

KfK 3114
Februar 1981

Ein umweltfreundliches Ionenaustauschverfahren zur Elimination von Nitrat- und Sulfationen aus Trinkwasser

W. Höll
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 3114

Ein umweltfreundliches Ionenaustauschverfahren
zur Elimination von Nitrat- und Sulfationen
aus Trinkwasser

W. Höll

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

1997

Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

1997

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Der Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen ermöglicht es, erhöhte Sulfat- und Nitratgehalte im Trinkwasser zu vermindern und gleichzeitig auch die gesamte Salzkonzentration zu verringern. Im Hinblick auf die Salzabführung, die als Folge der Regeneration der Austauscher notwendig ist, ergeben sich besondere Vorteile, wenn die Regeneration mit Calciumkarbonat und Kohlendioxid durchgeführt wird. Grundlagenuntersuchungen zu dieser Regenerationsmethode haben gezeigt, daß damit eine teilweise Überführung der Harze in die Hydrogenkarbonatform gelingt. In Versuchen mit Modellwässern und auch mit natürlichen Wässern in Wasserwerken konnte nachgewiesen werden, daß mit diesem Entsalzungsverfahren beträchtliche Verminderungen der abzuführenden Salzfrachten möglich sind.

A Non-Polluting Ion Exchange Process for Sulfate and Nitrate Removal from Drinking Water

Abstract

Anion exchange against bicarbonate ions is a possibility to reduce sulfate and nitrate concentrations and to diminish the total dissolved salinity. Important advantages for the effluent of the regeneration result from the use of calcium carbonate and carbon dioxide as regenerating agents. Fundamental studies of this regeneration method have shown that a partial conversion of the resins to the bicarbonate form is achieved. Laboratory tests as well as tests with natural waters in municipal water works have demonstrated that the desalination process leads to considerably diminished saline loads of water bodies.

Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeine Problemstellung	1
2.	Stand der Technik	2
3.	Alternatives Ionenaustauschverfahren	3
3.1	Forderungen	3
3.2	Austauschkonzept	3
3.3	Regenerationsmethode	4
4.	Grundlagen der Regeneration mit CaCO_3 und CO_2	5
4.1	Chemische Grundlagen	5
4.2	Verfahrenstechnische Grundlagen	6
4.2.1	Gleichgewichtslage der Regeneration	7
4.2.2	Austauschkinetik	10
4.2.3	Verfahrenstechnisch Durchführung von Elimination und Regeneration	12
5.	Versuche zur Elimination	15
5.1	Ergebnisse von Versuchen mit Modellwässern	15
5.2	Ergebnisse von praxisnahen Versuchen	19
6.	Folgerungen für technische Anlagen	22
6.1	Sulfatelimination	22
6.2	Nitratelimination	23
7.	Zusammenfassung und Ausblick	24
8.	Anhang mit Tabellen	26
9.	Literaturverzeichnis	31

1. Allgemeine Problemstellung

Die Trinkwasserversorgung wird in jüngster Zeit zunehmend mit dem Problem der Entfernung von Neutralsalzen konfrontiert, wobei insbesondere die Elimination von Nitraten und Sulfaten Bedeutung gewinnt. Die Gründe dafür liegen zum einen in dem stark gestiegenen Wasserverbrauch, der vielerorts dazu geführt hat, daß die genutzten salzarmen Vorkommen voll ausgeschöpft werden müssen. Dadurch wird der Untergrund stark ausgewaschen und der Salzgehalt steigt in vielen Brunnen an. Zur Deckung des weiter steigenden Wasserbedarfs müssen neue Vorkommen erschlossen werden, wozu in vielen Fällen jedoch nur Rohwässer mit höheren Salzkonzentrationen zur Verfügung stehen. Zum zweiten haben Erkenntnisse über gesundheitliche Auswirkungen anorganischer Wasserinhaltsstoffe dazu geführt, daß insbesondere der Gehalt an Nitraten bestimmte Konzentrationen nicht überschreiten darf. Höhere Neutralsalzgehalte sind schließlich auch ganz allgemein deshalb unerwünscht, weil sie die Korrosion in metallischen Rohrleitungen begünstigen.

Hauptursache für das Auftreten von Nitraten in vielen Rohwässern ist die intensive landwirtschaftliche Düngung | 1 | . Da alle Nitratsalze gut wasserlöslich sind und Nitratanionen nicht durch Sorptions- oder Austauschvorgänge im Boden festgehalten werden, gelangen die unverbrauchten Überschüsse ins Grundwasser. Nitraten sind im Trinkwasser deshalb gefährlich und unerwünscht, weil sie bei Säuglingen Methämoglobinämie verursachen können und weil sie über die Nitrosaminbildung wahrscheinlich an der Krebsentstehung beteiligt sind. Die Trinkwasserverordnung der Bundesrepublik Deutschland läßt daher nur eine Höchstkonzentration von 90 mg/l NO_3 zu. Dieser Grenzwert wird ab 1982 auf 50 mg/l herabgesetzt | 2,3 | . Dies hat zur Folge, daß etwa 50 Wasserwerke in der Bundesrepublik Maßnahmen zur Verminderung des Nitratgehalts im abgegebenen Wasser ergreifen müssen | 4 | .

Sulfate sind dagegen hauptsächlich geologisch bedingt, da versickernde Niederschläge und strömenden Grundwasser Salzvorkommen im Untergrund auflösen. Ein Teil ist aber auch anthropogener Herkunft, vorwiegend

als Folge von SO_2 -Emissionen in die Atmosphäre. Sulfate sind in den vorkommenden Konzentrationen zwar nicht gesundheitsschädlich, begünstigen aber die Korrosion von Stahl- und Kupferrohren. Eine Verminderung des Sulfatgehalts ist auch dort erforderlich, wo das Rohwasser eine hohe Nichtkarbonathärte aufweist und eine Entkarbonisierung allein keine ausreichende Absenkung der Wasserhärte bewirkt. Die durch die Trinkwasserverordnung festgelegte Maximalkonzentration für Sulfat liegt bei 250 mg/l, doch wird bei Aufbereitungen angestrebt, 100 mg/l nicht zu überschreiten [5,6].

2. Stand der Technik

Eine Verminderung der Nitrat- und Sulfatkonzentrationen gelingt mit den herkömmlichen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung nicht, sondern nur mit thermischen und Membranverfahren sowie durch Ionenaustausch. Destillation, Umkehrosmose und Elektrodialyse arbeiten erst bei höheren Salzgehalten wirtschaftlich und haben vor allem den Nachteil, daß sie unspezifisch die Konzentrationen aller Wasserinhaltsstoffe vermindern.

Dagegen erlaubt der Ionenaustausch sowohl die Aufbereitung verdünnter Lösungen als auch eine gezielte Entfernung von Nitrat- und Sulfationen. Üblicherweise wurde das bisher durch einen Austausch gegen Chloridionen erreicht. Dadurch werden Nitrat und Sulfat zwar nahezu vollständig entfernt, der Neutralsalzgehalt erniedrigt sich jedoch nicht. Das Verfahren hat noch den Nachteil, daß zur Regeneration der stark basischen Austauscher erhebliche Mengen an Kochsalz benötigt werden (bis zu 700% der stöchiometrischen Menge). Dies führt dazu, daß erhebliche Salz- mengen zu beseitigen sind und in Gewässer eingeleitet werden müssen [7].

Eine Entfernung von Nitrat- und Sulfationen mit Verminderung des Gesamtsalzgehalts ist nur über eine Vollentsalzung eines Teilstroms möglich. Zwar läßt sich die bei der Regeneration hier abzuleitende Salzmenge durch geeignete verfahrenstechnische Prozeßführungen herabsetzen, sie kann mit den üblichen Chemikalien jedoch nicht unter 200% der ursprünglich entfernten Salzmenge vermindert werden. Die Regeneration führt also auch hier zu einer Gewässeraufsalzung und ist daher wenig umweltfreundlich.

3. Alternatives Ionenaustauschverfahren

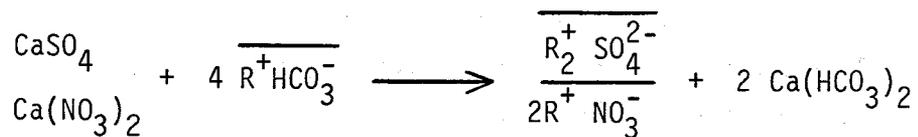
3.1 Forderungen

Die Nachteile der gegenwärtigen Verfahren waren der Ausgangspunkt zur Entwicklung eines alternativen Ionenaustauschverfahrens. Dieses sollte durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet sein:

- 1.) Die Nitrat- und Sulfatkonzentrationen sollten unter die zulässigen oder angestrebten Grenzwerte vermindert werden können. Eine vollständige Elimination wird dagegen nicht angestrebt.
- 2.) Die Elimination sollte mit einer Herabsetzung des Neutralsalzgehalts gekoppelt sein, d.h. ein Austausch gegen andere Neutralsalzanionen soll nach Möglichkeit vermieden werden.
- 3.) Das Ionenaustauscherharz sollte umweltschonend regeneriert werden, d.h. ohne die Abgabe großer Salzmengen in Gewässer.

