



KfK 3112 B
Februar 1981

Umweltfreundliche Regeneration von Ionenaustauscherharzen

W. Höll
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 3112 B

Umweltfreundliche Regeneration
von Ionenaustauscherharzen

W. Höll

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Ionenaustauscher zeichnen sich dadurch aus, daß sie regeneriert und wiederverwendet werden können. Diese Regeneration wird mit konzentrierten Elektrolytlösungen durchgeführt, wobei entsprechende Salzlösungen anfallen, die in Gewässer eingeleitet werden. Um diese Gewässer zu schonen, muß angestrebt werden, die abgegebene Salzmenge so gering wie möglich zu halten. Dies läßt sich durch geeignete verfahrenstechnische Prozeßführungen oder durch Einsatz besonderer Regenerierchemikalien erreichen.

Environment compatible regeneration processes for ion exchange resins

Abstract

The most important property of ion exchange resins is that they can be regenerated and therefore be reused. Usually the regeneration is carried out with high concentrated electrolyte solutions so that concentrated saline solutions have to be diverted. In order to elevate the salt concentration of water bodies as little as possible the amount of diverted salt has to be small. This can be achieved either by suitable regeneration processes or by the use of special regeneration chemicals.

Inhaltsverzeichnis

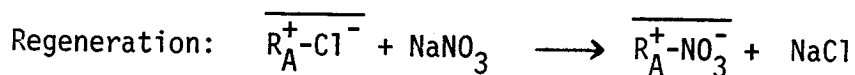
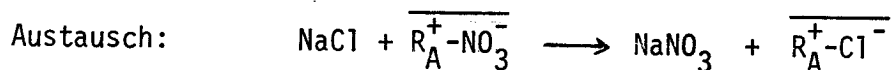
1.	Allgemeines	1
2.	Grundlagen der Regeneration von Ionenaustauschern	3
2.1	Gleichgewichte	3
2.2	Kinetischer Ablauf der Regeneration	7
3.	Möglichkeiten zur umweltfreundlichen Regeneration	9
4.	Wichtige Einsatzgebiete und Regeneriermittel	10
5.	Verfahren mit maximaler Chemikalienausnutzung	10
5.1	Verwendung schwach elektrolytischer Harze	10
5.2	Geeignete verfahrenstechnische Lösungen	11
5.3	Rückgewinnung der Regenerierchemikalien	16
6.	Verwendung umweltfreundlicher Chemikalien	18
6.1	Chemikalien	18
6.2	Verfahren mit Ausfällung von Gips	19
6.3	Verfahren mit Kalksteinderivaten als Regeneriermittel	20
6.3.1	Regeneration von Kationenaustauschern	20
6.3.2	Regeneration von Anionenaustauschern	21
6.3.3	Verwendung von Meerwasser	25
6.3.4	Ausnutzung verschiedener Dissoziationsstufen des Sulfat-Ions	25
7.	Regenerieren ohne Chemikalien	27
7.1	Allgemeines	27
7.2	Thermische Regeneration	27
7.3	Regenerieren mit elektrischem Strom	28
8.	Zusammenfassung	30
9.	Literatur	31

1. Allgemeines

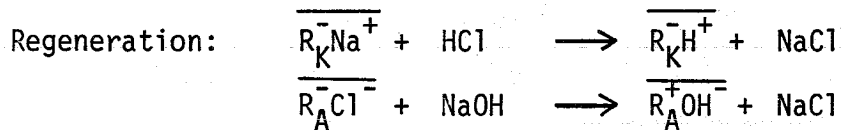
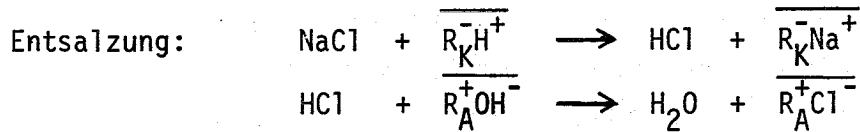
Ionenaustauscher können in vielfältigster Weise zur Stofftrennung oder als Trägermaterialien verwendet werden /1/. Die Austauscherharze geben im Einsatz ihre an funktionelle Gruppen gebundenen Ionen ab und nehmen eine äquivalente Anzahl von Ionen gleichartiger Ladung aus der Lösung auf. Diese Aufnahme/Abgabe ist in den meisten Fällen reversibel. Nach ihrer Erschöpfung können die Austauscher also wieder in die ursprüngliche Beladungsform gebracht werden. Wegen dieser Möglichkeit zur Regeneration sind die Ionenaustauscher beliebt und finden breiteste Anwendung /2/.

