

KfK 2992
Juni 1980

Sulfatentfernung durch Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen

W. Höll, B. Kiehling
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 2992

Sulfatentfernung durch Anionenaustausch
gegen Hydrogenkarbonationen

W. Höll, B. Kiehling

Bericht über die im Wasserwerk Poltringen durch-
geführten Versuche zur Sulfatentfernung mit Regeneration
der Anionenaustauscher durch Kalkstein und Kohlendioxid.

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Ein Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen ermöglicht es, den erhöhten Salzgehalt verschiedener Rohwässer zu vermindern. Dabei ergeben sich besondere Vorteile, wenn die Regeneration der Austauscherharze mit Kalkstein und Kohlendioxid durchgeführt wird. Dieses Austausch- und Regenerierverfahren wurde unter praxisnahen Bedingungen in einem Wasserwerk getestet. Dabei konnte gezeigt werden, daß es mit der Methode gelingt, den Sulfatgehalt des Wassers von 200 mg/l auf 50 mg/l herabzusetzen. Die grundsätzliche Brauchbarkeit des Verfahrensprinzips ist damit nachgewiesen.

Sulfate Removal By Anion Exchange Against Bicarbonate Ions

Abstract

The sulfate concentration of various raw waters can be reduced by an anion exchange against bicarbonate ions. The use of calcium carbonate and carbon dioxide as regeneration chemicals leads to some important advantages. This exchange and regeneration method has been tested in a municipal water work. In these experiments the sulfate concentration could be reduced from 200 mg/l to 50 mg/l, a fact which principally proved the practicability of the process.

Vorwort

Die Versuche zur Sulfatentfernung, über die nachstehend berichtet wird, wurden in der Zeit von März bis Dezember 1979 im Wasserwerk Poltringen der Ammertal-Schönbuch-Gruppe (ASG) durchgeführt. Die Aufstellung der kleinen Versuchsanlage erfolgte durch Vermittlung von Herrn K. Soiné von der Firma vedewa in Stuttgart. Die vedewa hat dieses Wasserwerk gebaut und errichtet derzeit dort selbst eine Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab, in der das zur Entkarbonisierung eingesetzte Austauscherharz mit CO₂ regeneriert wird. Die vom KfK durchgeführten Versuche liefen dadurch praktisch im Rahmen der von vedewa erteilten Erlaubnis zum Betrieb ihrer Anlage. Die ASG hat jedoch auch ihrerseits ein starkes Interesse an einem geeigneten Verfahren zur Sulfatentfernung bekundet und war gern bereit diese Versuche durchführen zu lassen.

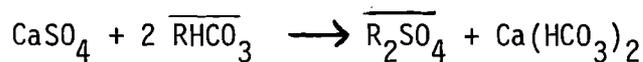
Der Dank der Verfasser gilt daher Herrn Gentner von der ASG und Herrn Soiné von der vedewa, die durch ihr Interesse und ihr Entgegenkommen diese Versuche ermöglicht haben, ferner auch den Herren Löhrhoff und Hirt vom Wasserwerk Poltringen für ihre bereitwillige Unterstützung und Hilfe in allen praktischen Belangen. Gedankt sei auch der Firma Buse KG in Eyach, die einen Teil des benötigten CO₂-Gases unentgeltlich zur Verfügung stellte.

Inhaltsverzeichnis

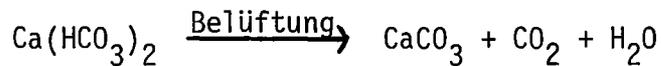
	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen des Verfahrens	2
3. Experimenteller Teil	4
3.1 Allgemeines	4
3.2 Versuchsaufbau und Durchführung	4
3.3 Austauscherharze	6
3.4 Rohwässer	6
4. Ergebnisse	7
4.1 Meßgrößen, Analytik	7
4.2 Elimination von Sulfat	8
4.3 Chloridkonzentration im Produktwasser	10
4.4 Calciumkonzentration nach physikalischer Entkarbonisierung	11
4.5 Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit	11
4.6 Regeneration der Austauscherharze	12
5. Auslegung einer Anlage	15
6. Zusammenfassung	17
Literatur	18
Formelzeichen	18
Anhang mit Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	19

1) Einleitung

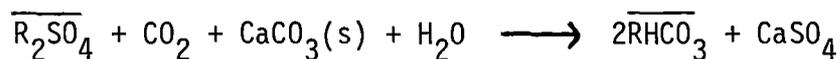
Der Anionenaustausch von Sulfat- gegen Hydrogenkarbonationen bietet eine günstige Möglichkeit, die erhöhten Sulfatgehalte mancher Rohwässer soweit zu vermindern, daß sich ein qualitativ besseres Trinkwasser ergibt. Im ersten Schritt eines solchen Verfahrens wird das gelöste Calciumsulfat in Calciumhydrogenkarbonat umgewandelt:



In einer anschließenden Belüftung kann ein Teil des Hydrogenkarbonats als Kohlendioxidgas ausgetrieben werden. Entsprechend dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht fällt dadurch ein Teil des Calciums als Calciumkarbonat aus:



Die Regeneration, d.h. die Wiederbeladung des erschöpften Austauschers mit Hydrogenkarbonationen, läßt sich auf direktem Wege unter Verwendung von Calciumkarbonat und Kohlendioxid durchführen. Aus beiden Substanzen wird eine HCO_3^- -haltige Lösung erzeugt, mit der das Harz regeneriert werden kann:



Vorteile dieses Austausch- und Regenerierverfahrens sind:

1. Die Teilentsalzung wird ohne zusätzlichen Einsatz eines Kationenaustauschers erreicht.
2. Infolge der starken Selektivität der Austauscherharze für Sulfat- (und Nitrat-)ionen werden diese störenden Spezies bevorzugt aus dem Wasser entfernt.

3. Die Kosten für die Regenerierchemikalien sind gering:
Die Hälfte der Hydrogenkarbonationen entsteht aus Calciumkarbonat, das als Pulver ein Abfallprodukt der Kalkherstellung oder chemischer Prozesse ist.
4. Phasenumwandlungen werden konsequent ausgenutzt, um die Salzbelastung durch Regenerierabwässer herabzusetzen:
 - a) Überschüssige Regenerierchemikalien lassen sich als CO_2 -Gas oder festes Calciumkarbonat leicht aus dem Regenerat abtrennen.
 - b) Durch die Bildung von schwerlöslichem Calciumsulfat bei der Regeneration fällt ein Teil der vom Austauscher entfernten Anionen als Feststoff an.
5. Die Regenerierlösung ist nahezu neutral und nicht besonders salzhaltig, daher treten nur minimale Materialprobleme auf.

2) Grundlagen des Verfahrens

Zu den Grundlagen des Regenerationsverfahrens, insbesondere zur Gleichgewichtslage sind bereits eingehende Laboruntersuchungen durchgeführt worden. Über die Ergebnisse ist an anderer Stelle ausführlich berichtet [1].

Abbildung 1 zeigt die Gleichgewichtslage bei der Regeneration einiger Austauscherharze. Zur graphischen Darstellung wurde hier die Restbeladung mit SO_4^{2-} in normierter Form als Funktion der Gleichgewichtskonzentration an Sulfationen aufgetragen. In dieser Darstellung bildet sich die Regeneration als Teil einer Geraden ab, die vom Ausgangszustand des Systems (Konzentration der Lösung $c = 0$, Beladung der Harzphase $q = q_{\text{max}}$) zum Gleichgewichtszustand (c_{G1} , $q_{\text{G1}}/q_{\text{max}}$) durchlaufen wird. Die Steigung dieser Geraden ergibt sich aus einer Massenbilanz in dieser Darstellung zu

$$m = - \frac{\text{Wassermenge (l)}}{\text{Harzmenge (g)} \cdot \text{Kapazität (mol/l)}}$$

Aus dem Kurvenverlauf kann somit entnommen werden, welcher Beladungsanteil eluiert werden kann und welche Aufkonzentrierung der Lösung dabei erreicht wird. Bei vollständiger Regeneration, d.h. bei Verdrängung aller Sulfationen aus der Harzphase liegt der Gleichgewichtszustandspunkt auf der Abszissenachse.

Diese experimentellen Ergebnisse lassen folgende Sachverhalte erkennen:

1. Eine vollständige Überführung der Austauscher in den mit Hydrogenkarbonationen beladenen Zustand ist mit der vorgeschlagenen Methode nicht erreichbar.
2. Die Restbeladung der Austauscher hängt von der Basenstärke der funktionellen Gruppen des Austauschermaterials ab. Bei gleicher Konzentration in der Lösung nimmt die Restbeladung etwa mit der Typenfolge Stark basische Harze (Typ I) > Stark Basische Harze (Typ II) > Schwach basische Harze (tert., > sek., > prim.Aminogr.) ab. Individuelle Austauschereigenschaften können Abweichungen verursachen.
3. Die Regenerationswirkung ist umso besser, je höher der CO_2 -Partialdruck ist.

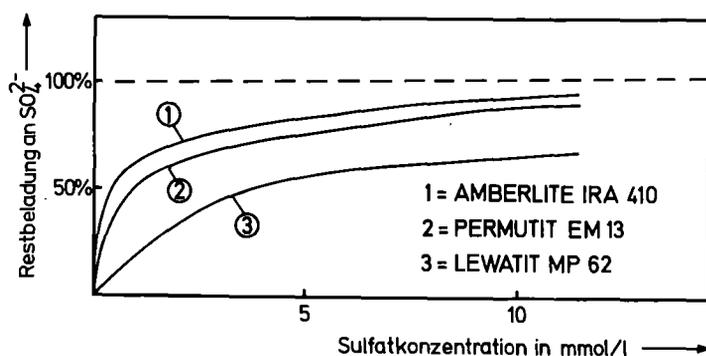


Abbildung 1: Gleichgewichtslage der Regeneration dreier SO_4^{2-} -beladener Austauscherharze mit CaCO_3 und CO_2 , dargestellt als normierte Restbeladung der Austauscherphase in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration.

3) Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines

Nachdem die physikalisch-chemischen Grundlagen des Regenerationsgleichgewichts untersucht waren, wurde ein Verfahrensprinzip ausgearbeitet und im Labormaßstab mit Modellwässern getestet. In diesen Versuchen konnte der Nachweis erbracht werden, daß mit dem vorgeschlagenen Austausch- und Regenerationsverfahren eine weitgehende Elimination von Sulfationen erreicht werden kann. (Vgl. /1/)

Nach Abschluß dieser Laborversuche sollte das Verfahren dann auch unter praxisnahen Bedingungen mit einem echten Rohwasser getestet werden. Als Standort für die Versuchsanlage bot sich hierzu das Wasserwerk Poltringen der Ammertal-Schönbuch-Gruppe an. Dort wird ein Rohwasser gefördert, das einen hohen Sulfatgehalt aufweist, während Chlorid- und Nitrationen nur in geringen Konzentrationen vorliegen. Ein Teil des Wassers wird entkarbonisiert und vor Einspeisung ins Netz mit dem unbehandelten Rest vermischt. Auf diese Weise stehen dort drei verschiedene Versuchs-Rohwässer mit jeweils unterschiedlicher Karbonathärte zur Verfügung.

3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Die in Poltringen benutzte Versuchsanlage besaß eine Plexiglas-Filtersäule von 500 mm Länge und 50 mm Innendurchmesser mit Zu- und Abführeinrichtungen für Wasser, CO_2 -Gas und CaCO_3 -Suspension.

In der Eliminationsperiode wurde das Filter als Festbett betrieben, da auf diese Weise die wirkungsvollste Entfernung von Sulfationen möglich ist. Das Rohwasser der Säule strömte aus einem Vorratstank über ein Niveaugefäß und einen Durchflußmesser von unten her zu, passierte anschließend Meßstellen für pH-Wert und Leitfähigkeit und floß danach durch eine Belüftungsapparatur zur physikalischen Entkarbonisierung. Auf diesen Teil der Anlage wurde in der dritten Versuchsserie verzichtet. Abbildung 2 zeigt ein Schema des Versuchsaufbaus.

Die Regeneration erfolgte im Gegensatz dazu im Wirbelbett. Der Wasserdurchfluß wurde unterbrochen, Calciumkarbonat-Suspension in die Säule gepumpt,

CO₂-Gas eingeleitet und die Harzpackung aufgewirbelt. Auf diese Weise wurde die erforderliche Calciumhydrogenkarbonatlösung erzeugt und gleichzeitig in innigen Kontakt mit dem Austauschermaterial gebracht. Ein kurzer Spülstoß zum Austragen des überschüssigen Calciumkarbonatpulvers beendete den Regeneriervorgang.

Alle Versuchsserien wurden mit Austauschermaterial begonnen, das vollständig mit Sulfationen beladen war. Dieses wurde zunächst regeneriert und anschließend mit Rohwasser bis zum Sulfatdurchbruch beaufschlagt. Dann wurde wieder regeneriert, erneut mit Sulfat beladen, etc.. Während der Eliminationsperioden wurden mit Hilfe von zwei automatischen Probenehmern stündlich zwei Wasserproben entnommen, eine Probe direkt im Auslauf der Säule und eine weitere nach der physikalischen Entkarbonisierung.

Die Austauschermengen bei den einzelnen Versuchsserien lagen zwischen 350 und 450 ml. Während der Elimination wurde die Säule mit einem Volumenstrom von 2,4 l/h durchflossen, was einer Filtergeschwindigkeit von 1.22 m/h entspricht. Diese geringe Geschwindigkeit war erforderlich, um Aufwirbelungen und Vermischungen des Harzmaterials zu verhindern. Regeneration und Spülung wurden in allen Versuchen mit unbehandeltem Rohwasser ausgeführt.

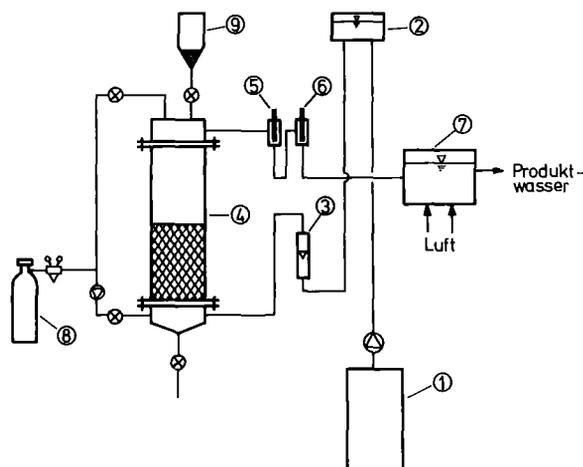


Abbildung 2: Schema der Versuchsanlage. 1=Behälter mit Rohwasservorrat, 2=Niveaugefäß, 3=Durchflußmesser, 4=Austauschersäule, 5,6=Meßstellen für pH-Wert und Leitfähigkeit, 7=physikalische Entkarbonisierung, 8=CO₂-Vorrat, 9=CaCO₃-Suspension.

3.3 Austauscherharze

Die verwendeten Austauscherharze mit ihren Kenndaten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Mit Ausnahme des Austauschers LEWATIT Ca 9222 handelte es sich um stark basische Harze mit quarternären Ammoniumgruppen der Typen I ($-N-(CH_3)_3|^{+}$) und II ($-N-(CH_3)_2C_2H_4OH|^{+}$), wobei sowohl gelförmige als auch makroporöse Arten untersucht wurden. Der schwach basische Austauscher Ca 9222 ist ein gelförmiges Harz auf Acrylamid-Basis mit tertiären Aminogruppen.

Tabelle 1: Austauscherharze

Austauscher	Kapazität mol/l Schüttvol.	Struktur
LEWATIT MP 600	1.02	makroporös
LEWATIT M 600	1.06	gelförmig
PERMUTIT ESB 274	0.60	makroporös
PERMUTIT ES 274	1.20	makroporös
AMBERLITE IRA 410	1.23	gelförmig
LEWATIT Ca 9222	1.54	gelförmig

3.4 Rohwässer

Die Versuche der ersten Versuchsreihe wurden mit dem besonders stark Sulfathaltigen Wasser des Poltringer Brunnens 1 durchgeführt, das gleichzeitig auch einen hohen Gehalt an Hydrogenkarbonationen aufweist (ca. 8 mmol/l).

In der zweiten Serie wurde das teilentkarbonisierte und gechlorte Mischwasser benutzt, wie es in das Verteilungsnetz eingespeist wird, in der dritten Serie der entkarbonisierte Ablauf der Kationenaustauscheranlage. Im Wasserwerk wird dieses Wasser während der Entgasung auf der Wellbahnkolonne mit unbehandeltem Wasser verschnitten, steht also in entgastem Zustand nicht unmittelbar zur Verfügung. Um dennoch ein weitgehend CO₂-freies Versuchswasser zu erhalten, wurde der Vorratsbehälter der Versuchsanlage vor und während der Elimination mit zwei Pumpen belüftet. Abbildung 3 zeigt ein Fließschema des Wasserwerks sowie die Entnahmestellen der Versuchswässer.

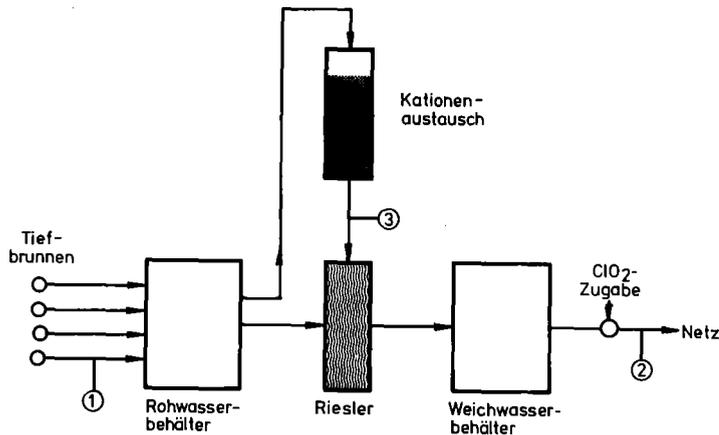


Abbildung 3: Fließschema des Wasserwerks Poltringen. 1,2,3 = Entnahmestellen für die drei Versuchswässer.

Tabelle 2: Mittlere Konzentrationen in den Rohwässern (Angaben in mmol/l)

	Ca	Mg	HCO ₃	CO ₂	SO ₄	Cl
Wasser 1	4,10	2,10	6,80	0,75	2,90	1,79
Wasser 2	2,30	1,65	3,70	0,15	1,75	2,08
Wasser 3	1,70	1,10	1,50	0,25	1,75	2,42

4) Ergebnisse

4.1 Meßgrößen, Analytik

In den unmittelbar hinter der Austauschersäule entnommenen Wasserproben wurden die Sulfatkonzentrationen bestimmt, in den Proben nach der physikalischen Entkarbonisierung die Gesamthärte (Calcium plus Magnesium). Ferner wurden im Säulenablauf kontinuierlich der pH-Wert und die Leitfähigkeit gemessen und über einen Zweikanalschreiber aufgezeichnet. Im Regenerat wurde ebenfalls die Sulfatkonzentration gemessen. In der Versuchsreihe 3 wurden außerdem noch die Chloridkonzentrationen im Produktwasser und im Regenerat ermittelt. Ferner wurden im Rohwasser jedes

Versuchs Sulfat-, Chlorid-, Hydrogenkarbonat-, CO_2 -, Calcium- und Magnesiumkonzentrationen bestimmt sowie pH-Wert, Temperatur und Leitfähigkeit gemessen. Die Analyse erfolgte nach gängigen Verfahren /3, 4/.

Die Ergebnisse sämtlicher Versuche sind in den Abbildungen 7 bis 15 sowie in den Tabellen 4 bis 7 zusammengestellt. Die Spalten 1 bis 8 dieser Tabellen enthalten die jeweiligen Rohwasserdaten, die Spalten 9 bis 13 die Ergebnisse der Regeneration und die Spalten 14 bis 17 die Resultate der darauffolgenden Elimination. Spalte 18 enthält das Verhältnis von Sulfatmenge im Regenerat (abzüglich des Rohwassergehalts) zu der während der folgenden Elimination entfernten Sulfatmenge. (Siehe Anhang).

