

KFK-63

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

JUNI 1961

KFK 63

INSTITUT FÜR HEISSE CHEMIE

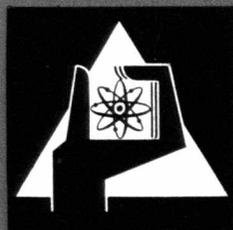
UNTERSUCHUNGEN ZUR ENTAKTIVIERUNG RADIOAKTIV KONTAMINierter
ABWASSER MITTELS DER METHODE DER ELEKTRODIALYSE

S. KRAWCZYNSKI

KERNREAKTOR

**Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbücherei**

19. SEP 1987



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

KERNREAKTOR

Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbücherei

Untersuchungen zur Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer mittels der Methode der Elektrodialyse

Von S. Krawczynski* Kernreaktor-, Bau- und Betriebsgesellschaft mbH., Karlsruhe, Heiße Chemie

Zusammenfassung:

Es wurde die Möglichkeit der Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer mittels der Methode der Elektrodialyse untersucht und die Entsalzungsenergie als Funktion der Zahl der Parallel-Zellen und der Konzentrationsdifferenz zwischen Anreicherungs- und Abreicherungszellen gemessen. Bei der Entaktivierung mit Spaltprodukten radioaktiv kontaminierter Abwässer verlief die erzielte Entaktivierung für die ional vorliegenden Radionuklide in etwa parallel zur Entionisierung. Von der Elektrodialyse nicht erfaßt wurden Kolloide, so daß diese mittels anderer Methoden aus dem Wasser entfernt werden müssen. Einer technischen Anwendung dieser Methode zur Entaktivierung großer Flüssigkeitsmengen steht noch immer die mechanische Instabilität der Membranen im Wege; mikroskopisch kleine Haarrisse verringern die Entionisierungs- und damit die Entaktivierungseffektivität.

Summary:

The possibility for de-activating, by electro-dialysis, waste waters which had been radio-actively contaminated with nuclear products was examined. The de-salting energy as a function of the number of the parallel cells and of the concentration difference between concentration and deconcentration cells was measured. When waste waters which had been radio-actively contaminated with nuclear products were de-activated, the de-activation obtained proceeded approximately parallel to the de-ionisation for the ional radio nuclides. The electro-dialysis did not act on the colloids so that these must be removed from the water by way of other methods. The mechanical instability of the membranes is still an obstacle to a technical application of this method for de-activating large amounts of liquid; microscopically small hair cracks reduce the de-ionisation and therefore the de-activation efficiency.

Einleitung

Die Methode der »Elektrodialyse« findet in der Kernverfahrenstechnik in zunehmendem Maße Anwendung, so zur Denitrifizierung von salpetersauren Kernbrennstoff-Aufbereitungs-Prozeßabwässern [1; 2; 3], Herstellung von sehr sauberem Urantetrafluorid (elektrodialytische Reduktion von U VI zu U IV [4], Herstellung von Säuren und Basen aus ihren

Neutralsalzen sowie Aufkonzentrierung von Säuren (z. B. HNO₃ und HF) und Basen (z. B. LiOH und NaOH) [5]. Eine besonders interessante Anwendung der Elektrodialyse mittels permselektiver Membranen ist die sog. »Ionendestille« [5; 6], bei der die Permselectivität der Ionenaustauschermembranen zur Trennung chemisch ähnlicher Elemente herangezogen wird.

Da die Elektrodialyse bereits in größerem Maßstab zur Teilentsalzung von See- (Brackwasser) und Flußwasser Verwendung findet [7–10], lag es nahe, sie auch zur Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer heranzuziehen [7; 11; 12]. Das Prinzip der Elektrodialyse sei am Beispiel der Dreizellenanordnung erläutert (Abb. 1). Ein elektrolytischer Trog wird durch eine Kationen (KM)- und eine Anionenaustauschermembran (AM) in drei Zellen geteilt. Der Anodenraum A und der Kathodenraum K werden mit destilliertem Wasser gefüllt, in

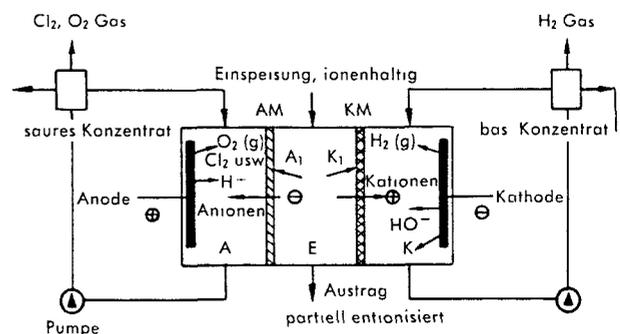


Abb. 1: Prinzip der Elektrodialyse (Beispiel einer Dreizellenanordnung). AM Anionenaustauschermembran, KM Kationenaustauschermembran.

* Unter Mitarbeit von H. Fuhrmann und G. Eden.

der mittleren »Entionisierungszelle« E befindet sich ein Elektrolyt, z. B. NaCl. Nach Anlegen einer EMK an die im Anodenraum A und Kathodenraum K eintauchenden Elektroden wandern die Anionen durch die für Anionen durchlässige Anionenaustauschermembran in den Anodenraum A und analog die Kationen durch die Kationenmembran in den Kathodenraum K, wodurch in E eine Entionisierung resultiert. Im stromlosen Zustand sind hingegen die Ionenaustauschermembranen für Ionen und Wasser praktisch undurchlässig. Mit dieser Zellenanordnung gelingt es, in E Wasser mit einer Anfangsleitfähigkeit von 1 S (Siemens) auf einen Endrest von 10^{-6} S zu entionisieren.

Über die mechanischen und chemischen Eigenschaften haben *Juda, Marinsky, Kunin* u. a. eingehend berichtet [7; 14; 15; 16]. Die Ionenaustauschermembranen müssen eine möglichst hohe Permselectivität gegenüber der Durchlässigkeit von Kationen oder Anionen aufweisen, einen möglichst kleinen spezifischen elektrischen Widerstand besitzen, mechanisch und chemisch resistent sowie nach Möglichkeit weitgehend wasserundurchlässig sein. Die Ionenaustauschermembranen sind in der Kationen- oder Anionenaustauscherform entweder als sog. »homogene« oder als »heterogene« Membranen im Handel erhältlich. Erstere bestehen aus homogenen Ionenaustauscherfolien, letztere aus heterogenen Austauscherkörpern, die durch eine indifferente, nicht ionenaustauschende Matrix aus Kunststoff oder Gummi derart miteinander verbunden werden, daß sie eine für Wasser undurchlässige Membran bilden. Mit dem Ionentransport durch die Membran ist wegen der Elektroosmose allerdings stets auch ein gewisser Wassertransport (Hydratationswasser) verbunden. Nach *Mason und Parsi* [5] ist oberhalb einer Elektrolytkonzentration von 0,1 n der Wassertransport

relativ konstant, unabhängig vom vorliegenden Ionensystem. Messungen, die mit Nepton-Membranen CR-51, CR-61, AR-111 und Amberlex C-1 durchgeführt wurden, zeigten einen Wasserbegleitwert pro (durch die Membranen transportierten) Salzäquivalent von ca. 0,1–0,31 Wasser.

In Tab. 1 sind einige spezifische Kenndaten kommerziell vertriebener Ionenaustauschermembranen zusammengestellt [7]. Die chemische Beständigkeit von Nepton-Anionenaustauschermembranen wurde von *Mason* [5] untersucht. Die mit »Dynel« stabilisierten Nepton-Anionenaustauschermembranen AR-111 A zeigten eine sehr gute chemische Beständigkeit gegenüber Säuren (Laugen wurden nicht untersucht). Sie wurden 90 Tage einem 8 m HNO₃-Bad (bei einer Temperatur von 60 °C) unterzogen und zeigten dabei nur in einem Ausnahmefall eine nachweisbare Beschädigung. Die mit »Orlon« stabilisierten Membranen wurden hingegen bereits innerhalb von zwei Tagen durch ein 0,02 m HNO₃-Bad (bei Zimmer-temperatur) zerstört.

Die von uns untersuchten Anionenaustauschermembranen (Permutit-A) zeigten eine gute chemische Beständigkeit gegenüber starken Säuren, durch unterchlorige Säure und freies Chlor wurden sie jedoch empfindsam beschädigt. Die Kationenaustauschermembranen erwiesen sich sehr resistent gegenüber Säuren und Basen.

Die Strahlenbeständigkeit von Ionenaustauschermembranen untersuchten *Mason* und Mitarbeiter [1; 5]. Nepton-Anionenaustauschermembranen vom Typ AR-111 A wurden γ - und β -Strahlen mit einer Leistungs-dosis von 10^8 – 10^9 r ausgesetzt. Während der Bestrahlung waren die Membranen in Kontakt mit salpetersaurer Aluminiumnitratlösung. Bei einer Bestrahlungsdosis von $3 \cdot 10^8$ r büßten die Membranen 25–50%

Tab. 1: Eigenschaften einiger im Handel erhältlicher Ionenaustauschermembranen (nach [7]).