3.2 Austauschkonzept

Die beiden ersten Forderungen nach Anionenelimination in Verbindung mit einer Teilentsalzung lassen sich in einfacher Weise erfüllen, daß ein Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen durchgeführt wird, also gegen Spezies, die im Trinkwasser erwünscht sind:



Diese gezielte Entfernung der Nitrat- und Sulfatanionen gelingt deshalb so gut, da beide Ionen von Anionenaustauscherharzen gegenüber Hydrogenkarbonat und auch gegenüber Chlorid stark bevorzugt werden.

Aus Calciumhydrogenkarbonat-Lösungen läßt sich durch Austreiben von CO_2 entsprechend den Gesetzmäßigkeiten des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts Calciumkarbonat ausfällen:



Die angestrebte Verminderung des Neutralsalzgehalts ist somit auf eine Entkarbonisierung zurückgeführt, die mit konventionellen Methoden erfolgen kann. Ein zusätzlicher Einsatz von Kationenaustauschern ist daher nicht erforderlich, sodaß weitere Kosten für weitere Regenerierchemikalien entfallen und vor allem keine zusätzlichen Salzeinleitungen in Gewässer notwendig werden.

3.3 Regenerationsmethode

Die herkömmlichen Ionenaustauschverfahren arbeiten deshalb so wenig umweltfreundlich, weil als Folge der Regeneration erhebliche Salzmengen abzuleiten sind. Auch im vorgestellten Verfahren ist die Auswahl eines geeigneten Weges zur Herstellung eines HCO_3^- -beladenen Austauschers entscheidend für die Umweltfreundlichkeit des Gesamtverfahrens.

Zur Überführung von Anionenaustauschern in die Hydrogenkarbonatform gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten:

- a) Der Austauscher wird zunächst mit Hilfe von Lauge oder NH_3 in die freie Basenform gebracht und anschließend mit CO_2 karbonisiert.
- b) Das Harz wird mit HCO_3^- -haltigen Lösungen direkt regeneriert.

Die indirekte Methode wird im DESAL-Verfahren angewandt [8,9]. Dort wird ein schwach basisches Harz eingesetzt und mit NH_3 und CO_2 regeneriert. Diese Methode läßt sich deshalb nicht übernehmen, weil in neutralen oder leicht alkalischen Wässern nur stark saure Austauscher benutzt werden können. Diese aber benötigen erhebliche Überschüsse an Natronlauge oder Ammoniak zur Regeneration, was zu einer anschließenden Neutralisation zwingt und somit eine unerwünschte Salzableitung erfordert. Ferner kommt auch Ammoniak als gesundheitsschädliche Chemikalie in der Trinkwasseraufbereitung nicht in Frage, obwohl sie wegen ihrer Rückgewinnbarkeit zu den umweltfreundlichen Regeneriermitteln zu zählen ist [10].

Die direkte Überführung kann mit Natriumhydrogenkarbonat erfolgen, mit dem sich auch hohe HCO_3^- -Konzentrationen erzielen lassen. Diese Chemikalie wird im RDI-Prozeß verwendet. Sie ist jedoch zu teuer und erzeugt zudem nur gut lösliche Natriumsalze, die vollständig abgeleitet werden müssen [11].

Dem vorliegenden Verfahren liegt dagegen die Idee zugrunde, für die Regeneration $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ einzusetzen, d.h. letztlich einfach die Richtungen der Reaktionen von Ausfällung und Austausch umzukehren. Als Chemikalien werden in diesem Fall CaCO_3 und CO_2 benötigt. Eine solche Regenerationsmethode hat folgende Vorteile:

- 1.) Als Chemikalie wird letztlich nur Kalkstein benötigt, ein Stoff der in der Natur in gewaltigen Mengen vorkommt und der als CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ oder CO_2 zur umweltfreundlichen Regeneration von Anionen- und Kationenaustauschern verwendet werden kann.
- 2.) CaCO_3 und CO_2 sind feste bzw. gasförmige Stoffe. Überschüsse lassen sich abfiltrieren oder entweichen in die Atmosphäre, gelangen somit nicht in Gewässer. Unverbrauchtes $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ zerfällt nach Entspannung in CaCO_3 und CO_2 .
- 3.) Die abzuleitende Salzmenge ist höchstens genau so groß wie die durch Austausch und Belüftung zuvor entfernte Menge. Bei der Regeneration von Nitrat-beladenem Harz gelangen die zuvor entfernten Anionen ins Abwasser, da Calciumnitrat gut löslich ist. Dagegen wird bei der Regeneration von Sulfat-beladenen Austauschern das Löslichkeitsprodukt von CaSO_4 überschritten, sodaß fester Gips anfällt, der zusammen mit dem überschüssigen CaCO_3 abfiltriert werden kann. Auf diese Weise gelangt hier weniger Sulfat und auch weniger Salz ins Abwasser als zuvor entfernt wurde.

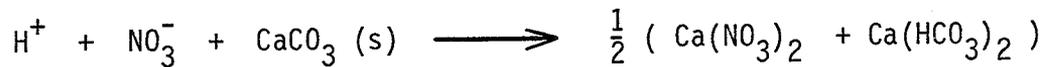
4. Grundlagen der Regeneration mit CaCO_3 und CO_2

4.1 Chemische Grundlagen

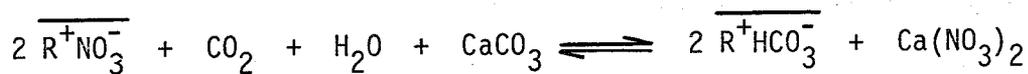
Wenn CO_2 in Wasser gelöst wird, so entstehen Hydrogenkarbonationen in einer Konzentration, die von Partialdruck des CO_2 abhängt. Eine solche Lösung kann aber nicht zur Regeneration eines Austauschers benutzt werden, da hierbei eine starke Mineralsäure entsteht, die die Dissoziation der Kohlensäure vollständig zurückdrängt:



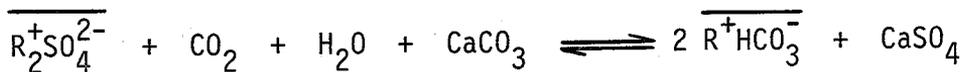
Diese nachteilige Säurebildung kann dadurch vermieden werden, daß dem System festes $CaCO_3$ zugegeben wird:



Das Calciumkarbonat wirkt somit als ein Puffer, der zusätzlich die vorteilhafte Eigenschaft besitzt, daß es zusätzliche Hydrogenkarbonationen liefert. Als Bruttogleichung der Regeneration ergibt sich:



bzw.:



Diese Beziehungen zeigen das Prinzip von Austausch und Regeneration. Treibende Kraft im System ist der CO_2 -Partialdruck: Bei niedrigem Druck liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite, d.h. der Austauscher entfernt Nitrat- und Sulfationen aus dem Wasser, bei hohem Druck dagegen und in Anwesenheit von $CaCO_3$ läuft die Regeneration ab. Aus $CaCO_3$ und CO_2 werden dabei solange HCO_3^- -Ionen nachproduziert, wie festes $CaCO_3$ im System vorhanden ist.

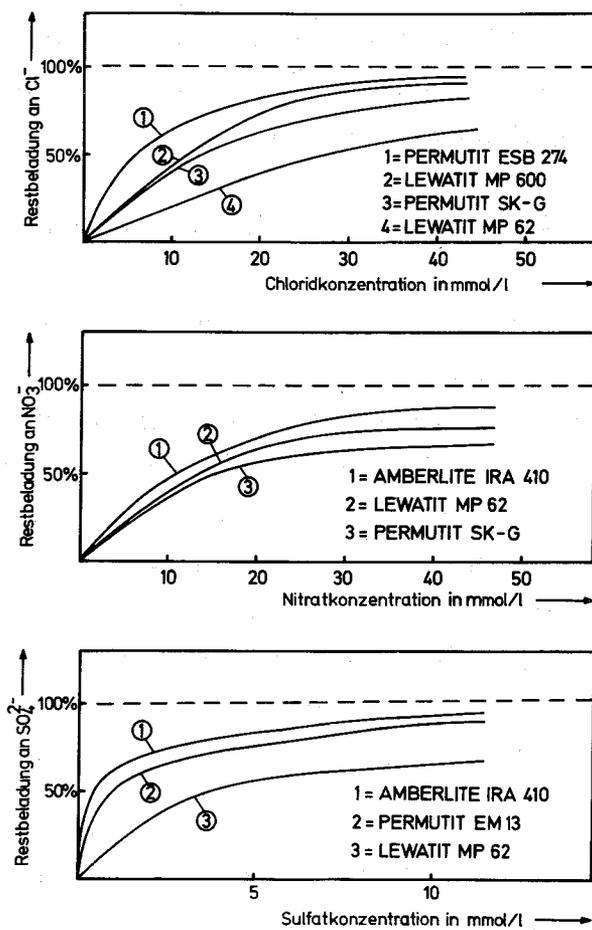
4.2 Verfahrenstechnische Grundlagen

Um dieses Austausch- und Regenerationsprinzip in technischen Anlagen verwenden zu können, muß folgendes untersucht werden bzw. bekannt sein:

- 1.) Welcher Regenerationseffekt ist erreichbar, d.h. welcher Anteil an der Austauschkapazität kann in die Hydrogenkarbonatform gebracht werden.
- 2.) Wie ist der kinetische Ablauf von Regeneration und Elimination.
- 3.) Welche verfahrenstechnische Prozeßführung kann angewandt werden.