4.2 Elimination von Sulfat

In der Eliminationsperiode kommt das Rohwasser in Kontakt mit Austauschharz, das noch teilweise mit Sulfationen beladen ist. Da das ablaufende Wasser im Gleichgewicht mit Harz von dieser Restbeladung steht, ist eine vollständige Entfernung der Sulfationen aus dem Wasser nicht möglich (s. Abb. 4).

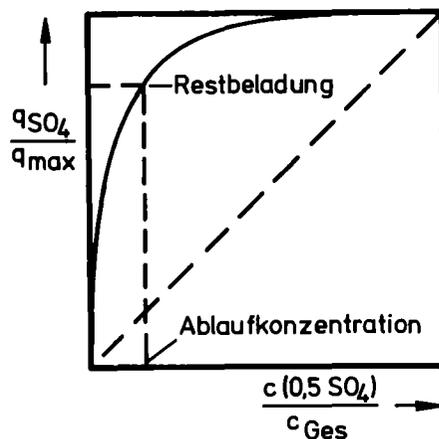
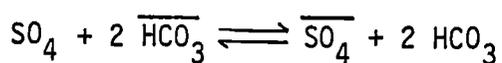


Abbildung 4: Schematische Darstellung des normiertes Austauschgleichgewichts $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ zur Erläuterung der Sulfatrestkonzentration im Produktwasser.

Faßt man den Austausch formal als chemische Reaktion auf:



so läßt sich eine Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion

$$K_{G1} = \frac{\overline{c_{SO_4}} \cdot c_{HCO_3}^2}{c_{SO_4} \cdot \overline{c_{HCO_3}^2}}$$

definieren. In erster Näherung kann angenommen werden, daß K_{G1} für die drei Versuchswässer gleich ist, d.h. daß keine Abhängigkeit von der Gesamtionenkonzentration besteht. Damit ergibt sich, daß die Restkonzentration an Sulfat außer von der Restbeladung des Austauschers stark von der Hydrogenkarbonatkonzentration des Wasser abhängt. Aus Wässern mit hoher Hydrogenkarbonatkonzentration wie dem Versuchswasser 1 läßt sich Sulfat daher nicht so gut entfernen als aus den Wässern mit geringen Gehalten.

Die Ergebnisse der Eliminationsversuche bestätigen dies. Bei dem Wasser 1 ging der Sulfatgehalt nur auf Werte von etwa 1,50 mmol/l zurück, bei den Wässern 2 und 3, die weniger Hydrogenkarbonationen enthielten, dagegen auf 0,45 bis 0,5 mmol/l. Die Eliminationsleistung aus dem Wasser 3 war aber größer als in der Serie 2, da der Sulfatgehalt höher als der des Wassers 2 war.

Mit den stark basischen Austauscherharzen ließ sich die Sulfatkonzentration über mehrere Stunden hinweg auf 0,5 bis 0,6 mmol/l reduzieren, erst danach setzte der Durchbruch ein. Die Durchbruchskurven der verschiedenen Harze sind durchweg ähnlich. Signifikante Unterschiede, auch zwischen gel-förmigen und makroporösen Austauschern, waren nicht feststellbar.

Die relativ besten Eliminationsergebnisse lieferte das Harz IRA 410.

Bei dem schwach basischen Austauscher LEWATIT Ca9222 war, abgesehen von einem Versuch, dagegen nur eine kurzzeitige Erniedrigung der Sulfatkonzentration auf etwa den gleichen Wert möglich. Hier erfolgte der Durchbruch wesentlich früher und die Ablaufkonzentration lag teilweise sogar über der Rohwasserkonzentration. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der pH-Wert des Rohwassers in einem Bereich lag, wo die nutzbare Kapazität des Austauschers infolge der unvollständigen Dissoziation seiner funktionellen Gruppen bereits deutlich unter der maximalen Kapazität liegt. Dadurch wurde ein Teil der aufge-

nommenen Sulfationen durch Hydroxylionen des Wassers verdrängt. Schwach basische Austauscher können daher nur bei sauren Rohwässern ($\text{pH} < 7,0$) verwendet werden. Dieses Verhalten entsprach durchaus den Erwartungen. Der Austauscher Ca9222 wurde auch nur aus grundsätzlichem Interesse in die Versuche einbezogen.

Das Volumen der pro Liter Harz aufbereiteten Wassermenge ist in Spalte 15 eingetragen. Die ermittelten Zahlenwerte zeigen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Volumeneinheit Austauscher den Sulfatgehalt von 80 - 100 Volumeneinheiten Wasser von 2 auf etwa 1 mmol/l vermindern kann.

4.3 Chloridkonzentration im Produktwasser

Der Verlauf der Chloridkonzentration im Ablauf der Austauschersäule wurde nur in der Versuchsserie 3 aufgenommen, doch dürften auch in den Reihen 1 und 2 qualitativ gleichartige Verhältnisse vorgelegen haben. Die Durchbruchskurven der Versuche 311 bis 334 zeigen zunächst einen erheblich reduzierten Chloridgehalt, der bei etwa 60 % der Zulaufkonzentration liegt. Die anfänglich gute Entfernung der Chloridionen ist dadurch zu erklären, daß das Rohwasser zu Beginn der Eliminationsperiode mit einem Austauscher in Kontakt kommt, der chloridfrei ist und deshalb nicht im Gleichgewicht mit dem Chloridgehalt des Rohwassers steht. Außerdem ist das Austauscherharz teilweise mit Hydrogenkarbonationen beladen, d.h. mit Spezies, die von Chloridionen verdrängt werden können.

Die Verdrängung der Chloridionen durch Sulfat ist eine Folge der starken Bevorzugung der höherwertigen Ionen und verläuft praktisch vollständig, wie Untersuchungen der Harzbeladung zeigten. Aus diesem Grund werden im Säulenauslauf höhere Konzentrationen erreicht als im Rohwasser. Der Verdrängungseffekt ist bei den benutzten Harztypen unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei dem schwach basischen Harz Ca9222 waren die Konzentrationsüberhöhungen am größten, bei IRA 410 dagegen waren sie nur sehr schwach ausgeprägt und traten zudem erst viel später auf.

4.4 Calciumkonzentration nach physikalischer Entkarbonisierung

Die Ergebnisse der physikalischen Entkarbonisierung sind in den Abbildungen ebenfalls eingezeichnet. Einige der Kurvenverläufe zeigen, daß die angestrebte Ausfällung von Calciumkarbonat stattgefunden hat und daß sie auch parallel zur Sulfatelimination verläuft. Diese Ausfällung war jedoch, insbesondere bei den Versuchen der Serie 2, unbefriedigend. Eine der Ursachen dafür dürfte mit Sicherheit in der ungünstigen Konstruktion der Apparateile und der unzureichenden Belüftung liegen. Aus diesem Grund wurde in den Versuchen der Serie 3 auf die physikalische Entkarbonisierung verzichtet. Auf diesem Gebiet müssen zunächst noch Grundlagenuntersuchungen durchgeführt werden.

4.5 Verlauf von pH-Wert und Leitfähigkeit

Die mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichneten pH-Werte des Produktwassers sind in den Abbildungen 4 bis 13 mit eingezeichnet. Innerhalb der einzelnen Versuchsserien ergaben sich stets sehr ähnliche Kurvenverläufe. Zu Versuchsbeginn sinkt der pH-Wert auf etwa 6,5 bis 7,0; steigt dann zunächst relativ schnell und dann schwächer bis auf Werte von 8,3 bis 8,5; durchläuft ein Maximum und fällt dann auf etwa 8,0 ab. Ausnahmen hiervon bildeten die Versuche der Serie 1 mit dem stark Hydrogenkarbonat-haltigen Wasser und die Versuche mit dem schwach basischen Harz Ca9222, wo der pH-Wert nur bis ungefähr 7,2 ansteigt und dann konstant bleibt.

Wenn man davon ausgeht, daß das Produktwasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist, so besteht zwischen Wasserstoff-, Hydrogenkarbonat- und Calciumkonzentration der Zusammenhang /2/

$$c_H = c_{HCO_3} \cdot c_{Ca} \cdot K_2/L_{CaCO_3}$$

Der Anstieg des pH-Werts (\equiv Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration) wird demnach durch die Abnahme der Hydrogenkarbonatkonzentration oder der Calciumkonzentration hervorgerufen. Eine Abnahme der Hydrogenkarbonationen, die einen Rückgang der Sulfatelimination anzeigen würde, kann nicht die Ursache sein, da der Sulfatdurchbruch auch nicht entfernt synchron zur pH-

Anderung verläuft. In den Leitungen von der Säule zur Elektrode wurde jedoch ein spontaner Ausfall von Calciumkarbonat beobachtet. Dadurch werden sowohl die Calcium- wie auch die Hydrogenkarbonatkonzentration vermindert und der pH-Wert steigt dadurch an.

Die Verläufe der elektrischen Leitfähigkeit wurden nur qualitativ aufgezeichnet. Die Schreiberanzeige war nicht geeicht, daher sind die Kurven auch nicht in die Abbildungen eingezeichnet.

In allen Versuchen nimmt die Leitfähigkeit zunächst stark zu, fällt dann sehr schnell unter den Wert des Rohwassers ab und nähert sich diesem gegen Versuchsende asymptotisch wieder an.

Die nicht synchronen Verläufe von Sulfatkonzentration einerseits und pH-Wert und Leitfähigkeit andererseits sind mit Sicherheit durch den apparativen Abstand der Meßstellen von der Säule hervorgerufen. Die Analyse der Meßergebnisse läßt es aber möglich erscheinen, eine automatisierte Anlage mit Hilfe der einen oder sogar beider Meßgrößen zu steuern.

4.6 Regeneration der Austauschharze

Während der Regeneration durchläuft der Zustand des Systems Austauscher/Wasser die Arbeitslinie vom Punkt A (Rohwasserkonzentration, volle Beladung) zum Punkt G auf der Isothermen (Gleichgewichtskonzentration und Gleichgewichtsbeladung) (s. Abb. 5). Die Steigung der Arbeitslinie ist umso größer und die Restbeladung des Austauschers umso kleiner, je größer die Wassermenge ist. Diese Wassermenge ist durch das Volumen der Filtersäule begrenzt, so daß große Regeneratmengen nur durch wiederholtes Regenerieren erreicht werden konnten. In allen Versuchen wurden die Austauschharze daher absatzweise in acht Schritten regeneriert. Jeweils nach 30 Minuten Kontaktzeit wurde das Regenerat abgelassen und es wurde frisches Wasser (400 - 700 ml) und neues CaCO_3 in die Filtersäule gepumpt. Der Verlauf dieser mehrstufigen Regeneration ist in Abbildung 5 dargestellt.

