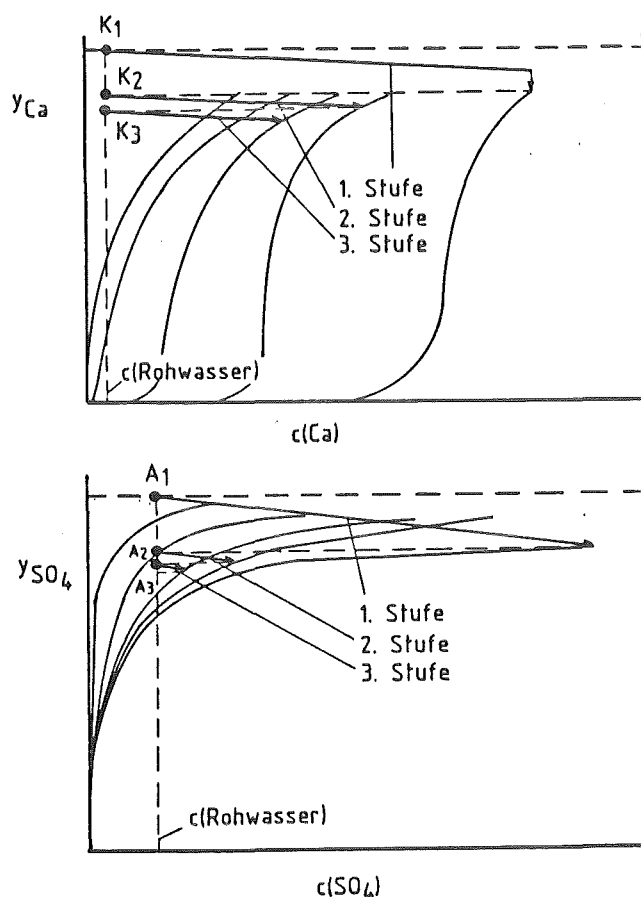


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der absatzweisen Regeneration der beiden Harze.

6.3.2 Gekoppelter Kationen- und Anionenaustausch

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Verfahren am Beispiel der gleichzeitigen Entfernung von Sulfat- und Erdalkalitionen aus einem Grundwasser getestet [140]. Die wichtigsten Analysenwerte sind in Tabelle 6.1 enthalten.

Ausgehend von den Resultaten der Gleichgewichtsuntersuchungen bestand

die Harzmischung in der überwiegenden Zahl der Versuche aus einem Kationenaustauscher auf Methacrylsäurebasis und einem Anionenaustauscher des Typs II (Mischung I). Nur in wenigen Versuchen wurde zu Vergleichszwecken auch eine Mischung benutzt, die einen stärker sauren Kationenaustauscher auf Acrylsäurebasis enthielt (Mischung II).

Tabelle 6.1: Angaben zum Rohwasser

$c(\text{Ca}+\text{Mg})$	5,50 mmol/l
$c(\text{Cl})$	0,85 mmol/l
$c(\text{SO}_4)$	1,90 mmol/l
$c(\text{HCO}_3)$	6,20 mmol/l
pH-Wert	7,23

Die Regeneration wurde stets mit unbehandeltem Rohwasser in jeweils drei Stufen durchgeführt. Abbildung 6.4 zeigt einen Vergleich der experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe während der Regeneration von je einem Versuch mit beiden Harzmischungen. Als Folge der geringeren Dissoziation des Kationenaustauschers der Mischung I ($p\bar{K} = 5,41$) erreicht die Konzentration der Erdalkalitionen in allen drei Stufen hohe Werte. In der ersten Stufe wurden stets Ausfällungen von CaCO_3 beobachtet. Der m-Wert war damit maximal, was die Regeneration des Anionenaustauschers begünstigt. In Übereinstimmung mit den Grundlagenuntersuchungen ist die Regenerierwirkung bei dem stärker sauren Kationenaustauscher der Mischung II ($p\bar{K} = 4,50$) erheblich geringer. Ausfällungen von CaCO_3 traten hier nicht auf, so daß sich ein niedrigerer m-Wert einstellte als bei der anderen Mischung. Dadurch war auch die Regeneration des Anionenaustauschers schlechter. In beiden Fällen zeigt der Verlauf der Sulfatkonzentrationen, daß der Anionenaustausch der langsameren Regeneration des Kationenaustauschers folgt.

Die nutzbaren Kapazitäten, die sich aus den anschließenden Entsalzungsperioden ermitteln lassen, liegen bei der Mischung I für den Kationenaustauscher bei 30 - 50% der Gesamtkapazität und bei etwa 10% für den Anionenaustauscher. Bei der Mischung II betragen die entsprechenden Werte 10% bzw. 5%. Dies entspricht in guter Näherung den Kapazitäten, die sich aus den Isothermen abschätzen lassen.

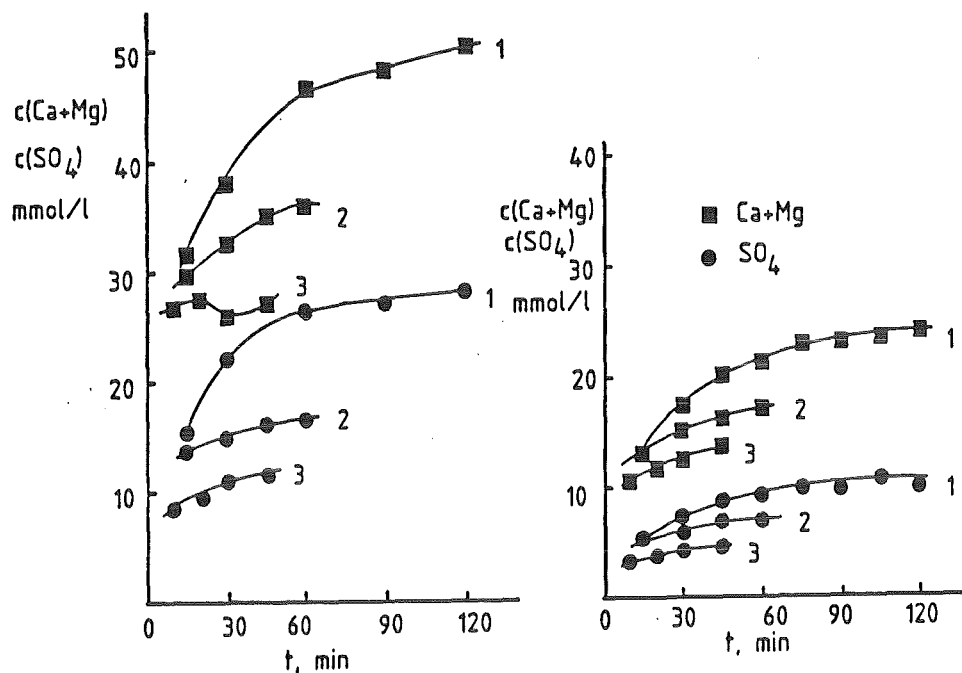


Abbildung 6.4: Verlauf der Konzentrationen von Erdalkali- und Sulfationen bei der dreistufigen Regeneration. Links: Mischung I, rechts: Mischung II [140].

Entsprechend den unterschiedlichen Ergebnissen der Regeneration zeigen die Durchbruchskurven der Versuche zur Teilentsalzung mit beiden Harzmischungen erhebliche Unterschiede (Abbildung 6.5).

In den Versuchen mit der Austauschermischung I wurde die Konzentration der Erdalkalitionen anfänglich um 40% vermindert. Als Folge der geringen Schütthöhe sowie der langsamen Austauschgeschwindigkeit steigt der Gehalt an Calcium und Magnesium rasch an. Die Konzentration an Sulfat wird prozentual stärker vermindert und steigt infolge des größeren Anteils in der Harzmischung (75%) sowie der wesentlich höheren Austauschgeschwindigkeit über längere Zeit nur wenig an. Mit der anderen Austauschermischung wird dagegen nur eine minimale Verminderung sowohl der Konzentrationen der Erdalkalien als auch der Sulfationen erzielt.

Als Folge der Bildung von Kohlensäure, bzw. physikalisch gelöstem CO_2 ist das Produktwasser leicht sauer und weist pH-Werte zwischen 6 und 7 auf. In technischen Anlagen muß das überschüssige CO_2 ausgegast

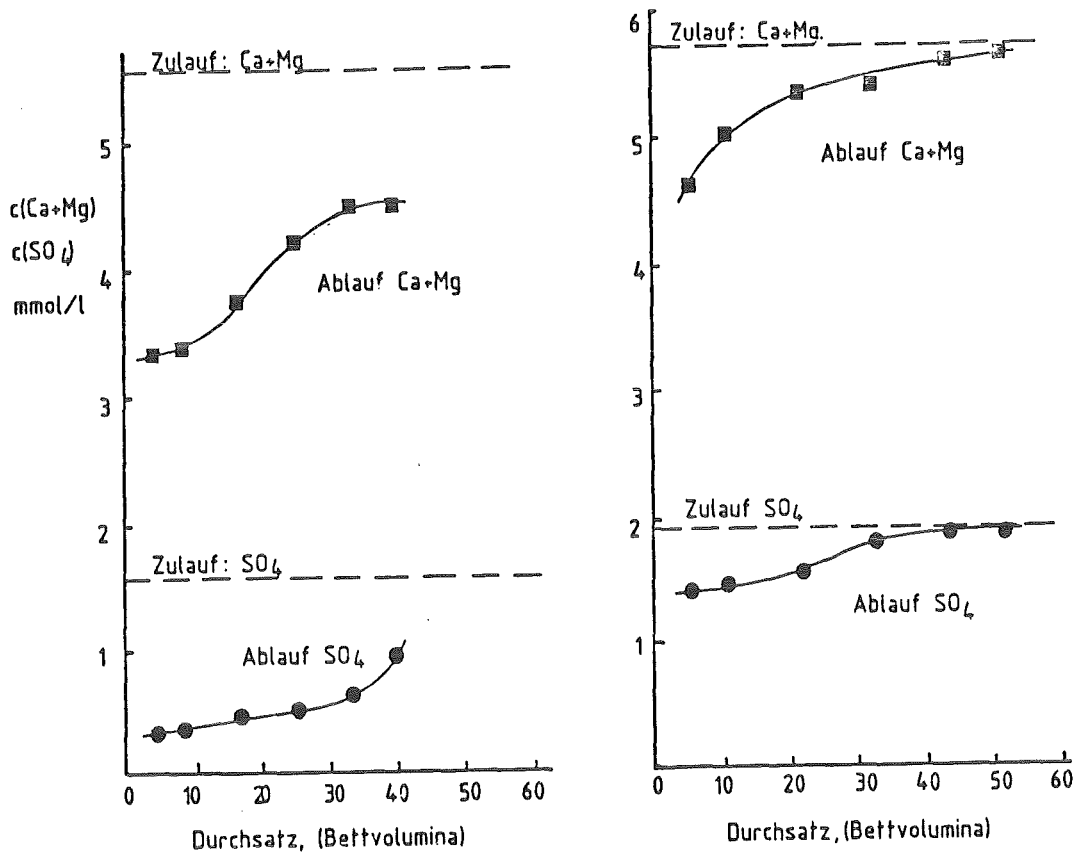


Abbildung 6.5: Durchbruchkurven bei Verwendung unterschiedlicher Austauschermischungen. Links: Mischung I, rechts: Mischung II [140].

werden, um das Produktwasser ins Kalk- Kohlensäure- Gleichgewicht zu bringen.

In einer zweiten Versuchsserie wurde das Verfahren zur Verminderung der Konzentration an Nitraten aus einem Rohwasser erprobt, das merkliche Konzentrationen an Sulfat aufwies. Tabelle 6.2 enthält die wichtigsten Analysenwerte des Rohwassers.

Um die von den Austauscherherstellern empfohlene Mindestschütthöhe von 0,8 m zu bekommen, wurde eine längere Filtersäule benutzt und die eingefüllte Harzmenge vergrößert. Im Rahmen dieser Versuchsserie wurde nur die Harzmischung I verwendet. Sämtliche Angaben zur Versuchsanlage und zu den Betriebsbedingungen sind im Anhang in Tabelle 11.6.2 enthalten.

Tabelle 6.2: Angaben zum Rohwasser

c(Ca)	4,33 mmol/l
c(Mg)	0,82 mmol/l
c(Cl)	2,00 mmol/l
c(NO ₃)	1,25 mmol/l
c(SO ₄)	1,80 mmol/l
c(HCO ₃)	4,30 mmol/l
pH-Wert	7,22

Die Regeneration wurde in diesen Serien in je vier Stufen von jeweils 30 Minuten Dauer durchgeführt, um ein etwa gleiches Verhältnis von Gesamtwassermenge zu Harzvolumen zu haben wie in den zuvor diskutierten Versuchen. Der Ablauf der Regeneration entspricht dem in Abbildung 6.3 gezeigten Schema. Abbildung 6.6 zeigt die Entwicklung der Konzentrationen von Erdalkalien, Sulfat-, Nitrat- und Chloridionen während der vier Stufen der Regeneration. Dank des Ausfalls von festem CaCO₃ bestanden auch in diesen Versuchsserien optimale Bedingungen für die Regeneration des Anionenaustauschers. Die erreichten Gleichgewichtskonzentrationen von Erdalkalien und Sulfationen liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den zuvor besprochenen Versuchen. Die Werte für Nitrat und Chlorid sind dagegen wesentlich niedriger, was eine Folge der geringeren Anteile dieser Ionen an der Gesamtbeladung des Anionenaustauschers am Ende der Entsalzungsphase ist. Die Konzentrationen von Calcium und Magnesium sowie von Sulfat zeigen am Ende der ersten Stufe einen synchronen Abfall. Dies deutet darauf hin, daß Calciumsulfat ausgefallen ist.

Die Durchbruchkurven während der Teilentsalzung sind in Abbildung 6.7 wiedergegeben. Bedingt durch die vergrößerte Schichthöhe wird bei allen Kurven eine zunächst konstante Konzentration des Produktwassers erreicht. Der Gehalt an Erdalkalitionen wird anfänglich um 2 mmol/l vermindert und steigt als Folge abnehmender Abgabe von HCO₃⁻-Ionen durch den Anionenaustauscher und abnehmender Austauschgeschwindigkeit am Kationenaustauscher später wieder an. Ebenso wie bei allen anderen Versuchsserien wird ein vollständiger Durchbruch jedoch erst nach relativ langer Zeit erreicht.

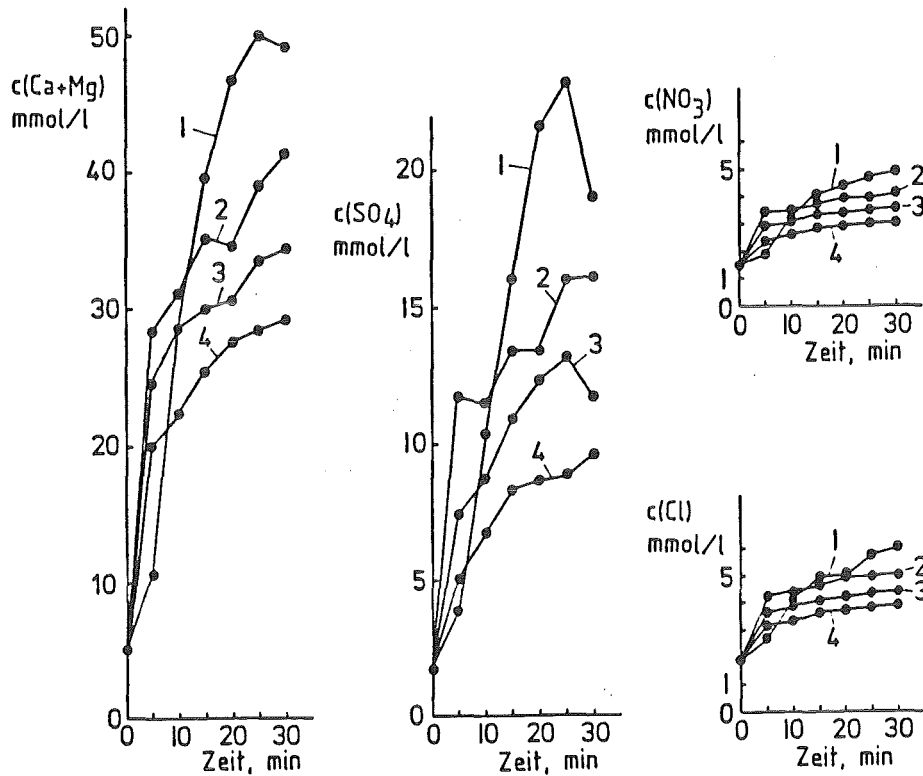


Abbildung 6.6: Verlaufe der Konzentrationen von Erdalkalitionen, Sulfat-, Nitrat- und Chloridionen während der vierstufigen Regeneration [141].