4.2.1 Gleichgewichtslage der Regeneration

Zur Untersuchung der Gleichgewichtslage der Regeneration wurden unterschiedliche Mengen an Austauschharz mit Wasser, CaCO_3 und CO_2 ins Gleichgewicht gebracht. Mit Hilfe der in den Lösungen gemessenen Konzentrationen und den Austauschkapazitäten der Harze lassen sich die Gleichgewichtsbeladungen bestimmen. Einige der Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 bis 3 zusammengestellt, wo die Beladungen der Harzphase als Funktion der Konzentrationen dargestellt sind. Die Regeneration



Abbildungen 1-3: Isothermen der Regeneration verschiedener Austauscherharze mit CaCO_3 und CO_2 . CO_2 -Partialdruck = 1 bar.

bildet sich in diesen Diagrammen als Teil einer Geraden ab, die sich aus einer Massenbilanz

$$H(q_{\max} - q) = W(c - c_0)$$

zu

$$q = q_{\max} - \frac{W}{H}(c - c_0)$$

ergibt. (H = Austauschermenge, W = Wassermenge, q_{\max} = Austauschkapazität, c_0 = Ausgangskonzentration der Lösung, q , c = momentane Beladung bzw. Lösungskonzentration). Diese Gerade wird vom Ausgangspunkt des Systems (z.B. $c = 0$, $q = q_{\max}$) bis zum Gleichgewichtszustand auf der Isothermen durchlaufen. Aus dem Verlauf der Isothermen kann entnommen werden, welcher Beladungsanteil eluiert werden kann und wie groß die Restbeladung der Harzphase mit der ursprünglichen Ionenart bei gemessener Gleichgewichtskonzentration ist.

Die Versuchsergebnisse lassen folgende Sachverhalte erkennen:

- 1.) Eine vollständige Regeneration ist auf Grund der nur geringen HCO_3^- -Konzentrationen nicht erreichbar.
- 2.) Die Restbeladung der Austauscher hängt von der Basenstärke der funktionellen Gruppen ab. Die Gleichgewichtsbeladung nimmt etwa mit der Typenfolge ab: Stark basische Harze (Typ I) > stark basische Harze (Typ II) > schwach basische Harze. Individuelle Harzeigenschaften können leichte Abweichungen hervorrufen.
- 3.) Die Restbeladung ist am kleinsten, wenn das Harz ursprünglich mit Chloridionen beladen war, etwas größer bei anfänglicher Nitrat-Beladung und am höchsten, wenn das Harz in der Sulfatform vorlag.

Wenn zur Regeneration von Chlorid- oder Nitrat-beladenen Austauschern nur wenig Wasser verwendet wird, verlaufen die Arbeitsgeraden flach und es wird eine hohe Lösungskonzentration bei gleichzeitig geringer Regenerationswirksamkeit erreicht. Dagegen kann bei Sulfat-beladenen Harzen der Gipsausfall vorteilhaft ausgenutzt werden. Steht hierbei der Austauscher im Gleichgewicht mit nur wenig Wasser, so wird nicht der hypothetische Zustandspunkt "G" auf der Isothermen erreicht (Abbildung 4). Beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts fällt CaSO_4

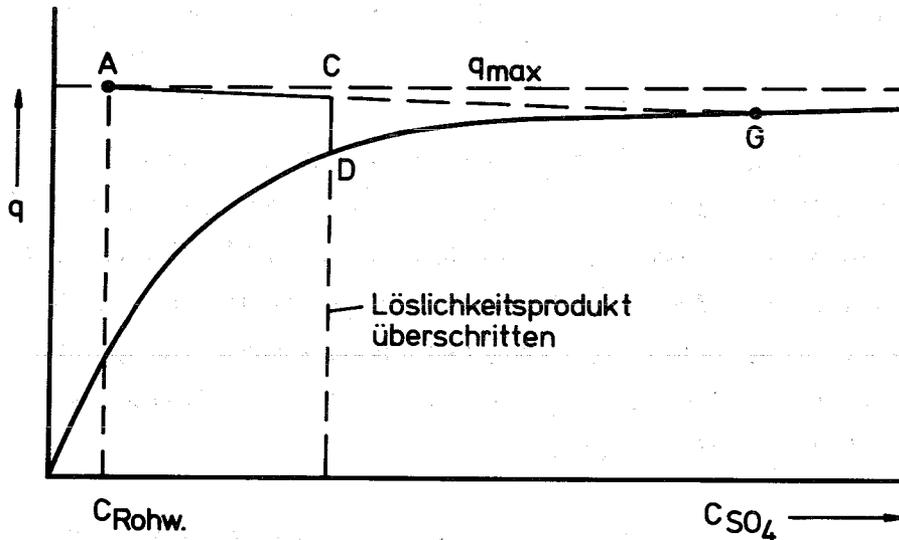


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Regenerationsverlaufs bei Gipsausfällung.

aus sodaß das System die Arbeitslinie nur bis zum Punkt "C", dem Zustand mit maximaler Sulfatkonzentration durchläuft. Der Austauscher wird von hier ab bei konstanter Sulfatkonzentration weiterregeneriert, bis der Zustand "D" auf der Isothermen erreicht ist. Die Restbeladung ist dann ebenso groß wie bei Verwendung von soviel Wasser, daß die Arbeitslinie gerade diesen Punkt erreichen würde. Der Endzustand ist unabhängig von der ausgefallten Gipsmenge.

Für schwach basische Austauscher zeigen die Versuchsergebnisse eine geringere Restbeladung als für stark basische Typen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß auch eine höhere HCO_3^- -Beladung erreicht wurde. Der pH-Wert ist bei CO_2 -Partialdrücken unter 5 bar bereits an der oberen Grenze des Arbeitbereiches solcher Austauscher. Die funktionellen Gruppen werden auf Grund der starken Affinität für OH^- -Ionen bereits in noch schwach saurem Milieu zu merklichen Teilen in die freie Basenform überführt. Die geringere Restbeladung entsteht also hauptsächlich wegen dieser unerwünschten Reaktion. Da die schwach basischen Harze in freier Basenform nur aus sauren Lösungen Anionen aufnehmen können, natürliche Wässer aber neutral oder leicht alkalisch sind, können

diese Harztypen für das vorgestellte Entsalzungsverfahren nicht benutzt werden.

Das Austauschgleichgewicht läßt sich mit Hilfe der Löslichkeit von CO_2 in Wasser, dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und dem DONNAN-Verteilungsgleichgewicht auch näherungsweise vorausberechnen [12]. Diese Berechnung ist für praktische Zwecke jedoch nur von geringem Wert, da das auftretende Gleichungssystem nur mit einem Computerprogramm gelöst werden kann. Zudem ist die Genauigkeit der berechneten Gleichgewichte nicht in allen Fällen befriedigend.

Eine Analyse der gemessenen Gleichgewichtdaten zeigt jedoch, daß sich die Meßwerte in allen Fällen mit einem Ansatz der Form

$$q = q_{\max} \frac{c^b}{A q_{\max} + c^b}$$

befriedigend genau korrelieren lassen. Diese rein empirische Funktion kann formal als modifizierte LANGMUIR-Gleichung aufgefaßt werden. Sie beruht nicht auf theoretischen Modellvorstellungen, hat aber den Vorteil, daß sie für praktische Berechnungen eine schnelle Aussage über die Lage des Regenerationsgleichgewichts ermöglicht. Zahlenwerte der Konstanten A und b sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt [13] (s. Anhang).

4.2.2 Austauschkinetik

Die Geschwindigkeit der Regeneration hängt von zwei Vorgängen ab:

- a) von der Geschwindigkeit der Auflösung von CaCO_3 in CO_2 -haltigem Wasser, und
- b) von der Geschwindigkeit der Interdiffusion der beteiligten Ionen im Austauscherkorn und dem umgebenden Flüssigkeitsfilm.

Bei konstantem CO_2 -Partialdruck ist die Auflösungsgeschwindigkeit von CaCO_3 eine Funktion der Kontaktfläche Calcitkristall/Wasser, d.h. eine Funktion von Menge und Korngröße des eingesetzten Materials. Versuche zur Geschwindigkeit der Auflösung von pulverförmigem CaCO_3 er-

gaben, daß die sich lösende Menge bis zu einem Verhältnis von 4 g CaCO_3 pro Liter Wasser stark zunimmt, bei größeren CaCO_3 -Zugaben jedoch nicht mehr nennenswert steigt (Abbildung 5). Die sich lösende Menge hängt von der Art und der Konzentration der im Wasser gelösten Salze ab [12]. Für genaue Berechnungen der Lösekinetik [18] muß daher stets eine annähernd genaue Wasseranalyse vorliegen.