Fabrikatbezeichnung	Amberlex		Nepton			Permutit		Permaplex	
	C-1	A-1	CR-51	CR-61	AR-111	C-1373	A-1374	C-10	A-10
Hersteller	Röhm & Haas & Co. Philadelphia, Pen.		Ionics, Inc. Cambridge, Mass.			Permutit Co. Inc. New York		Permutit Co. Ltd. London	
Dicke (Zoll)	0,02–0,03	0,02–0,03	0,04	0,024	0,024	0,009	0,009	0,02	0,02
spezifisches Gewicht	1,18	1,07		1,26		1,5–1,7	1,5–1,7	—	—
Wassergehalt %	30–40	25–35	43	42	47	ca. >20	ca. 20	ca. 30–40	ca. 30–40
Austausch-Kapazität mäq./g (nasse) Membran	~2	~1,1	0,76	3,0	1,6	—	—	2	1,3
spez. Leitfähigkeit ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^3$ in aq. dest)	0,46	0,46	7,0	8	4				
0,01 n NaCl	0,545	0,511	7,3	8	4				
0,1 n NaCl	1,06	0,844	8,0	9	5	2,5–3,1	2,5–3,1	2,0	0,8
1,0 n NaCl	3,32	1,9	14,0	15	9			3,33	2,08
Widerstand (Ohm bei 929 cm ² Membran- fläche in 0,1 n NaCl)	0,051–0,076 0,064–0,095		0,013	0,007	0,013	0,008–0,01	0,008–0,01	0,027	0,068
Permselectivität in 0,03 n NaCl-Lösung	0,97	0,99	0,95	0,99	0,98	0,98	0,93		
in 0,1 n Cl ⁻ -Lösung	0,95	0,96	0,92	0,98	0,95	0,96	0,88	0,90	0,90
Temperaturbest. max. bis °C	95	95				60		60	60
Einfluß der Trocknung und Wiederbenetzung	kein, falls nicht völlig getrocknet		bricht			schnelle u. ungleichmä- ßige Trocknung schadet		kein Einfluß, falls nicht völlig ausgetrocknet	
Chemische Beständigkeit	ausgezeichnet, mit Aus- nahme gegen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoff- Verbindungen		Matrix stabil gegenüber nicht oxydierenden Lösung. unterhalb einem pH von 10	stabil gegen die meisten oxydierenden u. reduzierenden Lösungen (auch org. Lösungsmittel)		gute Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen. Schlechte Wider- standsfähigkeit gegen- über org. Lösungsmitteln		ausgezeichnet, mit Aus- nahme einiger Kohlen- wasserstoffe	

ihrer ursprünglichen Austauscherkapazität ein, was naturgemäß ihren elektrischen Widerstand entsprechend vergrößerte. Bei Bestrahlungswerten von $6 \cdot 10^8 - 10^9$ r verloren die Membranen weitgehend ihre Austauscherkapazität und wurden zudem spröde. Obige Membranen bewährten sich in »heißen Versuchen«, man beschickte sie dabei mit Lösungen mit einer spezifischen Aktivität von 100 c/l über einen Zeitraum von insgesamt 4 Monaten. Die integrale Bestrahlungsdosis betrug in diesem Fall $3 \cdot 10^8$ r.

Obige Werte decken sich mit Werten, die von anderen Autoren bezüglich der Stabilität von Ionenaustauscherharzen im Strahlenfeld angegeben wurden [7].

Die Theorie der Elektrodialyse ist Gegenstand zahlreicher Publikationen [17-47]. Von K. S. Spiegler [7] wird für eine Zelle, die von einer Kationen- und einer Anionenaustauschermembran eingeschlossen wird als elektrische Entsalzungsenergie folgender Ausdruck abgeleitet:

$$W_e = \frac{F^2}{\sigma^2} \cdot \frac{X}{\Delta YZ} V_1 [C^0 - C'] \left[\ln \frac{C^0}{C'} + \frac{V_2}{V_1} \ln \frac{C''}{C^0} \right], \quad (1)$$

wobei als vereinfachende Annahme lediglich der Widerstand der Entsalzungszelle Berücksichtigung fand. Unberücksichtigt blieben ferner die Polarisation sowie die Eigenwiderstände der Austauschermembranen.

In obiger Gleichung bedeuten:

F die Faraday-Konstante, σ die Stromausbeute (definiert als chemische Äquivalente des Elektrolytes pro Stromeinheit), X den Abstand zwischen den benachbarten Membranen, YZ die bei der Elektrodialyse wirksame Membranfläche, C^0 , C' und C'' die ionale Konzentration vor der Elektrodialyse, sowie die Konzentrationen der abgereicherten und angereicherten Lösung. V_1 und V_2 sind die pro Zeiteinheit durch die Zellen fließenden Volumina der abgereicherten und angereicherten Lösung. Δ stellt die spezifische Leitfähigkeit der abgereicherten (entionisierten) Elektrolytlösung dar.

Mit der Annahme $V_1 \gg V_2$ vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$W_e = \frac{F^2}{\sigma^2} \cdot \frac{X}{\Delta ZY} V_1 [C^0 - C'] \ln \frac{C^0}{C'}; \quad [\text{Energie} / l \text{ Diluat}]. \quad (2)$$

Die in (1) vernachlässigte Arbeit gegen den osmotischen Druck beträgt pro Liter Elektrolytlösung:

$$W_e = 2 RT [C^0 - C'] \left[\frac{\ln \beta}{\beta - 1} - \frac{\ln \alpha}{\alpha - 1} \right] \quad (3)$$

bei $\alpha = \frac{C^0}{C'}$; $\beta = \frac{C^0}{C''}$,

wobei C^0 die Anfangskonzentration des Elektrolyten, C' und C'' die ionalen Konzentrationen der entsalzten Lösung und des Konzentrates bedeuten.

Versuchsergebnisse

Die ersten Untersuchungen zur Entsalzung und Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer wurden von uns mit der Dreizellenanordnung durchgeführt. Die Zellen waren aus Plexiglas gefertigt, bei den Ionenaustauschermembranen handelte es sich um Heterogenmembranen der Fa. Permutit (Berlin), die zur Zeit unserer Versuche noch nicht durch Gewebeauflagen mechanisch stabilisiert waren. Die Anionenaustauschermembranen wurden durch die teilweise stark oxydierenden Säuren im Anodenraum innerhalb weniger Betriebsstunden beschädigt. Es bildeten sich Haarrisie sowie mikroskopisch kleine Kanäle, ferner war eine Auswolkung zu beobachten, die eine Berührung von Kationen- und Anionenmembran bewirkte und damit bei Stromdurch-

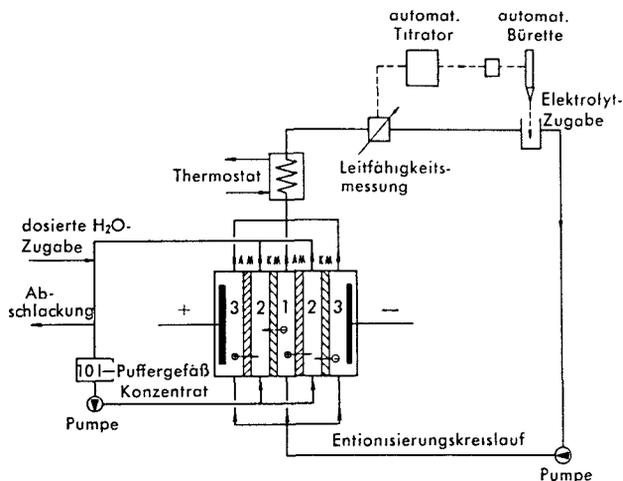


Abb. 2: Elektrodialyse-5-Zellen-Anordnung: Zellen 3 und 1 Entionisierungszellen, Zellen 2 Konzentrierungszellen. AM Anionenaustauschermembran, KM Kationenaustauschermembran.

gang einen elektrischen Kurzschluß nach sich zog. Die später von der Permutit neu entwickelten, beiderseitig durch Gewebeauflagen mechanisch stabilisierten Heterogenmembranen wiesen bedeutend bessere mechanische Eigenschaften auf, ihre Lebensdauer war aber auch in diesem Fall sehr begrenzt. Die mechanische und chemische Beständigkeit durch Gewebeauflagen stabilisierten Kationenaustauschermembranen war zufriedenstellend.

Als Elektrodenmaterial wurden mit Platin platierte Tantal-elektroden (Heräus, Hanau) oder Platinfolien benutzt. Bei der Verwendung von Graphitelektroden beobachteten wir die starke Bildung eines kohlehaltigen Anodenschlammes. Als Kathodenmaterial haben wir neben Graphit auch Blei, Nickel, Edelstahl (V4A) sowie Hastelloy untersucht. Am besten geeignet war Hastelloy.