Der Sulfatgehalt wird dank der hohen Affinität zum Austauscher sehr stark vermindert, während die Konzentrationen von Nitrat und Chlorid nur etwa halbiert werden. Die Durchbruchkurven weisen ab einem Durchsatz von etwa 20 Bettvolumina die für die Sorption aus Mehrstoffgemischen typischen Konzentrationüberhöhungen auf, die eine Folge von Verdrängungsvorgängen sind [142, 143]. Bei dem hier verwendeten Austauscherharz und unter den gewählten Versuchsbedingungen fällt die Verdrängung der Chloridionen durch Sulfat und Nitrat fast genau mit der Verdrängung von Nitrat durch Sulfat zusammen.

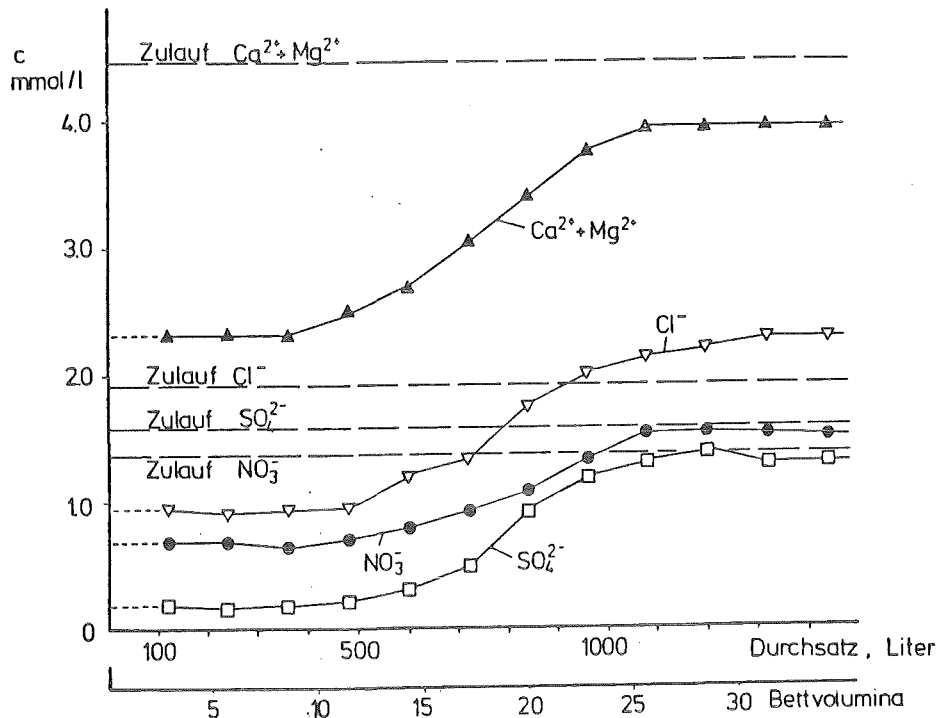


Abbildung 6.7: Durchbruchkurven der gleichzeitigen Entfernung von Erdalkalien, Sulfat-, Nitrat- und Chloridionen [141].

6.3.3 Reiner Anionen- oder Kationenaustausch

Wird im Grenzfall nur eine Verminderung der Konzentration der Anionen angestrebt, so ergibt sich die maximale Säulenkapazität, wenn das Filter nur Anionenaustauscherharz enthält, das unter Zugabe von $CaCO_3$ regeneriert wird. Diese Verfahrensvariante wurde am Beispiel der Sulfatelimination eingehend untersucht [64]. Tabelle 6.3 enthält die Rohwasserdaten, die Versuchsbedingungen sind in Kapitel 11.6.3 im Anhang zusammengefaßt.

Abbildung 6.8 zeigt den Verlauf der Konzentrationen von Sulfat und Erdalkalitionen, sowie des pH-Werts für drei charakteristische Versuche. Es zeigt sich, daß der Sulfatgehalt unter den gewählten Bedingungen von 3 mmol/l auf 1,5 mmol/l vermindert werden kann. Als Folge der gleichzeitigen Erhöhung der Konzentration der HCO_3^{-} -Ionen

Tabelle 6.3: Angaben zum Rohwasser

c(Ca+Mg)	5,50 mmol/l
c(Cl)	1,21 mmol/l
c(SO ₄)	3,00 mmol/l
c(HCO ₃)	4,82 mmol/l
pH-Wert	7,38

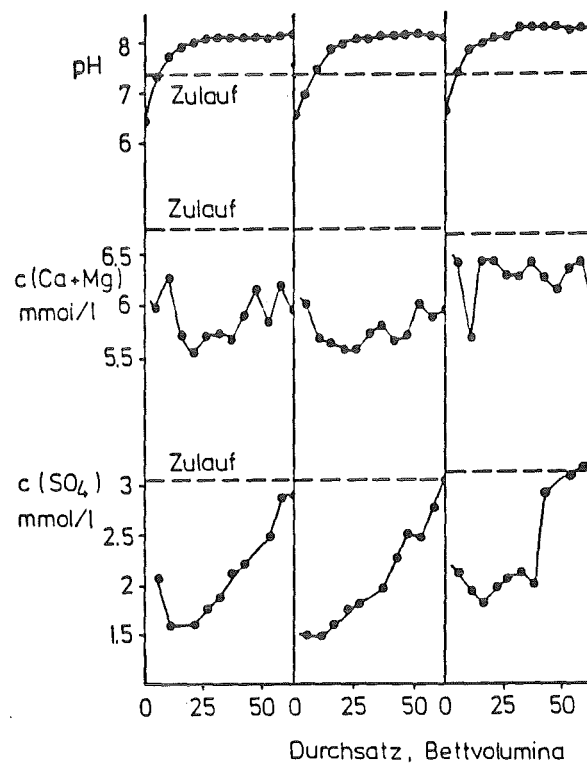


Abbildung 6.8: Verlauf von den Konzentrationen von Sulfat- und Erdalkalitionen sowie des pH-Werts bei reinem Anionenaustausch [64].

steigt der pH auf Werte über 8 an, was zu Ausfällungen von CaCO_3 führt. Das Produktwasser muß daher auch beim reinen Anionenaustausch in einem Nachaufbereitungsschritt ins Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gebracht werden. Dies kann durch Säurezugabe oder auch durch eine Ausfällung von CaCO_3 erfolgen.

Wird dagegen nur eine Entcarbonisierung gefordert, so ist die Filterkapazität dann maximal, wenn nur Kationenaustauscher eingesetzt

ist. Dieser Fall ist von BERGER-WITTMAR [58, 59], SOINE [61] sowie KLEIN und VERMEULEN [62] ausführlich untersucht und beschrieben worden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Vergleichsversuche zur Entfernung der Erdalkalien bei reinem Kationenaustausch und bei Mischbettbetrieb durchgeführt [144]. Tabelle 6.4 enthält Angaben zum Rohwasser, die Versuchsbedingungen sind in Kapitel 11.6.4 enthalten.

Tabelle 6.4: Angaben zum Rohwasser

c(Ca)	1,98 mmol/l
c(Mg)	0,98 mmol/l
c(Cl)	0,31 mmol/l
c(SO ₄)	0,11 mmol/l
c(HCO ₃)	5,39 mmol/l
pH-Wert	7,53

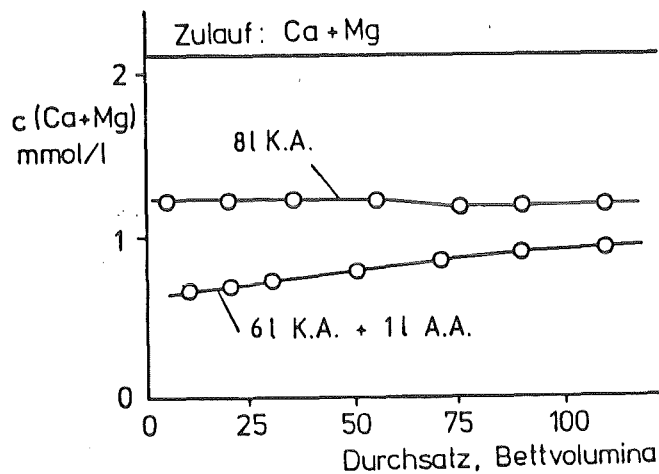


Abbildung 6.9: Verlauf der Konzentrationen von Erdalkalitionen bei Mischbettbetrieb und reinem Kationenaustausch [144].

Abbildung 6.9 zeigt einen Vergleich der Durchbruchkurven aus zwei Versuchen. Die Unterschiede verdeutlichen den Einfluß des Anionenaustauschers, der Neutralsalzanionen durch Hydrogencarbonat ersetzt und dadurch die für den Kationenaustauscher verfügbare Menge an Calcium und Magnesium erhöht. Dadurch wird die Konzentration der

Erdalkalien stärker herabgesetzt als beim reinen Kationenaustausch.

6.4 Technischer Maßstab

6.4.1 Allgemeines

Um zu prüfen, ob sich entsprechende Entsalzungsleistungen auch in technischem Maßstab erreichen lassen, baute die Firma WABAG im Jahre 1982 im Auftrag des Kernforschungszentrums Karlsruhe eine mobile Versuchsanlage für Durchsätze bis $5 \text{ m}^3/\text{h}$, mit der das als CARIX (CARbon dioxide REgenerated Ion eXchange resins [145]) bezeichnete Verfahren unter praktischen Bedingungen getestet werden konnte. Insbesondere sollte dabei auch geklärt werden, ob der apparative Aufwand eine großtechnische Verwirklichung ermöglichte und ob mit dem Verfahren eine wirtschaftliche Entsalzung erreicht werden kann. Abbildung 6.10 zeigt ein Foto der Anlage. Die technischen Daten sind in in Tabelle 11.6.5 im Anhang enthalten.

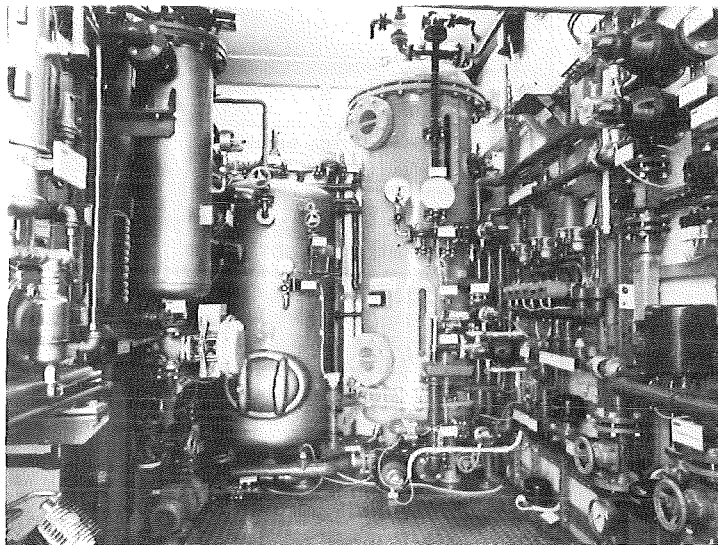


Abbildung 6.10: Innenansicht der Pilotanlage.

6.4.2 Verfahrenstechnisches Konzept

Das Konzept des Mischbetts wurde auch im Pilotmaßstab beibehalten. Ebenso wie in den Laboratoriumsanlagen wird das Filter während der Teilentsalzungsphase als Festbett durchströmt. In der Regel erfolgt die Durchströmung von oben nach unten, doch erlaubt die Konstruktion der Anlage auch einen Entsalzungsbetrieb mit umgekehrter Strömungsrichtung (Abbildung 6.11).

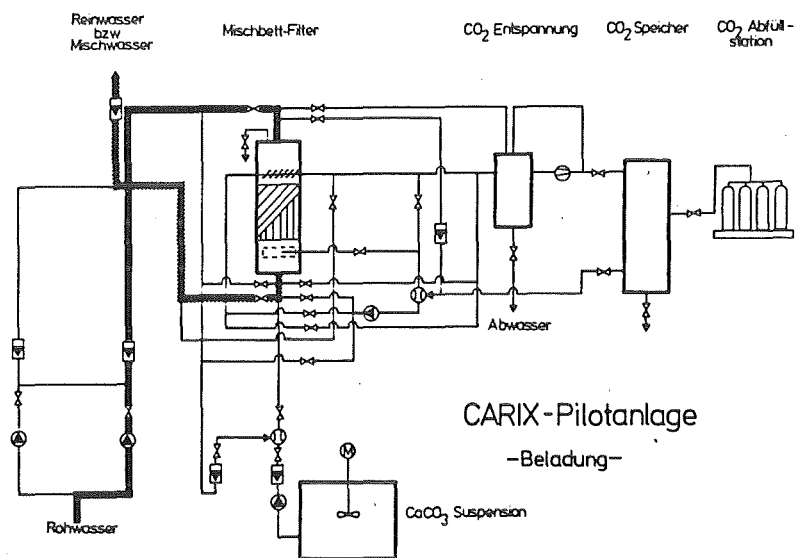


Abbildung 6.11: Durchströmung der Pilotanlage während der Teilentsalzung.

Abweichend vom Betrieb der Laboratoriumsanlagen erfolgt die Regeneration aber nicht absatzweise, sondern bei kontinuierlicher Durchströmung des Filterbetts im Gegenstrom. Zusätzlich zu dem Wasserstrom wird auch gasförmiges CO_2 hindurchgeleitet, um das Harzmaterial aufzuwirbeln, damit es bei Ausfällungen von CaCO_3 und CaSO_4 nicht zu Verbackungen von Austauscherkörnern kommen kann. Abbildung 6.12 zeigt das Fließschema während der Regeneration. Zur Verbesserung der Regenerierwirkung auf den Anionenaustauscher kann zusätzlich eine

CaCO_3 -Suspension zudosiert werden. Die Anlage ist ferner mit Einrichtungen zur Rückgewinnung von unverbrauchtem CO_2 aus dem Regenerat ausgerüstet.

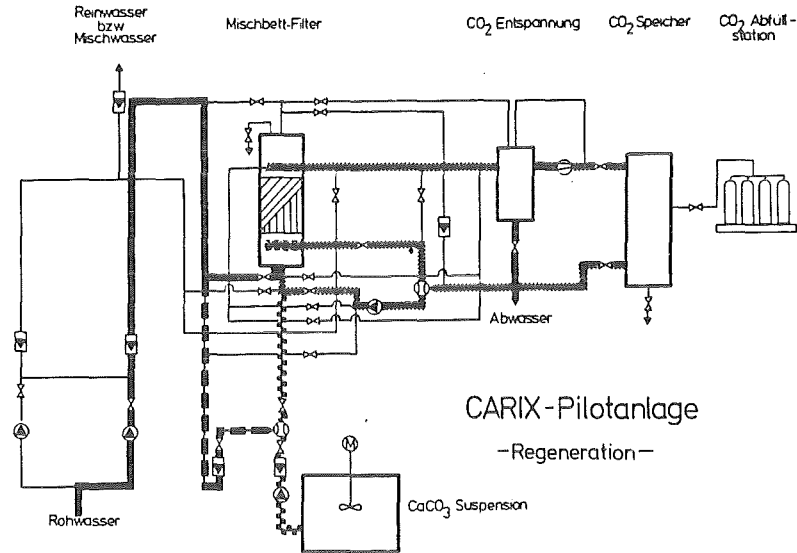


Abbildung 6.12: Fließschema der Pilotanlage während der Regeneration.

Die Regeneration in einem durchströmten Wirbelbett kann als eine Folge sehr vieler differentieller Regenerationsstufen aufgefaßt werden. Bei unendlicher schneller Austauschgeschwindigkeit ergeben sich Harz-zustand und Ablaufkonzentration aus der Isotherme, bei endlicher Geschwindigkeit liegt der Systemzustand auf der jeweiligen Arbeitsgeraden. Der Abstand vom Gleichgewichtspunkt ist umso größer, je langsamer der Austauschvorgang ist.

Die Konzentration der von den Austauschern abgegebenen Species nimmt während der Regeneration daher stetig ab. Abbildung 6.13 zeigt den schematischen Ablauf am Beispiel eines mit Calcium beladenen Kationenaustauschers und eines mit Sulfat beladenen Anionenaustauschers bei Annahme spontaner Gleichgewichtseinstellung an beiden Harzen. Zu Beginn fällt Calciumcarbonat aus und die abfließende Lösung hat eine Calciumkonzentration, die sich als Folge des Drucks und des Sulfatgehalts ergibt. Solange festes CaCO_3 ausfällt, bewegt sich der Systemzustand für den Kationenaustauscher längs der Geraden 1 - 2 bis zu der Calciumkonzentration, bei der das Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 gerade

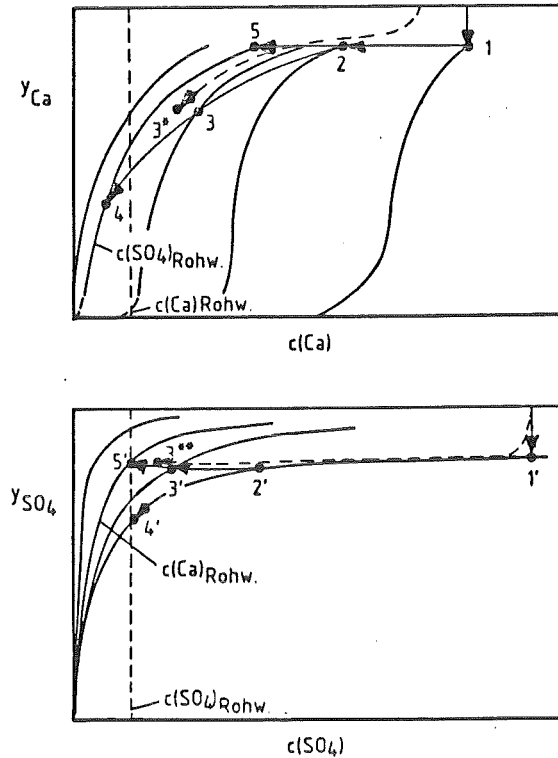


Abbildung 6.13: Schematischer Verlauf der Regeneration in einem durchströmten Wirbelbett.

erreicht ist. In Abwesenheit von CaCO_3 vermindert sich der pH-Wert, so daß die Calciumbeladung des Kationenaustauschers weiter abnimmt. Gleichzeitig sinkt auch die Sulfatkonzentration, so daß sich der Zustand für den Kationenaustausch vom Punkt 2 zum Punkt 3 verschiebt. Im Grenzfall erreicht der Sulfatgehalt die Konzentration des Rohwassers. Der Endzustand des Kationenaustauschers liegt dann auf der Isotherme, die sich bei diesem Sulfatgehalt ergibt.