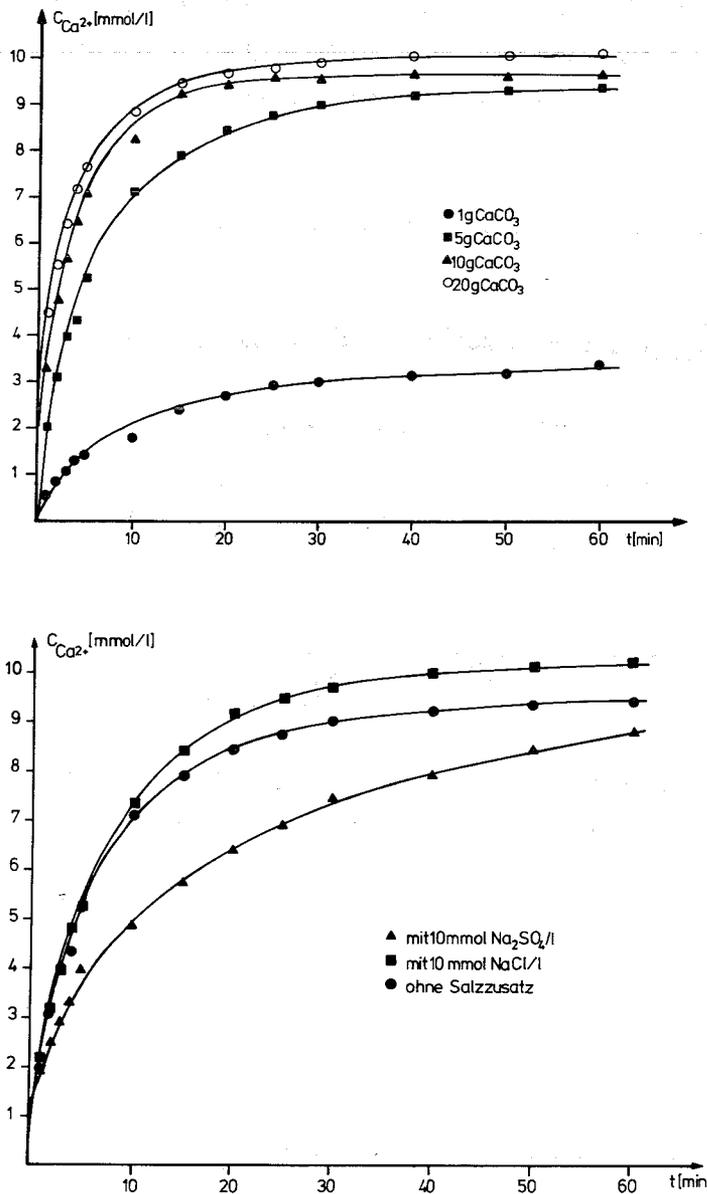


Abbildung 5: Geschwindigkeit der Auflösung von CaCO_3 in CO_2 -haltigem destilliertem Wasser. CO_2 -Partialdruck = 1 bar. Einfluß der eingesetzten Menge (oben) und des Salzgehalts (unten).

Der eigentliche Ionenaustausch an stark basischen Austauschern verläuft stets schnell und dauert je nach Korngröße 2 bis 10 Minuten, wie Versuche mit NaHCO_3 -Lösungen gezeigt haben. Regenerationsversuche mit CaCO_3 und CO_2 brachten als Ergebnis, daß das Gleichgewicht nach etwa 20 Minuten eingestellt ist. Dabei hat sich auch herausgestellt, daß der Austausch von der Interdiffusion der Ionen in der Harzphase kontrolliert wird. Die Beschreibung der Austauschkinetik kann mit den bekannten Ansätzen unter Berücksichtigung der vorliegenden Randbedingungen erfolgen [14]. Ergebnisse einiger Versuche sind in Abbildung 6 zusammengefaßt.

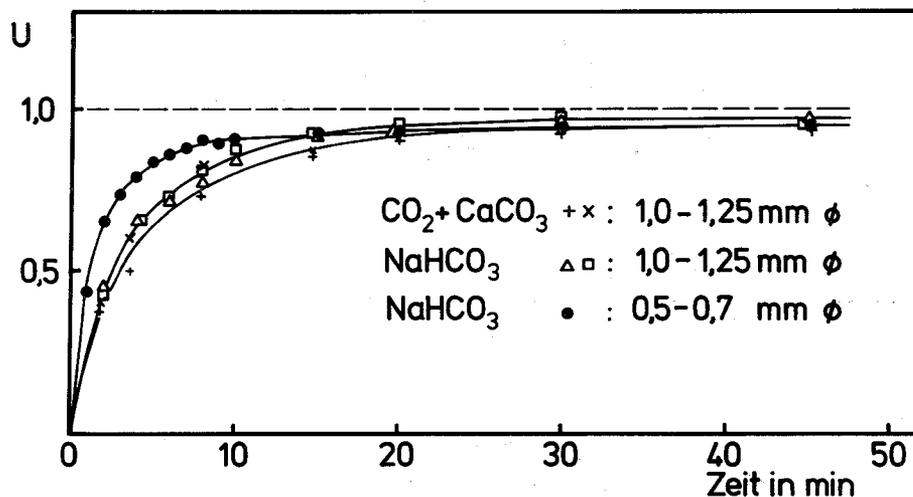


Abbildung 6: Verlauf der Regeneration von Cl^- -beladenem Harzmaterial in NaHCO_3 -Lösungen sowie bei Einsatz von CaCO_3 und CO_2 (1 bar).

Die Austauschkinetik bei der Elimination kann mit den gleichen Mitteln beschrieben werden. Hierzu wurden keine Versuche durchgeführt.

4.2.3 Verfahrenstechnische Durchführung von Elimination und Regeneration

Als Konsequenz aus der unvollständigen Regeneration der Austauscherharze ergibt sich, daß auch keine vollständige Elimination von Sulfat- oder Nitrationen möglich ist. Eine unter den gegebenen Bedingungen optimale

Elimination wird in einem Filter dann erreicht, wenn das Produktwasser im Gleichgewicht mit regeneriertem Harzmaterial steht. Eine solche Bedingung läßt sich entweder in einem Festbettfilter oder einer kontinuierlich arbeitenden Anlage nach dem Vorbild des FLUICON-Verfahrens verwirklichen. Angesichts der günstigen Austauschkinetik der stark basischen Harze lassen sich solche Anlagen auch mit relativ hohen Filtergeschwindigkeiten betreiben.

In der Regenerationsphase muß das Austauschermaterial mit CaCO_3 und CO_2 vermischt und in innigen Kontakt gebracht werden. Daher empfiehlt es sich, diesen Verfahrensschritt in einem Wirbelbett durchzuführen.

Abbildung 7 zeigt ein Schema der ausgeführten Versuchsanlage. Das Rohwasser strömt dem Harzbett über ein Niveaugefäß von unten her zu, passiert anschließend Meßstellen für den pH-Wert und die Leitfähigkeit und gelangt in einen Belüftungsteil zur physikalischen Entkarbonisierung mit Ausfällung von Calciumkarbonat [15]. Zur Regeneration wird CaCO_3 in

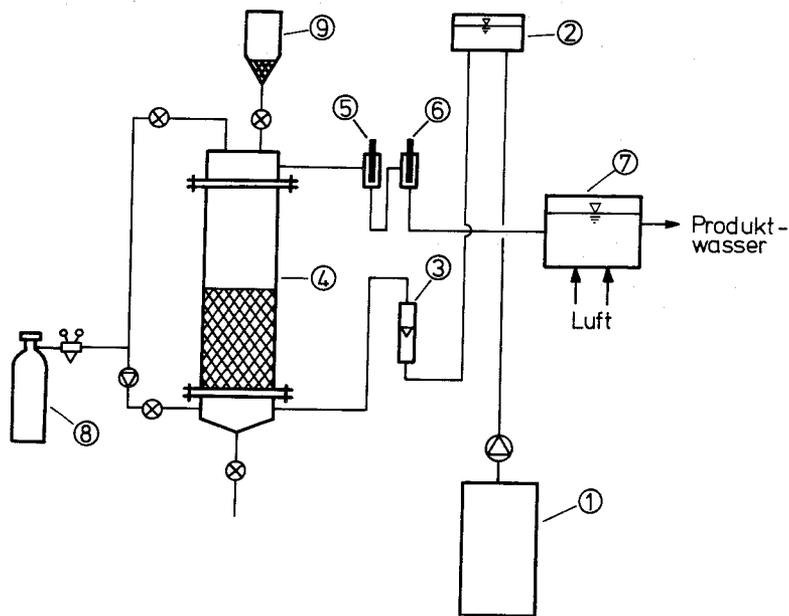


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Versuchsanlage. 1 = Rohwasser, 2 = Niveaugefäß, 3 = Durchflußmesser, 4 = Austauschersäule, 5, 6 = Meßstellen für pH-Wert und Leitfähigkeit, 7 = Becken zur physikalischen Entkarbonisierung, 8 = CO_2 -Vorratsflasche, 9 = CaCO_3 -Vorrat.

die Filtersäule gepumpt und CO_2 eingeblasen. Das Wirbelbett wird durch Kreislaufführung der Gasphase aufrecht erhalten, wobei aus der Vorratsflasche stets nur soviel CO_2 nachgeliefert werden muß, wie durch das Lösen im Wasser und die Regeneration verbraucht wurde. Den Abschluß bildet ein Spülstoß zum Auswaschen des überschüssigen Calciumkarbonats.