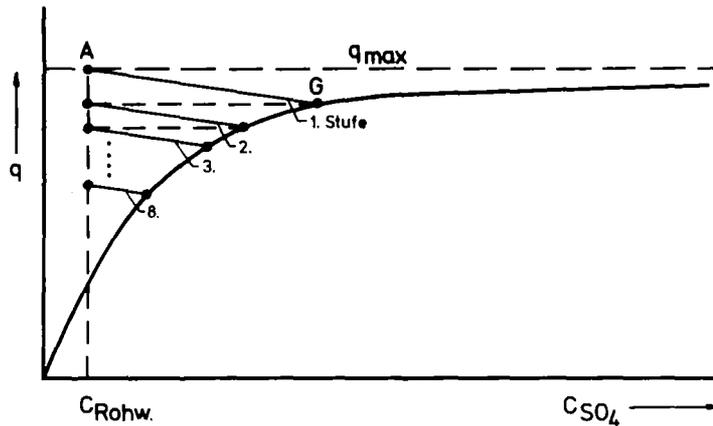


Abbildung 5: Schematische Darstellung der mehrstufigen Regeneration ohne Gipsausfall.

Bei den ersten Versuchen (Nr. 111 und 112) wurden die einzelnen Regenerate getrennt aufgefangen und analysiert. Die dabei gefundenen Folgen abnehmender Konzentrationswerte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Volumina und Sulfatkonzentrationen bei der absatzweisen Regeneration von Versuch 111 und 112

	V(ml)	c_{SO_4} (mmol/l)
<u>Versuch 111;</u>	640	7.00
	490	7.40
	560	5.75
	660	5.43
	500	5.43
	490	5.21
	420	4.97
	430	5.10
<u>Versuch 112;</u>	540	6.90
	530	6.60
	500	6.10
	560	5.00
	520	5.50
	460	4.50
	470	4.13
	680	3.70

Bei den späteren Versuchen wurden die einzelnen Regeneratfraktionen in einem gemeinsamen Behälter aufgefangen und nur noch mittlere Sulfatkonzentrationen bestimmt. Unabhängig vom Rohwasser ergaben sich dabei Werte zwischen 5 und maximal 10 mmol/l (entsprechend 480 - 960 mg/l). Das gesamte Regeneratvolumen lag zwischen 4 und 5,5 Litern, was dem 9 - 14fachen Harzvolumen entspricht.

Der CO₂-Partialdruck betrug in allen Fällen 1 bar.

Vergleicht man die im Regenerat gefundenen Sulfatmengen (ohne den Rohwasseranteil) mit den Beträgen, die in der anschließenden Elimination entfernt wurden, so stellt man fest, daß der letztere Wert oft und teilweise erheblich größer ist. Daraus ergibt sich, daß ein Teil des Sulfats in festen Gips überführt und ausgefällt wurde. Dies läßt sich auch rechnerisch nachweisen. Ein Ausfall tritt auf, wenn das Löslichkeitsprodukt von CaSO₄ ($L = 6.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ bei 10°C) überschritten wird. Da in den Regeneraten Calciumkonzentrationen zwischen 10 und 15 mmol/l gemessen wurden, fällt Gips bereits ab Sulfatkonzentrationen über 5 mmol/l aus. Bei zwei Versuchen der Serie 3 wurde der im Regenerat enthaltene Feststoff - vorwiegend überschüssiges CaCO₃ - abfiltriert, getrocknet und auf Sulfatanteile untersucht. Dabei konnte qualitativ nachgewiesen werden, daß im Rückstand des Regenerats Calciumsulfat enthalten war. Quantitative Bestimmungen wurden nicht durchgeführt.

Die Wirksamkeit der Regeneration wurde mit Hilfe der Sulfatmenge $Q_{\text{SO}_4, E}$ berechnet, die in der anschließenden Eliminationsphase aus dem Wasser entfernt wurden. In einigen Fällen mußten dazu die Durchbruchkurven über die zwölf Stunden Versuchsdauer hinaus extrapoliert werden. Als Kapazitätsnutzung η wurde definiert

$$\eta \equiv \frac{Q_{\text{SO}_4, E}}{q_{\text{max}} \cdot V_{\text{Harz}}}$$

Je nach Harzart lagen die Zahlenwerte von η zwischen 9 und 20 %, was in Einklang mit den Gleichgewichtsuntersuchungen steht.

Zur Regeneration wurden etwa 16 % der insgesamt pro Versuch (Elimination + Regeneration) durchgesetzten Wassermenge verbraucht. Dieser relativ hohe Anteil läßt sich aber erheblich verringern. Kommt das Harz mit nur wenig Wasser in Kontakt, so regeneriert man längs einer sehr flachen Arbeitslinie (s. Abb.6). Ohne Ausfall von festem CaSO_4 würde der Punkt G auf der Isothermen erreicht werden und die Wirksamkeit der Regeneration wäre gering. Da aber bei Überschreiten des Löslichkeitsprodukts Sulfat als Gips ausfällt, durchläuft man die Arbeitslinie nur bis zum Punkt C und regeneriert den Austauscher dann bei konstanter Sulfatkonzentration bis zum Zustand D. Die Restbeladung ist dort genau so groß wie bei Verwendung von soviel Wasser, daß das Löslichkeitsprodukt gerade erreicht wird.

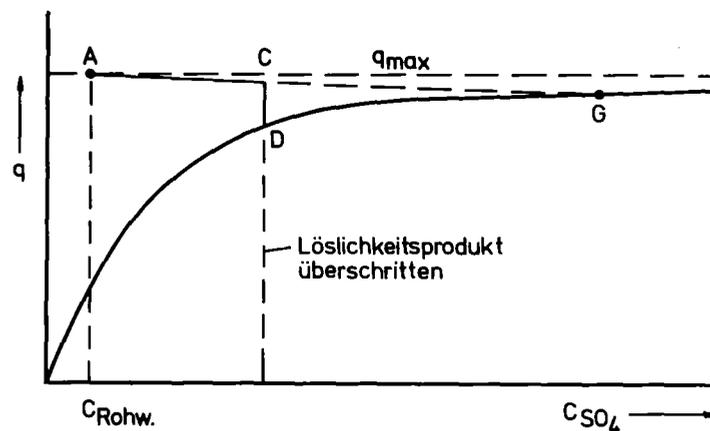


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Regenerationsverlaufs bei Ausnutzung des Gipsausfalls.

Diese wassersparende Methode wurde jedoch nicht angewandt, da noch keine Untersuchungen über den zeitlichen Ablauf der Regeneration unter verschiedenen Bedingungen vorlagen.

5. Auslegung einer Anlage

Auf der Grundlage der Ergebnisse mit der kleinen Versuchsanlage läßt sich eine größere Anlage überschlägig berechnen. Gefordert sei die Aufbereitung von 100 l Wasser pro Stunde bei einer Verminderung des Sulfatgehalts von 2 mmol/l (entsprechend $\approx 200\text{mg/l}$) auf 1 mmol/l ($\approx 100\text{mg/l}$).

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß die Konzentration des Produktwassers zunächst nur etwa $0,5 \text{ mmolSO}_4/\text{l}$ beträgt und erst nach einigen Stunden auf den Rohwasserwert ansteigt. Die mittlere Konzentration des aufbereiteten Wassers lag bis zum vollständigen Durchbruch bei etwa 1 mmol/l . Für die Berechnung der größeren Anlage wurde daher ebenfalls angenommen, daß erst bei völligem Durchbruch regeneriert werden muß, zumal das aufbereitete Wasser in der Praxis immer erst in Sammelbehälter gepumpt wird, wo sich Konzentrationsunterschiede ausgleichen können.

Annahmen für die Berechnung:

Harz; LEWATIT M 600, spezifische Eliminationsleistung
80 l Wasser/l Harz

Laufzeit des Filters: 24 h

Filtergeschwindigkeit: 1,25 m/h (wie bei bisherigen Versuchen)

Regeneration: mit CaSO_4 -Ausfällung.

Daraus errechnet sich eine Harzmenge von 30 Litern, die in einem Filter von 320 mm Durchmesser unterzubringen sind. Bei einem Gesamtvolumen des Filters (einschließlich Raum für Ausdehnung bei Regeneration und Rückspülung) von 70 Litern ergibt sich daraus eine Bauhöhe von ca. 0,9 m.

Bei einer Regeneration mit CaSO_4 -Ausfällung vermindert sich der Wasserbedarf gegenüber den durchgeführten Versuchen. Es wird angenommen, daß ca. 120 l benötigt werden. Das entspricht dem vierfachen Austauschervolumen und macht 5 % der aufbereiteten Wassermenge aus. Pro Regeneration werden ferner 2,5 kg CaCO_3 benötigt, während über den CO_2 -Verbrauch keine Aussagen möglich sind. Der Zeitbedarf für eine komplette Regeneration wird auf drei Stunden geschätzt.

6) Zusammenfassung

Ziel der Versuche in Poltringen war es festzustellen, ob mit dem Austausch- und Regenerationsverfahren eine genügende Herabsetzung des Sulfatgehalts und eine Teilenthärtung des Rohwassers erzielt werden kann. Im Vordergrund der Untersuchungen stand dabei die grundsätzliche Durchführbarkeit und nicht die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Die Ergebnisse der drei Versuchsserien lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht eine Reduzierung des Sulfatgehalts. Die Verminderung hängt vom Austauschertyp und vor allem auch von der Hydrogenkarbonatkonzentration des Rohwassers ab. Die Restsulfatgehalte sind umso kleiner, je geringer diese Konzentration ist. Es erscheint daher vorteilhaft, das Verfahren mit einer Entkarbonisierung mittels Kationenaustauschern zu kombinieren bzw. dem Kationenaustausch nachzuschalten.
2. Während der Regeneration wird ein erheblicher Anteil der eluierten Sulfationen direkt in festen Gips überführt. Dieser kann zusammen mit dem überschüssigen Calciumkarbonat aus dem Austauscher ausgespült und abfiltriert werden. Die Sulfatkonzentration im Regenerat liegt zwischen 500 und 1000 mg/l und bewirkt dadurch keine besonders starke Aufsalzung der Vorfluter.
3. Das behandelte Wasser läßt sich physikalisch entkarbonisieren. Die angestrebte Teilentsalzung kann sogar spontan ohne zusätzliche Belüftung auftreten.