Der Zustand des Anionenaustauschers verschiebt sich in Gegenwart von festem CaCO_3 zunächst auf der Isotherme von 1' nach 2'. Wenn kein CaCO_3 mehr ausfallen kann, d.h. bei abnehmendem pH-Wert, vermindert sich die Sulfatkonzentration der Lösung zwar weiter, die Beladung des Anionenaustauschers kann sich jedoch wieder erhöhen (vergl. Kap. 4.5). Der Zustand verschiebt sich in dieser Phase vom Punkt 2' nach 3'. Im Grenzfall liegt der Endzustand auf der Isotherme, die sich für die Calciumkonzentration des Rohwassers ergibt.

Enthält das Rohwasser der Regeneration dagegen ständig CaCO_3 , so vermindert sich der pH-Wert praktisch nicht. Der Zustand des Kationen-

austauschers bewegt sich in diesem Fall von 1 nach 5, der des Anionen- austauschers folgt der Isotherme von 1' nach 5'. Bei nicht spontaner Einstellung der Austauschgleichgewichte, d.h. bei endlichen Austausch- geschwindigkeiten, ändert sich der Zustand des Systems längs der gestrichelten Linien.

6.4.3 Beispiel

Mit der beschriebenen Pilotanlage wurde das CARIX - Verfahren in mehreren Wasserwerken und für unterschiedliche Aufbereitungsaufgaben getestet. An einem dieser Standorte war gefordert, den Sulfatgehalt des Rohwassers von etwa 3 mmol/l auf rund 0,8 mmol/l (= 80 mg/l) zu vermindern und gleichzeitig die Konzentrationen von Erdalkalien und HCO_3^- -Ionen zu vermindern. Die für diese Aufgabenstellung gewählten Betriebsdaten der Anlage sind in Tabelle 11.6.5 zusammengefaßt. Tabelle 6.5 zeigt die Zusammensetzung des Rohwassers.

Tabelle 6.5: Angaben zum Rohwasser

c(Ca+Mg)	5,40 mmol/l
c(Cl)	1,70 mmol/l
c(SO ₄)	2,60 mmol/l
c(HCO ₃)	5,20 mmol/l
pH-Wert	7,25

Nachdem das Ziel dieser Untersuchungen die weitgehende Entfernung der Sulfationen war, wurde in der Regeneration eine CaCO_3 -Suspension zugegeben, um für den Anionenaustauscher optimale Bedingungen zu gewährleisten. Abbildung 6.14 zeigt den Verlauf der Konzentrationen von Sulfat und Erdalkalitionen im Regenerat. Abgesehen vom Anfangsbereich, wo sich der nur langsam steigende CO_2 -Partialdruck und Verdünnungseffekte auswirken, fallen beide Konzentrationen in Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen. Eine Erhöhung der Konzentration der CaCO_3 - Suspension hat nur einen geringfügigen Einfluß.

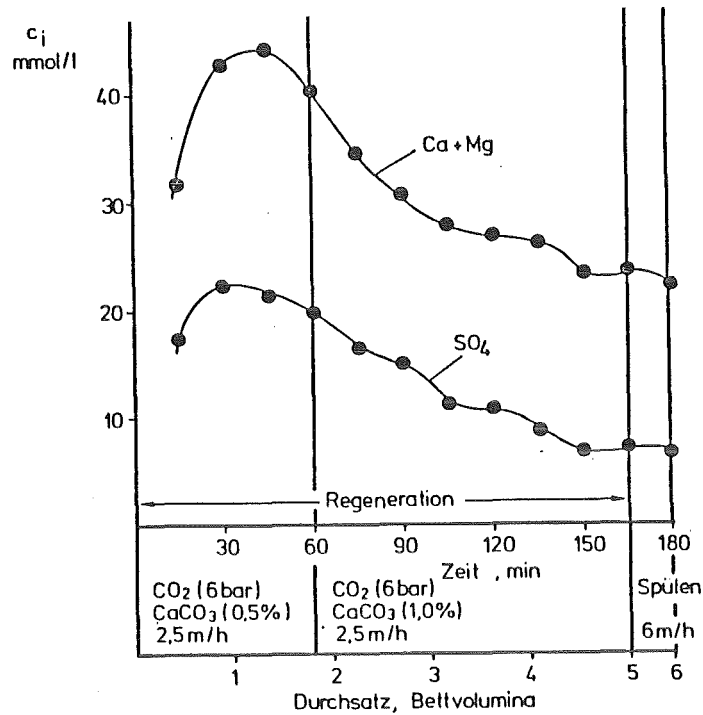


Abbildung 6.14: Verlauf der Konzentrationen von Sulfat- und Erdalkalitionen während der Durchflußregeneration in der Pilotanlage.

Durchbruchskurven für die Teilentsalzung sind in Abbildung 6.15 wiedergegeben. Das Bild zeigt einen nahezu parallelen Verlauf der Konzentrationen von Sulfat- und Erdalkalitionen. Der Chloridgehalt wird anfänglich ebenfalls vermindert. Infolge der Verdrängung durch Sulfat tritt hier jedoch eine starke Konzentrationserhöhung auf. Bis zum vollständigen Sulfatdurchbruch bleibt die Konzentration an Chlorid im Mittel dadurch gleich. Die Auftragung der Konzentrationen des in einem Behälter aufgefangenen Mischwassers (Abbildung 6.16) verdeutlicht, daß der geforderte Produktgehalt nach einem Durchsatz von etwa 30 Bettvolumina erreicht ist. Unter Berücksichtigung der für Regeneration und Spülzwecke verbrauchten 6 Bettvolumina liegt die Wasserausbeute daher bei 83%. In diesen Versuchen lag der Verbrauch an Kohlenstoffdioxid bei etwa 20 kg pro Regeneration, woraus sich ein spezifischer Verbrauch von 1 kg pro m³ an aufbereitetem Wasser errechnet.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Anlage zur Nitratentfernung aus einem Rohwasser mit 1,40 mmol/l NO₃ und 1,50 mmol/l SO₄ eingesetzt. Dabei konnte gezeigt werden, daß das Verfahren unter den gegebenen Randbedingungen eine Verminderung des Nitratgehalts unter

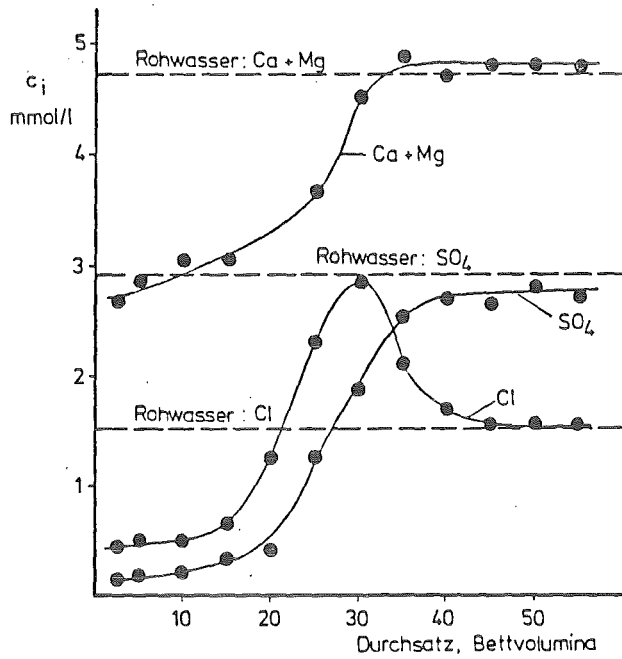


Abbildung 6.15: Durchbruchkurven von Sulfat, Chlorid und Erdalkalien.

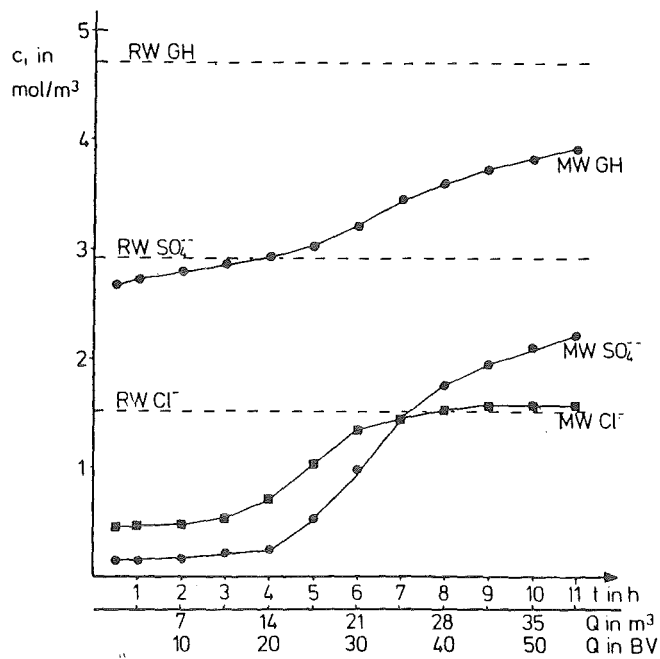


Abbildung 6.16: Konzentrationen von Sulfat und Erdalkalitionen des in einem Behälter aufgefangenen Mischwassers.

die geforderten 0,8 mmol/l erlaubt. An einem dritten Standort wurde die Anwendung zur hauptsächlichen Enthärtung demonstriert und die

Konzentration an Erdalkalien von 5,5 mmol/l im Mittel auf 3,5 mmol/l vermindert. An jedem Einsatzort wurde das Verhältnis der Harzvolumina dem Hauptziel der Aufbereitung angepaßt [146 - 149]. Durch den Betrieb dieser Pilotanlage liegen jetzt genügend praxisnahe Untersuchungen vor, um erste zuverlässige Aussagen über die Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens zu machen.

7. Diskussion der technischen Anwendbarkeit

7.1 Folgerungen aus den praktischen Versuchen

Bei den praktischen Versuchen haben sich folgende Sachverhalte gezeigt:

- a) Das Verfahren erlaubt eine Verminderung der Konzentrationen von Erdalkalien, Sulfat und in begrenztem Maße auch von Nitrat und kann durch die Wahl geeigneter Verhältnisse der Harzvolumina und der Regenerationsbedingungen an das jeweilige Aufbereitungsziel angepaßt werden. Als Haupteinsatzgebiete können die Enthärtung mit Teilentsalzung sowie die Sulfatentfernung angesehen werden. Vorteile gegenüber anderen Verfahren liegen insbesondere auf der Abwasserseite.
- b) Die Entfernung der weniger stark bevorzugten einwertigen Ionen (Natrium, Nitrat, Chlorid) gelingt wie bei den konventionellen Verfahren dann gut, wenn sie im Rohwasser als Hauptkomponenten der gelösten Salze enthalten sind. Enthält das Rohwasser nicht vernachlässigbare Mengen an zweiwertigen Ionen, so wird die nutzbare Kapazität zur Elimination der einwertigen Species klein.
- c) Die nutzbaren Kapazitäten der Austauschharze sind relativ klein. Sie betragen maximal etwa 40% der Totalkapazität bei den Kationenaustauschern und 20% bei den stark basischen Anionenaustauschern. Als Folge davon benötigt das Verfahren entsprechend größere Harzvolumina.
- d) Bedingt durch die langsame Austauschgeschwindigkeit am Kationenaustauscher ist die Filtergeschwindigkeit begrenzt. Verbesserungen sind nur möglich, wenn Harzmaterial von kleinerem mittlerem Durchmesser eingesetzt wird.

7.2 Mögliche Einsatzgebiete

Das vorgestellte Ionenaustauschverfahren ermöglicht wegen der begrenzten Wirksamkeit der Regeneration nur eine teilweise

Verminderung des Salzgehalts des Rohwasser. Dementsprechend kann es nur für Aufgabenstellungen eingesetzt werden, in denen keine Vollentsalzung gefordert wird.

Das wichtigste Einsatzgebiet stellt nach den bisherigen Ergebnissen die Aufbereitung von Trinkwasser dar. Wie bereits in Kapitel 1 dargelegt, können einige Wässer wegen erhöhter Salzgehalte nicht oder nur bedingt als Trinkwasser verwendet werden. Gleiches gilt für Vorkommen, deren Gesamtsalzgehalt zwar niedrig ist, die jedoch erhöhte Konzentrationen einzelner unerwünschter Ionenarten aufweisen. Solche Wässer lassen sich verwenden, wenn die Gehalte an unerwünschten Species entsprechend herabgesetzt werden, ohne daß gleichzeitig der Gesamtsalzgehalt zu stark verringert wird.

In diesem Zusammenhang stellt die Verminderung der vielerorts stark gestiegenen Nitratkonzentrationen ein besonderes Problem dar. Diese erhöhten Gehalte sind in der Regel eine Folge der Auswaschung von ungenutzten Düngemitteln in das Grundwasser [150 - 163]. Besondere Aktualität hat das Problem der Nitratentfernung wegen möglicher Gesundheitsgefährdungen erlangt [164 - 166]. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung der Bundesrepublik Deutschland wird entsprechend einer EG - Empfehlung daher ab 1985 von 90 mg/l auf 50 mg/l gesenkt, was viele Versorgungsunternehmen zu Aufbereitungsmaßnahmen zwingt. Der Nitratgehalt läßt sich auch mit konventionellen Austauschverfahren vermindern [167 - 186]. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, daß der Aufwand an Chemikalien zur Regeneration groß ist und die anfallenden Abwässer eine erhebliche Umweltbelastung darstellen [24]. Demgegenüber hat der Versuchsbetrieb mit dem CARIX-Verfahren gezeigt, daß innerhalb bestimmter Grenzen eine wirtschaftliche Nitratverminderung möglich ist. Im Vergleich zu den konventionellen Verfahren ist die abgegebene Salzmenge jedoch erheblich geringer.

Auch zu hohe Sulfatkonzentrationen stellen an vielen Stellen ein Problem für die Trinkwasserversorgung dar. Teilweise sind diese Gehalte geologisch bedingt, teilweise jedoch auch mit der Stickstoffdüngung gekoppelt [158, 187]. Der zulässige Grenzwert für Sulfat liegt bei 250 mg/l, aus Gründen der Mischbarkeit mit anderen Wässern und des Korrosionsschutzes wird bei Aufbereitungsmaßnahmen jedoch angestrebt, Sulfatkonzentrationen von 100 mg/l nicht zu überschreiten [188, 189].

Wie der Versuchsbetrieb gezeigt hat, ermöglicht die starke Bevorzugung der Sulfationen durch die Anionenaustauscher eine beträchtliche Reduzierung der Konzentrationen.

Ein Problem von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung stellen ferner auch erhöhte Gehalte an Erdalkalitionen dar. Im Interesse der Mischbarkeit mit anderen Wässern, aber auch der Verminderung der Steinbildung im Warmwasserbereich und des Verbrauchs von Waschmitteln, wird eine zentrale Herabsetzung der Konzentrationen von Calcium und Magnesium von immer mehr Versorgungsunternehmen angestrebt [190]. Aus physiologischen Gründen soll jedoch ein Mindestgehalt an Erdalkalien nicht unterschritten werden und es soll gleichzeitig auch nicht die Natriumkonzentration erhöht werden [191, 192]. Beide Forderungen lassen sich mit dem vorgestellten Austauschverfahren erfüllen.

Einige Wasserwerke in der Bundesrepublik besitzen Ionenaustauschanlagen zur zentralen Enthärtung, in denen stark saure Harze eingesetzt und mit Salzsäure regeneriert werden. Wegen der Schwierigkeiten mit der Ableitung der stark salzhaltigen Abwässer hat sich dieses Konzept nicht allgemein durchsetzen können [193 - 195].

Wasser mit nur vermindertem Salzgehalt wird aber auch in vielen Industriezweigen benötigt. So soll Brauwasser weniger als 20 mg/l Nitrat und weniger als 2 mmol/l an HCO_3^- -Ionen enthalten [12, 196]. Enthärtetes Wasser wird auch zur Herstellung von Erfrischungsgetränken sowie für Spülwässer verschiedenster Art benötigt [197]. Kühlwasser wird in vielen Fällen entcarbonisiert. In diesen Bereichen werden konventionelle Austauschverfahren in großem Umfang eingesetzt, was jedoch oft unangenehme Abwasserprobleme hervorruft.