Ionenaustauscher ermöglichen zum Beispiel die Entfernung störender Ionen oder von Salzen aus Wasser. Diese Substanzen sind dadurch vom weiteren Prozeß ausgeschlossen. In der Regeneration fallen die zuvor verdünnten Störstoffe aber in konzentrierter Form an und müssen beseitigt werden. Ein umweltfreundlicher Einsatz von Ionenaustauschverfahren erfordert aber auch die Lösung dieser Sekundärprobleme.

Zur Regeneration werden Chemikalien (Salze, Säuren, Laugen) verwendet. Da die Ionenaustauscher in der Regel nur Anionen oder Kationen anreichern, wird vom Regeneriermittel auch nur das Kation oder Anion benötigt. Die jeweils andere Ionenart bleibt ungenutzt. Unter Annahme stöchiometrischer Umsätze werden beim Ionenumtausch ebensoviele Äquivalente an Salz abgegeben, wie zuvor an Kationen oder Anionen entfernt wurden:



Bei der Regeneration von Entsalzungsanlagen, in denen Kationen und Anionen entfernt werden, erhöht sich jedoch die abzugebende Salzmenge:



In der Praxis läßt sich mit stöchiometrischen Regeneriermittelzugaben keine vollständige Umsetzung erreichen. Um einen ausreichenden Wirkungsgrad der Regeneration zu erhalten, sind stets Chemikalienüberschüsse erforderlich. Diese Überschüsse verursachen zusätzliche Kosten. Da der Preis der Chemikalien aber einen erheblichen Anteil an den gesamten Verfahrenskosten ausmacht, wird stets angestrebt, mit so wenig Regeneriermittel wie möglich auszukommen. Der Zwang zur Wirtschaftlichkeit begrenzt daher die Salzabgabe an die Umwelt und sorgt somit für ihre Schonung.

2. Grundlagen der Regeneration von Ionenaustauschern

2.1 Gleichgewichte

Der Ionenaustausch ist ein physikalisch-chemischer Vorgang, der stets als Gleichgewichtsreaktion abläuft und der den Gesetzen der Stöchiometrie gehorcht. Der Gleichgewichtszustand des Austauschs



läßt sich auf verschiedene Weise beschreiben. In Anlehnung an das Massenwirkungsgesetz kann eine Gleichgewichtskonstante

$$K_A^B = \frac{q_B^m c_A}{c_B^m q_A}$$

definiert werden. Vielfach wird auch der Trennfaktor

$$T_A^B = \frac{y_B x_A}{y_A x_B}$$

angegeben /3/. Graphisch wird das Austauschgleichgewicht zumeist in einem quadratischen Diagramm dargestellt (s. Abb. 1).

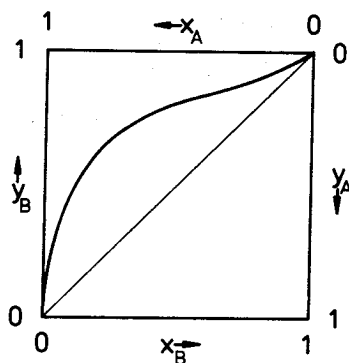
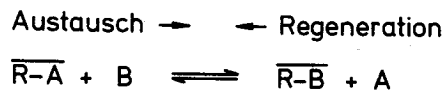