Das Filtervolumen sollte etwa dem doppelten Austauschervolumen entsprechen, um eine ausreichende Aufwirbelung und Ausdehnung des Harzbetts in der Regenerationsstufe zu ermöglichen.

Aus der Isothermenbeziehung und der aus den apparativen Bedingungen resultierenden Arbeitgeraden läßt sich der Gleichgewichtszustand bei einem Regenerationsschritt berechnen. Dabei zeigt sich, daß nur ein sehr kleiner Teil der Festionen in die Hydrogenkarbonatform überführt wird. Um einen hinreichenden Regenerationswirkungsgrad zu erzielen, muß mehr Wasser verwendet werden als in einem Schritt in das Filter eingefüllt werden kann. Die Regeneration muß daher absatzweise in mehreren Stufen erfolgen. Bei dieser Betriebsweise wird das Regenerat jeweils nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung abgelassen und durch frisches

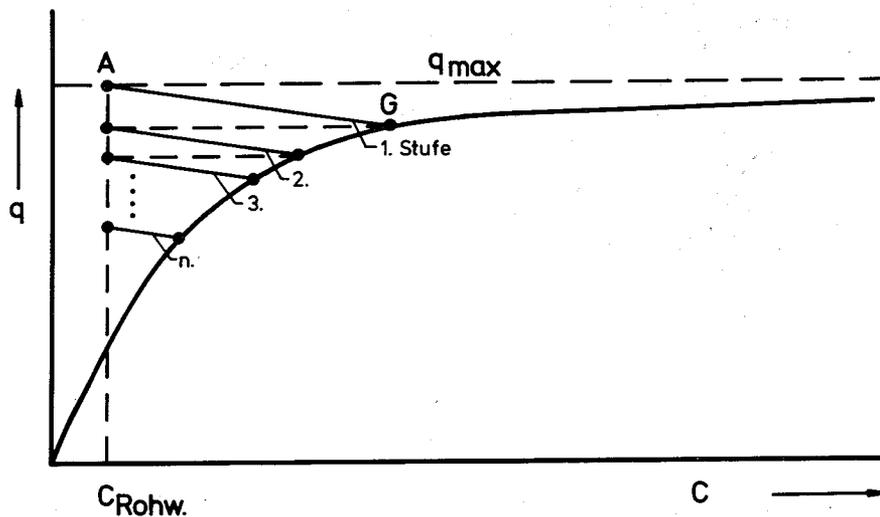


Abbildung 8: Schematische Darstellung der absatzweisen Regeneration.

Wasser ersetzt. Beim Regenerieren unter Drücken über dem Atmosphärendruck muß so verfahren werden, wobei der Überdruck zum schnellen Entleeren der Filtersäule ausgenutzt werden kann. Wird die Regeneration dagegen nur unter Atmosphärendruck durchgeführt, so ist auch eine kontinuierliche Zugabe von Wasser und CaCO_3 bei gleichzeitiger Kreislaufführung der Gasphase möglich. Die kontinuierliche Variante hat den Vorteil, daß sich der Systemzustand dem Gleichgewicht nicht allzu weit nähert, sodaß stets ein vorteilhaft großes treibendes Konzentrationsgefälle eingestellt werden kann, das einen raschen Ablauf der Regeneration ermöglicht.

5. Versuche zur Elimination

Das Teilentsalzungsverfahren wurde mit der beschriebenen Anlage zunächst im Laboratorium und mit reinen Einkomponenten-Modellösungen getestet. Nachdem in diesen Versuchen die grundsätzliche Brauchbarkeit des Verfahrensprinzips nachgewiesen und die optimalen Regenerationsbedingungen gefunden waren, wurden auch Versuche unter praxisnahen Voraussetzungen in Wasserwerken durchgeführt.

5.1 Ergebnisse von Versuchen mit Modellwässern

In diesen Versuchen kam jeweils vollständig mit Sulfat bzw. Nitrat beladenes Austauschermaterial zum Einsatz. Die Austauscher wurden zunächst regeneriert und anschließend mit Rohwasser beaufschlagt. Regeneration und Spülung wurden ebenfalls mit unbehandeltem Modellwasser ausgeführt. Die Ergebnisse je eines solchen Modellversuchs zur Sulfat- und Nitratelimination sind in Tabelle 2 und den Abbildungen 9 und 10 wiedergegeben.

Die Durchbruchskurve bei der Sulfatentfernung zeigt, daß dank der großen Affinität der Sulfationen zu den Festionen eine erhebliche Verminderung der Rohwasserkonzentration erreicht wird, obwohl der

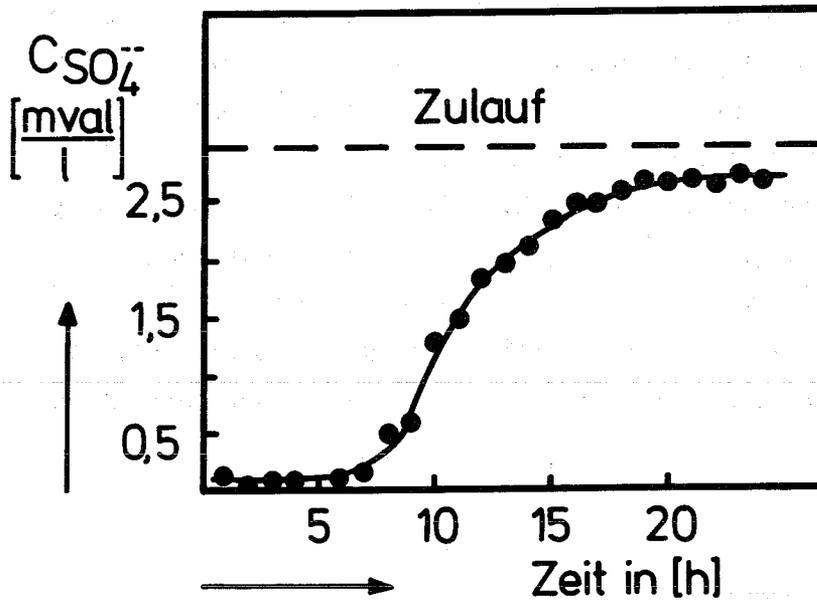


Abbildung 9: Durchbruchkurve eines Versuchs zur Sulfatelimination aus einem Modellwasser.

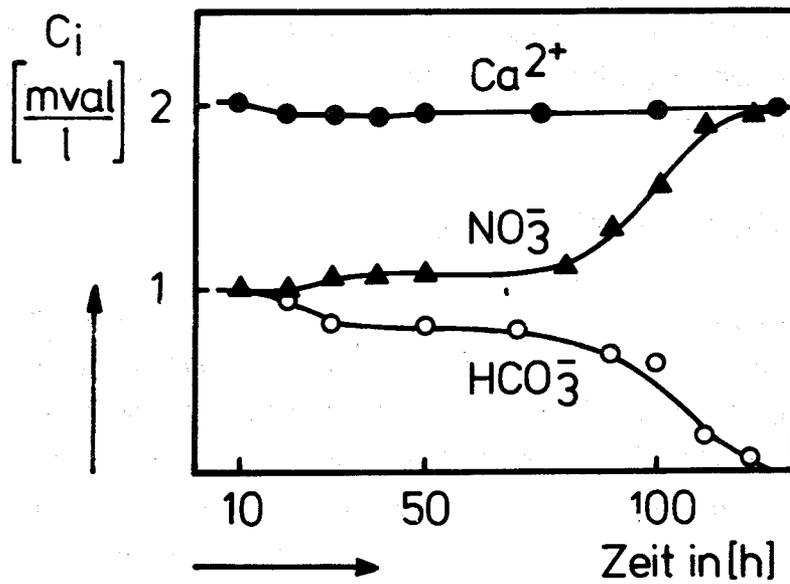


Abbildung 10: Durchbruchkurven eines Versuchs zur Nitratelimination aus einem Modellwasser.

Regenerationswirkungsgrad relativ klein ist und die Filterlaufzeit dadurch bei nur etwa 50 Bettvolumina lag. Dagegen ist der Wirkungsgrad der Regeneration von Nitrat-beladenem Harz besser, die Restkonzentration im Produktwasser wegen der geringeren Bevorzugung von Nitrationen aber besser.

Diese unbefriedigende Nitratelimination ist bei Gegenwart von weiteren Anionen noch schlechter. Eine nur schwache Nitratverminderung ergibt sich insbesondere, wenn das Rohwasser auch Sulfat enthält, wie z.B. in nahezu allen natürlichen Wässern. Der zur NO_3^- -Aufnahme zur Verfügung stehende Kapazitätsanteil ist dann in der Regel zu klein. Abbildung 11 zeigt Durchbruchkurven eines Versuchs mit einem Rohwasser, das mehrere Anionenarten enthielt. Zwar werden zu Beginn Sulfat, Chlorid und Nitrat entfernt, aber bereits nach kurzer Laufzeit werden Nitrat und Chlorid von Sulfat verdrängt und es treten die typischen Konzentrationsüberhöhungen auf.