Nach den Ergebnissen der praxisnahen Versuche ist zu erwarten, daß das vorgestellte Verfahren auch außerhalb der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden kann. Genauere Aussagen sind jedoch erst nach weiteren Untersuchungen und praktischen Tests auf den genannten Gebieten möglich. Dies gilt auch für einen Einsatz zur Entfernung einwertiger Kationen, die bei der Entsalzung von Zucker erforderlich ist [198 - 200].

7.3 Grenzen der Anwendbarkeit

Die Grenzen der Einsatzmöglichkeiten des hier diskutierten Verfahrens sind wie bei allen Austauschverfahren durch die Konzentrationen im Produktwasser, durch die in der Regeneration erzeugten nutzbaren Kapazitäten und/oder durch die Austauschgeschwindigkeiten festgelegt. Das Verfahren stößt an seine physikalisch-chemischen Grenzen, wenn entweder die gewünschten Konzentrationen im Produktwasser nicht erreicht werden oder wenn die aufbereitete Wassermenge kleiner ist als die zur Regeneration benötigte Menge. Grenzen der Wirtschaftlichkeit sind erreicht, wenn die aufbereitete Wassermenge nicht ausreichend größer ist als der Bedarf für die Regeneration. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn ein Teil des Produktwassers für die Regeneration gebraucht wird. Bei einer zu kleinen Austauschgeschwindigkeit werden die erforderlichen Filter u.U. zu groß.

Die Ergebnisse der praktischen Versuche mit Laboratoriums- und Pilotanlage haben gezeigt, daß das vorgestellte Verfahren zur Verminderung des Gehalts an Erdalkalitionen aus verdünnten wäßrigen Lösungen herangezogen werden kann. Die Konzentration an Erdalkalien wird auf 40 - 70% des Rohwassergehalts herabgesetzt, was für viele Anwendungsfälle ausreicht. Ob sich eine vorgegebene Maximalkonzentration unterschreiten läßt und ob eine gewünschte Wasserausbeute erreicht wird, hängt damit vom Rohwasser ab. Vorteilhaft für die Wirtschaftlichkeit wirkt sich die Tatsache aus, daß in vielen Fällen für die Regeneration kein Produktwasser benötigt wird. Da bei der Regeneration calcium-beladener Austauscher CaCO_3 ausfällt, hängt die Regenerierwirkung außerdem nahezu nicht von der Rohwasserzusammensetzung ab. Die Filtergeschwindigkeiten sind durch den Kationenaustausch zwar begrenzt, lassen aber immer noch einen wirtschaftlichen Betrieb zu.

Die nutzbaren Kapazitäten stark basischer Harze zur Verminderung des Sulfatgehalts liegen maximal bei etwa 20% der Totalkapazität. Die binären Gleichgewichte SO_4/HCO_3 zeigen, daß der Äquivalentanteil des Sulfats im Produktwasser damit Werte zwischen 0,1 und 0,2 erreicht. Damit ist eine starke Verminderung des Sulfatgehalts möglich. Bedingt durch die relativ und absolut kleineren nutzbaren Kapazitäten der

Anionenaustauscher ist das Verfahren hinsichtlich der Anionen-entfernung jedoch näher an seinen physikalisch-chemischen und wirtschaftlichen Grenzen, obwohl auch hier unbehandeltes Rohwasser zur Regeneration verwendet werden kann. Auch hier hängen die Einsatzmöglichkeiten von der Konzentration des Rohwassers ab. Die Austauschgeschwindigkeit ist an stark basischen Harzen ausreichend groß, so daß die Wirtschaftlichkeit davon nicht abhängt.

Für die Entfernung von Nitrationen ist die Konzentration der stärker bevorzugten Sulfationen von erheblicher Bedeutung. Die bisherigen Versuchsergebnisse zeigen, daß der Nitratgehalt von 2 mmol/l auf etwa 0,5 mmol/l vermindert werden kann, wenn die Sulfatkonzentration des Rohwassers bei 1,5 mmol/l liegt. Im Hinblick auf die ab 1985 vorgeschriebene Höchstkonzentration von 0,83 mmol/l im Trinkwasser reicht dies aus. Restkonzentration und Laufzeit des Filter verschlechtern sich in jedem Fall wenn die Rohwasserkonzentrationen ansteigen. Quantitative Angaben über die physikalisch-chemischen und wirtschaftlichen Grenzen können mangels Ergebnissen derzeit allerdings noch nicht gemacht werden.

Andere einwertige Anionen sowie Alkaliionen lassen sich bei wirtschaftlichen Laufzeiten nur entfernen, wenn die Konzentrationen der zweiwertigen Species vernachlässigbar sind. Dabei können Alkaliionen aus HCO_3^- -Lösungen mit Kationenaustauschern besser entfernt werden als Chloridionen mit Anionenaustauschern, da Cl^- -Ionen gegenüber Hydrogencarbonat nur schwach bevorzugt werden. Versuche wurden hierzu bisher nicht durchgeführt, so daß auch hier keine zahlenmäßigen Angaben über die Grenzen möglich sind.

8. Schlußbemerkungen

Ausgangspunkt der Arbeiten zur Entwicklung des vorgestellten Ionenaustauschverfahrens zur Teilentsalzung wässriger Lösungen war ein Forschungsvorhaben des BMBW (später BMFT) auf dem Gebiet neuer Technologien, das von Professor Dr. H. Sontheimer im Jahre 1970 beantragt wurde. Der erste Teil dieser Arbeiten, vorwiegend die Untersuchung der Regeneration von Kationenaustauschern, wurde in den Jahren 1970 - 1976 am Lehrstuhl für Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe durchgeführt. Ergebnis dieser Arbeiten war die Entwicklung eines Verfahrens zur Entcarbonisierung mit Regeneration durch CO_2 bei gleichzeitiger Ausfällung von Calciumcarbonat. Die Untersuchungen zum zweiten Teil des ursprünglichen Vorhabens, der Regeneration von Anionenaustauschern, wurden 1977 am Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe begonnen und in das Forschungs- und Entwicklungsprogramm der Abteilung Wassertechnologie übernommen. Entgegen den ursprünglichen Vorstellungen gingen diese Arbeiten von dem Ziel aus, die Austauscher mit Kohlenstoffdioxid auf direktem Wege in die HCO_3^- -Form zu bringen. Aus der Kombination dieser Behandlung des Anionenaustauschers mit der Regeneration des Kationenaustauschers entstand das vorgestellte Verfahren. Seine Besonderheit liegt in der gleichzeitigen Ausnutzung von Anion und Kation des Regeneriermittels, wodurch in der Regeneration nur ebensoviel Salz anfällt und abzuführen ist wie in der Entsalzungsphase aus dem Wasser entfernt wurde.

Die Untersuchungen der Grundlagen ergab, daß die mit dieser Methode erreichbaren nutzbaren Kapazitäten für die praktische Anwendung ausreichen. Die praxisnahen Versuche zur Teilentsalzung von Wasser haben dies bestätigt. Die Erprobung im technischen Maßstab hat darüberhinaus nachgewiesen, daß das Verfahren innerhalb bestimmter Grenzen auch wirtschaftlich eingesetzt werden kann. Auf der Grundlage dieser technischen Demonstration wurde im Jahre 1984 die erste großtechnische Anlage mit einer Leistung von $180 \text{ m}^3/\text{h}$ zur zentralen Enthärtung von Trinkwasser in Auftrag gegeben.

Wie aus den Grundlagenuntersuchungen und praktischen Versuchen folgt, ist die Anwendung jedoch keineswegs auf die Aufbereitung von

Trinkwasser beschränkt. Ziel der weiteren Arbeiten ist es daher, das Verfahren auch für andere Einsatzgebiete zu optimieren und zur Anwendungsreife zu entwickeln. Zukünftige Untersuchungen der Grundlagen werden insbesondere den Mehrionengleichgewichten an beiden Austauschern gelten, um zusammen mit geeigneten Modellvorstellungen und numerischen Berechnungsmethoden eine Vorausberechnung und Auslegung von Filtern zu ermöglichen.

9. Literatur

- |1| SONTHEIMER, H., SPINDLER, P. und ROHMANN, U.: Wasserchemie für Ingenieure. ZfGW- Verlag GmbH, Frankfurt(M), 1980.
- |2| WHO: European standards for drinking water. 2. Auflage, World Health Organization, Genf, 1970. Schriftenreihe Verein Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Band 14b, Gustav Fischer - Verlag, Stuttgart, 1971.
- |3| Trinkwasser-Verordnung vom 31. 1. 1975, Bundesgesetzblatt I, S. 453, (1975). Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung und der Verordnung über Tafelwasser, 25. 6. 1980, Bundesgesetzblatt I, S. 1042, (1980).
- |4| Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes zum Grenzwert für Nitrat nach der Trinkwasserverordnung. Bundesgesetzblatt, 22 (1979), S. 102.
- |5| DIN 2000: Zentrale Trinkwasserversorgung. Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau und Betrieb der Anlagen. Deutsche Normen DK 628.1.033, (Jahr).
- |6| Richtlinie des Rates von 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 23, 16. 8. 1980, L229/11 - 229/29.
- |7| PERMUTIT - Taschenbuch, PERMUTIT AG, Berlin, Duisburg, 1968.
- |8| DEGREMONT - Handbuch, Wasser- und Abwasserreinigung, Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1974.
- |9| HÖMIG, H.E.: Physikochemische Grundlagen der Speisewasserchemie. Vulkan-Verlag, Essen, 1963.
- |10| WAGNER, I.: Mischwasserprobleme im Verbundsystem. Gewässerschutz- Wasser-Abwasser 29 (1978), S. 708 - 712.
- |11| WERNER, G., WURSTER, E. und SONTHEIMER, H.: Korrosionsversuche des Zweckverbandes Landeswasserversorgung mit feuerverzinkten Stahlrohren. gwf-wasser/abwasser 114 (1973), S. 105 - 117.
- |12| NARZISS, L., REICHENEDER, E. und BUB, E.: Anionen- und Kationen-

- gehalt von Würzen und Bieren. Einfluß von Wasserzusammensetzung und Malzbeschaffenheit. Brauwelt 121(1981), S. 1386 - 1395.
- |13| HÄRIG, H.-J.: Studie über die Wasserversorgung und Wasserverwendung der Industrie im Hinblick auf Produktionsverfahren, Wasserqualitätsanforderungen und Wasserbedarfsminimierung. BMFT - Forschungsbericht 02 - WT 158, 1983.
- |14| SPIEGLER, K.S.: Principles of Desalination. Academic Press, New York und London, 1966.
- |15| STRATHMANN, : Trennung molekularer Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen. Dr. D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1979.
- |16| LEITZ, X.: Research on Piezodialysis. Research and development progress report, U.S. Department of the Interior, 1969.
- |17| ROENNEFAHRT, K.: Nitratentfernung aus dem Trinkwasser durch biochemische Verfahren. DVGW - Schriftenreihe Nr.4, S. 211 - 228, Frankfurt(M), ZfGW - Verlag, 1977.
- |18| HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Verfahren zur Regeneration von in wässriger Suspension vorliegenden schwach sauren Ionenaustauscherharzen mit Kohlendioxid. Dt. Patent Nr. 31 02 693 (1982).
- |19| KUNIN, R. und VASSILIOU, B.: New deionization techniques based upon weak electrolyte ion exchange resins. I&EC, P.R.D. 3 (1964), S.404 - 410.
- |20| CHRIST AG: Technische Information TI-A-203, o. Jg.
- |21| HELFFERICH, F.: Ionenaustauscher, Band 1, Grundlagen. Weinheim, Verlag Chemie, 1959.
- |22| BLASIUS, E. und JANZEN, K.-P.: Abhängigkeit der Ionenaustauschereigenschaften von der chemischen Struktur. Chemie-Ingenieur-Technik 47 (1975), S.. 594 - 601.
- |23| DIAMOND SHAMROCK CHEM. COMP.: DUOLITE Manual, 1969.
- |24| LEWATIT/LEWASORB Produktinformationen, BAYER AG, Leverkusen, 1981.
- |25| ROHM AND HAAS GMBH: Produktbeschreibungen für Austauschharze,

o. Jg.

- |26| MARTINOLA, F.: Neue Aspekte zur Regenerierung von Ionenaustauschern. Z. f. Wasser- und Abwasserforschung **10** (1977), S. 198 - 206.
- |27| ODLAND, K.: Desalination by the SUL-biSUL- process, Part I- The technology. Proceedings of the 26th International Water Conference, Engineer's Society of Western Pennsylvania, Pittsburgh, Oktober 1965, S. 143 - 146.
- |28| SCHMIDT, K.: Field operating experience with the SUL-biSUL- process for brackish water treatment. Proceedings of the 29th International Water Conference, Engineer's Society of Western Pennsylvania, Pittsburgh, November 1968, S. 69 - 72.
- |29| SCHMIDT, K., SENGER, D. SCHWARK, D. und DALALY, H.: SUL-biSUL- ion exchange process: Field evaluation on brackish waters. Office of Saline Water, Research and Development Report No. 446, May 1969.
- |30| KUNIN, R.: Further studies on the weak electrolyte ion exchange resin desalination process. Desalination **4** (1968), S. 38 - 44.
- |31| KUNIN, R.: New ion exchange resin techniques for deionizing brackish waters. Dechema-Monographien **47** Teil 2 (1968), S. 735 - 751.
- |32| KUNIN, R.: A new ion exchange desalination technique. British Chem. Engng. **11** (1966), S. 1222 - 1235.
- |33| MOEBES, E.: Der Carbonat-Prozeß, ein Verfahren zur Reinigung des Dünnsaftes. Zucker **19**(1960), S. 254 - 266.
- |34| ELMER, J., HITZEL, H. und MOEBES, E.: Entwicklung und Durchführung des Carbonat-Verfahrens bei der Ennser Zuckerfabriks-Aktiengesellschaft. Zucker **19** (1969), S. 545 - 549 und **20** (1969), S. 566 - 573.
- |35| WEISS, E., BLACKBURN, V., BOLTO, B. A., MITCHAM, V. und WILLIS, D.: U.S. Patent Nr. 3,645,922, 29. 2. 1972.
- |36| WEISS, D. et al.: An ion-exchange process with thermal regeneration. Part I. The place of a demineralisation plant in an overall system of water management in arid areas. J. Inst.

- Engr. Australia **37** (1965) S. 193 - 222.
- [37] WEISS, D., BOLTO, B.A., Mc NEILL, R., MACPHERSON, A. S., SIUDAK, R. SWINTON, E.A. und WILLIS, D.: An ion exchange process with thermal regeneration. IV: Equilibria in a mixed bed of weak-electrolyte resins. Aust. J. Chem. **19** (1966), S. 765 - 789.
- [38] WEISS, D., BOLTO, B.A., Mc NEILL, R., MACPHERSON, A. S., SIDAK, R. SWINTON, E.A. und WILLIS, D.: An ion exchange process with thermal regeneration. V: Multistage operation. Aust. J. Chem. **19** (1966), S. 791 - 796.
- [39] WEISS, D.: Pilot plant studies of partial demineralization of brackish waters by the "SIROTHERM" process. Ion Exchange and Membranes **1** (1972), S. 109 - 111.
- [40] BOLTO, B.A.: Sirotherm desalination. Ion exchange with a twist. CHEMTECH, MAY 1975, S. 303 - 307.
- [41] BATAERD, H. A. J., BLESING, N. V., BOLTO, B. A., COPE, A. F. G., STEPHENS, G. K., WEISS, D. E., WILLIS, D. und WORBOYS, J. C.: An ion-exchange process with thermal regeneration. VIII. Preliminary pilot plant results for the partial demineralization of brackish waters. Desalination **12** (1973), S. 217 - 237.
- [42] BOLTO, B.A., EPPINGER, K., MACPHERSON, A. S., SIUDAK, R., WEISS, D. E. und WILLIS, D.: An ion-exchange process with thermal regeneration. IX. A new type of rapidly reacting ion-exchange resin. Desalination **13** (1973), S. 269 - 285.
- [43] RAPER, W. G. C.: N; An ion-exchange process with thermal regeneration. X. Removal of dissolved oxygen from feedwater. Desalination **17** (1975), S. 325 - 328.
- [44] BOLTO, B.A. und MACPHERSON, A. S.: An ion-exchange process with thermal regeneration. XI. The Ca/Na selectivity behavior of weakly acidic resins. Desalination **21** (1977), S. 71 - 82.
- [45] Japan Sirotherm Limited: Sirotherm, ion exchange resins for desalination. Process information, Bulletin No.523 (1977).
- [46] STEPHENS, G. K. und BOLTO, B. A.: Desalination by thermally regenerable ion exchange resins. Effluent and Water Treatment Journal, March 1977, S. 116 - 122.