Als besonderer Nachteil der Dreizellenanordnung erweist sich im Fall der Entaktivierung radioaktiv kontaminierter, stark konzentrierter Elektrolytlösungen die Bildung starker Säuren und Basen im Kathoden- und Anodenraum und die daraus resultierende Verkürzung der Lebensdauer der Ionenaustauschermembranen. Bei radiojodhaltigen Lösungen bildet sich ferner an der Anode freies, leichtflüchtiges Radiojod. Aus diesem Grund verwendeten wir statt der Dreizellenanordnung die in Abb. 2 dargestellte Mehrzellenanordnung [7; 12; 13]. Bei dieser Schaltung bleiben bei primär neutralen Zellenfüllungen diese auch während der Elektrolyse neutral, es kommt also zu keiner Säure- und Laugenbildung im Anoden- und Kathodenraum. Dies wird in jedem Fall erreicht, wenn man bei obiger Versuchsanordnung den Kathoden- und Anodenraum sowie die Füllungen in den Entionisierungszellen miteinander vermischt, dasselbe gilt für die Füllungen in den Konzentrationszellen.

Versuch 1: Bestimmung der Entsalzungsenergie mit einer Elektrodialyse-5-Zellen-Anordnung in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentrationen in den An- und Abreicherungs-zellen.

Nach obigen Gleichungen ist die Entsalzungsenergie wesentlich abhängig von der Elektrolytkonzentration in den An- und Abreicherungs-zellen. Zur experimentellen Untersuchung dieser Frage wählten wir bei der ersten Versuchsreihe die in Abb. 2 dargestellte Elektrodialyse-5-Zellen-Anordnung.

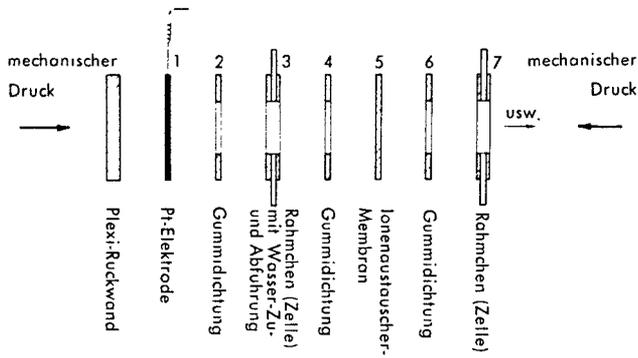


Abb. 3: Elektrolyse-Zellen-Versuchsaufbau (die oben nebeneinander angeordneten Teile werden mechanisch zu einer Zellenanordnung zusammengepreßt).

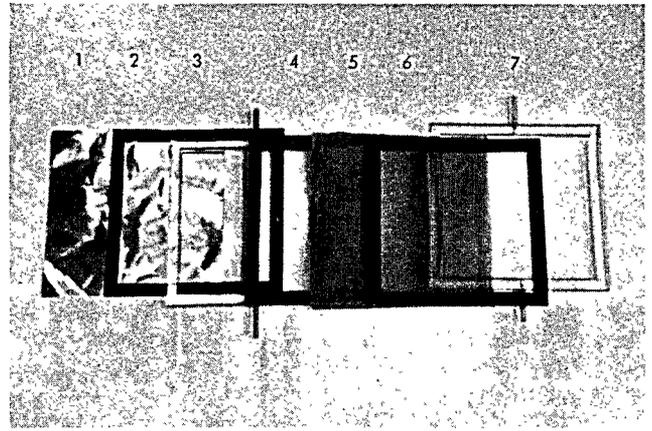


Abb. 3a: Ansicht der Zelleneinheiten. (1) Elektrode, (2) Dichtung, (3) Rähmchen, (4) Dichtung, (5) Membran, (6) Dichtung, (7) Rähmchen usw.

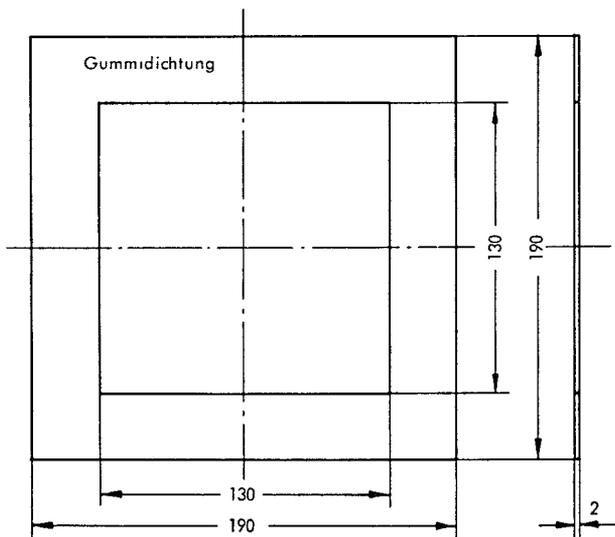
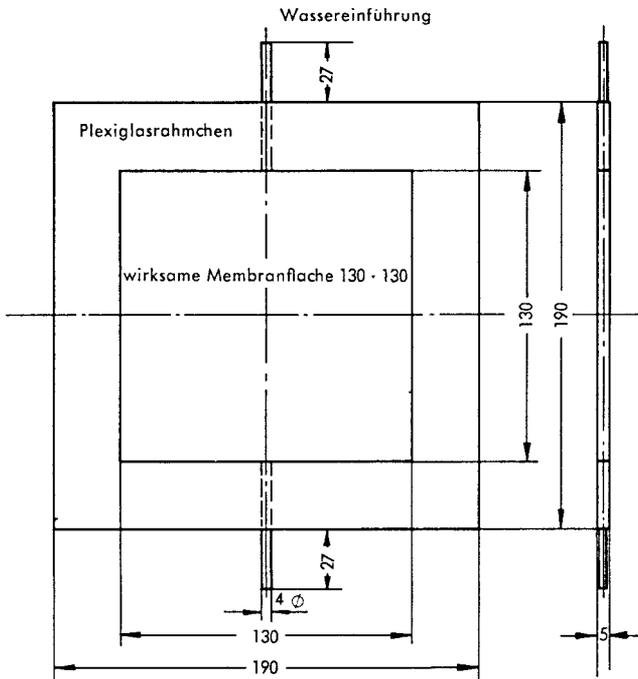


Abb. 4: Abmessungen der Zellensegmente.

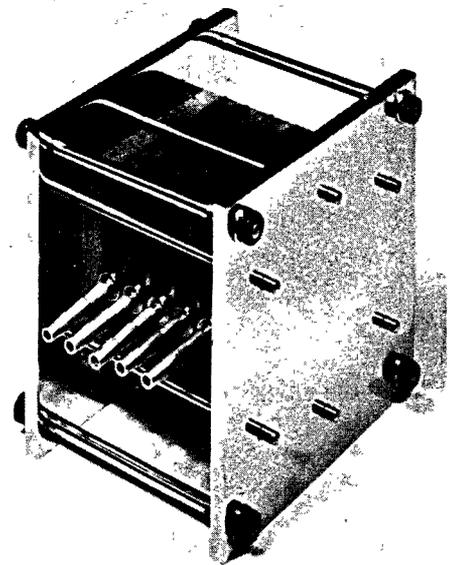


Abb. 5: Ansicht der benutzten Zellen.

Es wurde bei stets konstanter Elektrolytkonzentration in den Anreicherungs-zellen die Entsalzung bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen in den Abreicherungs-zellen als Funktion der Strom-Spannungswerte gemessen. Der Zellen- und Versuchsaufbau ist aus Abb. 3, 3a, 4 und 5 zu ersehen.

Als Membranen wurden Heterogenmembranen der Fa. Permutit (Berlin) verwendet. Als Material für die Zellenrähmchen wählten wir Plexiglas, als Dichtungsmaterial Gummi, als Elektrodenmaterial mit Platin platierte Tantalelektroden (Sonderanfertigung der Fa. Haereus, Hanau). Bei den Pumpen handelte es sich um Doppelmembranpumpen der Fa. Seybert & Rahier (Kassel) mit kontinuierlicher Hub- und Frequenzregelung (PIV-Getriebe) sowie Pumpenkörpern aus V4A-Material, die sich bei uns besonders bei der Förderung radioaktiver Flüssigkeiten bewährt haben. Als Gleichrichter diente ein hochstabilisiertes Gleichrichtergerät der Fa. Phywe, Göttingen (max. Leistung 1000 mA bei 800 V Gleichspannung). Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät »Radiometer CDN-2D«; dieses Gerät übernahm auch die automatische Steuerung der kontinuierlichen NaCl-Zugabe durch das automatische Titriergerät »Titrator

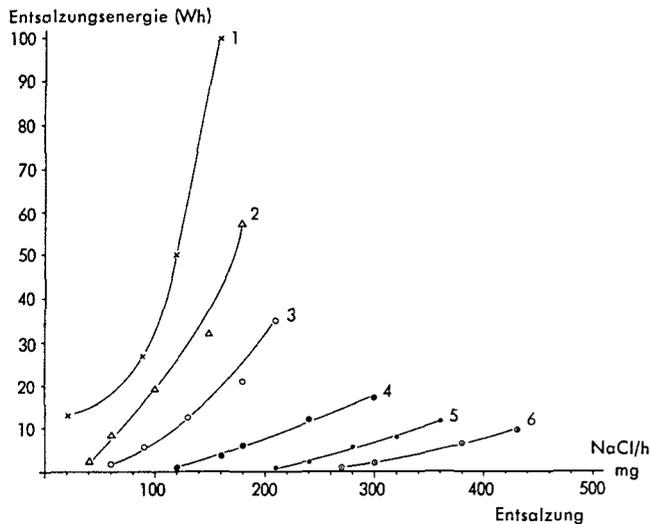


Abb. 6: Versuch 1: Bestimmung der Entsalzungsenergie bei einer Elektrodialyse-5-Zellen-Anordnung.