Abbildung 1: Allgemeine Gleichgewichtsdarstellung

Der Verlauf der Isothermen in Abbildung 1 zeigt, daß der Austauscher die Ionensorte "B" bevorzugt. Für die Entfernung von "B" aus der Lösung liegt ein günstiges Gleichgewicht vor und die Aufnahme von "B"-Ionen ist der spontan ablaufende Vorgang. In der Regeneration muß dieser Austausch umgekehrt werden. Für die Aufnahme von "A"-Ionen liegt nun aber ein ungünstiges Gleichgewicht vor. Eine ausreichende Regenerationswirksamkeit kann auf zwei Wegen erreicht werden:

- a) Durch eine hohe Konzentration von "A" in der Regenerationslösung, damit der Anteil von "B" stets klein ist
- b) Durch Zugabe von ständig erneuerter "B"-freier Lösung.

Gleichgewichte mit Isothermen wie in Abbildung 1 liegen bei der Regeneration stark saurer und stark basischer Austauscher zumeist vor. Daher werden je nach Ionenpaarung u.U. erhebliche Überschüsse an Regenerierchemikalien über den stöchiometrischen Bedarf hinaus benötigt. Diese Überschüsse müssen umso größer sein, je einseitiger die Selektivität für das zu verdrängende Ion ist. (Selektivitätsreihen der einzelnen Austauschertypen s. Tabelle 1 /4/, Zahlenwerte s. /2/).

Beispiel: In Enthärtungsanlagen werden stark saure Austauscher eingesetzt, die die Calcium- und Magnesiumionen gegen Natrium austauschen. Die Regeneration erfolgt mit Kochsalz. Um bei einem handelsüblichen Harz eine nutzbare Kapazität von 1 mol/l zu erreichen, sind 100g NaCl pro Liter Harz erforderlich, was 170 % der stöchiometrischen Menge entspricht. Um eine nutzbare Kapazität von 1,3 mol/l zu erzielen, werden dagegen 200 g NaCl pro Liter benötigt, d.h. 250 % des stöchiometrischen Bedarfs /5/.

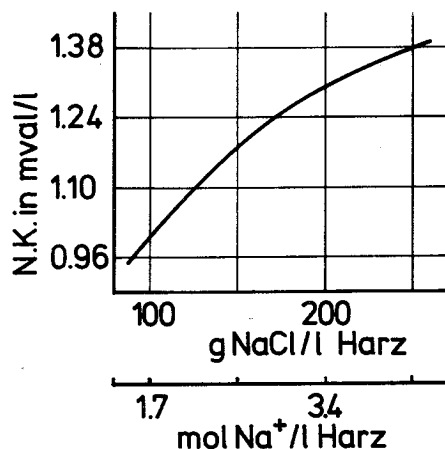
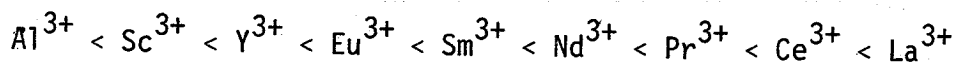
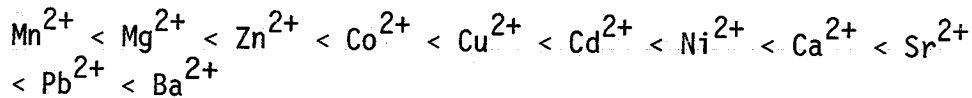
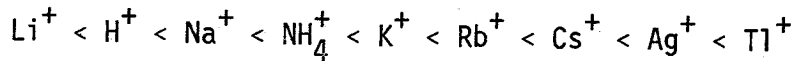


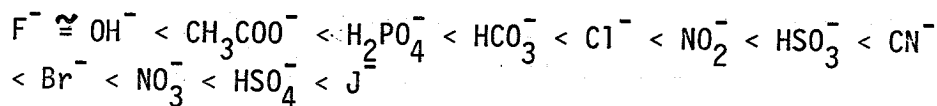
Abbildung 2: Nutzbare Kapazität als Funktion der Regeneriermittelmenge /5/.

Tabelle 1: Selektivitätsreihen von Anionen- und Kationenaustauschern.