- [47] BOLTO, B. A., EPPINGER, K. H., HO, P. S. K., JACKSON, M. B., PILKINGTON, N. H. und SIUDAK, R. V.: An ion-exchange process with thermal regeneration. XII. Desalting of sewage effluents. *Desalination* 25 (1978), S. 45 - 59.
- [48] HAMANN, S. D. und PILKINGTON, N. H.: An ion-exchange process with thermal regeneration. XIII. Treatment of feedwater containing bicarbonate by adjustment of the pH of the regenerant with carbon dioxide. *Desalination* 28 (1979), S. 43 - 64.
- [49] BOLTO, B. A., EPPINGER, K. H., JACKSON, M. B. und SIUDAK, R. V.: An ion-exchange process with thermal regeneration. XIV. Thermally regenerable resin systems with high capacities. *Desalination* 34 (1980), S. 171 - 188.
- [50] BOLTO, B. A., SWINTON, E. A., NADEBAUM, P. R. und MURTAGH, R. W.: Desalination by continuous ion exchange based on thermally regenerable magnetic microresins. *Wat. Sci. Tech.* 14 (1982), S. 523 - 534.
- [51] GRAY, K.R. und CROSBY, H.L.: Preparation of sodium salts of carbonic acid by ion exchange. U.S. Patent 2,656,245 (1953).
- [52] KUNIN, R. und VASSILIOU, B.: Regeneration of carboxylic cation exchange resins with carbon dioxide. *I&EC, P.R.D.* 2 (1963), S. 1 - 3.
- [53] MATTERN, J.: Untersuchungen zur Regeneration eines schwach sauren Ionenaustauschers mit Kohlendioxid. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1971.
- [54] LARSEN, A.L.: Process for regenerating resins of deionization systems. U.S. Patent 3,691,109, (1972).
- [55] KADLEC, V. und MATEJKA, Z.: Mixed bed de-ionisation by weak electrolyte ion-exchange resins regenerated in situ by carbon dioxide. *J. appl. Chem.* 19 (1969), S. 352 - 355.
- [56] SONTHEIMER, H.: Antrag auf Förderung eines Forschungsvorhabens auf dem Gebiet Neuer Technologien, 1970, in: Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben WT 093 des BMFT, 1977.
- [57] BERGER-WITTMAR, C.: Untersuchungen zur Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher mit Kohlendioxid. Dissertation Universität

Karlsruhe, 1976.

- |58| BERGER-WITTMAR C. und SONTHEIMER, H.: Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher mit Kohlendioxid. Vom Wasser 47 (1976), S. 297 - 329.
- |59| BERGER-WITTMAR, C. und SONTHEIMER, H.: Untersuchungen zur Entcarbonisierung von Wässern mittels Ionenaustausch. Vom Wasser 48 (1977), S. 203 - 219.
- |60| BERGER-WITTMAR, C. und SONTHEIMER, H.: Verfahren und Vorrichtung zur Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher mittels Kohlensäure bei gleichzeitiger Kalziumkarbonat-Fällung. DE-OS 27 14 297 (1977).
- |61| SOINE, K. und HAAS, R.: Entwicklung, Errichtung und Erprobung einer Pilotanlage zu Entcarbonisierung von Wasser mittels Ionenaustausch bei Verwendung von Kohlendioxid als Regeneriermittel. Schlußbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 02-WT 855 (1983).
- |62| VERMEULEN, T. und KLEIN, G.: Carbon dioxide regeneration of weak-acid ion exchangers used for softening and dealkalinisation. Report NSF. 1984.
- |63| HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Nitrat- und Sulfatentfernung aus Rohwasser durch Anionenaustausch. Vom Wasser 53 (1979), S. 186 - 202.
- |64| HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Sulfatentfernung durch Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK - Bericht 2992 (1980).
- |65| HÖLL, W.: Ein umweltfreundliches Ionenaustauschverfahren zur Elimination von Nitrat- und Sulfationen aus Trinkwasser. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK - Bericht 3114 (1981).
- |66| HÖLL, W., SONTHEIMER, H. und SESTER, K.: Verfahren zur Regenerierung von zur Entfernung von Anionen starker Säuren aus Rohwässern verwendeten Anionenaustauschern in Hydrogenkarbonatform. Dt. Patent Nr. 28 51 135 (1983).
- |67| HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Regeneration of anion exchange resins by calcium carbonate and carbon dioxide. Water Research 15

- (1981), S. 1027 - 1034.
- [68] SESTER, K.: Untersuchungen zur Überführung schwach basischer Austauscher in die Bicarbonatform. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1978.
- [69] NILL, E.: Untersuchungen zur Regeneration von Anionenaustauschern in Sulfatform mit CO_2 und CaCO_3 und zur Wiederbeladung mit reinen und praxisnahen Salzlösungen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1978.
- [70] JOHNSON, M.S. und MUSTERMANN, J.L.: Removal of sulfate by ion exchange. Journal AWWA 71 (1979), S. 343 - 348.
- [71] Automatische und handbediente Nitratentfernungsanlage. Theodor Christ, Informationsblätter TC-51-118 - 120 (o.Jg.)
- [72] HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Regeneration eines Ionenaustauschermischbetts mit CO_2 zur Teilentsalzung von Trinkwasser. Vom Wasser 59 (1982), S. 207 - 220.
- [73] HÖLL, W., KIEHLING, B. und DAUM, P.: Teilentsalzung mit Entkarbonisierung durch ein Mischbett aus schwach saurem und stark basischem Ionenaustauschermaterial. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK - Bericht 3407 (1982).
- [74] HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Verfahren zur Teilentsalzung von Wässern mit einer Kombination von schwach saurem und basischem Ionenaustauschermaterial und anschließender Regeneration des Ionenaustauschermaterials. Europ. Patent Nr. 81109498.6 (1984).
- [75] HÖLL, W.: Entwicklung eines Ionenaustauschverfahrens zur umweltfreundlichen Elimination von Neutralsalzen aus Trinkwasser, in: Aktuelle Probleme der Wasserchemie und der Wasseraufbereitung. Heft 20 der Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW - Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, 1982.
- [76] EBERLE, S.H., HENNES, E.-C. und DEHNAD, F.: Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers. Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung 15 (1982), S. 217 - 229.
- [77] COX, M., HARRIS, R.C., NOVELL, D.V. und CLARK, R.: Unusual

selectivity of a commercial ion-exchange resin with respect to nitrate exchange. Chemistry and Industry, 7. März 1981, S. 161 - 162.

- [78] CLIFFORD, D.: Nitrate removal from water supplies by ion exchange: Resin selectivity and multicomponent chromatographic column behavior of sulfate, nitrate, chloride, and bicarbonate ions. Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, U.S.A., 1976.
- [79] CLIFFORD, D. und WEBER, W.J.: Nitrate removal from water supplies by ion exchange. E.P.A. - Bericht 600/8-77-015 (1977).
- [80] HÖLL, W. und KIEHLING, B.: Partial demineralization by ion exchange using carbon dioxide as regenerant. Part I. Desalination 48 (1983), S. 253 - 266.
- [81] DOLEZYCH, W.: Untersuchungen zur Gleichgewichtslage der Regeneration schwach saurer Austauschere in Magnesium-, Natrium- und Kaliumform mit CO_2 in Gegenwart von Anionenaustauscher. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1984.
- [82] FRITZ, W. und SCHLÜNDER, E.U.: Simultaneous adsorption of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. Chem. Eng. Sci. 29 (1974), S.1279 - 1282.
- [83] FRITZ, W.: Konkurrierende Adsorption von zwei organischen Wasserinhaltsstoffen an Aktivkohlekörnern. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1978.
- [84] HÖLL, W. KIEHLING, B. und HOFFMANN, M.: Partial demineralization by ion exchange using carbon dioxide as regenerant. Part II. Desalination (im Druck).
- [85] REICHENBERG, D., PEPPER, K.W. und MC CAULEY, D. J.: Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Part II. Relative affinities. J. Chem. Soc. (London) (1951), S. 493 - 499.
- [86] REICHENBERG, D. und MC CAULEY, D. J.: Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Part VII. Cation-exchange equilibria on sulphonated polystyrene resins of varying degrees of cross-linking. J. Chem. Soc. (London) (1955), S. 2741 - 2480.

- |87| HÖLL, W.: Untersuchungen zur Kinetik der Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher. Dissertation, Universität Karlsruhe (1976).
- |88| HÖLL, W. und SONTHEIMER, H.: Kinetics of the protonation of weak acid ion exchange resins. Chem. Eng. Sci. **32** (1977), S. 755 - 762.
- |89| HORST, J.: Untersuchungen zur Regeneration von schwach sauren Kationenaustauschern mit CO_2 in Gegenwart von Anionenaustauscherharz. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1981).
- |90| ADAMS, G., JONES, P.M. und MILLAR, J.R.: Kinetics of acid uptake by weak-base anion exchangers. J.Chem. Soc. (A), 1969, S. 2543 - 2551.
- |91| KRESSMAN, T.R.E. und KITCHENER, J.A.: Cation exchange with a phenolsulfonate resin. Part V: Kinetics. Disc. Farad. Soc. **7** (1949), S. 90 - 102.
- |92| LADENDORF, K.-F.: Untersuchungen über die Austauschkinetik organischer Anionen an makroporösen Anionenaustauscherharzen. Dissertation Universität Karlsruhe, (1971).
- |93| HÖLL, W. und GEISELHART, G.: Kinetics of the neutralization of weak acid ion exchange resins with different solutions. Desalination **25** (1978), S. 217 - 226.
- |94| HELFFERICH, F.: Ion exchange kinetics. V. Ion exchange accompanied by reactions. J. phys. chem. **69** (1965), S. 1178 - 1187.
- |95| CRANK, J.: The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1956.
- |96| HELFFERICH, F. G.: Ion exchange kinetics - evolution of a theory, in: Mass transfer and kinetics of ion exchange, Herausgeber: L. Liberti und F. G. Helfferich. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - No. 71, 1983, S.157 - 180.
- |97| SCHLÜNDER, E.U.: Einführung in die Wärme- und Stoffübertragung (Scriptum). Vieweg - Verlag, Braunschweig, 1975.
- |98| BURMEISTER, A.: Untersuchungen zur Kinetik der Regeneration von Anionenaustauschern mit CO_2 und CaCO_3 . Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1981).

- [99] HÖLL, W. und BURMEISTER, A.: Regeneration of anion exchange resins by calcium carbonate and carbon dioxide. Part 2: Kinetics. Water Research (im Druck).
- [100] GEISELHART, G.: Untersuchungen zur Neutralisation schwach saurer Ionenaustauscher in der H^+ -Form mit verschiedenen Neutralisationsmitteln. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1977).
- [101] HÖLL, W. und KIRCH, R.: Regeneration of weak base ion exchange resins. Desalination 26 (1978), S. 153 - 162.
- [102] HÖLL, W.: Optical verification of ion exchange mechanisms in weak electrolyte resins. Reactive polymers, 2 (1984), S. 93 - 101.
- [103] YOSHIDA, H.: A fundamental study on kinetics and column operation in ion exchange. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Osaka, 1977.
- [104] KATAOKA, T., YOSHIDA, H. und YAMADA, T.: Liquid phase mass transfer in ion exchange based on the hydraulic radius model. J. Chem. Eng. Japan 6 (1973), S. 172 - 177.
- [105] KATAOKA, T., YOSHIDA, H. und SANADA, H.: Estimation of the resin phase diffusivity in isotopic ion exchange. J. Chem. Eng. Japan 7 (1974), S. 105 - 109.
- [106] KATAOKA, T. und YOSHIDA, H.: Resin phase mass transfer in ion exchange between different ions accompanied by resin volume change. J. Chem. Eng. Japan 8 (1975), S. 451 - 456.
- [107] KATAOKA, T., YOSHIDA, H. und SHIBAHARA, Y.: Liquid phase mass transfer in ion exchange accompanied by chemical reaction. J. Chem. Eng. Japan 9 (1976), S. 130 - 135.
- [108] KATAOKA, T., YOSHIDA, H. und IKEDA, S.: Effect of electrolyte penetrating from liquid phase into resin phase on ion exchange rate. J. Chem. Eng. Japan 11 (1978), S. 156 - 158.
- [109] KATAOKA, T., YOSHIDA, H. und OZASA, Y.: Intraparticle ion exchange mass transfer accompanied by instantaneous irreversible reaction. Chem. Eng. Sci. 32 (1977), S. 1237 - 1240.
- [110] HÖLL, W.: Application of the NERNST-PLANCK- equations on the

- kinetics of regeneration of weak acid ion exchange resins. (In Vorbereitung).
- |111| HOFFMANN, M.: Untersuchungen zum Austausch von Chlorid- und Sulfationen gegen Hydrogencarbonat an stark basischen Anionenaustauschern bei unterschiedlichen Calciumkonzentrationen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1982.
- |112| LIBERTI, L. und PASSINO, R.: Chloride-sulphate exchange on anion-exchange resins. *J. Chromatography* **102** (1974), S. 155 - 164.
- |113| LIBERTI, L. und PASSINO, R.: Chloride-sulphate exchange on anion-exchange resins. Kinetic investigations. II. Particle diffusion rates. *Desalination* **25** (1978), S. 123 - 134.
- |114| GNIELINSKI, V.: Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustauschs in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und hohen Pecletzahlen. *vt >>verfahrenstechnik<<* **12** (1978), S. 363 - 366.
- |115| COPELAND, J. P., HENDERSON, C. L. und MARCHELLO, J. M.: Influence of resin selectivity on film diffusion-controlled ion-exchange. *AIChE - Journal* **13** (1967), S. 449 - 452.
- |116| PLUMMER, L.N. und PARKHURST, D.L.: Critical review of calcite dissolution and precipitation, in: *Chemical modelling in aqueous systems*. Herausgeber: E.A. Jenne. ACS Symposium Series **93** (1979), Am. Chem. Soc., Washington, D.C., S. 537 - 573.
- |117| KUNIN, R.: The nature and properties of acrylic anion exchange resins, in: *Mass transfer and kinetics of ion exchange*, Herausgeber: L. Liberti und F. G. Helfferich. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - No. 71, 1983, S. 45 - 74.
- |118| FERRARO, J.-F. (ROHM AND HAAS DEUTSCHLAND): Persönliche Mitteilung.
- |119| HELFFERICH, F.: Berechnungen technischer Ionenaustauscherkolonnen. *Chemie-Ingenieur-Technik* **34** (1962), S. 269 - 282.
- |120| MAYER, S. W. und E. R. TOMPKINS: Ion exchange as a separation method. IV. Theoretical analysis of the column separation process. *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947), S. 2866 - 2874.

- [121] DE VAULT, D.: The theory of chromatography. J. Am. Chem. Soc. **65** (1943), S. 532 - 540.
- [122] COATES, J. T. und GLUECKAUF, E.: Theory of chromatography. Part III. Experimental separation of two solutes and comparison with theory. J. Chem. Soc. (London) 1947, S. 1308 - 1314.
- [123] GLUECKAUF, E.: Adsorption isotherms from chromatographic measurements. Nature **156** (1945), S. 748 - 749.
- [124] GLUECKAUF, E.: Contributions to the theory of chromatography. Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A. **186** (1946), 35 - 57.
- [125] GLUECKAUF, E.: Theory of chromatography. Part II. Chromatograms of a single solute. J. Chem. Soc. (London) 1947, S. 1302 - 1308.
- [126] OFFORD, A. C. und WEISS, J.: Chromatography with several solutes. Disc. Farad. Soc. **7** (1949), S. 26 - 34.
- [127] TUDGE, A. P.: Studies in chromatographic transport. I. A simplified theory. Can. J. Phys. **11** (1961), S. 1600 - 1610.
- [128] VERMEULEN, T.: Separation by adsorption methods, in: Advances in Chemical Engineering. Vol. II. Herausgeber: T. B. Drew und J. W. Hooper jr., Academic Press, New York, 1958, S. 147 - 208.
- [129] WEISS, J.: On the theory of chromatography. J. Chem. Soc. (London) (1943), S. 297 - 303.
- [130] WALTER, J. E.: Multiple adsorption from solutions. J. Chem. Phys. **13** (1945), S. 229 - 234.
- [131] WALTER, J. E.: Rate-dependent chromatographic adsorption. J. Chem. Phys. **13** (1945), S. 332 - 336.
- [132] LIBERTI, L. und PASSINO R.: Simplified method for calculating exhaustion - regeneration operations in fixed - bed adsorbers. I&EC, P.D.D. **21** (1982), S. 197 - 203.
- [133] KLEIN, G.: Column design for sorption processes, in: Mass transfer and kinetics of ion exchange, Herausgeber: L. Liberti und F. G. Helfferich. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - No. 71, 1983, S. 213 - 258.
- [134] RODRIGUEZ, A. E.: Dynamics of ion exchange processes, in: Mass transfer and kinetics of ion exchange, Herausgeber L. Liberti

- und F. G. Helfferich. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - No. 71, 1983, S. 259 - 312.
- |135| CLIFFORD, D.: Multicomponent ion exchange calculations for selected ion separations. I.&E.C., Fund. 21 (1982), S. 141 - 153.
- |136| HELFFERICH, F. G. und KLEIN, G.: Multicomponent Chromatography. Marcel Dekker, New York, N.Y., 1970.
- |137| BENNETT, B. J. und HELFFERICH, F. G.: pH-waves in anion exchange columns, in: Ion Exchange Technology, Herausgeber: D. Naden und M. Streat. Ellis Horwood Publications, Chichester, 1984, S. 322 - 330.
- |138| HEIL, B. und LAUB, V.: Nitratentfernung durch Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen. Bericht über die im Wasserwerk Bad Krozingen durchgeführten Versuche zur Nitratelimination. DVGW - Forschungsstelle am Engler- Bunte- Institut der Universität Karlsruhe (1981), (unveröffentlicht).
- |139| SONTHEIMER, H.: Verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorption und Ionenaustausch. Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie. Engler- Bunte- Institut der Universität Karlsruhe, 1975.
- |140| FEUERSTEIN, W.: Bericht über die im Jahre 1982 im Wasserwerk Poltringen durchgeführten Versuche zur kombinierten Enthärtung und Sulfatentfernung (unveröffentlicht).
- |141| HÖLL, W.: Bericht über die 1983 im Wasserwerk Mussum der Stadtwerke Bocholt durchgeführten Versuche zur kombinierten Entfernung von Nitrat, Sulfat und Härtebildnern (unveröffentlicht).
- |142| MERK, W.: Konkurrierende Adsorption verschiedener organischer Wasserinhaltsstoffe in Aktivkohlefiltern. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1980.
- |143| FRICK, B. R.: Adsorptionsgleichgewichte zwischen Aktivkohle und organischen Wasserinhaltsstoffen in Mehrstoffgemischen bekannter und unbekannter Zusammensetzung. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1980.