Literatur

- /1/ Höll, W., Kiehling, B.: Nitrat- und Sulfatelimination aus Rohwasser durch Anionenaustausch. Vom Wasser 53 (1979), 189
- /2/ Sontheimer, H., Spindler, P.: Wasserchemie für Ingenieure Vorlesungsscriptum (unveröffentlicht)
- /3/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 3. Auflage, 7. Lieferung (1975)
- /4/ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 13th Ed., Herausgeber: Am. Publ. Health Ass., AWWA, WPCF, Washington, 1971

Formelzeichen

c	mol/l	Konzentration im Wasser
\bar{c}	mol/l	Konzentration im Austauscher
K_{G1}	-	Gleichgewichtskonstante
K_2	mol/l	2. Dissoziationskonstante der Kohlensäure
L	mol ² /l ²	Löslichkeitsprodukt
q	mol/l	Beladung des Austauschers, bezogen auf Schüttvolumen
q_{max}	mol/l	Austauschkapazität, " " "
V	l	Volumen
$SK_{4,3}$	mol/l	Aufnahmevermögen des Wassers für H ⁺ -Ionen, berechnet aus Titration bis pH=4,3. Näherungsweise gleich der HCO ₃ -Konzentration
$BK_{8,2}$	mol/l	Aufnahmevermögen des Wassers für OH ⁻ -Ionen, berechnet aus Titration bis pH=8,2. Näherungsweise gleich der CO ₂ -Konzentration
Index "GH"		Gesamthärte, Summe der Calcium- und Magnesiumkonzentrationen.

Anhang mit Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

Serie 1

Versuch Nr.	Harz		Rohwasser						Regenerat					Produktwasser				Sulfatbilanz $\frac{Q_R SO_4}{Q_E SO_4}$	
	1 V	2 q_{max}	3 c_{SO_4}	4 c_{GH}	5 SK _{4.3}	6 BK _{8.2}	7 pH	8 Temp.	9 V _L	10 c_{SO_4}	11 $Q_R SO_4$	12 η	13 $\frac{L \text{ Lös}}{L \text{ Harz}}$	14 $Q_E SO_4$	15 $\frac{L \text{ Wass}}{L \text{ Harz}}$	16 c_{SO_4}	17 $\frac{L \text{ Reg.}}{L \text{ Wass}}$		18
	ml	$\frac{mmol}{ml}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	-	°C	l	$\frac{mmol}{l}$	mmol	%	-	mmol	l	$\frac{mmol}{l}$	-		$\frac{Q_R SO_4}{Q_E SO_4}$
MP 600																			
111	450	1.02	2.63	6.78	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4.23	5.30	11.31	6.50	9.40	14.89	64	2.23	0.066	0.76	
112			2.70	6.78	n.b.	n.b.	7.97	11.6	4.26	5.27	10.96	-	9.47	-	-	-	-	-	
113			3.00	6.80	n.b.	n.b.	8.00	11.0	4.30	4.55	6.67	9.30	9.56	21.30	64	2.30	0.067	0.31	
114			2.75	n.b.	n.b.	n.b.	7.50	11.0	3.50	6.00	11.37	4.80	7.78	11.04	-	-	-	1.03	
115			3.00	6.90	n.b.	n.b.	7.58	11.5	3.50	6.00	10.50	9.10	7.78	20.94	64	-	-	0.50	
IRA 410																			
121	450	1.23	2.98	6.73	n.b.	n.b.	7.80	11.1	5.33	n.b.	n.b.	-	11.84	-	-	-	-	-	
122			3.05	6.73	n.b.	n.b.	7.54	10.5	4.08	6.88	15.60	10.60	9.07	29.40	64	2.25	0.064	0.51	
123			3.05	6.73	7.14	0.45	7.65	11.3	4.90	7.67	22.66	11.50	10.89	31.92	64	2.13	0.077	0.71	
124			3.13	6.65	n.b.	n.b.	7.65	10.8	4.90	6.50	16.54	7.60	10.89	21.00	64	2.43	0.077	0.79	

Tabelle 4

Serie 2

Versuch Nr.	Harz		Rohwasser					Regenerat					Produktwasser				18 Sulfat- bilanz $\frac{Q_{R SO_4}}{Q_{E SO_4}}$	
	1 V	2 q_{max}	3 c_{SO_4}	4 c_{GH}	5 SK _{4.3}	6 BK _{8.2}	7 pH	8 Temp.	9 V_L	10 c_{SO_4}	11 $Q_{R SO_4}$	12 η	13 $\frac{L \text{ Lös}}{L \text{ Harz}}$	14 $Q_{E SO_4}$	15 $\frac{L \text{ Wass}}{L \text{ Harz}}$	16 c_{SO_4}		17 $\frac{L \text{ Reg.}}{L \text{ Wass}}$
	ml	$\frac{mmol}{ml}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	-	$^{\circ}C$	l	$\frac{mmol}{l}$	mmol	%	-	mmol	l	$\frac{mmol}{l}$		-
IRA 410																		
211	450	1.23	1.33	4.22	3.75	n.b.	7.79	12.4	5.15	6.45	26.37	-	11.44	17.06	85.3	1.00	0.134	1.55
212			1.91	n.b.	3.85	0.1	7.93	10.5	3.96	7.55	22.33	10.8	8.80	29.82	85.3	1.05	0.103	0.75
213			1.63	4.88	3.83	0	8.20	11.6	4.96	7.25	27.90	9.9	11.02	27.49	80.0	0.85	0.138	1.01
214			1.59	4.25	3.80	0	8.09	11.5	4.25	5.40	16.20	8.4	9.44	23.11	90.7	1.00	0.104	0.70
215			1.88	4.06	3.73	0	8.29	11.5	5.05	5.86	20.15	7.9	11.22	21.75	64	1.00	0.175	0.93
ES 274																		
221	370	1.20	1.88	4.10	3.90	0	8.13	11.4	4.50	6.77	22.05	12.5	12.16	26.70	97.3	11.15	0.046	0.83
222			1.64	4.10	3.90	0	8.27	11.5	5.00	5.88	21.18	12.7	13.51	24.05	110.3	1.10	0.045	0.86
223			1.65	4.05	3.80	0	8.25	12.5	5.11	6.30	23.76	14.3	13.81	29.28	103.8	0.92	0.049	0.81

Tabelle 5

Serie 2

Versuch Nr.	Harz		Rohwasser					Regenerat					Produktwasser				18 Sulfat- bilanz	
	1 V	2 q _{max}	3 c _{SO₄}	4 c _{GH}	5 SK _{4.3}	6 BK _{8.2}	7 pH	8 Temp.	9 V _L	10 c _{SO₄}	11 Q _R SO ₄	12 η	13 L Lös L Harz	14 Q _E SO ₄	15 L Wass L Harz	16 c _{SO₄}		17 L Reg. L Wass
	m _l	$\frac{\text{mmol}}{\text{ml}}$	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	-	°C	l	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	mmol	%	-	mmol	l	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$		-
ESB 274																		
231	410	0.6	1.71	4.10	3.85	0	8.02	13.1	4.60	8.77	32.75	14.2	11.22	18.72	58.5	1.02	0.079	1.73
232			1.54	4.00	3.80	0	7.98	13.6	5.00	n.b.	n.b.	15.9	12.20	21.03	76.1	0.95	0.066	-
233			1.64	4.15	4.10	0	8.00	13.5	5.00	5.17	17.67	19.8	12.20	26.12	76.1	0.90	0.066	0.68
234			1.59	4.05	3.80	0	8.15	13.0	4.70	5.40	17.90	18.9	11.46	24.97	76.1	0.90	0.062	0.76
235			1.65	n.b.	3.70	0	8.00	13.6	5.46	n.b.	n.b.	-	13.32	n.b.	-	-	0.072	-
236			1.61	3.95	3.80	0	8.07	13.4	5.18	4.03	12.51	18.5	12.63	24.41	76.1	0.87	0.068	0.51
M 600																		
241			1.80	3.98	3.60	0.1	7.80	14.1	5.21	5.88	21.23	12.2	13.03	26.28	78.0	0.95	0.067	0.80
242			1.65	3.98	3.80	0	8.08	13.4	5.54	6.13	24.79	13.5	13.85	28.16	78.9	0.85	0.071	0.85
243			1.87	4.00	3.90	0	8.07	13.0	5.04	5.85	20.31	14.5	12.60	31.30	90.0	0.95	0.056	0.65
244			1.65	4.05	3.95	0	8.19	13.5	5.09	5.55	19.35	11.3	12.73	24.48	78.0	0.90	0.065	0.81
245			1.85	4.05	3.90	0	7.97	14.2	5.00	5.65	-	12.6	-	27.22	90.0	1.10	-	-