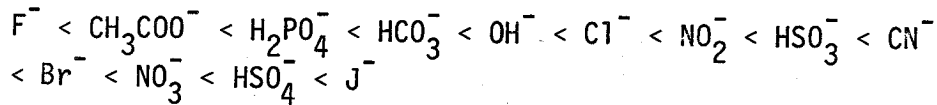
Stark saure Austauscher:



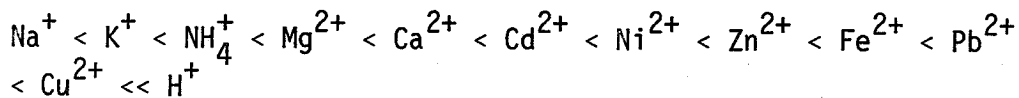
Stark basische Austauscher (Typ I):



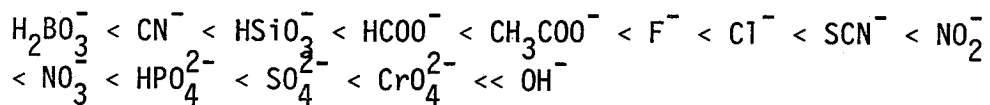
Stark basische Austauscher (Typ II):



Schwach saure Austauscher:



Schwach basische Austauscher:



Stark basische Austauscher zeigen ein ähnliches Regenerationsverhalten.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei schwach sauren und schwach basischen Austauschern. Entsprechend dem Verhalten schwacher Säuren und Basen spielt der pH-Wert der Lösung eine wichtige Rolle, da die funktionellen Gruppen nur in bestimmten Bereichen dissoziiert d.h. zum Austausch befähigt sind. Diese Bereiche sind:

$$\text{pH} > 4 \quad (\text{für schwach saure Harze})$$

$$\text{pH} < 9 \quad (\text{für schwach basische Harze})$$

Außerhalb dieser Arbeitsbereiche liegen diese Austauscher in undissoziierter Form vor /3/.

Die schwach elektrolitischen Harze kommen fast ausschließlich in H^+ - bzw. OH^- -Form zum Einsatz, in der sie nur Salze schwacher Säuren bzw. Basen spalten können. In der Regeneration werden beide Typen mit Säure bzw. Lauge behandelt und dabei in den undissoziierten Zustand überführt:

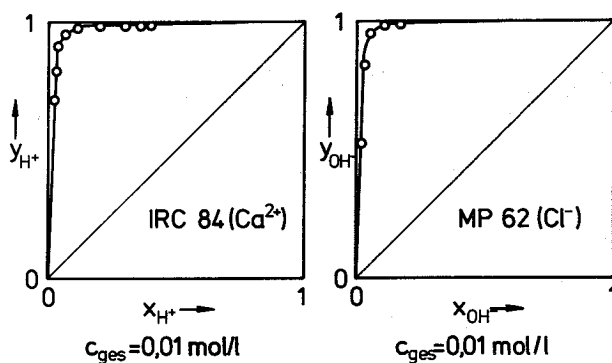
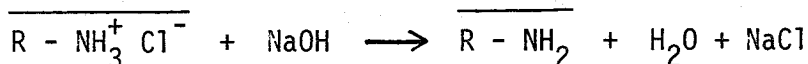
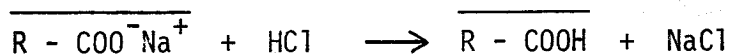


Abbildung 3: Isothermen der Regeneration schwach elektrolitischer Harze.

Die Gleichgewichtsdiagramme dieser Regenerationen zeigen eine ganz extreme Lage der Isothermen, woraus deutlich wird, daß hier nur geringfügige Säure- bzw. Laugenüberschüsse benötigt werden, um eine vollständige Regeneration zu erzielen /6,7/.

2.2 Kinetischer Ablauf der Regeneration

Beim Ionenaustausch diffundieren Ionen "A" aus dem Austauscher in die Lösung und eine äquivalente Menge an "B" dringt in die Harzphase ein. Beide Flüsse sind über die Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt. Da die Regeneration fast stets mit konzentrierten Lösungen erfolgt, wird der Austausch von der Diffusion der Ionen "A" und "B" im Harzinneren kontrolliert (ausführliche Diskussion s. HELFFERICH /3/).