- [144] WEBER, W.: Test und Optimierung einer Brauwasseraufbereitungsanlage mit CO₂-regenerierten Ionenaustauschern. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1984.
- [145] Deutsches Patentamt: Urkunde über die Eintragung des Zeichens CARIX Nr. 1062682, 2. 5. 1984.
- [146] FEUERSTEIN, W., HÖLL, W.: Teilentsalzung durch Ionenaustausch. DVGW - Schriftenreihe: "Neue Technologien in der Trinkwasserversorgung".(In Vorbereitung).
- [147] FEUERSTEIN, W., HÖLL, W., KRETSCHMAR, W. und HAGEN, K.: Feldversuche mit dem CARIX-Verfahren zur Verminderung von Nitrat, Sulfat und Härte. Gas- und Wasserfach - Wasser/Abwasser (eingereicht).
- [148] BLÜMIG, N.: Nitratentfernung aus Frischwasser durch Ionenaustausch. Diplomarbeit, Fachhochschule Coburg, 1983.
- [149] KRETSCHMAR, W.: Nitratentfernung aus Trinkwasser über Teilentsalzung. Vortrag der bei Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie der GdCh, 9. 5. - 11. 5. 1983, Norderney.
- [150] OBERMANN, P. und BUNDERMANN, G.: Untersuchungen über Grundwasserveränderungen durch Nitrat infolge landwirtschaftlicher Nutzung, in: Nitrat- Nitrit- Nitrosamine in Gewässern. Mitteilung III der Kommission für Wasserforschung in Verbindung mit der Kommission zur Prüfung von Lebensmittelzusatzstoffen, DFG, 1982, S. 51 - 73.
- [151] OBERMANN, P. und BUNDERMANN, G.: Untersuchungen zur NO₃-Belastung im Einzugsgebiet eines Wasserwerks. Wasser und Boden 10 (1977), S. 289 - 293.
- [152] AURAND, K., HÄSSELBARTH, U. und WOLTER, R.: Nitrat- und Nitritgehalte von Trinkwässern der Bundesrepublik Deutschland. Bericht des Instituts für Wasser- Boden- und Lufthygiene, 1978.
- [153] GABEL, B., KOZICKI, R., LAHL, U., PODBIELSKI, A., STACHEL, B. und STRUSS, S.: Pollution of Drinking Water with Nitrate. Chemosphere 11 (1982), S. 1147 - 1154.
- [154] Stadtwerke Mönchengladbach: Aspekte des Nitratproblems. Bericht, Februar 1982.

- |155| stern - Magazin: Vorsicht Wasser, Nr. 42, (1982), S. 78 - 94.
- |156| BRENZIKOFER, U.: Nitrat im Trinkwasser, Chemische Rundschau 47 (1981).
- |157| MC DONALD, D.B. und SPLINTER, R.C.: Long-term trends in nitrate concentration in Iowa water supplies. Journal AWWA 74 (1982), S. 437 - 440.
- |158| KÖLLE, W.: Auswirkungen der Nitratbelastung in einem reduzierenden Grundwasserleiter. Wasserfachliche Aussprachetagung, Hamburg, 1982, DVGW - Schriftenreihe, Wasser Nr. 31, 1982, S. 109 - 129.
- |159| AURAND, K., MÜLLER, G. und HÄSSELBARTH, U.: Atlas zur Trinkwasserqualität der Bundesrepublik Deutschland. Berlin, Erich Schmidt -Verlag, 1980.
- |160| BRECKENFELDER, K.-H., DENGLER, H. und SCHIELE, C.: Zur chemischen Beschaffenheit der Wässer Baden-Württembergs. gwf-wasser/abwasser 115 (1974), S. 174 - 177.
- |161| HÖLL, W., S. ANWAR und W. FEUERSTEIN: Bedarf an Teilentsalzungsanlagen zur Aufbereitung von Trinkwasser. Studienbericht, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1983), (unveröffentlicht).
- |162| AURAND, K., HÄSSELBARTH, U. und WOLTER, R.: Nitrat- und Nitritgehalte von Trinkwässern in der Bundesrepublik Deutschland, in: Nitrat - Nitrit - Nitrosamine in Gewässern. Symposium aus Anlaß des Abschlusses des Schwerpunktprogrammes Nitrat, Nitrit, Nitrosamine in Gewässern / Deutsche Forschungsgemeinschaft in Verbindung mit Kommission zur Prüfung von Lebensmittelzusatz- und Inhaltsstoffen. Bearbeitet von F. Selenka. Weinheim, Verlag Chemie, 1982.
- |163| PETRI, H.: Nitrate und die Trinkwasserversorgung, in: Die Trinkwasserverordnung. Herausgeber: K. Aurand u.a., Berlin, Erich Schmidt - Verlag, 1976, S. 75 - 91.
- |164| THIELEMANN, H.: Methämoglobinämie durch nitrathaltiges Trinkwasser - Literaturübersicht. Acta hydrochim. hydrobiol. 6 (1978), S.291 - 297.
- |165| FRASER, P. und CHILVERS, C.: Health aspects of nitrate in

- drinking water. Int. Symp. on water supply and health, Amsterdam, 1980.
- [166] National Academy of Sciences: Drinking water and health, Chapter V. Nat. Acad. of Sciences Printing and Publishing Office, Washington, D.C., 1977.
- [167] HABERER, K.: Möglichkeiten der Wasseraufbereitungstechnik zur Nitrateliminierung. DVGW - Schriftenreihe Wasser, Nr. 31, Frankfurt(M), ZfGW - Verlag GmbH, 1982.
- [168] HABERER, K.: Möglichkeiten der Nitrateliminierung bei der Trinkwasseraufbereitung. Vortrag 16. Essener Tagung, 9. - 11. 3. 1983, Essen.
- [169] ROHMANN, U.: Nitratprobleme in der Trinkwasserversorgung - Herkunft, Bedeutung, Lösungsmöglichkeiten. DVGW - Landesgruppe Rheinland-Pfalz, Arbeitstagung, 13. 10. 1982, Trier.
- [170] HABERER, K.: Untersuchungen zur Trinkwasserenthärtung an einer kontinuierlich arbeitenden Ionenaustauscheranlage. Vom Wasser 41 (1973), S. 277 - 307.
- [171] FRESENIUS, W., BIBO, F.-J. und SCHNEIDER, W.: Über die Entfernung von Nitrat-Ionen aus Trinkwasser unter Verwendung von Anionenaustauschern in einer halbtechnischen Anlage. gwf-wasser/abwasser 107 (1966), S. 306 - 309.
- [172] KORNGOLD, E.: Removal of nitrates from potable water by ion exchange. Water, Air, and Soil Pollution, 2 (1973), S. 15 - 22.
- [173] HOLZMACHER, R.G.: Nitrate removal from a ground water supply. Water and Sewage Works 118 (1971), S. 210 - 213.
- [174] GREGG, J.C.: Ion exchange system to treat high-nitrate well water. Public Works, September 1972, S. 81 - 82.
- [175] GREGG, J.C.: Nitrate removed at water treatment plant. Civil Eng. 43 (1973), S. 45 - 47.
- [176] EVANS, S.: Nitrate removal by ion exchange. Journal WPCF 45 (1973), S. 632 - 636.
- [177] WALITT, A.L. und JONES, H.L.: Basic salinogen ion exchange resins for selective nitrate removal from potable water and

- effluent waters. WRCRS, U.S.E.P.A., 17010FKF, Dezember 1969.
- [178] THIELEMANN, H. und HILDEBRANDT, R.: Untersuchungen zur Herabsetzung des Nitratgehalts von Trinkwasser unter Verwendung eines Ionenaustauschers. *Die Nahrung* **15** (1972), S.65 - 73.
- [179] GRINSTEAD, R.R.: Nitrate removal from waste waters by ion exchange, WPCRS, U.S.E.P.A., 17010FSJ, Januar 1971.
- [180] CLIFFORD, D., LIN, C.C. und HORNG, L.L.: Ion exchange for nitrate removal from water supplies. NATO Advanced Studies Programme on Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange, 31. 5. - 11. 6. 1982, Maratea, Italien.
- [181] GAUNTLETT, R.B.: Nitrate removal from water by ion exchange. *Water Treatment and Examination* **24** (1975), S. 172 - 193.
- [182] GREENE, L.A.: Nitrates in water apply abstractions in the Anglian region: Current trends and remedies under investigation. *Water Pollution Control* (1978), S. 478 - 489.
- [183] WIEGLEB, K.: Nitrateliminierung im Trinkwasser. *Wasserwirtschaft - Wassertechnik* **29** (1979), S. 101 - 103.
- [184] SCHOLZE, C., STOLTZ, L., WISSEL, D. und WIEGLEB, K.: Die Nitrateliminierung in der Trinkwasseraufbereitung. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **6** (1978), S. 451 - 461.
- [185] LEVESQUE, L.: Elimination des nitrates des eaux potables. Association francaise pour l' Etude des Eaux, 1976.
- [186] SORG, T.: Nitrate removal from Drinking water. Vortrag EPA Seminar on nitrates in groundwater, 3. und 4. 10. 1979, Kansas City, Missouri.
- [187] SELENKA, F.: Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Sulfaten nach der Trinkwasserverordnung, in: *Die Trinkwasserverordnung. Einführung und Erklärungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden.* Herausgeber: K. Aurand u.a., Berlin Erich Schmidt - Verlag, 1976, S. 151 - 159.
- [188] SOINE, K. (Fa. VEDEWA): Persönliche Mitteilung.
- [189] Stadtwerke Münster, Persönliche Mitteilung.
- [190] HAGEN, K. und FEUERSTEIN, W.: Teilentsalzung nach dem CARIX -

- Verfahren mit Schwerpunkt Enthärtung. Abschlußbericht über die Versuche in Bad Rappenau beim Zweckverband Wasserversorgungsgruppe Mühlbach (unveröffentlicht).
- |191| LAUCH, R. B. und SORG, T. J.: The occurrence and reduction of sodium in drinking water. J AWWA 73 (1981), S. 256 - 265.
- |192| ÜBERSAX, H.: Birgt enthärtetes Wasser Gefahren? HR - Zeitschrift für Versuchstechnik, Heft 11 (1975), S. 487 - 488.
- |193| BAUR, A.: Zentrale Trinkwasserenthärtung und Gewässerschutz. Mitteilungen 1975 des Württembergischen Wasserwirtschaftsverbandes.
- |194| TIEFENBACH, J.: Der Gütezustand der Ammer und ihre Belastung mit Chlorid. Studienbericht 1975.
- |195| Stadtwerke Trier: Erläuterungsbericht zur zentralen Trinkwasserentkarbonisierung unter besonderer Berücksichtigung durchgeführter Entkarbonisierungsversuche. Laborbericht Nr.1 (1975).
- |196| KIENINGER, H.: Persönliche Mitteilung.
- |197| WAGNER, A. (R&R): Persönliche Mitteilung.
- |198| SCHNEIDER, F.: Technologie des Zuckers, Verlag Schaper, Hannover, 1968.
- |199| ROUSSEAU, G.: A new approach to large-scale deionization, in: Ion Exchange Technology, Herausgeber: D. Naden und M. Streat. Ellis Horwood Publications, Chichester, 1984.
- |200| HARTINGER, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1976.
- |201| HARNED, H.S. und ROBINSON, R.A.: A note on the temperature variation of the ionisation constants of weak electrolytes. Trans. Farad. Soc. 36 (1940), S. 973 - 978.
- |202| BRDICKA, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961.
- |203| LARSON, T. E. und BUSWELL, A. M.: Calcium carbonate saturation and alkalinity interpretation. J. Am. Water Works Ass. 34 (1942), S. 1667 - 1684.
- |204| SHEDLOWSKY, T. und MAC INNES, D. A.: The first ionization

- constant of carbonic acid, 0 to 38 °C from conductance measurements. J. Am. Chem. Soc. **57** (1935), S. 1705 - 1710.
- [205] HARNED, H. S. und SHOLES, S. R.: The ionization constant of HCO₃ from 0 to 50 °C. J. Am. Chem. Soc. **63** (1941), S. 2030 - 2037.
- [206] DIN 38404, Teil 10: Calciumcarbonatsättigungen eines Wassers. Ausgabe Mai 1979.
- [207] SILLEN, G. L.: Stability constants of metal-ion complexes. Special Publication No. 17. London: The Chemical Society, Burlington House, W.1, 1964.
- [208] HÖGFELDT, E.: Stability constants of metal-ion complexes. IUPAC - Chemical Data Series, No. 21. Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1982.
- [209] RAITH, K., GLOTZ, G. und SCHÖNAUER, W.: SLP - Programme zur Lösung von nichtlinearen parabolischen Differentialgleichungen im Rechteckgebiet. Interner Bericht des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe, 1981.
- [210] BRONSTEIN, I. und SEMENDJAJEW, K. A.: Taschenbuch der Mathematik, 5. Auflage. Verlag Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt/M, 1965.

10. Verzeichnis der benutzten Symbole

a) Lateinische Buchstaben

$a(i)$	Aktivität der Ionensorte "i", mol/l
a^*	Konstante, definiert durch Gleichung 4.45
a	Konstante, definiert durch Gleichung 5.8
A	Abkürzungen, definiert durch Gleichung 4.23
b	empirischer Exponent der Isothermenbeziehungen 4.42 und 4.44
b	Abkürzung, definiert durch Gleichung 5.8
$c_{+,-}$	Konzentrationen der Kationen und Anionen starker Elektrolyte, mol/l
$c(i)$	Konzentration der Ionensorte "i", mol/l
\bar{c}_{\max}	Kapazität des Austauschers, Äquivalente/l
c_0	Anfangskonzentration, mol/l
c_{ges}	Gesamtkonzentration der Lösung, Äquivalente/l
\bar{c}_i	dimensionslose Konzentration der Ionensorte "i" in der Harzphase
c_L	Konzentration in der Lösung, mol/l
$ C $	anorganische Kohlenstoffsumme in der wässrigen Phase, mol/l
D	Abkürzung, definiert durch Gleichung 4.12
\bar{D}_i	Diffusionskoeffizient der Ionensorte "i" in der Harzphase, m^2/s
D_i	Diffusionskoeffizient der Ionensorte "i" in der Lösung, m^2/s
\bar{D}_K	Interdiffusionskoeffizient des Kationenaustauschs, m^2/s
E	Abkürzung, definiert durch Gleichung 4.21
$f(i)$	Aktivitätskoeffizient der Ionensorte "i"
F	FARADAY-Konstante, A s
H	Harzmenge, kg
J_i	Fluß der Ionensorte "i", mol/m^2s
K_A^B	Selektivitätskoeffizient des Austauschs der Ionenarten A und B
K_S	Scheinbarer Selektivitätskoeffizient
K_1	Erste (scheinbare) Dissoziationskonstante der Kohlensäure, mol/l
K_2	Zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, mol/l
\bar{K}_A	Dissoziationskonstante des Anionenaustauschers, mol/l