Tabelle 6

Serie 3

Versuch Nr.	Harz		Rohwasser						Regenerat					Produktwasser				Sulfatbilanz $\frac{Q_R SO_4}{Q_E SO_4}$	
	1 V	2 q _{max}	3 c _{SO₄}	4 c _{GH}	5 SK _{4.3}	6 BK _{8.2}	7 pH	8 Temp.	9 V _L	10 c _{SO₄}	11 Q _R SO ₄	12 η	13 $\frac{L \text{ Lös}}{L \text{ Harz}}$	14 Q _E SO ₄	15 $\frac{L \text{ Wass}}{L \text{ Harz}}$	16 c _{SO₄}	17 $\frac{L \text{ Reg.}}{L \text{ Wass}}$		18
	ml	$\frac{mmol}{ml}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	$\frac{mmol}{l}$	-	°C	l	$\frac{mmol}{l}$	mmol	%	-	mmol	l	$\frac{mmol}{l}$	-		$\frac{Q_R SO_4}{Q_E SO_4}$
M 600																			
311	400	1.43	2.08	3.50	1.90	0.20	7.39	15.5	n.b.	7.80	-	0.081	-	23.30	72.0	1.13	-	-	
312	"	"	1.74	3.60	1.80	0.20	7.67	15.5	4.92	7.85	30.06	0.091	12.30	25.99	78.0	0.95	0.171	1.157	
313	"	"	1.83	1.60	1.70	0.10	7.62	15.1	5.44	7.00	28.13	0.110	13.60	31.86	84.0	1.05	0.174	0.897	
314	"	"	1.89	2.05	1.60	0.15	7.63	15.5	4.65	7.35	25.39	0.115	11.63	33.00	84.0	1.05	0.138	0.769	
315	"	"	2.18	1.65	1.70	0.10	7.53	15.0	3.94	8.60	25.30	0.137	9.85	30.06	84.0	1.05	0.109	0.648	
316	"	"	2.05	1.70	1.60	0.00	7.95	14.0	5.38	7.85	31.20	0.146	13.45	41.84	90.0	1.00	0.149	0.746	
317	"	"	1.90	1.97	1.20	0.10	7.96	12.1	4.69	8.18	29.43	0.129	11.73	36.86	84.0	1.05	0.126	0.799	
IRA 410																			
321	395	1.23	2.10	1.80	1.70	0.00	7.96	12.1	5.37	11.30	49.40	0.113	13.60	27.52	72.9	1.00	0.186	1.795	
322	"	"	2.36	1.80	1.60	0.05	7.50	11.1	5.19	9.05	34.72	0.201	13.14	48.74	91.1	1.05	0.144	0.712	
323	"	"	2.09	1.65	1.40	0.00	7.91	12.0	5.06	10.25	41.29	0.181	12.81	43.98	91.1	1.00	0.132	0.939	
324	"	"	2.04	1.70	1.70	0.00	-	-	5.09	10.05	40.77	0.159	12.89	38.72	85.1	1.00	0.151	1.053	
325	"	"	2.10	1.75	1.65	0.00	8.02	11.4	5.46	10.05	43.40	0.179	13.82	43.60	94.2	1.05	0.147	0.996	
326	"	"	1.99	1.78	1.80	0.40	7.89	10.3	5.06	10.40	42.55	0.159	12.81	38.72	91.1	1.00	0.132	1.099	
Ca 9222																			
331	405	1.54	2.03	1.50	1.8	0	8.08	12.0	5.65		52.44	0.113	13.95	12.78	35.56	1.20	0.392	4.14	
332	"	"	2.16	1.62	1.8	0	8.10	12.0	5.16		31.42	0.067	12.74	34.42	82.96	1.20	0.154	0.1913	
333	"	"	1.99	1.70	1.5	0.1	8.00	12.7	5.08		30.28	0.064	12.54	15.48	35.56	1.00	0.353	1.956	
334	"	"	2.13	1.70	1.4	0.1	7.81	11.2	5.37		31.52	0.067	13.26	24.79	50.37	1.18	0.263	1.271	

Tabelle 7

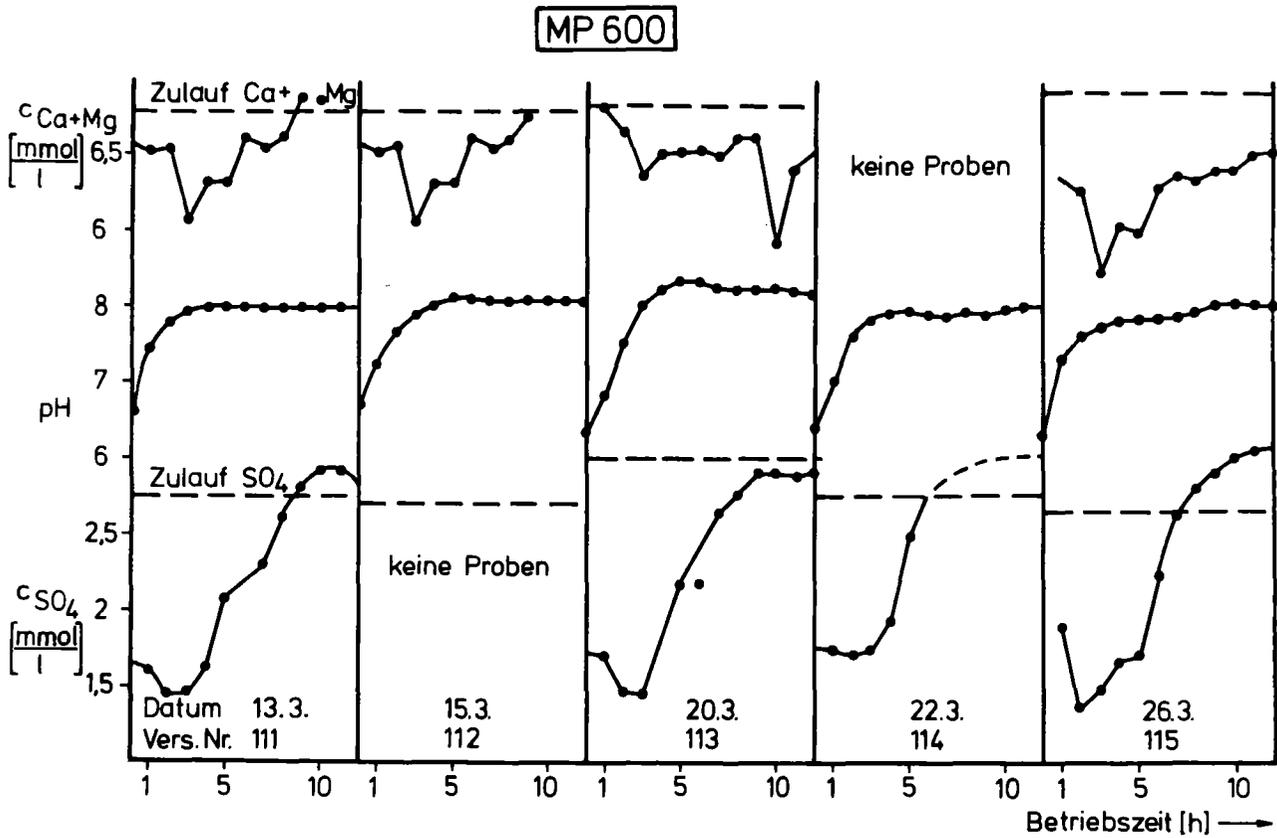


Abbildung 7: Gesamthärte, pH-Wert und Sulfatkonzentration im Produktwasser der Versuche 111 bis 115

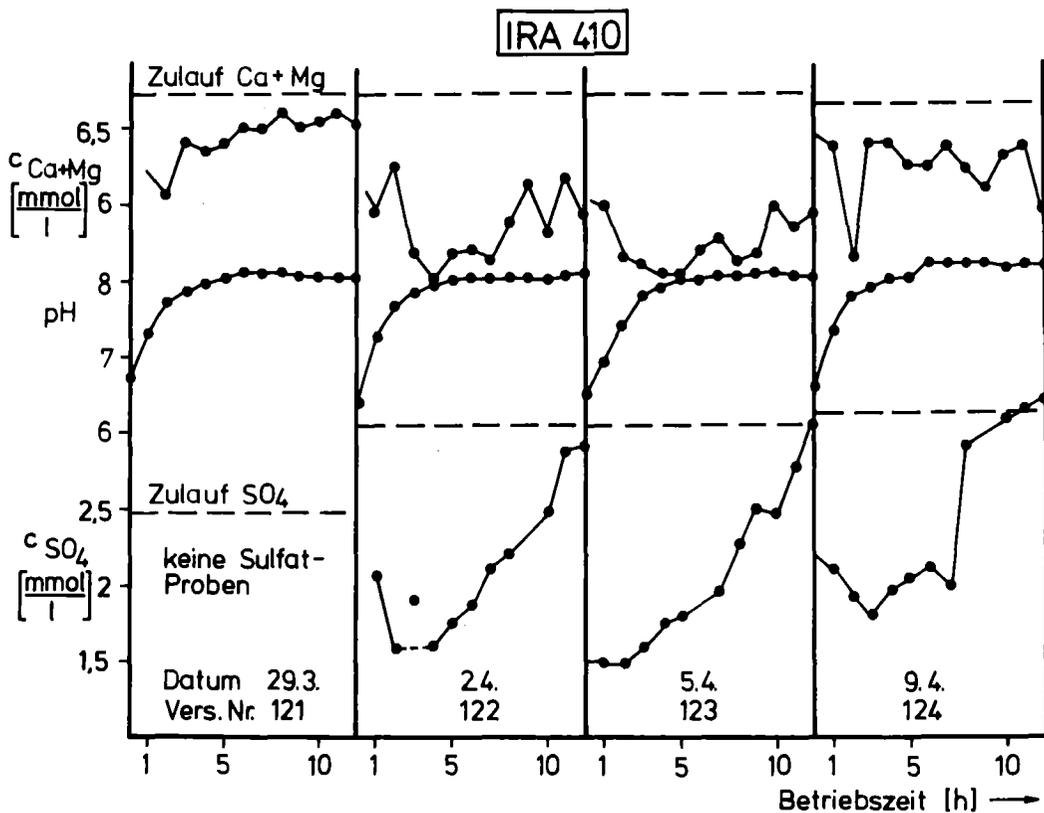


Abbildung 8: Gesamthärte, pH-Wert und Sulfatkonzentration im Produktwasser der Versuche 121 bis 124.