- 1 in Zellen 1 und 3: 10 mg NaCl/l; in Zellen 2: 2 g NaCl/l
- 2 in Zellen 1 und 3: 25 mg NaCl/l; in Zellen 2: 2 g NaCl/l
- 3 in Zellen 1 und 3: 50 mg NaCl/l; in Zellen 2: 2 g NaCl/l
- 4 in Zellen 1 und 3: 100 mg NaCl/l; in Zellen 2: 2 g NaCl/l
- 5 in Zellen 1 und 3: 200 mg NaCl/l; in Zellen 2: 2 g NaCl/l
- 6 in Zellen 1 und 3: 300 mg NaCl/l; in Zellen 2: 2 g NaCl/l

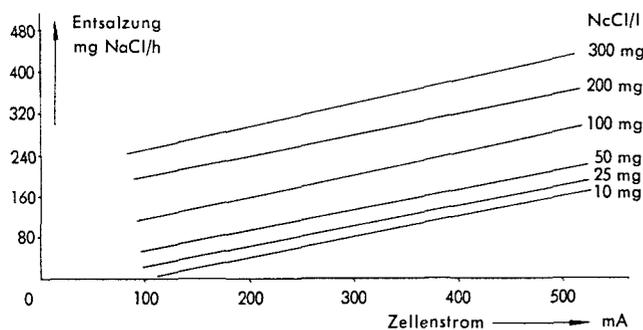


Abb. 7: Versuch 1: Abhängigkeit der Entsalzung von der durch die Zellen fließenden Stromstärke. Die Parameter 10, 25, 50, 100, 200 und 300 mg NaCl/l bedeuten die jeweils konstanten Elektrolytkonzentrationen in den Entionisierungszellen (1 und 3) (vgl. auch Abb. 6). In den Konzentrationszellen (2) betrug die ionale Konzentration konstant 2 g NaCl/l (vgl. Text).

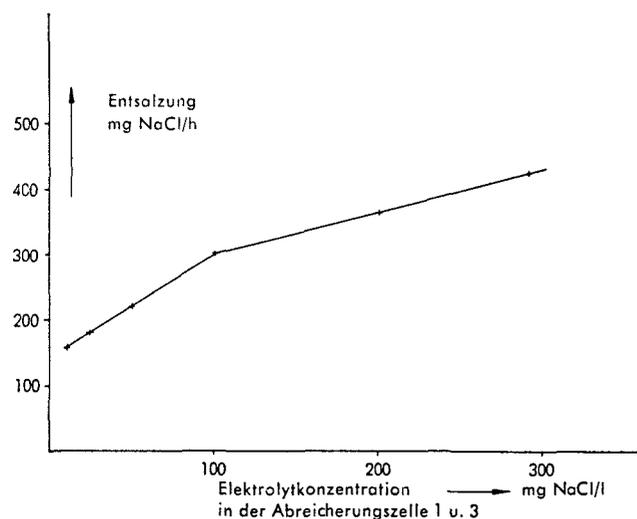


Abb. 8: Versuch 1: Entsalzung bei einem konstanten Stromwert von 500 mA als Funktion der Elektrolytkonzentrationen in den Abreicherungszellen 1 und 3. (Die Elektrolytkonzentration in den Konzentrationszellen (2) wurde bei 2 g NaCl/l konstant gehalten.)

TTT-1 B« der Fa. Radiometer (Kopenhagen). Die bei der Elektrodialyse erzeugte ohmsche Wärme führten wir mittels eines Kühlers ab und stellten die Temperatur von 20°C mittels eines Thermostaten ein.

Versuchsdurchführung: Parallelschaltung der Zellen 1 und 3, ebenso der Zellen 2 (Abb. 2).

In den Anreicherungszellen 2 wurde die Elektrolytkonzentration auf 2 g NaCl/l während aller Versuche mittels aq.dest.-Verdünnung konstant gehalten, in den Entionisierungszellen 1 und 3 die Entsalzung bei Elektrolytkonzentrationen von 10, 25, 50, 100, 200 und 300 mg NaCl/l durch leitfähigkeitsgesteuerte NaCl-Zugabe als Funktion verschiedener Stromspannungswerte bestimmt. Das Volumen des Anreicherungskreislaufes wählten wir mit 10 l besonders groß, das Volumen des Entsalzungskreislaufes betrug 750 ml.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 6 wiedergegeben. Es wurde die Entsalzung (mg NaCl/h) gegen die hierfür notwendige elektrische Energie (Wh) aufgetragen. Die Parameter stellen die Elektrolytkonzentrationen in den Entionisierungszellen (1 und 3) dar. Je niedriger die Konzentrationen in den Entionisierungszellen, desto höher der spezifische Energiebedarf. Dieses rührt von Vergrößerung des elektrischen Widerstandes der Zellen und der Vergrößerung der Arbeit gegen den osmotischen Druck und die damit verbundene Vergrößerung der Rückdiffusion her. Letzteres ist besonders aus Abb. 7 ersichtlich, in der die Entsalzung gegen den jeweils durch die Zellen fließenden Strom aufgetragen wurde. (Die wirksame Membranfläche betrug bei allen Versuchen 16,9 cm².) Die vollständigen Meßwerte sind in Tab. 2 wiedergegeben. In Abb. 8 wurde die Entsalzung gegen die Zellenkonzentration bei einem Stromwert von 500 mA aufgetragen. Es ergeben sich zwei Gerade, die sich im Punkt (100 mg NaCl/l in Zelle 1 und 3) schneiden.

Tab. 2: Meßergebnisse von Versuch 1.

Zellenstrom [mA]	angelegte EMK [V]	Entsalzung in Zelle 1 u. 3 [mg NaCl/h]	Entsalzungsenergie [Wh]	Konzentration in den Entsalzungszellen 3 und 1 [mg NaCl/l]
500	19,5	430	2,43	300
400	16,1	380	1,60	
300	14,1	370	1,05	
200	10,0	300	0,5	
100	6,0	268	0,15	
500	23,2	360	2,9	200
400	19,5	320	1,95	
300	16,9	280	1,26	
200	12,3	240	0,615	
100	7,5	210	0,188	
500	35,0	300	4,37	100
400	30,0	240	3,00	
300	22,5	180	1,68	
200	17,5	160	0,875	
100	10,0	120	0,25	
500	68,0	210	8,75	50
400	54,0	180	5,3	
300	42,5	130	3,18	
200	28,5	90	1,425	
100	15,5	60	0,387	
500	117,0	180	14,63	25
400	83,0	150	8,3	
300	65,0	102	4,87	
200	42,5	60	2,12	
100	21,5	40	0,539	
500	200,0	160	25,0	10
400	125,0	120	12,5	
300	93,0	90	6,9	
200	65,0	24	3,25	
100	—	—	—	

Da die Messungen absolut reproduzierbar waren, muß es sich im vorliegenden Fall um das Vorliegen zweier Rückdiffusionsmechanismen handeln. Eine befriedigende physikalisch-chemische Erklärung für dieses Phänomen konnte von uns noch nicht gegeben werden.

Versuch 2: Einfluß des Zellenabstandes (elektrischen Widerstandes) auf die Entsalzung (Abb. 9 und Tab. 3).

Bei diesen Messungen wurden bei konstanten Elektrolyt-konzentrationen von 2 g NaCl/l in den Zellen 2 und 100 mg NaCl/l in den Zellen 1 und 3 die Abstände zwischen den Membranen in den Entsalzungszellen 1 und 3 verdoppelt bzw. verdreifacht. Der Energiebedarf I^2R nahm bei den Messungen in etwa linear mit dem Zellenabstand (elektr. Widerstand) zu. Die Ursache der Abweichung von der Linearität lag in der durch die Vergrößerung der Zellen auftretenden Verschlechterung der Zellenspülung.

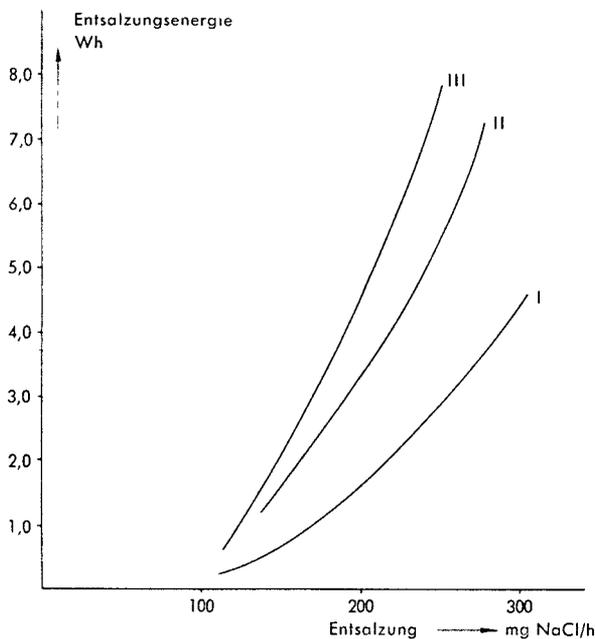


Abb. 9: Versuch 2: Der Einfluß des Zellenabstandes auf die Entsalzungsenergie. I Membranabstand 10 mm; II Membranabstand 20 mm; III Membranabstand 30 mm (siehe Tab. 3).