K_H	HENRY-Konstante der Gaslöslichkeit, mol/m ³ bar
\overline{K}_K	Dissoziationskonstante des Kationenaustauschers, mol/l
K_L	LANGMUIR-Konstante, mol/l
K_W	Ionenprodukt des Wassers, mol ² /l ²
L_{CC}	Löslichkeitsprodukt von CaCO ₃ , mol ² /l ²
L_S	Löslichkeitsprodukt von CaSO ₄ , mol ² /l ²
m	m-Wert, definiert durch Gleichung 4.2, mol/l
n_i	Anzahl Mole der Sorte "i"
$p(\text{CO}_2)$	CO ₂ -Partialdruck der Gasphase, bar
p	p-Wert der Lösung, mol/l
\overline{pK}	negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstanten des Austauschers
q_i	Beladung der Harzphase mit Ionen der Sorte "i", Äquivalente/g
q_i^*	Beladung der Harzphase mit Ionen der Sorte "i", Äquivalente/l
q_{\max}	Austauschkapazität, Äquivalente/kg
r	Radiale Ortskoordinate, m
r_o	Radius der Austauscherkörner, m
r_{Ch}	Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, mol/l s
R	dimensionsloser Radius
R	universelle Gaskonstante, kg m ³ /s ² K
t	Zeit, s
T	absolute Temperatur, K
U_A	Umsatzbruchteil des Anionenaustauschs
U_K	Umsatzbruchteil des Kationenaustauschs
v_F	Filtergeschwindigkeit, m/s
V	Austauschervolumen, l
V_L	Lösungsvolumen, l
\dot{V}	Volumenstrom, l/s
w	Anströmgeschwindigkeit, m/s
W	Wasservolumen in der Harzphase, l
x_i	Äquivalentanteil der Ionensorte "i" in der wässrigen Phase
x_i^*	Äquivalentanteil der Ionensorte "i" in der wässrigen Phase an der Grenzfläche Lösung/Austauscher
y_i	Äquivalentanteil der Ionensorte "i" in der Harzphase
$z_{+,-}$	elektrochemische Wertigkeit

b) Griechische Buchstaben

β_F	Stoffübergangskoeffizient im Film, m/s
ϕ	Äquivalenzfaktor, definiert durch Gleichung 4.2a
Φ	Elektrische Feldstärke, V
μ	Ionenstärke, mol/l
v_i	partiell Molvolumen der Ionensorte "i", m ³ /mol
ν	kinematische Zähigkeit, m ² /s
π	Quellungsdruck, bar
Ψ_1	Abkürzung, definiert durch Gleichung 4.7
Ψ_2	Abkürzung, definiert durch Gleichung 4.8
τ	dimensionslose Zeitvariable

c) Dimensionslose Kennzahlen

Bi	BIOT-Zahl = $\beta_F r_o / \bar{D}_i$
Re	REYNOLDS-Zahl = $2 w r_o / \nu$
Sh	SHERWOOD-Zahl = $\beta_F r_o / D_i$
Sc	SCHMIDT-Zahl = ν / D_i

d) Indices

A	Anionenaustauscher
K	Kationenaustauscher
L	Lösung

e) Sonstiges

In den formalen Reaktionsgleichungen bedeutet "R" die Matrix des Austauschers, bzw. Teile der Matrix. Gegenionen sind die austauschbaren Ionen, die die Ladung der in der Matrix verankerten Festionen neutralisieren. Coionen sind Ionen, deren Ladung das gleiche Vorzeichen hat wie die Festionen. Überstrichene Größen bezeichnen die Austauscherphase.

11. Anhang

11.1 Zahlenwerte der Konstanten K_W , K_1 , K_2 , L_{CC} , L_S , K_H

11.1.1 Das Ionenprodukt K_W des Wassers

Das Ionenprodukt des Wassers:

$$K_W = a(H) a(OH) \quad (11.1)$$

ist eine von Temperatur und Ionenstärke abhängige Größe. Im Idealfall des chemisch reinen Wassers, bei dem Einflüsse der Ionenstärke vernachlässigbar sind (gekennzeichnet durch "*"), ergibt sich die Temperaturabhängigkeit zu [201]:

$$pK_W^* = 10^{-K_W} = \frac{4471,33}{T} + 0,017053 T - 6,0846 \quad (11.2)$$

Der Einfluß der Ionenstärke wird über die Aktivitätskoeffizienten von H^+ - und OH^- -Ionen berücksichtigt. Es gilt:

$$K_W^*(T) = K_W(T,u) f(H) f(OH) \quad (11.3)$$

Die Aktivitätskoeffizienten $f(i)$ einwertiger Species lassen sich berechnen mit [202, 203]:

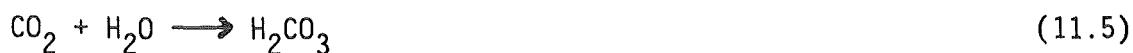
$$\lg(f_i) = - \frac{0,5 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}} - C \mu \quad (11.4)$$

Bei Ionenstärken unter 0,1 mol/l kann der zweite Term der rechten Seite vernachlässigt werden.

11.1.2 Dissoziationskonstanten der Kohlensäure

Im Wasser gelöstes CO_2 reagiert mit Wassermolekülen und bildet

Kohlensäure:



Das H_2CO_3 - Molekül kann in zwei Stufen Protonen abspalten:



Die Kohlensäure besitzt somit zwei wahre Dissoziationskonstanten:

$$K_1' = a(\text{H}) \cdot a(\text{HCO}_3^-) / a(\text{H}_2\text{CO}_3) \quad (11.8)$$

$$K_2 = a(\text{H}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) / a(\text{HCO}_3^-) \quad (11.9)$$

Da die undissoziierte Kohlensäure analytisch nur schwer bestimmbar ist, wird für das praktische Rechnen eine scheinbare erste Dissoziationskonstante definiert:

$$K_1 = a(\text{H}) \cdot a(\text{HCO}_3^-) / a(\text{CO}_2) \quad (11.10)$$

K_1 und K_2 sind Funktionen von Temperatur und Ionenstärke:

$$K_1^* = K_1 \cdot f(K_1) \quad (11.11)$$

$$K_2^* = K_2 \cdot f(K_2) \quad (11.12)$$

Für die Temperaturabhängigkeit gelten folgende Beziehungen [204, 205]:

$$\text{p}K_1^* = \frac{17052}{T} + 215,21 \lg T - 0,12675 T - 545,560 \quad (11.13)$$

(gültig für einen Temperaturbereich von 0 - 38 °C) und

$$pK_2^* = \frac{2902,39}{T} - 6,4980 + 0,02379 T \quad (12.14)$$

(gültig für einen Temperaturbereich von 0 bis 50 °C). Die Abhängigkeit beider Konstanten von der Ionenstärke wird berücksichtigt durch |1|:

$$\lg f(K_1) = - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,4 \sqrt{\mu}} \quad (11.15)$$

und

$$\lg f(K_2) = 2 \lg f(K_1) \quad (11.16)$$

11.1.3 Löslichkeitsprodukt L_{Cc} von Calciumcarbonat

In gleicher Weise wird auch das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat als eine von Temperatur und Ionenstärke beeinflusste Größe angegeben:

$$L_{Cc}^* = L_{Cc} f(L_{Cc}) \quad (11.17)$$

Zur Berechnung des exakten Werts werden folgende Beziehungen verwendet [206]:

$$\lg L_{Cc}^* = -12,126 + 1136/T \quad (11.18)$$

sowie

$$\lg f(L_{Cc}) = - \frac{4 \sqrt{\mu}}{1 + 1,4 \sqrt{\mu}} \quad (11.19)$$

11.1.4 Löslichkeitsprodukt L_S von CaSO_4

Für das Löslichkeitsprodukt von Calciumsulfat werden in der Literatur mehrere, leicht voneinander abweichende Zahlenwerte angegeben [207, 208]. Bei 25 °C liegt pL_S zwischen 4,23 und 4,61. Eine nach Einflüssen von Temperatur und Ionenstärke formelmäßig aufgeschlüsselte Abhängigkeit wird in der Literatur nicht angegeben.

11.1.5 HENRY - Konstante der Löslichkeit von CO_2

Die HENRY - Konstante der Löslichkeit von gasförmigem CO_2 in Wasser hängt nahezu ausschließlich von der Temperatur ab. Zahlenwerte für den Temperaturbereich von 0 bis 50 °C sind in Tabelle 11.1 enthalten [1].

Temperatur in °C	K_H in mol/m ³ bar
0	75,43
5	62,70
10	52,57
15	44,87
20	38,66
25	33,42
30	29,28

11.2 Lösung der partiellen Differentialgleichungen

11.2.1 Allgemeines

Die Differentialgleichungen zur Beschreibung der Kinetik des Austauschs an beiden Harzarten sowie zur Berechnung der Durchbruchskurven in Filtern lassen sich nicht explizit, sondern nur numerisch mit Hilfe von Differenzenverfahren lösen. Entsprechende numerische Methoden sind in der Literatur vielfach beschrieben [95, 209].

Für die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein explizites Verfahren benutzt, das bereits bei früheren Berechnungen verwendet wurde. Vergleichende Berechnungen mit einem im Rechenzentrum des Kernforschungszentrums Karlsruhe als Software zur Verfügung stehenden impliziten Verfahren zeigten, daß die Genauigkeit der expliziten Methode ausreichte.

11.2.2 Kinetik des Austauschs am Einzelkorn

11.2.2.1 Anionenaustausch

Zur Lösung der Gleichungen 5.8 und 5.16 in dimensionsloser Form wurde der Radius der Austauscher in M Schalen der Breite r_0/M eingeteilt. Die Differentialquotienten wurden durch folgende Differenzenquotienten ersetzt [95]:

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial R}\right)_m = \frac{\bar{C}_{i,m+1} - \bar{C}_{i,m}}{\Delta R} \quad (11.20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial R^2}\right)_m = \frac{\bar{C}_{i,m+1} - 2\bar{C}_{i,m} + \bar{C}_{i,m-1}}{(\Delta R)^2} \quad (11.21)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \tau}\right)_m = \frac{\bar{C}_{i,\tau+\Delta\tau} - \bar{C}_{i,\tau}}{\Delta\tau} \quad (11.22)$$

Für Gleichung 5.6 resultiert daraus die Differenzenform:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{i,m,\tau+\Delta\tau} = \bar{C}_{i,m,\tau} + \frac{\Delta\tau}{m(\Delta R)^2} \left\{ \frac{1+b\bar{C}_{i,m,\tau}}{1+a\bar{C}_{i,m,\tau}} [(m+1)\bar{C}_{i,m+1,\tau} - 2m\bar{C}_{i,m,\tau} \right. \\ \left. + (m-1)\bar{C}_{i,m-1,\tau}] + \frac{m}{4} (\bar{C}_{i,m+1,\tau} - \bar{C}_{i,m-1,\tau})^2 \frac{b-a}{(1+a\bar{C}_{i,m,\tau})^2} \right\} \end{aligned} \quad (11.23)$$

($0 < m \leq M$)

Für den Rand $m=M$ enthält diese Gleichung eine fiktive Konzentration $\bar{C}_{M+1}(\tau)$ außerhalb des Korns, die mit Hilfe der Randbedingung 5.9a berechnet werden kann:

$$\bar{C}_{i,M+1,\tau} = \Delta R \text{Bi}_A \left(\frac{c_i^* - c_{i,L}}{\bar{C}_{\max}} \right) \quad (11.24)$$

Aus der Randbedingung 5.12 resultiert die Beziehung für den Kornmittelpunkt:

$$\bar{C}_{0,m,\tau+\Delta\tau} = \bar{C}_{0,m,\tau} + \frac{6 \Delta\tau}{\Delta R^2} \left\{ \frac{1+b\bar{C}_{0,m,\tau}}{1+a\bar{C}_{0,m,\tau}} [\bar{C}_{i,1,\tau} - \bar{C}_{i,0,\tau}] \right\} \quad (11.25)$$

Unter Berücksichtigung der jeweiligen Anfangs- und Randbedingungen kann Gleichung 5.6 damit sowohl für den Fall der Entsalzung als auch der Regeneration gelöst werden. Die Integration der Konzentrationen in der Harzphase erfolgte nach der SIMPSON - Regel [210].

11.2.2.2 Kationenaustausch

Nach Einführung dimensionsloser Variabler [87] und Überführung in Differenzenform ergibt sich aus Gleichung 5.16:

$$\bar{C}_{H,m,\tau+\Delta\tau} = \bar{C}_{H,m,\tau} + \frac{\Delta\tau}{m(\Delta R)^2} \frac{1}{1+\partial q^*(H)/\partial \bar{C}(H) - \partial \bar{C}_S/\partial \bar{C}(H)} \{ (m+1)\bar{C}_{H,m-1,\tau} - 2m\bar{C}_{m,\tau} + (m-1)\bar{C}_{m-1,\tau} \} \quad (11.26)$$

$$(0 < m \leq M)$$

Am äußeren Rand ($m = M$) ergibt sich bei Berücksichtigung der Filmdiffusion für die fiktive Konzentration $\bar{C}_{M+1}(\tau)$ außerhalb des Korns den Ausdruck:

$$\bar{C}_{H,M+1,\tau} = \Delta R \cdot Bi_K (\bar{C}_{H,M,\tau} - x_{H,L}) \quad (11.27)$$

Die Randbedingung 5.12 liefert für den Kern die Beziehung:

$$\bar{C}_{H,0,\tau+\Delta\tau} = \bar{C}_{H,0,\tau} + \frac{6 \Delta\tau}{(\Delta R)^2} \frac{1}{1+\partial q^*(H)/\partial \bar{C}(H) - \partial \bar{C}_S/\partial \bar{C}(H)} \{ \bar{C}_{H,1,\tau} - \bar{C}_{H,0,\tau} \} \quad (11.28)$$

Aus den so berechneten Konzentrationen der Wasserstoffionen in der Harzphase ergeben sich die Beladungen der funktionellen Gruppen mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehung. Auch hier wurde die SIMPSON - Regel zur Integration der Beladungen verwendet.

Als Anfangsbedingung für die Konzentration der Wasserstoffionen in der Harzphase wurde jeweils der Wert angenommen, der sich mit Hilfe der Anfangsbeladung mit Metallionen aus der Gleichgewichtsbeziehung 4.49 ergibt:

$$\bar{C}(H) = K' \frac{q_+}{q_{\max} - q_+} \quad (11.29)$$

Im Falle der Regeneration (vollständige Beladung mit Metallionen) ergibt sich daraus als Anfangswert:

$$\bar{c}(H)(r, t \leq 0) = 0 \quad (11.30)$$

Wird für die Teilentsalzung angenommen, daß der Austauscher vollständig regeneriert vorliegt (Metallionenbeladung gleich Null), so versagt diese Methode zunächst, da die Konzentration der Wasserstoffionen in diesem Fall gegen unendlich strebt. In Anlehnung an praktische Verhältnisse, wo mit einem endlichen Aufwand keine vollständige Überführung aller Carboxylgruppen in die freie Säureform gelingt, wird angenommen, daß 1% der funktionellen Gruppen noch mit Metallionen beladen ist. Bei nur teilweise regenerierten Austauschern besteht diese Schwierigkeit nicht. Bei allen Berechnungen wurde davon ausgegangen, daß die beiden Gegenionen zu Versuchsbeginn isotrop in der Harzphase verteilt sind.