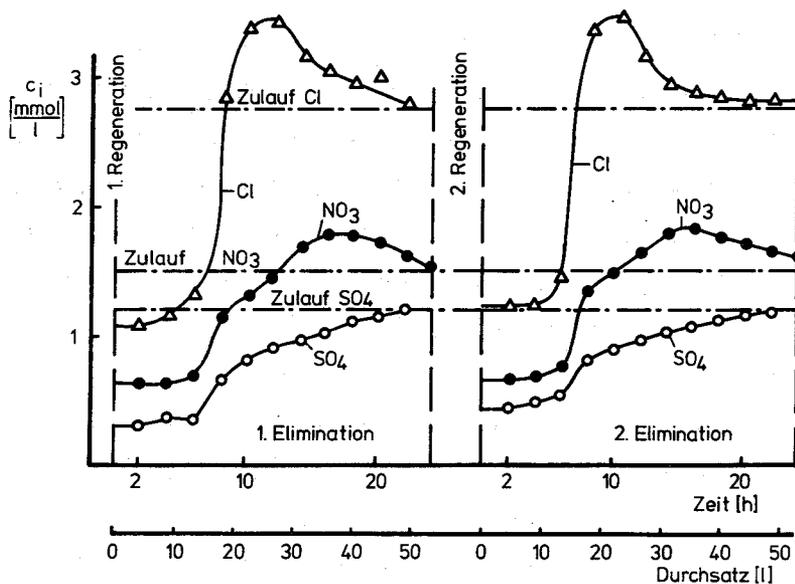
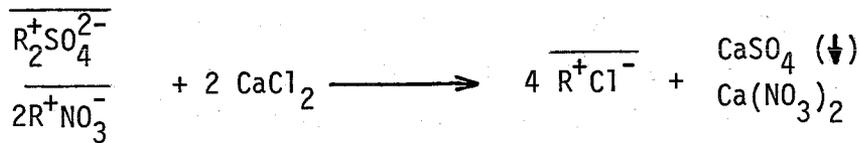


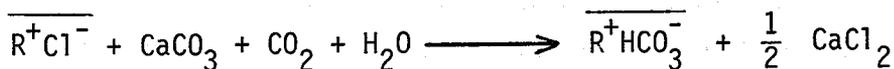
Abbildung 11: Durchbruchkurven bei Anionenelimination aus einem Modellwasser mit Chlorid-, Nitrat- und Sulfatgehalten.

Aus diesem Grund mußte das Verfahren für den Fall der Nitratelimination etwas abgeändert werden. Grundlage dieser Variante ist die Tatsache, daß ein Austauscherharz, das weder Nitrat noch Sulfat enthält, beide Ionenarten vollständig entfernt. Daher wird der Austauscher vor der Behandlung mit CaCO_3 und CO_2 zunächst in die Chloridform gebracht:

1 Stufe:



2. Stufe:



Das Regenerationsverfahren ist also mit einem Neutralaustausch gekoppelt. Im Gegensatz zu den gängigen Verfahren wird in diesem Schritt aber CaCl_2 an Stelle von Kochsalz eingesetzt. Dies hat den Vorteil, daß Gips ausfällt, sodaß wiederum ein Teil der zu beseitigenden Salzmenge in fester Form anfällt, abgetrennt und deponiert werden kann und auf diese Weise die Salzeinleitung in Gewässer herabsetzt. Ein weiterer Vorteil dieser Überführung in die Chloridform ist, daß die Wirksamkeit der Hydrogenkarbonat-Regeneration bei Chlorid-beladenem Harz am größten ist. Ergebnisse eines Laborversuchs sind in Abbildung 12 aufgetragen. Aus diesen Kurven wird erkenntlich, daß tatsächlich alles Nitrat entfernt wird und daß SO_4 und NO_3 teilweise gegen HCO_3 und teilweise gegen Chloridionen ausgetauscht wurden. Das bedeutet, daß trotz des zwischengeschalteten Neutralaustauschs noch eine Verminderung des Neutralsalzgehalts im aufbereiteten Wasser erreicht wird.

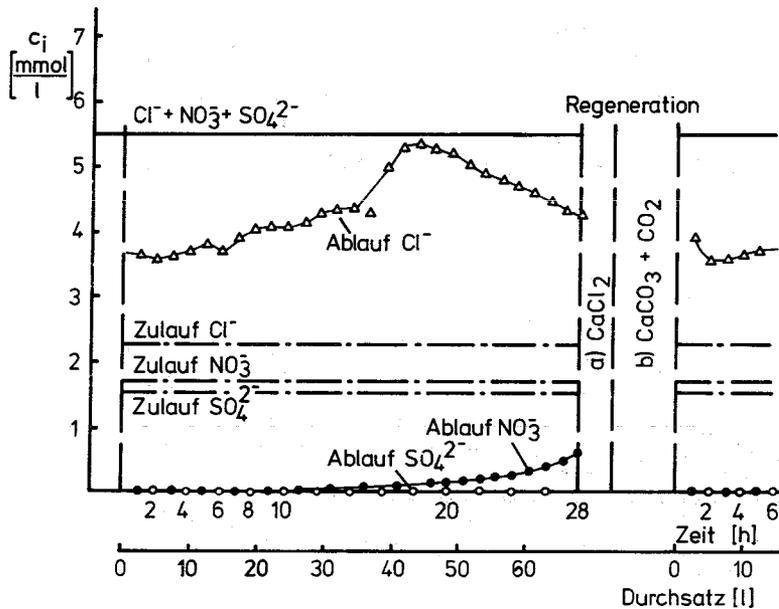


Abbildung 12: Durchbruchkurven der Nitratelimination aus einem Modellwasser mit Neutralaustausch-Zwischenschritt.

5.2 Ergebnisse von praxisnahen Versuchen

Im Rahmen der praxisnahen Versuche wurde das Verfahren zunächst am Beispiel der Sulfatentfernung im Wasserwerk Poltringen in der Nähe von Tübingen getestet. Dort wird ein Rohwasser gefördert, das je nach Brunnen zwischen 160 und 300 mg/l Sulfat enthält. Einige der Versuchsergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt. Die Durchbruchkurven dieser Versuch zeigen, daß der Sulfatgehalt von etwa 200 mg/l auf Werte zwischen 40 und 50 mg/l vermindert werden konnte. Gleichzeitig wurde auch die Chloridkonzentration um ca. 40% herabgesetzt [16]. Die Teilentkarbonisierung lief in allen Versuchen spontan ohne zusätzliche Belüftung ab.

Der Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Versuchsserien mit den unterschiedlichen Rohwässern ergab auch, daß der Hydrogenkarbonatgehalt des unbehandelten Wassers trotz der starken Affinität der Harze für SO_4 einen erheblichen Einfluß auf die Sulfatelimination haben kann. In den Versuchen mit Wasser von hoher HCO_3 -Konzentration (etwa 8 mmol/l) ließ sich die Sulfatkonzentration nur auf Werte von ungefähr 150 mg/l erniedrigen.

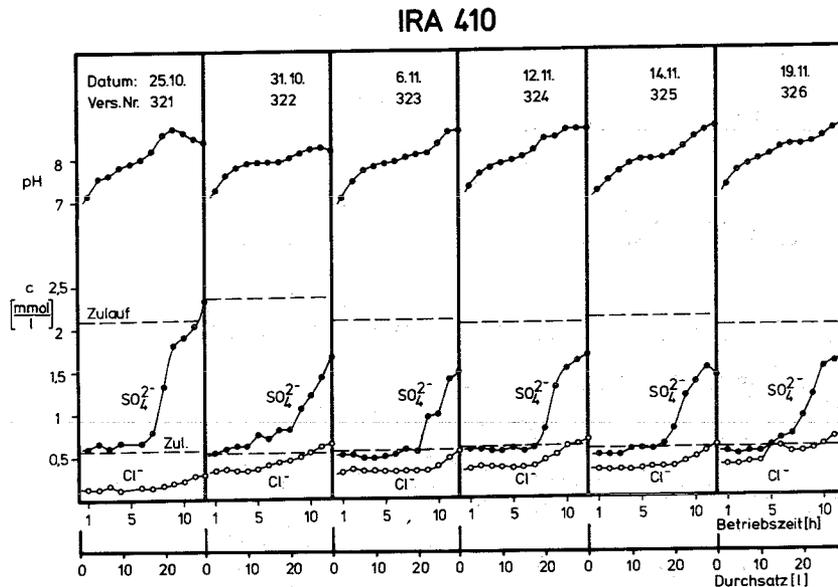


Abbildung 13: Durchbruchskurven von praxisnahen Versuchen zur Sulfatentfernung im Wasserwerk Poltringen.

Ein Vergleich den in den Regenerationslösungen gefundenen Sulfatmengen mit den in der anschließenden Eliminationsphase entfernten Beträgen zeigt, daß in nahezu allen Fällen Gips ausgefallen sein mußte. Gemessen an der anschließend eliminierten Sulfatmenge lag dieser in feste Form überführte Anteil bei 15 - 40%.