Tab. 3: Tabelle zu Abb. 9.

mA	V	Wh	Zellenabstand [mm]	Entsalzung in Zellen 1 und 3 [mg NaCl/h]
500	35	4,37	10	300
400	30	3,00	10	240
300	22,5	1,68	10	180
200	17,5	0,875	10	160
100	10	0,25	10	120
500	62,5	7,81	20	280
400	52,5	5,25	20	250
300	45,0	3,38	20	200
200	28,5	1,42	20	180
100	16,5	0,413	20	210
500	62,5	7,81	30	250
400	55,0	5,5	30	210
300	50,0	3,75	30	180
200	35,0	1,75	30	150
100	17,5	0,435	30	180

Zellen 1 und 3; 100 mg NaCl/l. Zelle 2; 2 g NaCl/l.

Versuch 3: Abhängigkeit der Entsalzungsenergie von der Anzahl parallelgeschalteter Entionisierungszellen.

Es wurde bei konstanten Salzkonzentrationen von 10 g NaCl/l in den Konzentrationszellen 2 und 100 mg NaCl/l in den Entionisierungszellen 1 und 3 die Entsalzung bei verschiedenen Strom-Spannungswerten in Abhängigkeit der Anzahl parallelgeschalteter Zelleneinheiten gemessen. Die Stromausbeute nimmt mit steigender Zellenanzahl zu (Abb. 10). Die Erklärung hierfür ist der mit laufender Zellenzahl prozentual kleiner werdende Energieverlust, der durch die Zersetzungsreaktionen an den Elektroden konstant gegeben ist. Erst bei Zellenparallelanordnungen von mehr als 50 Zellenpaaren nähert sich der Energieverbrauch praktisch einem konstanten Wert. In Abb. 11 wurden die Entsalzungswerte gegen die Zellenströme aufgetragen. Interessant sind hierbei die Werte der Kurve e. Es wurde hier die Elektrolyt-konzentration in den Konzentrationszellen bei einer 9-Zellenanordnung von 10 auf 20 g NaCl/l erhöht. Die Verkleinerung des elektrischen Widerstandes in den Anreicherungs-zellen hat in diesem Fall die durch die Vergrößerung der ionalen Konzentration vergrößerte Rückdiffusion überkompensiert.

In Abb. 12 sind die Stromspannungswerte des obigen Versuches wiedergegeben.

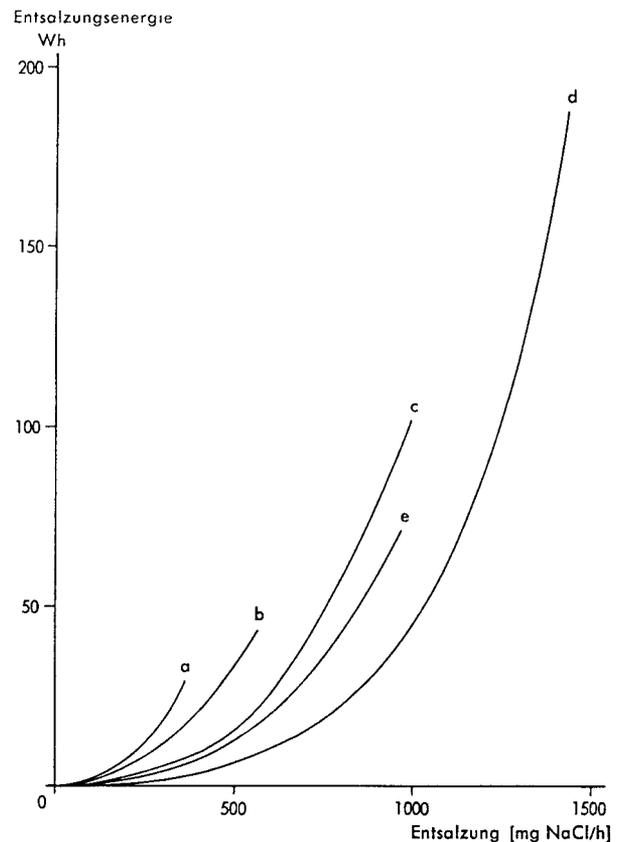


Abb. 10: Versuch 3: Abhängigkeit der Entsalzungsenergie von der Anzahl parallelgeschalteter Entionisierungszellen.

Die Elektrolytkonzentration betrug in den Abreicherungs-zellen konstant 100 mg NaCl/l, in den Anreicherungs-zellen konstant 10 g NaCl/l.

- a Elektrodialyse-5-Zellenanordnung (Zellenfolge: 3, 2, 1, 2, 3)
- b Elektrodialyse-7-Zellenanordnung (Zellenfolge: 3, 2, 1, 2, 1, 2, 3)
- c Elektrodialyse-9-Zellenanordnung (Zellenfolge: 3, 2, 1, 2, 1, 2, 1, 2, 3)
- d Elektrodialyse-11-Zellenanordnung (Zellenfolge: 3, 2, 1, 2, 1, 2, 1, 2, 3) (in 2: 20 g NaCl/l)
- e Elektrodialyse-7-Zellenanordnung (Zellenfolge: 3, 2, 1, 2, 1, 2, 3) (in 2: 20 g NaCl/l)

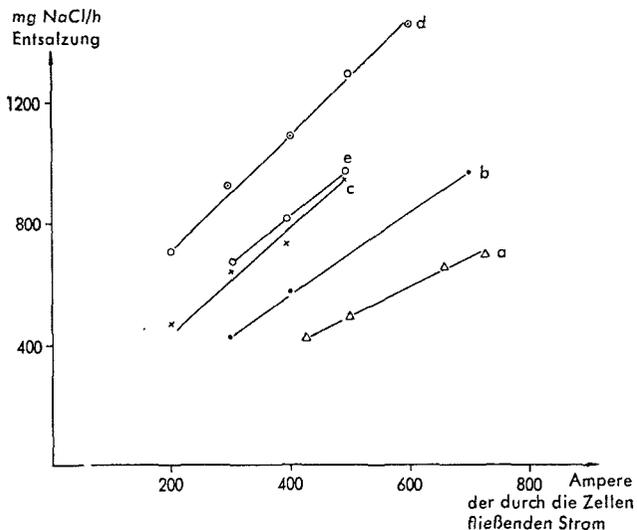


Abb. 11: Versuch 3; Die Entsalzung als Funktion der Zellen-Stromstärke.
 a) 5 Zellen b) 7 Zellen c) 9 Zellen d) 11 Zellen
 In den Zellen 1 und 3: Elektrolytkonzentration 100 mg NaCl/l.
 In den Zellen 2: Elektrolytkonzentration 10 g NaCl/l.
 e) Sonderfall: in Zelle 2 betrug die Elektrolytkonzentration 20 g NaCl/l

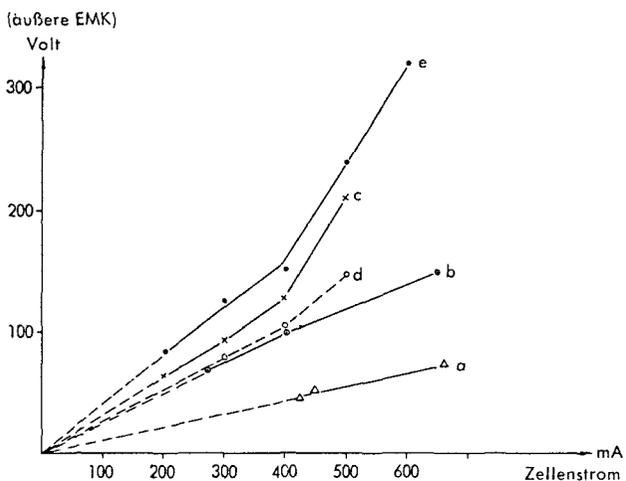


Abb. 12: Versuch 3; Stromspannungsdiagramm (siehe Abb. 10 und 11).
 a) 5 Zellen b) 7 Zellen c) 9 Zellen d) 11 Zellen e) 9 Zellen, statt 10 g NaCl/l in Zelle 2; 20 g NaCl/l.