Normierungsgröße zur Ermittlung der dimensionslosen Konzentration der Wasserstoffionen war stets der maximal mögliche Wert innerhalb des Systems. In der Teilentsalzung resultiert dieser aus Gleichung 11.30. Für die Regeneration wurde hierfür die sich aus der Definition der ersten scheinbaren Dissoziationskonstanten ergebende Konzentration einer reinen Kohlensäurelösung ($c(H^+) = c(HCO_3^-)$) benutzt:

$$c(H^+) = \sqrt{p(CO_2) K_H K_1} \quad (11.31)$$

11.3 Austauscherharze

a) Kapazitäten (Angabe in mol/kg bzw. 0,5 mol/kg)

Anionenaustauscher

Harz	Typ	Form:	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
AMBERLITE IRA 410	Typ II, gel		2,10	1,84	1,92
AMBERLITE IRA 458	Acrylat		1,57		1,54
AMBERLITE IRA 68	Acryl., schw.bas.		1,89		1,34
LEWATIT M 600	Typ II, gel		1,91	1,90	1,80
LEWATIT MP 600	Typ II, makrop.		1,66	1,54	1,63
LEWATIT MP 500 A	Typ I, makrop.		1,71	1,33	
LEWATIT Ca 9223	Acrylat		1,75		1,66
LEWATIT Ca 9222	Acyl. schw.bas.		2,00		1,75
LEWATIT OC 1046	schwach basisch		2,10		1,z5
DUOLITE A 161	Typ I, makrop.		1,59		
PERMUTIT EM 13	schwach basisch		1,90		1,70

Kationenaustauscher

Harz	Typ	$\text{p}\bar{K}$	Form:	H^+	Ca^{2+}
AMBERLITE IRC 84	Acrylat	4,50		6,00	4,50
AMBERLITE IRC 50	Methacrylat	5,41		5,05	3,50
LEWATIT CNP 80	Acrylat	4,50		5,81	4,60
LEWATIT E 1721	Methacrylat	5,44		5,52	3,50
LEWATIT TP 207	IDE - Harz	5,69		3,50	2,70

11.4 Gleichgewichtsgrößen

a) Mittlere Trennfaktoren des Anionenaustauschs von Chlorid- gegen HCO_3^- - Ionen

Harz:	$T_{\text{HCO}_3}^A$
AMBERLITE IRA 410	0,456
AMBERLITE IRA 458	0,726
LEWATIT M 600	0,546
LEWATIT MP 600	0,485
LEWATIT Ca 9223	0,617
LEWATIT OC 1046	0,925

b) Mittlere Trennfaktoren des Anionenaustauschs von Nitrat- gegen HCO_3^- -Ionen

Harz:	$T_{\text{HCO}_3}^A$
AMBERLITE IRA 904	0,045
LEWATIT MP 500 A	0,144
LEWATIT MP 600	0,185
AMBERLITE IRA 458	0,376

c) Mittlere Trennfaktoren des Anionenaustauschs von Sulfat- gegen HCO_3^- -Ionen

Harz:	c(Ca) in mmol/l:	$T_{\text{HCO}_3}^A$		
		2,5	5,0	7,5
AMBERLITE IRA 410		0,0391	0,0594	0,0862
AMBERLITE IRA 904		0,0840	0,1439	0,2114
LEWATIT M 600		0,0028	0,0265	0,0482
LEWATIT MP 600		0,0171	0,0342	0,0401
LEWATIT Ca 9223		0,0363	0,0515	0,0625

d) Mittlere scheinbare Selektivitätskoeffizienten des Anionenaustauschs von HCO_3^- gegen Sulfationen

Harz:	c(Ca) in mmol/l:	K_S^*		
		2,5	5,0	7,5
AMBERLITE IRA 410	0,0077	0,0145	0,0253	
AMBERLITE IRA 904	0,0243	0,0546	0,0972	
LEWATIT M 600	0,0015	0,0043	0,0106	
LEWATIT MP 600	0,0022	0,0063	0,0080	
LEWATIT Ca 9223	0,0069	0,0117	0,0156	

e) Konstanten K_L und b der empirischen Isothermenbeziehung 4.43 zur Beschreibung der Gleichgewichtslage der Regeneration von Anionenaustauschern in Gegenwart von festem CaCO_3

Harz (Cl^- -Form)	K_L	b
AMBERLITE IRA 410	$8,103 \cdot 10^{-4}$	1,298
AMBERLITE IRA 458	$4,081 \cdot 10^{-3}$	1,203
LEWATIT M 600	$5,080 \cdot 10^{-4}$	1,541
LEWATIT MP 600	$1,250 \cdot 10^{-3}$	1,300
LEWATIT Ca 9223	$1,220 \cdot 10^{-3}$	1,271
LEWATIT MP 62	$1,120 \cdot 10^{-2}$	1,016
LEWATIT Ca 9222	$1,155 \cdot 10^{-3}$	1,426

Harz (NO_3^- -Form)	K_L	b
AMBERLITE IRA 410	$6,818 \cdot 10^{-4}$	1,043
LEWATIT MP 500 A	$4,664 \cdot 10^{-4}$	1,280
LEWATIT MP 600	$1,280 \cdot 10^{-3}$	1,140
LEWATIT Ca 9223	$1,280 \cdot 10^{-3}$	1,140
LEWATIT MP 62	$1,906 \cdot 10^{-3}$	1,276
LEWATIT Ca 9222	$1,336 \cdot 10^{-3}$	1,472

Harz (SO_4^{2-} -Form)	K_L	b
AMBERLITE IRA 410	$3,504 \cdot 10^{-3}$	0,718
AMBERLITE IRA 904	$1,276 \cdot 10^{-2}$	0,704
LEWATIT M 600	$4,622 \cdot 10^{-2}$	0,692
LEWATIT Ca 9223	$1,165 \cdot 10^{-2}$	0,692
LEWATIT MP 62	$3,080 \cdot 10^{-2}$	0,619
LEWATIT Ca 9222	$2,977 \cdot 10^{-3}$	0,670
PERMUTIT E 13	$1,276 \cdot 10^{-2}$	0,704

f) Konstanten K_L und b als Funktion des CO_2 - Partialdrucks während der Regeneration. Austauscher: DUOLITE A 161.

p(bar)	K_L	b
1	$3.290 \cdot 10^{-4}$	1.724
2	$7.190 \cdot 10^{-4}$	1.604
3	$3.362 \cdot 10^{-4}$	1.832
4	$1.368 \cdot 10^{-3}$	1.530
5	$3.390 \cdot 10^{-4}$	1.782
6	$1.102 \cdot 10^{-3}$	1.608

g) Konstanten K_L und b der empirischen Beziehung 4.44 zur Beschreibung der Gleichgewichtslage der Regeneration von Kationenaustauscherharzen in Gegenwart von Anionenaustauscherharz, bzw. von Neutralsalzen.

-- Harze in Calciumform, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$, $c(\text{Ca})$ in mol/l

Harz	$c(\text{Cl})$ (mmol/l)	K_L	b
AMBERLITE IRC 84	0	$1,763 \cdot 10^{-04}$	1,155
	10	$9,390 \cdot 10^{-06}$	2,130
	50	$3,231 \cdot 10^{-15}$	11,250
	100	$9,390 \cdot 10^{-12}$	10,607
AMBERLITE IRC 50	0	$1,041 \cdot 10^{-03}$	1,119
	10	$1,007 \cdot 10^{-05}$	2,650
	25	$7,877 \cdot 10^{-08}$	4,527
	50	$1,996 \cdot 10^{-09}$	6,534
	100	$1,187 \cdot 10^{-12}$	11,390

-- Harze in Magnesiumform, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$, $c(\text{Mg})$ in mmol/l

Harz	$c(\text{Cl})$ (mmol/l)	$\lg a_1^*$	b_1	$\lg a_2^*$	b_2
AMBERLITE IRC 84	0	0,397	1,134	0,397	1,134
	5	2,057	3,444	0,275	1,131
	10	6,840	7,194	0,432	1,560
	25	17,770	13,188	2,110	2,455
AMBERLITE IRC 50	0	0,570	1,195	0,570	1,195
	5	1,718	2,080	0,787	1,325
	10	4,311	4,082	1,375	1,667
	25	15,822	11,205	4,012	3,154
LEWATIT TP 207	0	0,410	1,260	0,410	1,260
	5	3,563	4,475	1,487	2,050
	10	8,750	8,414	2,390	2,610
	25	24,170	17,265	6,188	4,750

-- Harze in Natriumform, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$, $c(\text{Na})$ in mmol/l

Harz	$c(\text{Cl})$ (mmol/l)	$\lg a_1^*$	b_1	$\lg a_2^*$	b_2
AMBERLITE IRC 84	0	1,399	1,224	1,399	1,224
	5	2,522	2,171	1,545	1,282
	10	2,721	2,121	1,687	1,349
	25	4,873	3,227	2,047	1,502
AMBERLITE IRC 50	0	1,782	1,157	1,782	1,157
	5	2,062	1,281	2,062	1,281
	10	2,158	1,320	3,315	2,202
	25	7,176	4,451	2,569	1,504
LEWATIT TP 207	0	1,545	0,935	1,806	1,177
	5	1,755	1,045	2,065	1,311
	10	4,250	3,091	2,173	1,337
	25	7,055	4,396	2,895	1,691

-- Harze in Kaliumform, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$, $c(\text{K})$ in mmol/l

Harz	$c(\text{Cl})$ (mmol/l)	$\lg a_1^*$	b_1	$\lg a_2^*$	b_2
AMBERLITE IRC 84	0	1,183	1,046	1,183	1,046
	5	2,110	1,700	1,301	1,088
	10	2,545	1,936	1,465	1,174
	25	4,310	2,835	1,640	1,220
AMBERLITE IRC 50	0	1,418	0,825	1,682	1,072
	5	2,963	2,194	1,939	1,198
	10	3,366	2,287	2,221	1,338
	25	7,309	4,597	2,814	1,622
LEWATIT TP 207	0	1,617	1,074	1,617	1,074
	5	2,604	1,860	1,800	1,158
	10	4,423	3,267	1,977	1,234
	25	7,533	4,768	2,484	1,465

11.5 Kinetische Größen

11.5.1 Abschätzung der BIOT - Zahlen

Zur Berechnung der in die Gleichungen 5.9a und 5.21a eingehenden BIOT - Zahlen muß der Stoffübergangskoeffizient β_F im Film bekannt sein, der in Form der dimensionslosen SHERWOOD - Zahl als Funktion von REYNOLDS- und SCHMIDTzahl berechnet werden kann. Die in die REYNOLDSzahl eingehende Anströmgeschwindigkeit der Harzkörner ergibt sich mit Hilfe des Volumenstroms durch den Fliehkrafttrührer. Dieser Durchfluß wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gemessen. Eine Abschätzung ist jedoch mit Hilfe der von LADENDORF [92] in einer ähnlichen Apparatur ermittelten Werte möglich.

Für eine Drehzahl von 300 U/min resultiert aus diesen Angaben ein Volumenstrom von etwa 1 l/h. Bei einer Siebhöhe von 4,5 cm und einem Durchmesser der inneren Kammer von 3,5 cm und der äußeren Kammer von 6 cm resultieren daraus Strömungsgeschwindigkeiten von 0,2 m/h bzw. 0,118 m/h, die in erster Näherung auch als Überströmgeschwindigkeiten der Harzkugeln betrachtet werden können. Damit hat die REYNOLDS - Zahl in der inneren Kammer den Wert 200, in der äußeren den Wert 120. In beiden Fällen liegt also eine laminare Überströmung vor. Mit der SCHMIDT - Zahl $Sc = \nu/D_{i,L}$ von etwa 10^3 ergeben sich aus den Gleichungen 5.28 bis 5.31 SHERWOOD - Zahlen von 100 und 60. Die gesuchten Stoffübergangskoeffizienten β_F resultieren aus der Definitionsgleichung der Sherwoodzahl. Die Diffusionskoeffizienten in der Lösung liegen im Bereich von $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, so daß man für β_F etwa den Wert 10^{-4} m/s erhält. Mit den Diffusionskoeffizienten in den Harzphasen errechnen sich daraus BIOTzahlen von 10^{+3} bis 10^{+4} für den Anionenaustausch und von 10^0 bis 10^1 für den Kationenaustausch. Die effektiven BIOT - Zahlen des Anionenaustauschs ergeben sich aus einer Multiplikation mit dem Verhältnis der Normierungsgrößen $c_{\text{ges}}/\bar{c}_{\text{max}}$. Die aus der Anpassung der berechneten Verläufe an die Meßwerte gewonnen Zahlenwerte der BIOT - Zahlen liegen innerhalb der abgeschätzten Bereiche.

11.5.2 Diffusionskoeffizienten in den Harzphasen

11.5.2.1 Anionenaustauscher

Harz	D_i in $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$				$c(\text{HCO}_3)_0$ mmol/l
	Ion: HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	
LEWATIT MP 600	2,40	7,20	5,80	2,40	*)
LEWATIT M 600	4,50	12,50	5,90	4,50	*)
LEWATIT Ca 9223	5,60	16,90	-----	-----	*)

*) Gegenwart von CaCO_3 , $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$

11.5.2.2 Interdiffusionskoeffizienten in Kationenaustauschern

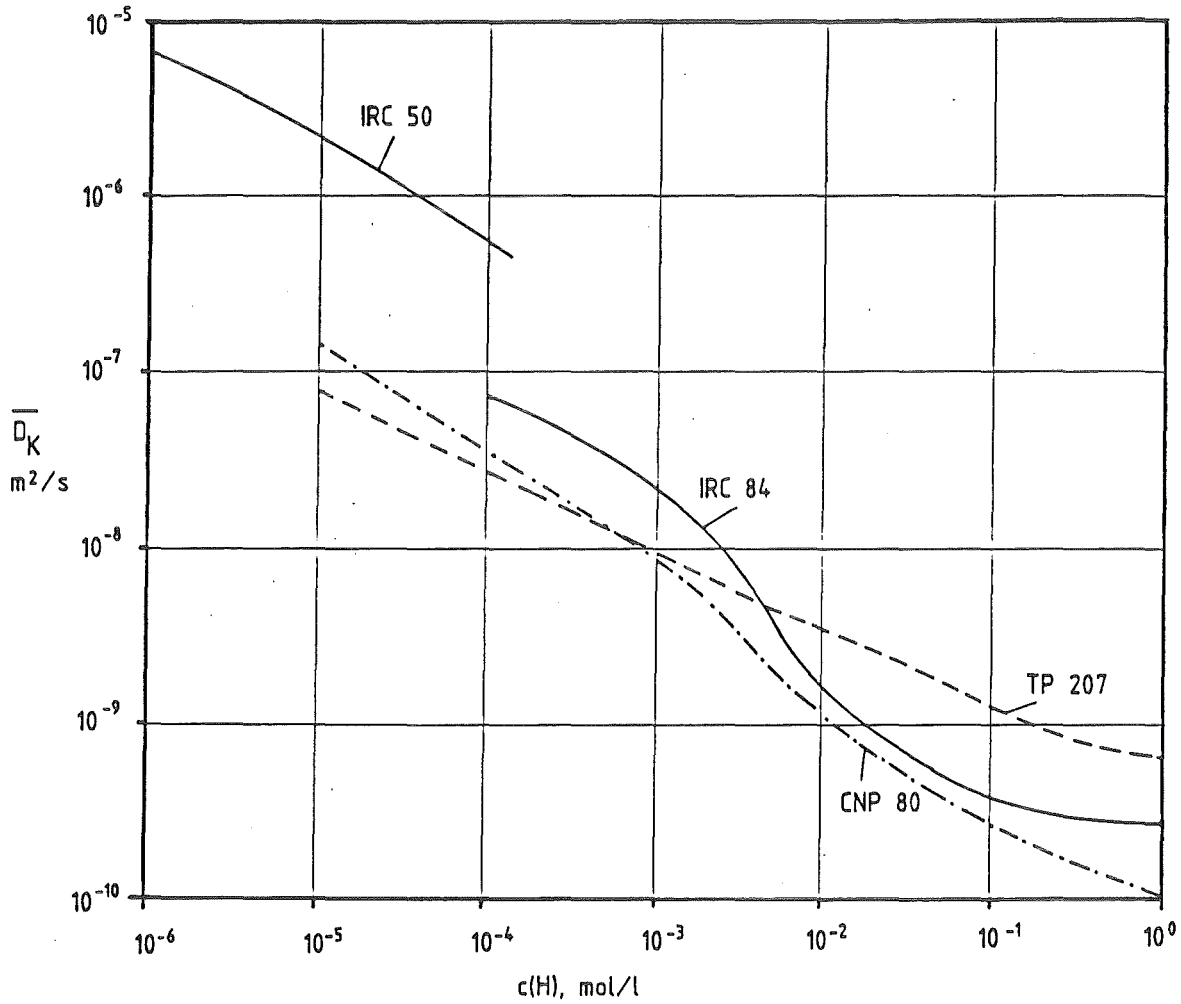


Abbildung 11.1: Interdiffusionskoeffizienten in schwach sauren Kationenaustauschern als Funktion der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung; Austausch Calcium- gegen Wasserstoffionen.

11.6 Angaben zu den Versuchsanlagen

11.6.1 Kombinierte Entfernung von Sulfat und Erdalkalien (Kap.6.3.2)

a) Anlage:

Filterdurchmesser	:	0,280 m
Filterfläche	:	0,024 m ²
Harzschütthöhe	:	0,55 m
Harze (Mengen)	:	AMBERLITE IRC 50 (6,5 l) AMBERLITE IRA 410 (19,5 l) (Mischung I) LEWATIT CNP 80 (6,5 l) LEWATIT M 600 (19,5 l) (Mischung II)
Mengenverhältnis K/A	:	1:3

b) Versuchsbetrieb:

Volumenstrom	:	60 l/h
--------------	---	--------

c) Regenerationsbedingungen:

Lösungsvolumina	:	3 mal 35,5 l
CO ₂ - Druck	:	2 bar

11.6.2 Kombinierte Entfernung von Nitrat, Sulfat und Erdalkalien (Kap.6.3.2)

a) Anlage:

Filterdurchmesser	:	0,280 m
Filterfläche	:	0,024 m ²
Harzschütthöhe	:	0,80 m
Harze (Mengen)	:	AMBERLITE IRC 50 (10,5 l) AMBERLITE IRA 410 (31,5 l)
Mengenverhältnis K/A	:	1:3

b) Versuchsbetrieb:

Volumenstrom	:	60 l/h
--------------	---	--------

b) Versuchsbetrieb:

Volumenstrom : 40 l/h

Regenerationsbedingungen:

Lösungsvolumina : 3 mal 23,5 l

CO₂ - Druck : 7 bar**11.6.5 Pilotanlage (Kap.6.4)**

a) Anlage:

Filterdurchmesser : 0,800 m

Filterfläche : 0,500 m²

Harzschütthöhe : 1,40 m

Harze (Mengen) : AMBERLITE IRC 50 (166 - 460 l)
AMBERLITE IRA 458 (230 - 500 l)
LEWATIT M 600 (230 - 500 l)

Mengenverhältnis K/A : 1:3, 1:2, 1:1, 2:1

b) Versuchsbetrieb:

Volumenstrom : 3,5 m³/h

c) Regenerationsbedingungen:

Volumenstrom : 1,25 m³/hCO₂ - Druck : 3 - 7 barCaCO₃-Suspension: : 0,5 - 1%

d) Spülen:

Spülwasserstrom : 3 m³/h