Bei stark elektrolytischen Harzen sind die Coionen (Ionen mit gleichem Ladungsvorzeichen wie die Festionen) von der Harzphase weitgehend ausgeschlossen und die Austauschgeschwindigkeit hängt nicht von der Lösungskonzentration ab. Abbildung 4 zeigt die Konzentrationsprofile im Harzinneren für zwei extreme Verhältnisse der Beweglichkeiten der beiden Ionen.

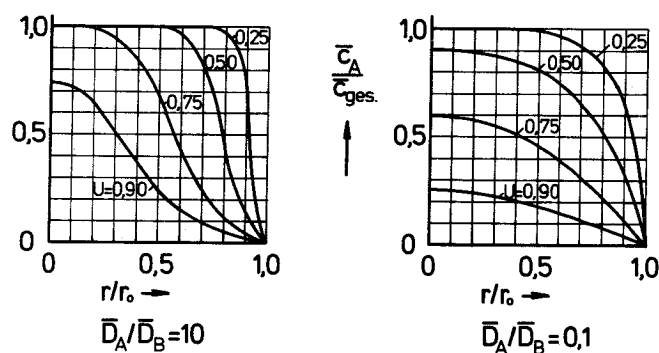


Abbildung 4: Konzentrationsprofile in stark elektrolytischen Austauschern

Die Regeneration schwach elektrolytischer Harze verläuft anders. Bei Kontakt mit dem Regeneriermittel bildet sich eine Schale mit undissoziiertem Harzmaterial, deren innere Grenze in einer scharfen Front zum Kornmittelpunkt wandert. In dieser Schale diffundieren Coionen mit ein und beschleunigen den H^+ - bzw. OH^- -Transport erheblich. Die Regeneration verläuft daher umso schneller, je höher die Konzentration des Regeneriermittels ist.

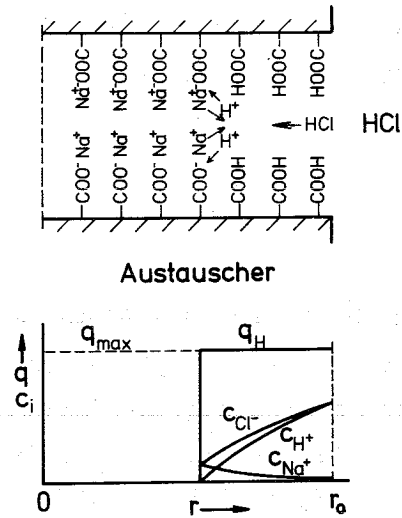


Abbildung 5: Beladungsprofile bei der Regeneration schwach saurer Harze

Die Existenz der scharfen Beladungsprofile kann in transparentem Harzmaterial unter dem Mikroskop fotografisch direkt nachgewiesen werden /6, 8/.

3. Möglichkeiten zur umweltfreundlichen Regeneration

Bei der Regeneration erschöpfter Austauschharze gelangen sowohl die entfernten Ionen als auch unverbrauchte Anteile des Regeneriermittels ins Abwasser. Dadurch fallen mehr Chemikalien an und müssen beseitigt werden als ursprünglich Salz aus dem Wasser entfernt wurde. Diese Menge kann sich insbesondere noch dadurch vergrößern, daß überschüssige Säuren und Laugen noch neutralisiert werden müssen.

Diese Salzmengen müssen in Gewässer eingeleitet werden und sorgen dort für eine Veränderung der Ionenverhältnisse d.h. der Lebensbedingungen von Fischen oder Kleinlebewesen. In der Regel verschlechtert sich die Wasserqualität durch Salzeinleitungen. Ziel einer umweltfreundlichen Regeneration muß es daher sein, die an Gewässer abzugebenden Salzmengen so gering wie möglich zu halten. Zur Lösung dieser Aufgabe stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- 1) Maximale Ausnutzung der Chemikalien,
 - a) durch weitgehenden Einsatz schwach elektrolytischer Austauscher,
 - b) durch geeignete verfahrenstechnische Prozeßführung.
- 2) Verwendung umweltfreundlicher Chemikalien.
- 3) Regeneration ohne Chemikalien.