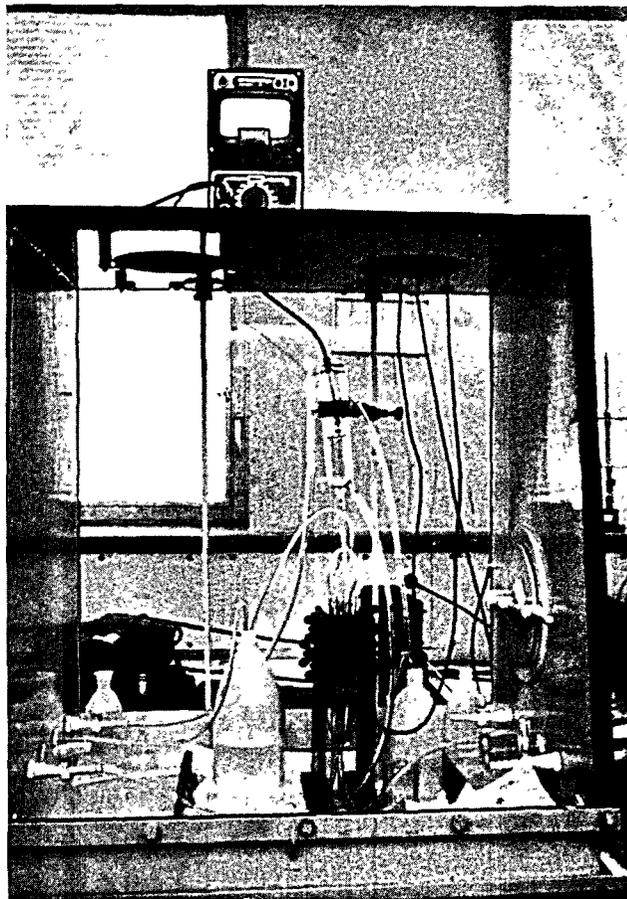


Abb. 13: Versuch 4: Außenansicht der Versuchsanordnung

Aus den obigen Messungen ergibt sich für die Praxis die Forderung nach möglichst engen Zellenabständen und möglichst vielen Parallelzellen. Die erstere Forderung ist konstruktiv ideal nicht zu lösen. Auch bei noch so engen Zellenabständen muß die vollständige Durchspülung der Zellen garantiert sein. Die Einspeisung und Ableitung der Flüssigkeit sowie die Demontage der Zellen ist besonders im Fall radioaktiver Abwässer problematisch. Die Versuche haben ferner ergeben, daß die mechanische Beständigkeit der Membranen oft zu wünschen übrig ließ.

Tab. 4: Entaktivierung von Wasser, das mit Spaltprodukten kontaminiert wurde. (Originalzusammensetzung 2 Monate alt.)

Elektrolytgehalt der primären Lösung 0,1 % NaCl
 Anfangsleitfähigkeit $\sigma = 1900 \mu\text{S}$

Spez. γ -Anfangsaktivität $\gamma_0 = 87\,200$ (γ Imp/ml, min)
 Spez. β -Anfangsaktivität $\beta_0 = 315\,681$ (β Imp/ml, min)

Dauer der Elektrodialyse [t min]	Zellenstrom [mA]	An die Zellen angelegte EMK [Volt]	Leitfähigkeit σ in den Entsalzungszellen [μS]	γ -Impulse [Imp/min, ml]	β -Impulse [Imp/min, ml]	Entionisierung $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_t}\right]$	γ -Entaktivierung $\left[\frac{\gamma_0}{\gamma_t}\right]$	β -Entaktivierung $\left[\frac{\beta_0}{\beta_t}\right]$
0	0	0	1900 (σ_0)	87 205 (γ_0)	315 681 (β_0)	—	—	—
20	600	110	1500	26 144	156 626	1,26	3,3	2,0
30	600	130	1000	12 438	66 992	1,9	7	4,7
45	300	220	250	6 137	19 419	7,6	14,2	16,2
60	55	220	60	1 657	11 666	31,7	53	27
75	30	220	18	776	6 170	105	112	51
90	7	220	6,5	466	3 574	292	187	88,3
100	5	220	5,0	386	2 282	380	225	133
115	3,8	220	3,4	—	—	560	—	—
145	2,7	220	2,3	140	—	826	623	—
205	2,1	220	1,7	117	1 004	1120	745	314

Versuch 4: Versuche über die Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer mittels einer Elektrodialyse-5-Zellen-Anordnung.

Für die Versuche diente die in Abb. 2 und 13 dargestellte Elektrodialyse-5-Zellen-Anordnung. Bei dem ersten Versuch wurde in Zelle 1 und 3 eine 0,1% NaCl-Lösung, der Spaltprodukte in Originalzusammensetzung (2 Monate alt) zugegeben waren, gefüllt. Die Elektrolytkonzentration in den Anreicherungszellen 2 betrug 1 g NaCl/l. Der Inhalt der Zellen 1 und 3 wurde mittels Schlauchquetschumpen im Kreis geführt und der Inhalt bis zur Leitfähigkeitsgleichgewichtseinstellung entionisiert. Gleichzeitig mit der Entionisierung wurde die Entaktivierung von den Spaltprodukten (β - u. γ -Messung) durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in Tab. 4 (Abb. 14) wiedergegeben. Während die spezifische γ -Aktivität mit der Abnahme der Leitfähigkeit in etwa gleichläuft, bleibt die Abnahme der β -Aktivität hinter der Leitfähigkeitsabnahme zurück. Messungen ergaben, daß die in den Zellen 1 und 3 restlich verbliebene β -Aktivität vornehmlich Radiokolloiden zuzuschreiben war. Die Erhöhung der Neutralsalzkonzentration auf 7 g NaCl/l in den Entionisierungszellen 1 und 3 brachte keine wesentliche Verbesserung der Entaktivierungseffektivität (Tab. 5). Entsprechende Versuche

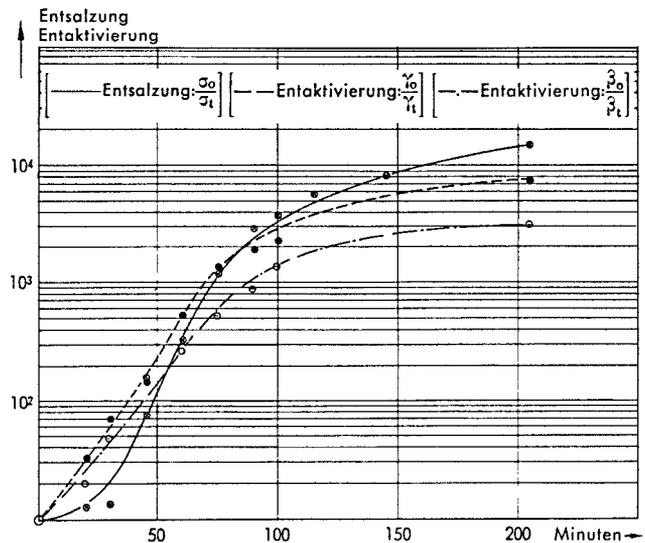


Abb. 14: Entaktivierung einer spaltprodukt-haltigen 0,1% NaCl-Lösung mittels einer Elektrodialyse-5-Zellenanordnung (Spaltprodukte 2 Monate alt) (siehe Meßwerte Tab. 4).

wurden mit ^{35}S (als Sulfat vorliegend) (Tab. 6 und 7), ^{32}P (als Phosphat) (Tab. 8), ^{137}Cs (als Nitrat) (Tab. 9) sowie mit ^{60}Co (als Chlorid) (Tab. 10) durchgeführt.

Tab. 5: Wiederholung des Versuches (Tab. 4) zur Entaktivierung von Wasser, das mit Spaltprodukten kontaminiert war. Modifikation: Elektrolyt-Primärkonzentration 0,7% NaCl

Dauer der Elektrodialyse [min]	Zellenstrom [mA]	An die Zellen angelegte EMK [Volt]	Leitfähigkeit in den Entsalzungszellen [μS]	γ -Impulse [Imp/min, ml]	β -Impulse [Imp/min, ml]	Entionisierung $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_t} \right]$	γ -Entaktivierung $\left[\frac{\gamma_0}{\gamma_t} \right]$	β -Entaktivierung $\left[\frac{\beta_0}{\beta_t} \right]$
0	0	0	σ_0 : 10 000	γ_0 : 86 907	β_0 : 278 920	0	0	0
15	600	55	9 500	49 947	260 183	1,1	1,7	1,1
30	600	50	8 700	40 754	222 938	1,2	2,1	1,25
45	600	45	8 000	34 625	185 644	1,25	2,5	1,5
60	600	45	7 200	24 612	158 525	1,3	3,5	1,75
80	600	45	6 200	16 744	111 546	1,6	5,1	2,5
100	600	50	5 100	11 103	78 785	1,96	7,8	3,5
120	600	55	4 000	7 279	47 510	2,5	11,9	5,8
160	600	110	1 200	2 091	10 941	8,3	41,5	25,3
180	200	220	180	1 555	4 350	55,5	55,8	63,5
200	31	220	29	932	2 792	344	93,2	100
220	9,5	220	8	—	1 760	1250	—	158
240	5,9	220	4,6	885	—	2173	98,2	—
270	5,4	220	3,6	277	1 236	2778	313,7	225
300	4,5	220	2,65	152	1 005	3775	572	279

Tab. 6: Entaktivierung von Wasser, das mit ^{35}S (Sulfat) kontaminiert war. Primäre Elektrolytkonzentration: 0,1% NaCl.