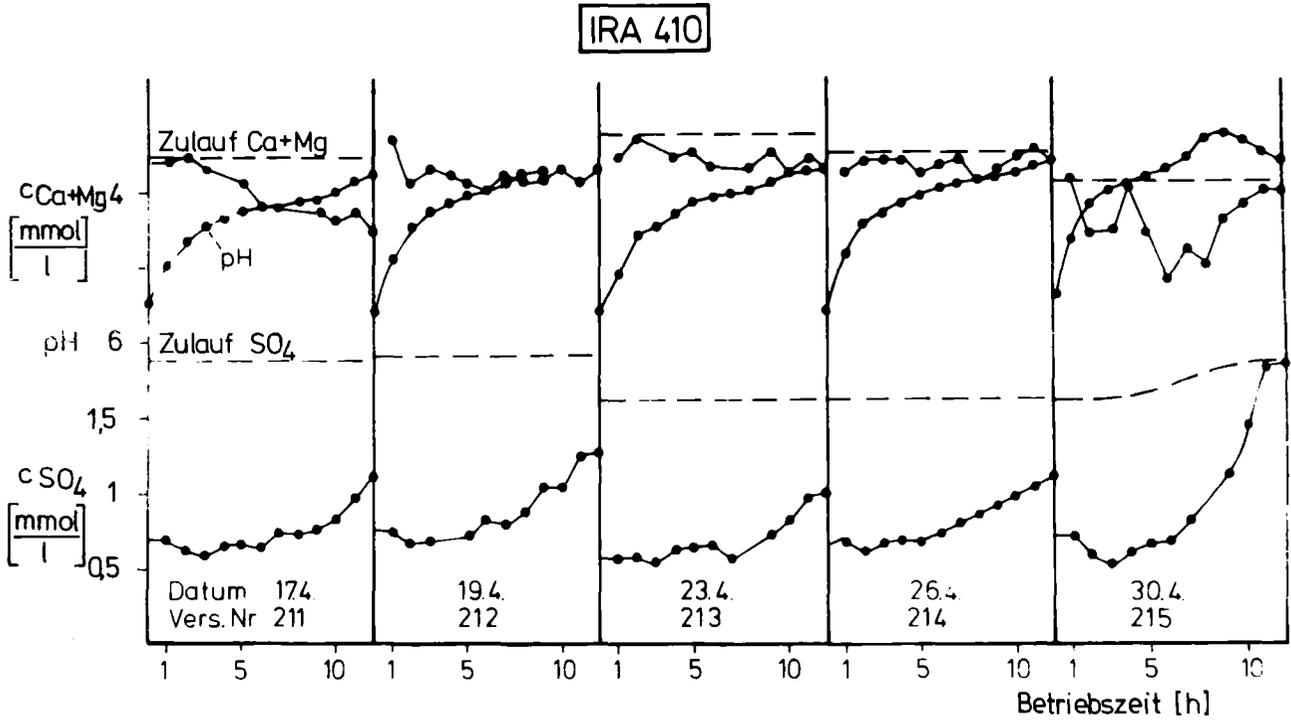


Abbildung 9: Gesamthärte, pH-Wert und Sulfatkonzentration im Produktwasser der Versuche 211 bis 215.

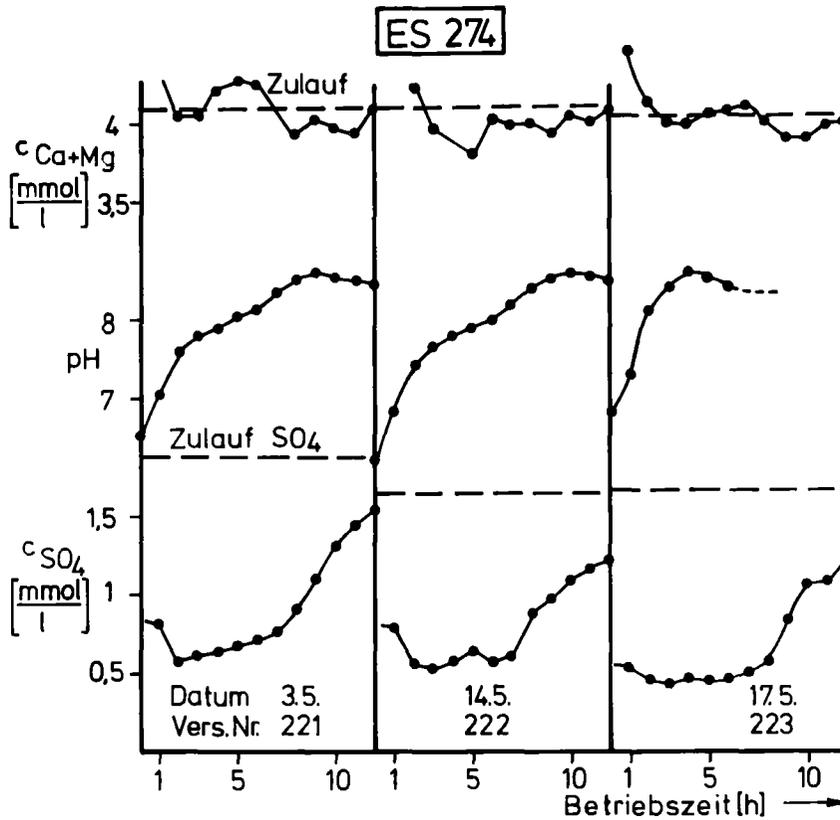


Abbildung 10: Gesamthärte, pH-Wert und Sulfatkonzentration im Produktwasser der Versuche 221 bis 223.

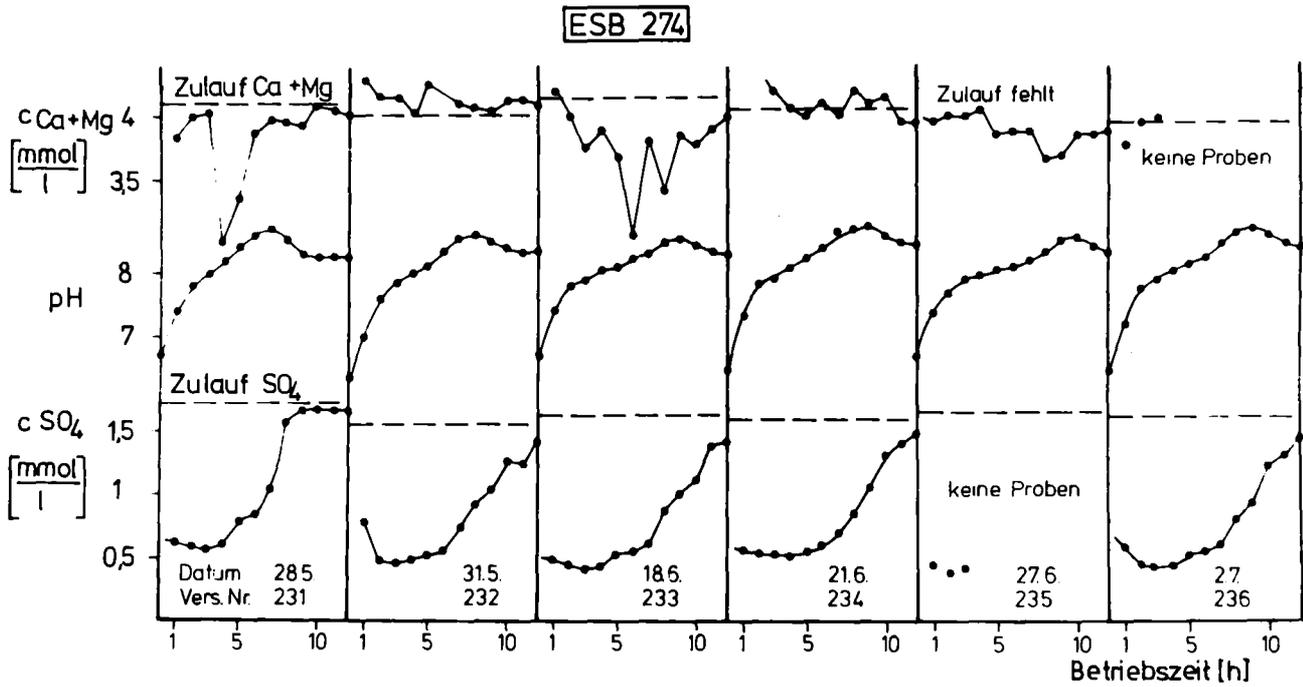


Abbildung 11: Gesamthärte, pH-Wert und Sulfatkonzentration im Produktwasser der Versuche 231 bis 236.

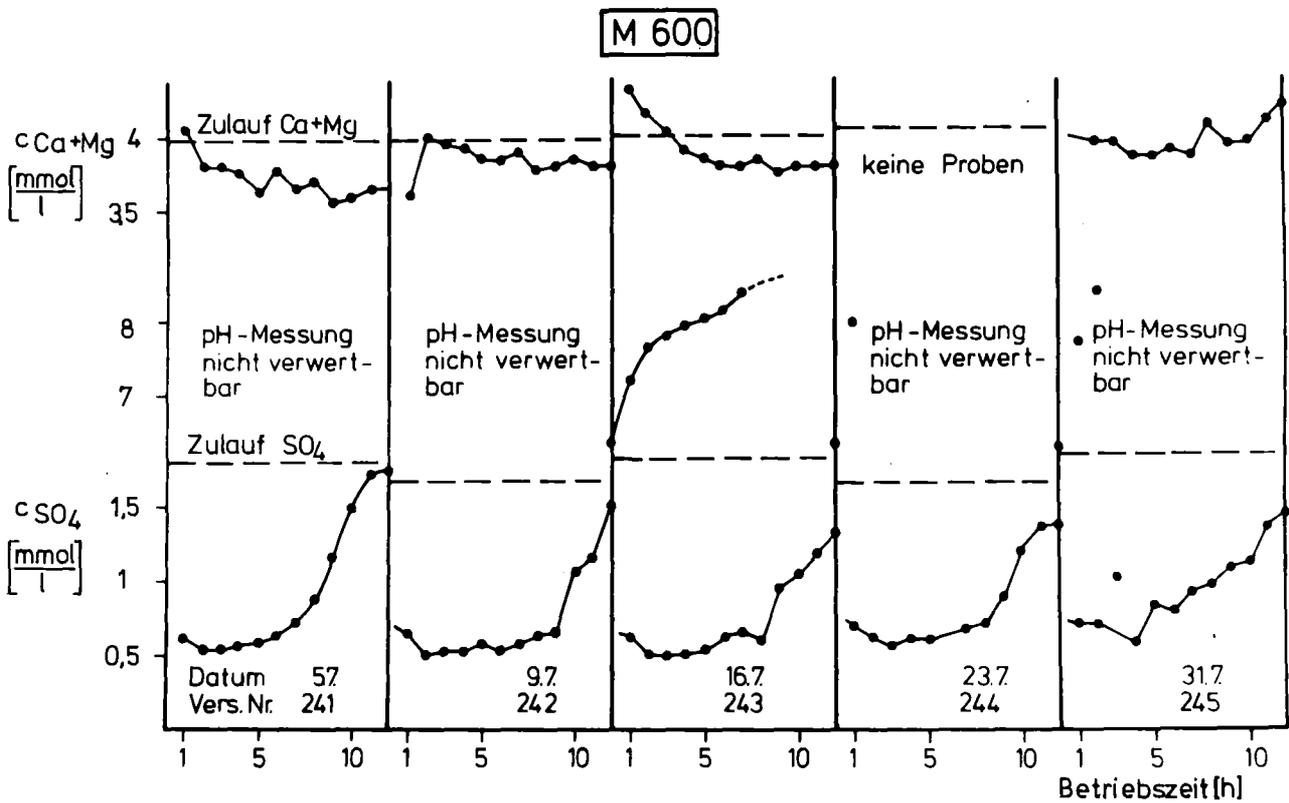


Abbildung 12: Gesamthärte, pH-Wert und Sulfatkonzentration im Produktwasser der Versuche 241 bis 245.