4. Wichtige Einsatzgebiete und Regeneriermittel

Wichtigstes Einsatzgebiet der Ionenaustauscher ist die Entsalzung von Wasser /9/. Für die Enthärtung (= Entfernung von Calcium und Magnesium) kommen Kationenaustauscher in Natrium-Form zum Einsatz. Die Regeneration erfolgt hier mit Kochsalz. Für Entkarbonisierung und Entbasung werden Kationenaustauscher in H^+ -Form verwendet, die mit Säuren regeneriert werden. Gewöhnlich wird Salzsäure verwendet, es läßt sich aber auch Schwefelsäure in Konzentrationen einsetzen, bei denen kein Gips ausfällt.

Die Regeneration von Anionenaustauschern, die zur Entsäuerung oder Entkieselung betrieben werden, wird mit Natronlauge durchgeführt. In manchen Fällen kann auch Ammoniak verwendet werden. Dienen die Anionenaustauscher zur Entfernung von Huminstoffen (Einsatz als Scavenger), so werden sie mit alkalischen Kochsalzlösungen regeneriert. Die Reinheitsanforderungen an diese üblichen Regenerierchemikalien sind in DIN 19604 zusammengefaßt /5/.

Für andere Austauschprozesse sind die jeweiligen Regeneriermittel in entsprechender Reinheit erforderlich.

5. Verfahren mit maximaler Chemikalienausnutzung

5.1 Verwendung schwach elektrolytischer Harze

Schwach elektrolytische Austauscher haben den Vorteil, daß nur wenig mehr als 100 % der theoretischen Regeneriermittelmenge benötigt werden. Außerdem müssen die Säuren oder Basen weder besonders rein noch hochkonzentriert sein, was auf die extreme Bevorzugung von Protonen bzw. Hydroxylionen zurückzuführen ist. Ein weiterer Vorzug ist, daß diese Harze die höchsten Kapazitäten aufweisen. Aus diesen Gründen werden diese Harztypen eingesetzt, wo immer möglich.

Der Chemikalienaufwand liegt bei ca. 105 % für schwach saure Austauscher und bei 110 - 130 % für schwach basische Harztypen /2/.

5.2 Geeignete verfahrenstechnische Lösungen

a) Verbundregeneration stark/schwach elektrolytischer Harze

Bei diesem Verfahren werden stark und schwach elektrolytische Harze zusammen regeneriert. Der stark basische oder stark saure Austauscher wird mit dem frischen, hochkonzentrierten Regenerationsmittel behandelt und der schwachelektrolytische anschließend mit dem Ablauf.

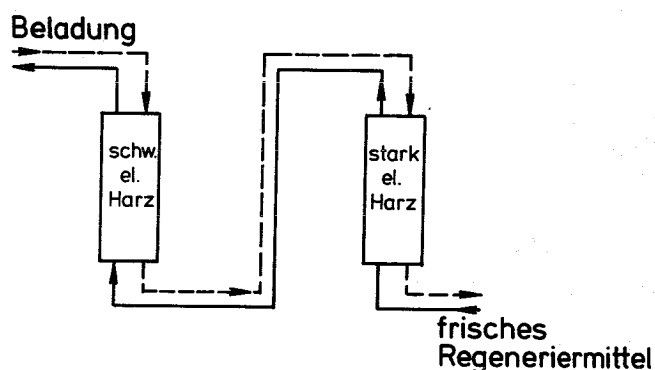


Abbildung 6: Verbundregeneration

Hier wird ausgenutzt, daß für den schwach elektrolytischen Austauscher eine weniger reine Lösung von geringerer Konzentration verwendet werden kann. Die Gesamtausnutzung des Regeneriermittels liegt dadurch bei etwa 80 % $\hat{=}$ 125 % der stöchiometrischen Menge /2/.