Dauer der Elektrodialyse [min]	Zellenstrom [mA]	An die Zellen angelegte EMK [Volt]	Leitfähigkeit in den Entsalzungszellen [μS]	β -Impulse [Imp/min, ml]	Entionisierung $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_t} \right]$	Entaktivierung $\left[\frac{\beta_0}{\beta_t} \right]$
0	0	80	2200	β_0 619 310	0	0
15	600	100	2100	487 442	1,05	1,27
30	600	220	1500	368 354	1,47	1,67
45	340	220	340	110 766	6,5	5,6
60	75	220	80	27 386	27,4	22,6
80	17	220	19	5 421	115	123
140	3,4	220	2,7	703	815	880
200	2,8	220	2,1	—	1040	—
260	2,6	220	2,0	483	1100	1280

Tab. 7: Modifikation: Primäre Elektrolytkonzentration: 0,1% Na₂SO₄.

Dauer der Elektrodialyse [min]	Zellenstrom [mA]	An die Zellen angelegte EMK [Volt]	Leitfähigkeit in den Entsalzungszellen [μ S]	β -Impulse [Imp/min, ml]	Entionisierung $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_t} \right]$	Entaktivierung $\left[\frac{\beta_0}{\beta_t} \right]$
0	0		σ_0 : 1600	β_0 : 519 259		0
15	600	110	1500	441 012	1,07	1,2
30	600	170	830	218 725	1,93	2,38
45	150	220	170	61 358	9,4	8,5
60	40	220	43	13 974	37	37,4
80	10	220	11,5	5 069	145	104
100	6	220	5	3 411	320	152
160	5	220	2,3	1 626	700	322

Tab. 8: Entaktivierung einer mit ³²P (Phosphat) kontaminierten wässrigen Lösung.

Primäre Elektrolytkonzentration: 0,1% NaCl.

Dauer der Elektrodialyse [min]	Zellenstrom [mA]	An die Zellen angelegte EMK [Volt]	Leitfähigkeit in den Entsalzungszellen [μ S]	β -Impulse [Imp/min, ml]	Entionisierung $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_t} \right]$	Entaktivierung $\left[\frac{\beta_0}{\beta_t} \right]$
0			σ_0 : 1800	β_0 : 699 273		
15	600	100	1800	631 212	1	1,1
30	600	170	1050	518 117	1,7	1,4
45	220	220	210	382 161	8,6	1,83
60	50	220	55	212 675	32,3	3,28
80	18	220	15	135 310	120	5,2
140	5,2	220	2,3	51 492	780	13,6
180	4,6	220	2,0	—	900	—
224	4,0	220	1,6	41 117	1125	17
300	4,0	220	1,6	21 274	1125	33,1

Tab. 9: Entaktivierung einer mit ¹³⁷Cs kontaminierten wässrigen Lösung.

Primäre Elektrolytkonzentration: 0,1% NaCl.

Dauer der Elektrodialyse [min]	Zellenstrom [mA]	An die Zellen angelegte EMK [Volt]	Leitfähigkeit in den Entsalzungszellen [μ S]	β -Impulse [Imp/min, ml]	Entionisierung $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_t} \right]$	Entaktivierung $\left[\frac{\beta_0}{\beta_t} \right]$
0	0	100	σ_0 : 2200	β_0 : 802 548	0	
20	600	160	2000	519 468	1,1	1,58
40	600	220	920	183 532	2,4	4,5
60	75	220	80	33 816	27,5	2,44
80	16	220	17	14 798	130	59
100	7,5	220	6	11 562	368	72
160	3,5	220	2,5	11 027	880	75
250	3,5	220	2,5	7 928	880	101

Tab. 10: Entaktivierung einer mit ⁶⁰Co (Chlorid) kontaminierten wässrigen Lösung.

Primäre Elektrolytkonzentration: 0,1% NaCl

Dauer der Elektrodialyse [min]	Zellenstrom [mA]	An die Zellen angelegte EMK [Volt]	Leitfähigkeit in den Entsalzungszellen [μ S]	γ -Impulse [Imp/min, ml]	Entsalzung $\left[\frac{\sigma_0}{\sigma_t} \right]$	Entaktivierung $\left[\frac{\gamma_0}{\gamma_t} \right]$
0	0	0	σ_0 : 2000	β_0 : 454 767	0	0
15	600	135	1900	177 034	1,05	2,57
30	600	220	1200	68 727	1,7	6,7
45	190	220	200	16 659	10	28,3
60	45	220	48	4 769	41,5	113
110	5	220	3,4	2 133	590	227
180	6	220	2,7	1 407	740	325

Zur praktischen Anwendung der Elektrodialyse als Methode zur Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer.

Über die Wirtschaftlichkeit geben [7 und 48] Auskunft. Wie die oben beschriebenen Versuche zeigen, muß man für die Praxis möglichst enge Zellenabstände anstreben, sowie möglichst viele Zellen parallelschalten. Letztere Maßnahme reduziert die prozentualen Verluste, herrührend von den Zersetzungsreaktionen an den Elektroden. Die Parallelschaltung vieler Zellen bringt zudem den Vorteil der Einsparung an teurem Elektrodenmaterial (z. B. Platin). Als Membranen sind nach Meinung des Verfassers Homogenmembranen den mechanisch instabileren Heterogenmembranen vorzuziehen. Um die Energiekosten möglichst niedrig zu halten, empfiehlt sich die Hintereinanderschaltung möglichst vieler Einheiten. Damit werden die Konzentrationsunterschiede zwischen An- und Abreicherungszellen niedrig gehalten, woraus niedrige Rückdiffusionsverluste resultieren. In Abb. 15 ist ein Vorschlag des Verfassers für eine technische elektrodialytische Entionisierung gegeben.

Um Zellen und Membranen vor einer Verschmutzung zu schützen, empfiehlt es sich, vor der Entionisierung eine mechanische Reinigung, evtl. unter Zuhilfenahme von Flockungschemikalien durchzuführen. Dieses könnte man mittels Schlammabsetzbehälter vom Typ Cyclator (Lurgi) wirtschaftlich durchführen. Bei sehr karbonathaltigen Abwässern empfiehlt sich die Vorschaltung einer Entkarbonisierung sowie Teilenthärtung mittels der Methode der »Chemischen Fällung«. Sinnvoll ist es ferner, die Entionisierung mittels der Elektrodialyse nicht bis in den Bereich von wenigen mg/l Salzgehalt durchzuführen, sondern mittels der Elektrodialyse lediglich eine Vorentsorgung vorzunehmen. Die Vollentsorgung könnte dann ein Ionenaustauschermischbett übernehmen.