Die Verfahrensvariante zur Nitratentfernung wurde bisher mit Nitratangereichertem Trinkwasser im Laboratorium getestet. Dabei wurde gefunden, daß auch unter praxisnahen Voraussetzungen alles Sulfat und der größte Teil der Nitrationen eliminiert wird und daß beide Spezies zu Teilen gegen Chlorid und gegen Hydrogenkarbonat ausgetauscht werden. Erwartungsgemäß ist die Verminderung des Neutralsalzgehalts kleiner als in den entsprechenden Versuchen mit Modellwasser. Da die Affinität von Chloridionen zu den Austauschharzen nur wenig größer ist als die von Hydrogenkarbonat, werden beide nahezu gleichstark verdrängt. Die Neutralsalzabnahme hängt daher stärker von der Regenerationswirksamkeit ab als im Falle der Sulfatelimination, wo der Selektivitätsunterschied gegenüber HCO_3 erheblich größer ist.

Der Neutralaustausch wird mit 0,5 - 1 molaren CaCl_2 -Lösungen durchgeführt. Um die eingesetzte Chloridmenge voll auszunutzen und um die Abgabe großer Salzengen zu vermeiden, wird diese Lösung im Kreislauf gepumpt und nach Aufkonzentrierung auch für die nächste Regeneration verwendet. Die Nitratanreicherung kann dadurch begrenzt werden, daß in jedem Zyklus ein Teil der Lösung abgeleitet und durch frisches Wasser oder Wasser aus Spülvorgängen ersetzt wird. Auf Grund der hohen Calciumkonzentration fällt fast alles Sulfat als Gips aus und kann mechanisch abgetrennt werden. Eine Sulfatanreicherung der Lösung tritt somit nicht auf. Auf diese Weise verbleibt ein geringer Teil der Sulfationen und ein etwas größerer Anteil der Nitrationen auf dem Austauscherharz, sodaß in der folgenden Elimination auch nicht mehr alles Nitrat aus dem Wasser entfernt werden kann.

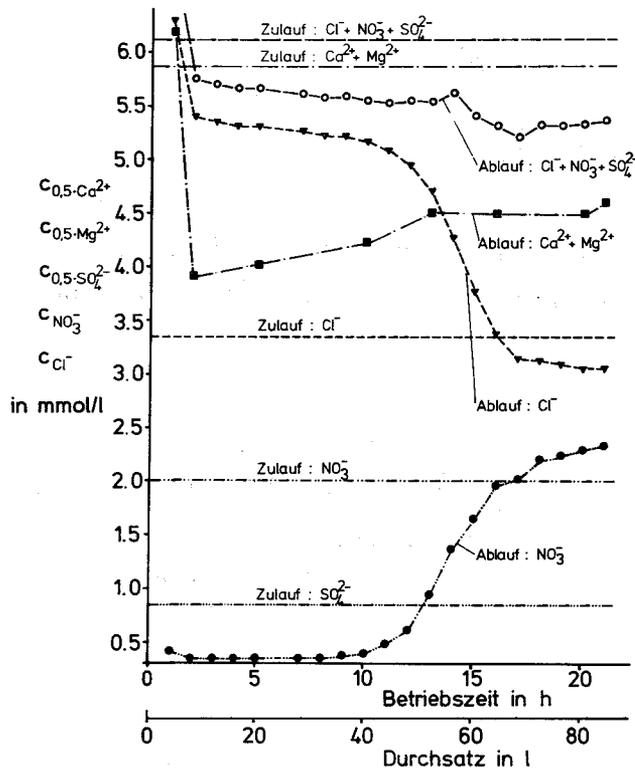


Abbildung 14: Durchbruchkurven eines Versuchs zur Nitratentfernung aus NO_3^- -angereichertem Trinkwasser [19].

Abbildung 14 zeigt die Durchbruchkurven eines Versuchs mit Kreislauf-führung der Calciumchloridlösung. Als Rohwasser diente Nitrat-ange-reichertes Trinkwasser mit einer NO_3 -Konzentration von 120 mg/l. Ent-sprechend dem Restnitratgehalt des Austauschers und infolge den un-vermeidlichen Verdrängung von Nitrat durch Sulfat wird hier eine Ablaufkon-zentration von ca. 20 mg/l erreicht, die aber immer noch weit unter den zulässigen 50 mg/l liegt.

6. Folgerungen für technische Anlagen

6.1 Sulfatelimination

Zur Durchführung der Regeneration Sulfat-beladener Austauscher werden benötigt:

Wasser:	5 - 10 Bettvolumina
CaCO_3 :	4 g/l Wasser
CO_2 :	ca. 100 l/l Harz

Bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar läßt sich damit eine nutzbare Kapa-zität von 10 - 20% der Totalkapazität erreichen, bei 5 bar dürften etwa 25% erzielt werden können.

Das Regenerat enthält die eluierten Sulfationen je nach Partialdruck zu 25 - 40% in Form von festem CaSO_4 . Die abzugebende Salzmenge würde sich um diesen Betrag vermindern. Da das Austauschgleichgewicht nicht von der ausgefallenen Gipsmenge abhängt, kann die Regenerationslösung ganz oder teilweise wiederverwendet werden, sodaß nur feste Abfallstoffe beseitigt werden müssen.

Die Eliminationsleistung hängt von der Restbeladung des Austauschers und von der Hydrogenkarbonatkonzentration des Rohwassers ab. Bei HCO_3^- - Ge-halten von weniger als 4 mmol/l werden Restkonzentrationen von 40 - 50 mg/l erreicht. Dieser Wert steht in Einklang mit Selektivitätsmessungen [12].

6.2 Nitratelimination

Für die Nitratelimination werden in der Neutralaustauschstufe benötigt:

CaCl₂-Lösung: 10 Bettvolumina
Konzentration: 0,5 mol/l

d.h. ungefähr der achtfache Betrag der stöchiometrischen Menge. Angesichts der hohen Calciumkonzentration wird das eluierte Sulfat nahezu vollständig ausgefällt (Restkonzentration etwa 25 mg/l) und kann abfiltriert werden. Um eine ausreichende Überführung in die Chloridform zu gewährleisten, sollte der Nitratgehalt dieser Lösung nicht über 20 mmol/l ansteigen. Bei mehrfacher Verwendung bzw. Kreislaufführung muß daher stets soviel Lösung durch Frischwasser ersetzt werden, daß dieser Wert nicht überschritten wird [19].

In der Regeneration mit CaCO₃ und CO₂ sind erforderlich:

Wasser: 10 - 12 Bettvolumina
CaCO₃ : 4 g/l Wasser
CO₂ : 100 l/l Harz (bei 1 bar Druck)

Bei einem Partialdruck von 1 bar läßt sich damit eine nutzbare Kapazität von etwa 30% der Totkapazität erzielen. Das Abwasser enthält Chloridionen in einer Konzentration von ungefähr 25 mmol/l. Das im Regenerat enthaltene CaCO₃ kann nach Abtrennung vollständig wiederverwendet werden.

In der Elimination werden Sulfat und Nitrat teilweise gegen Chlorid und teilweise gegen Hydrogenkarbonat ersetzt. Sulfationen werden vollständig eliminiert, die Nitratentfernung ist dagegen eine Funktion der Restbeladung der Harzphase nach dem Neutralaustausch. Die Abnahme des Neutralsalzgehalts hängt von der erzeugten HCO₃-Beladung ab.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Der steigende Bedarf an Trinkwasser zwingt zur Verarbeitung von stärker salzhaltigen Vorkommen und erfordert daher den Einsatz geeigneter Verfahren zur gezielten Herabsetzung insbesondere der Sulfat- und Nitratkonzentrationen. Dieses Ziel läßt sich mit den zur Verfügung stehenden Ionenaustauschverfahren lösen. Diese Prozesse haben aber den entscheidenden Nachteil, daß bei der Regeneration der Harze Chemikalien verwendet werden müssen, die die Abgabe großer Salzmengen an Gewässer nach sich ziehen. Mit dem neu erarbeiteten Verfahrenskonzept sollte erreicht werden, die Nitrat- und Sulfatgehalte zu vermindern, dabei auch die Neutralsalzkonzentration zu erniedrigen und vor allem die Regeneration der Austauscher so zu führen, daß die abzuführende Salzfracht kleiner wird.

Diese Ziele lassen sich erreichen:

- a) durch eine Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen, der die Teilentsalzung auf eine Entkarbonisierung zurückführt, und
- b) durch die Verwendung von Calciumkarbonat und Kohlendioxid als Regenerationsmittel.

Die Vorteile dieser Verfahrensweise sind:

- 1.) Durch Ausnutzung der Selektivität der Harze werden vorwiegend die unerwünschten Nitrat- und Sulfationen aus dem Wasser eliminiert.
- 2.) Die angestrebte Teilentsalzung ist durch diesen Austausch auf die Aufgabe der Entkarbonisierung zurückgeführt, die mit herkömmlichen Verfahren der Wasseraufbereitung zu bewältigen ist.
- 3.) In der Regeneration werden umweltfreundliche Chemikalien eingesetzt, die selbst keine Aufsalzungen verursachen und/oder die zu Ausfällungen schwerlöslicher Salze führen, sodaß die abzuführende Salzfracht vermindert wird.
- 4.) Die eingesetzten Chemikalien sind billig. Calciumkarbonat ist ein Abfallprodukt der Kalkherstellung und liefert die Hälfte der benötigten Hydrogenkarbonationen. Calciumchlorid ist ebenfalls ein Abfallprodukt der Salzherstellung oder von chemischen Prozessen.