M600

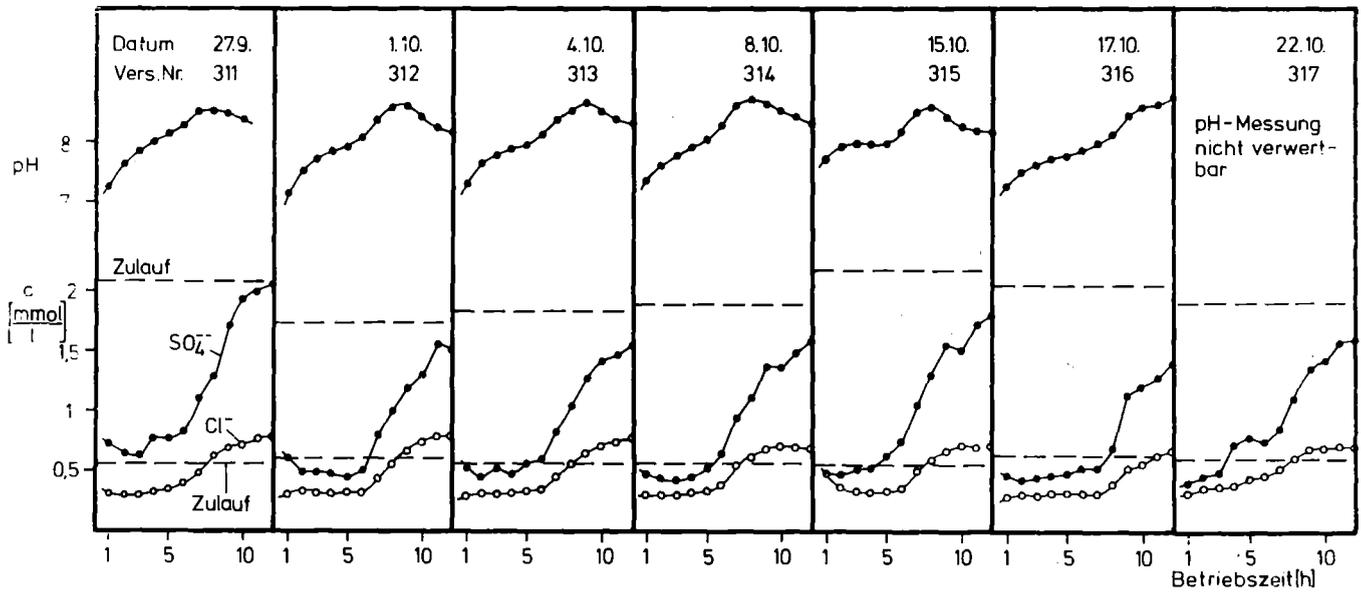


Abbildung 13: pH-Wert, Sulfat- und Chloridkonzentration im Produktwasser der Versuche 311 bis 317.

IRA 410

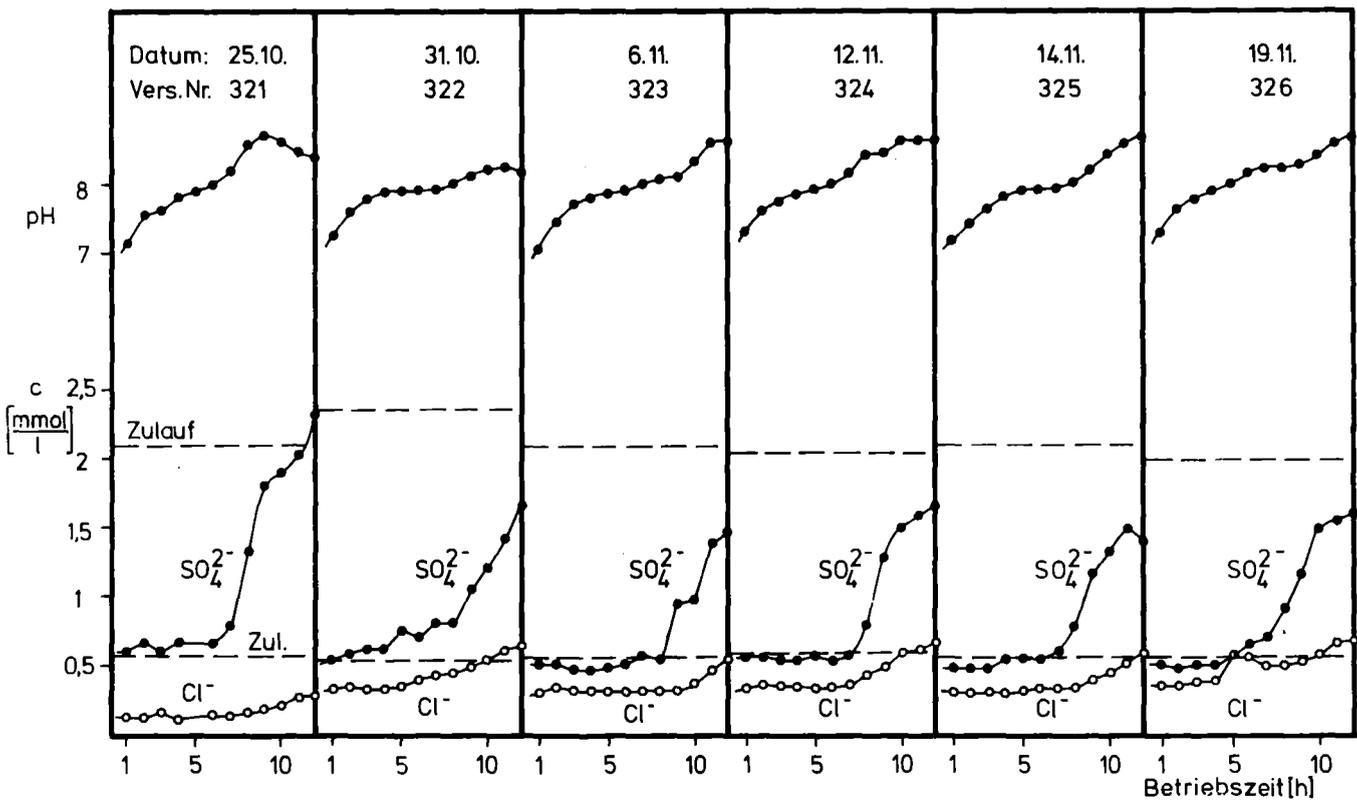


Abbildung 14: pH-Wert, Sulfat- und Chloridkonzentration im Produktwasser der Versuche 321 bis 326.

CA 9222

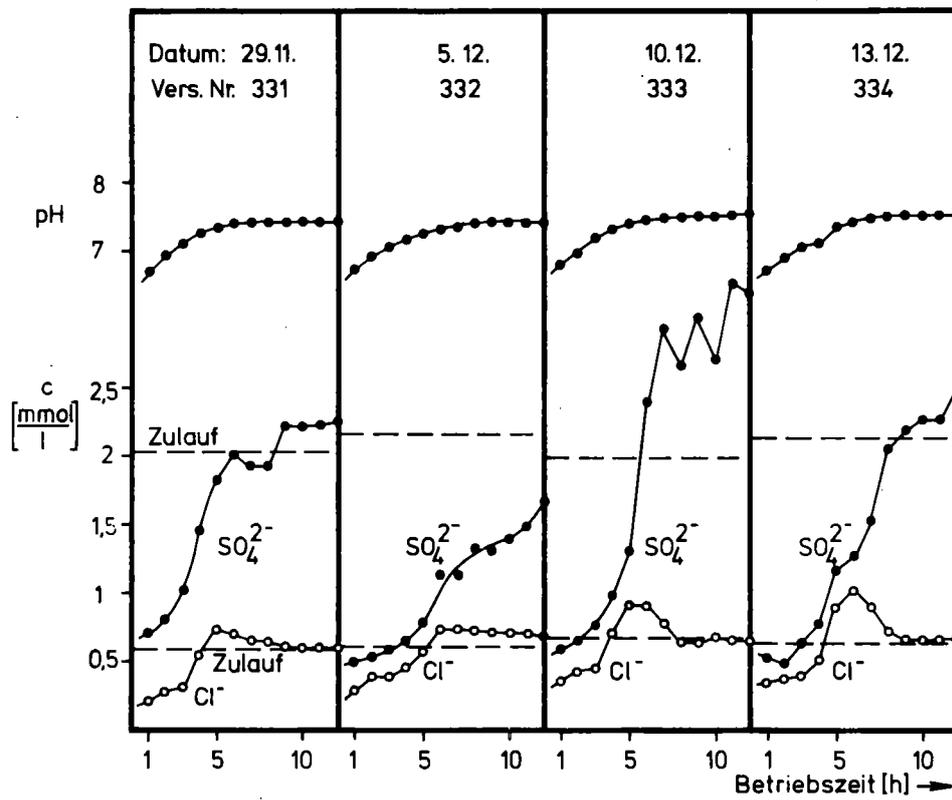


Abbildung 15: pH-Wert, Sulfat- und Chloridkonzentration im Produktwasser der Versuche 331 bis 334.