b) Intensiv-Fraktions-Prozeß

Der IFP ist ein stationäres Gleichstromverfahren. Sein Grundgedanke ist es, die jeweils aufgegebene Lösung portionsweise über das Filterbett zu leiten. Nur die vollständig umgesetzten Fraktionen werden abgeleitet. Die teilweise ausgenutzten Lösungen werden dagegen aufgefangen, getrennt gelagert und im nächsten Zyklus wiederverwendet. Ein vollständiger Austausch und Regeneration umfassender Zyklus besteht aus 6 Phasen:

Arbeitsteil:	Konzentrierung
	Beladung
	Verdünnung

Regenerationsteil: Konzentrierung
 Regeneration
 Verdünnung

Zur Erläuterung des Regenerationsverfahrens wird der Kationenaustausch

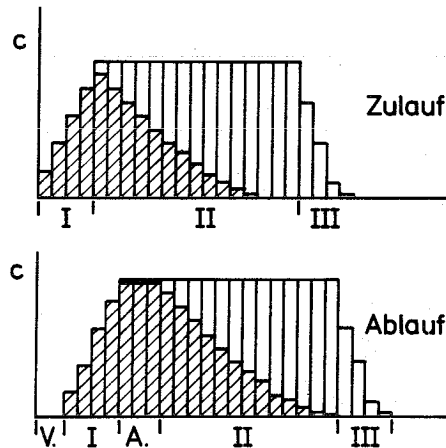


Abbildung 7: Zusammensetzung von Zulauf und Ablauf beim IFP /10/.

betrachtet. In der Konzentrierungsphase wird durch Zugabe schrittweise stärker konzentrierter NaCl-Lösungen das Wasser aus dem Filter verdrängt. In der Regenerationsstufe werden bei jeweils gleichen Gesamtkonzentrationen Fraktionen von zunehmendem HCl-Anteil bzw. abnehmendem NaCl-Anteil zugegeben. Der Ablauf enthält anfangs praktisch nur NaCl - dieser Teil wird abgeleitet - und später zunehmende Mengen an HCl - diese Fraktionen können für die nächste Regeneration wiederverwendet werden. Den Abschluß bildet die Verdünnungsphase, wo abnehmende Konzentrationen reiner Salzsäure zugegeben werden, die ebenfalls wiederverwendet werden können.

Vorteile des IFP sind die hohe Ausnutzung der Austauschkapazität mit nur geringen Chemikalienüberschüssen, 120 - 145 % bei stark elektrolytischen, 105 - 110 % bei schwach elektrolytischen Harzen. Ferner kann bei hohen Konzentrationen gearbeitet werden, dadurch müssen nur kleine Wassermengen abgegeben werden. Auch lassen sich solche Abwässer u.U. leichter anderweitig nachbehandeln als die sonst üblichen gering konzentrierten Abläufe.

Für die Austauscherharze hat ein solches Verfahren den Vorteil, daß durch die abgestuften Konzentrationsveränderungen osmotische Schocks weitgehend vermieden werden /2, 10/.

c) Regenerierung im Gegenstrom

Eine noch bessere Ausnutzung des Regeneriermittels erlaubt die Regenerierung im Gegenstrom. Bei diesem Verfahren erfolgt entweder die Regeneration im Aufstrom und die Beladung im Abstrom oder die Regeneration abwärts und die Beladung aufwärts. Durch diese gegensinnige Führung von Beladung und Regeneration werden Ionen mit der geringeren Affinität zum Austauscher vom Regeneriermittel zuerst erfaßt.