Die praktische Erprobung des Verfahrenskonzepts unter realistischen Bedingungen hat gezeigt, daß die angestrebten Ziele erreicht werden. Es gelingt, sowohl die Nitrat- und Sulfatkonzentrationen ausreichend zu vermindern als auch die abzuführenden Salzmengen erheblich herabzusetzen. Im Falle der Sulfatelimination gelingt es sogar, weniger Salz abzuleiten, als zuvor aus dem Rohwasser entfernt wurde.

Das Teilentsalzungsverfahren wurde bisher am Beispiel der Trinkwasseraufbereitung getestet, wo im Augenblick die größten Einsatzchancen bestehen. Anwendungsmöglichkeiten gibt es aber auch im Bereich der Brauchwasserherstellung, insbesondere in der chemischen Industrie, wo in vielen Prozessen Schwefelsäure verwendet wird. Bei einer Kreislaufführung von Prozeßwasser müssen die entsprechenden Salze entweder ganz oder zumindest teilweise wieder entfernt werden, was sich mit dem vorgestellten Verfahren bewerkstelligen läßt.

Das Verfahren eignet sich zur Teilentsalzung von Wässern mit Salzgehalten von bis zu 500 mg/l.

8. Anhang mit Tabellen

Tabelle 1: Konstante A und Exponent b der vereinfachten Isothermen-
beziehung. Die Zahlenwerte beziehen sich auf die Angabe
von Konzentration und Beladung in mval/l bzw. mval/g.

Austauscher	Gegenion	A	b
LEWATIT MP 600	Cl ⁻	1.954 10 ⁻³	1.081
LEWATIT CA 9223		1.120 10 ⁻²	1.016
PERMUTIT ESB 274		2.013 10 ⁻³	1.076
AMBERLITE IRA 93		1.174 10 ⁻³	1.558
LEWATIT CA 9223	NO ₃ ⁻	2.507 10 ⁻⁴	1.678
PERMUTIT ESB 274		6.323 10 ⁻⁴	1.472
RELITE 3 AS		5.353 10 ⁻⁴	1.237
LEWATIT MP 62	SO ₄ ²⁻	3.080 10 ⁻²	0.619
PERMUTIT EM 13		1.466 10 ⁻²	0.666
AMBERLITE IRA 410		1.281 10 ⁻²	0.638

Tabelle 2: Zahlenangaben zu den Eliminationsversuchen aus Modellwässern

	Sulfat- Elimination	Nitrat-
Rohwasser	$c_{\text{SO}_4} = 1.5 \text{ mmol/l}$	$c_{\text{NO}_3} = 2 \text{ mmol/l}$
Austauscherharz	ES 274	CA 9223
Harzmenge	360 ml	510 ml
<u>Regeneration:</u>		
CO ₂ -Partialdruck	1 bar	1 bar
CaCO ₃ -Menge	20 g	20 g
Wassermenge	4.05 l	5.25 l
Anionenkonz. im Regen.	12.1 mmol/l	31 mmol/l
Spülwassermenge	5 l	3.5 l
<u>Elimination:</u>		
Durchsatz	2.25 l/h	2.05 l/h

Tabelle 3: Zahlenangaben zu den Sulfateliminationsversuchen im Wasserwerk Poltringen|16 |.

<u>Austauscher:</u>	AMBERLITE IRA 410					
Kapazität:	1,23 mval/ml Schüttvolumen					
Austauschermenge:	395 ml					

<u>Rohwasser:</u>						
c_{SO_4} (mmol/l)	2,10	2,36	2,09	2,04	2,10	1,99
c_{HCO_3} (mmol/l)	1,70	1,60	1,40	1,70	1,65	1,80
pH (-)	7,96	7,50	7,91	n.b.	8,02	7,89
Temper. (°C)	12,1	11,1	12,0	n.b.	11,4	10,3

<u>Regeneration:</u>			$p_{CO_2} = 1 \text{ bar}$			
$V_{\text{Reg. Lös.}}$ (l)	5,37	5,19	5,06	5,09	5,46	5,06
c_{SO_4} (mmol/l)	11,3	9,05	10,3	10,1	10,1	10,4
Wirk.gr. (%)	11,3	20,1	18,1	15,9	17,9	15,9

<u>Elimination:</u>						
Durchsatz (l/h)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
$c_{SO_4, m}$ (mmol/l) ⁺	1,00	1,05	1,00	1,00	1,05	1,00

⁺) Mittlere Konzentration bis zum vollständigen Sulfatdurchbruch

Tabelle 4: Zahlenangaben zu dem Nitrateliminationsversuch mit angereichertem Trinkwasser. (Abbildung 14).

<u>Austauscherharz:</u>	RELITE 2 AS
Harzmenge:	200 ml
Kapazität:	1,25 mval/ml Schüttvol.

<u>Rohwasser:</u>	
c_{SO_4}	0,42 mmol/l
c_{NO_3}	2 mmol/l
c_{Cl}	3,40 mmol/l
c_{HCO_3}	3,0 mmol/l

<u>Neutralaustausch:</u>	
$V_{Lösung}$	4,0 l
c_{CaCl_2}	0,5 mol/l
c_{SO_4}	7,5 mmol/l (mit Sulfat übersättigt)
c_{NO_3}	25 mmol/l

<u>Regeneration mit $CaCO_3$ und CO_2 (1 bar):</u>	
V_{Wasser}	3,0 l
c_{Cl}	25,4 mmol/l
c_{NO_3}	0,96 mmol/l
c_{SO_4}	0,05 mmol/l

<u>Beladungsanteile nach Regeneration:</u>	
Chlorid:	75 %
Nitrat:	12 %
Sulfat:	2 %
Hydrogenkarbonat:	10 %

<u>Elimination:</u>	
Durchsatz	4 l/h

9. Literaturverzeichnis.

- | 11 | OBERMANN, P., G. BUNDERMANN: Untersuchungen zur NO_3 -Belastung des Grundwassers im Einzugsgebiet eines Wasserwerks. Wasser und Boden 10(1977), 289 - 293.
- | 21 | AURAND, K.(Herausgeber): Die Trinkwasserverordnung. E.Schmidt-Verlag, Berlin, 1976.
- | 31 | PETRI, H.: Nitrate und die Trinkwasserverordnung; in: Die Trinkwasserverordnung, Herausg.: K. Aurand, E. Schmidt-Verlag Berlin, 1976, 75 - 91.
- | 41 | SONTHEIMER, H.: Private Mitteilung
- | 51 | SELENKA, F.: Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Sulfaten nach der Trinkwasserverordnung; in: Die Trinkwasserverordnung, Herausg. K. Aurand, E. Schmidt-Verlag, Berlin, 1976, 151 - 159.
- | 61 | SOINE, K.: Private Mitteilung
- | 71 | LEWATIT - LEWASORB -Handbuch, BAYER-AG Leverkusen, 1977.
- | 81 | KUNIN, R., B. VASSILIOU: New desalination techniques based upon weak electrolyte exchange resins. IEC, PDD 3(1964), 404 - 409.
- | 91 | KUNIN, R.: Further studies on the weak electrolyte ion exchange resin desalination process (DESAL-process). Desalination 4(1968) 38 - 44.
- |101 | MARTINOLA, F.: Neue Aspekte zur Regeneration von Ionenaustauschern. Zeitschr. f. Wasser- und Abwasserforschung 10(1977), 198 - 207.
- |111 | EPSTEIN, A.C., M.B. YELIGAR: Desalination of brackish waters by ion exchange. Ion exchange and membranes 1(1973), 159 - 170.
- |121 | HÖLL, W., B. KIEHLING: Regeneration of anion exchange resins by calcium carbonate and carbon dioxide. Water Research (In Vorber.).
- |131 | HÖLL, W., B. KIEHLING: Nitrat- und Sulfatentfernung aus Rohwässern durch Anionenaustausch. Vom Wasser 53(1979), 189 - 202.
- |141 | HELFFERICH, F.: Ionenaustauscher, Band 1, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, 1959.

- | 15 | FRICK, B., H. SONTHEIMER: Untersuchungen zur physikalischen Entkarbonisierung von Wässern. Vom Wasser 48(1977), 305 - 318.
- | 16 | HÖLL, W., B. KIEHLING: Sulfatentfernung durch Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen. Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK 2992, 1980.
- | 17 | LAUB, V.: Unveröffentlichte Meßergebnisse.
- | 18 | PLUMMER, L.N., D.L. PARKHURST: Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation; in: Chemical modeling in aqueous systems, Herausgeber: E.A. Jenne, American Chemical Society, Symposium Series, Am. Chem. Soc. Washington D.C., 93(1979), 537 - 573.
- | 19 | HEIL, B.: Unveröffentlichte Meßergebnisse.