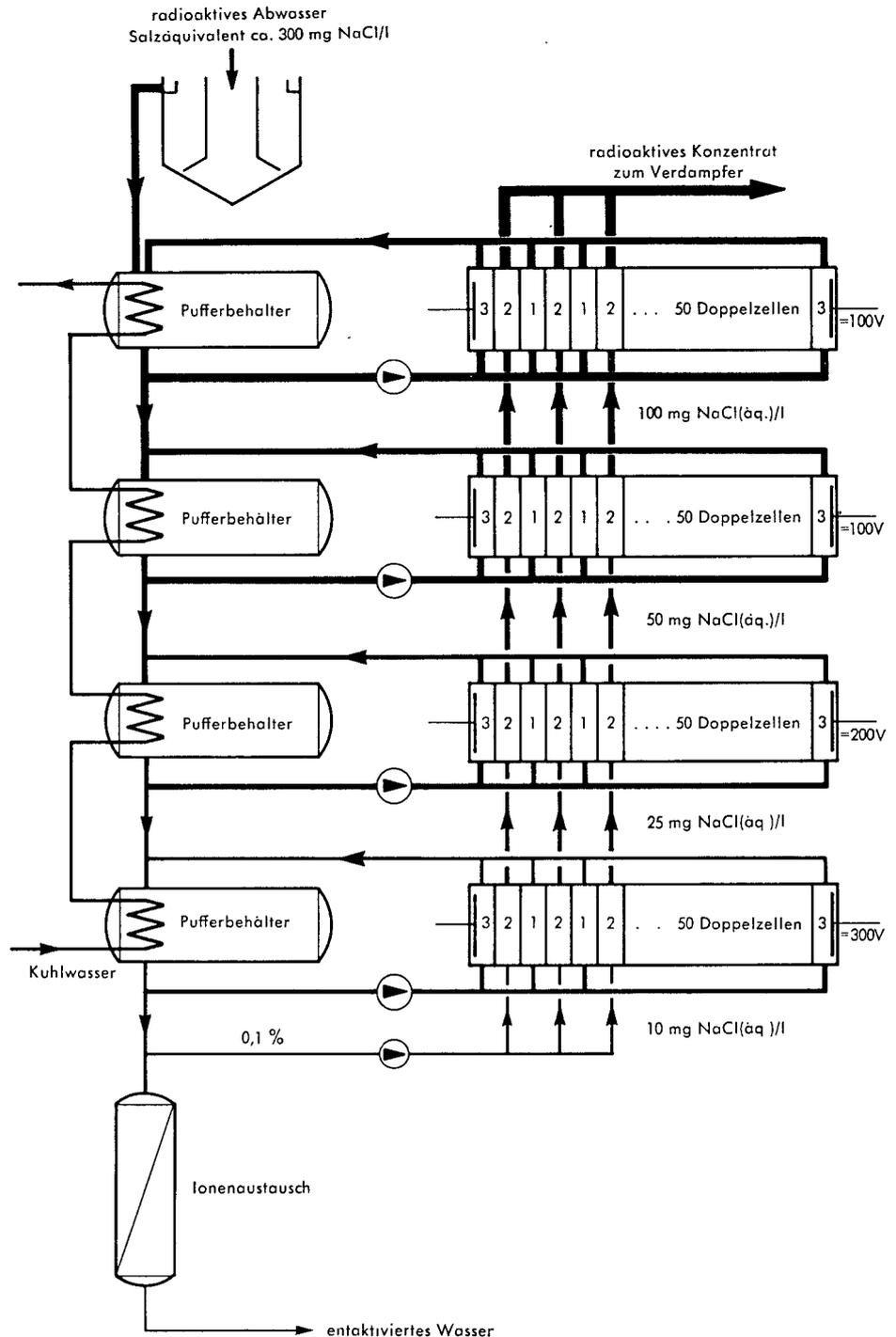


Abb. 15: Vorschlag für eine technische Elektrodialyse-Anordnung zur Entaktivierung radioaktiv kontaminierter Abwässer.

Die Entaktivierungskosten mit der in Abb. 15 dargestellten Mehrstufenanordnung dürften bei 10 bis 20 Pfg. pro Tonne Abwasser liegen.

Vielversprechend sind ferner die Aussichten dieser Methode zur Säurerückgewinnung aus »heißen« Prozeßabwässern. Vom Autor wurden zur Schonung der Ionenaustauschermembranen vor den oxydierenden Säuren im Anodenraum, der Anode eine semipermeable Membran aus gesintertem Aluminiumoxyd (Degussit) mit Erfolg vorgeschaltet.

(Eingegangen 9. 1. 1961)

Literatur

- [1] Mason, E. A., E. Parsi, A. H. Ginfirida: (Preprint 55 der Ces. XVI (UN 1958) pulli, Engineers Joint Council, American Institute of Chemical Engineers, 25 West Street, New York 36, New York, »Treatment of Radioactive Wastes Using Ion Transfer Membranes: Removal of Bulk Electrolytes«
- [2] Ginell, W. S., J. J. Martin und L. P. Hatch: *Nucleonics* **12**, 14 (1959)
- [3] Hatch, L. P., und W. H. Regan jr., *Nucleonics* **13**, 27 (1955)
- [4] Higgins, J. R., J. T. Roberts, C. W. Hancher und J. A. Marinski: The Excer Process-Preparing Uranium—Tetrofluonide by Ion-Exchange and Electrodialysis», *Ind. Eng. Chem.* **50**, No. 3 285—292 (1958)
- [5] Mason, E. A., und E. J. Pors: »Application: of Ion Transfer Membranes in Nuclear Chemical Processing«, UNO-A. — Conf. 1958 — 15/P/502
- [6] Marinski, J. A., und W. E. Katz: »A Study of the Separation of and During Endosmotic Solvent-Transfer across Cation-Exchange Membranes, US AEC D — 3556 (1953)
- [7] Nachod, F. C., J. Shubert: »Ion Exchange Technology«, Acad. Press I.N.C. New York (1956), S. 494—520
- [8] Wiechers, S. G., und C. van Hoek: *Research (London)* **6**, 192 (1953)
- [9] Langelier, W. F.: *J. Am. Water Works Assoc.* **44**, 845 (1952)
- [10] Boer-Nieveld, Y., und D. Pauli: Report T.A. 270, Gen. Techn. Dept. TNO 5 Koningskade The Hague (1952)
- [11] Walters, W. R., D. W. Weiser und L. J. Marek: »Concentration of Radioactive Aqueous Wastes«, *Ind. Chem. Eng.* **47** 61 (1955)
- [12] Burns, R. H., E. Glueckauf: »Development of a Self-Contained Scheme for Low-Activity-Wastes«, A-Conf. 1958 Genf. P. 308 U.K.
- [13] Mason, E. A., W. Juda: »Application of Ion Transfer Membranes in Electrodialysis«, Bericht anlässlich der AlChE-Tagung in Baltimore, Sept. 1957 (wird in den CEP-Serien veröffentlicht werden). (Mason: Massachusetts, Institute of Technology, Cambridge 39, Massachusetts.)
- [14] Juda, W., J. A. Marinsky und N. W. Rosenberg: »Ion Exchange«, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **4**, 373 (1953)
- [15] Kunin, R.: *Ion-Exchange Resins* 2nd. ed. John Wiley und Söhne INC, New York (1958)
- [16] Spiegler, K. S.: »On the Electrochemistry of Ion Exchange Resins«, *Electrochem. Soc.* **100**, No. 11, 303c—315 C (1953)
- [17] Rosenberg, N. W., T. A. Kirkham, C. E. Tirrell und N. E. Saliba: *Saline Water Conversion Program Research and Development Report No. 1* U.S. Department of the Interior, April 1954
- [18] Manecke, G., und E. Z. Otto-Laupenmühlen: *Physik. Chem.* **2**, 336 (1954)
- [19] Manecke, G., und K. F. Bonhöffer: *Elektrochem.* **55**, 475 (1951)
- [20] Spiegler, K. S., und C. D. Coryell: *J. Phys. Chem.* **57**, 687 (1953)
- [21] Nachod, F. S., und W. J. Wood: *Am. Chem. Soc.* **66**, 1380 (1944)
- [22] Heymann, E., und I. J. O'Donnell: *J. Colloid Sci.* **4**, 395 (1949)
- [23] Manecke, G., und E. Z. Otto-Laupenmühlen: *Physik. Chem.* **2**, 336 (1954)
- [24] Spiegler, K. S.: *J. Electrochem. Soc.* **100**, 303 C (1953)
- [25] Juda, W., J. A. Marinsky und N. W. Rosenberg: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **4**, 373 (1953)
- [26] Spiegler, K. S.: *J. Electrochem. Soc.* **100**, 303 C (1953)
- [27] Schubert, J.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **5**, 413 (1954)
- [28] Schlögl, R. Z.: *Electrochem.* **57**, 195 (1953)
- [29] Manecke, G. Z.: *Phys. Chem.* **201**, 1 (1952)
- [30] Telkes, M.: Private communication (1951)
- [31] Juda, W., J. A. Marinsky und N. W. Rosenberg: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **4**, 373 (1953)
- [32] Rohm & Haas Company: »Preliminary Notes on 'Amberlex' Membranes«, Philadelphia 1952
- [33] Winger, A. G., G. W. Bodamer und R. Kunin: *J. Electrochem. Soc.* **100**, 178 (1953)
- [34] Conway, B. E., und J. O'M. Bockris: In »Modern Aspects of Electrochemistry«, (J. O'M. Bockris ed.) p. 47, Academic Press, New York, 1954
- [35] Kollman, P.: *British Patent* 694, 223 (July 15, 1953)
- [36] Walters, W. R., D. W. Weiser und L. J. Marek: *Ind. Eng. Chem.* **47**, 61 (1955)
- [37] George, J. H. B., M. S. Thesis: Chemical Engineering Department, Massachusetts Institute of Technology, 1953
- [38] Freundlich, H.: »Kapillarchemie«, 3rd ed. p. 353, Akademische Verlagsges. Leipzig, 1919—23
- [39] Winger, A. G., R. Ferguson und R. Kunin: *Div. Inorgan. and Phys. Chem.* 128th Nat. Am. Chem. Soc. Meeting, Minneapolis, Sept. 1955
- [40] McKelvey, J. G., K. S. Spiegler, J., M. R. Willey: A.A.A.S. Gordon Conf. on »Ion Exchange«, New Hampton, New Hampshire, July 1954
- [41] United States Department of the Interior: *Saline Water Commission, Third Annual Report*, January 1955
- [42] Ellis, C. B.: »Fresh Water from the Ocean«, Ronald Press, New York, 1954
- [43] Lewis, G. N., und M. Randall: »Thermodynamics« McGraw-Hill, New York, 1923
- [44] Clarke, J. T., J. A. Marinsky, W. Juda, N. W. Rosenberg und S. J. Alexander, *J. Phys. Chem.* **56**, 100 (1952)
- [45] Rohm & Haas Company: »Amberlex Ion Permeable Membranes«, Philadelphia 1952
- [46] Wegelin, E.: *Bull. Centre d'Etude Documentation des Eaux (Liège)* **21**, 182 (1953)
- [47] Walters, W. R., D. W. Weiser und L. J. Marek: *Ind. Eng. Chem.* **47**, 61 (1955)
- [48] Krawczynski, S: *Kerntechnik* **1**, S. 145—149 (1955)