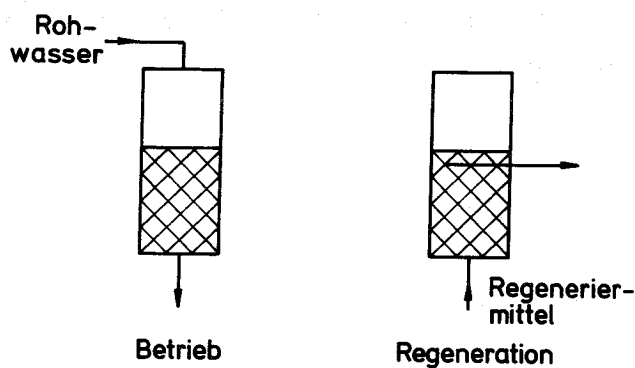


Abbildung 8: Gegenstromregeneration

Daneben wird bei Gegenstromregenerationen die am Ende des Betriebslaufes im Austrittsende eines Filterbettes verbleibende Restkapazität gespart, während sie bei einer Gleichstromregeneration jeweils durch die sich bildende Salzlösung vernichtet wird.

Auf die Qualität des aufbereiteten Wassers macht sich nachhaltig die Tatsache bemerkbar, daß das Austrittsende des Filterbettes mit dem frischen Regeneriermittel vollständig regeneriert wird.

Bei Gleichstromregeneration erhält das Austrittsende des Filterbettes dagegen nur bei sehr hohem Aufwand noch völlig reines Regeneriermittel.

Die Ausnutzung des Regeneriermittels liegt bei 60 - 80 % bei stark sauren und bei 100 % bei schwach sauren Harzen /2, 11/.

Neben dieser "Gegenstrom"-Regeneration gibt es auch noch eine Prozeßführung, bei der - analog zu Gegenstromwärmeaustauschern - Ionenaustauschermaterial und Regeneriermittel in entgegengesetzter Richtung durch eine Regenerierkolonne strömen.

Üblicherweise durchströmt die Lösung eine Säule im Aufstrom, der Austauscher wird oben zugegeben und unten in regenerierter Form abgezogen. Der Vorteil des Verfahrens liegt in dem über die ganze Säulenlänge günstigen treibenden Konzentrationsgefälle: der voll beladene Austauscher kommt in Kontakt mit einem verdünnten Medium und kann hier bereits einen Teil seiner Ionen abgeben. Am unteren Ende trifft der nahezu regenerierte Austauscher auf das reine Regeneriermittel und gibt hier den letzten Rest seiner Beladung ab. Bei entsprechend langen Säulen erfolgt eine vollständige Umsetzung.

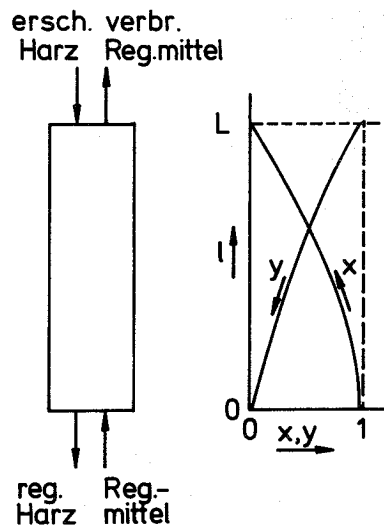


Abbildung 9: Regeneration mit Gegenstrom von Lösung und Austauscher

Diese Gegenstromregenerierung ist im FLUICON-Verfahren verwirklicht und kann bei starken und schwachen Kationen- und Anionenaustauschern angewandt werden, nachdem es gelungen ist, auch Anionenaustauscherharze von ausreichender Dichte herzustellen /9/.

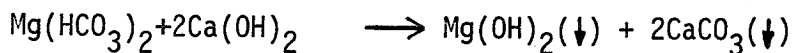
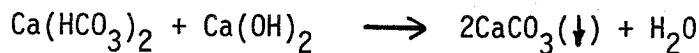
In neueren kontinuierlichen Mischbettentsalzungsanlagen mit stark sauren und stark basischen Austauschern und getrennter Gegenstrom-Regeneration gelingt es, mit einer Regeneriermittelmenge von 110 % eine Restleitfähigkeit von 15 - 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu erreichen /12/.

d) Abtrennung eluierter Ionen aus dem Regenerat

Die Anreicherung der eluierten Ionen in den bisher besprochenen Verfahren zwingt zum Einsatz konzentrierter Chemikalien im Überschuß. Diese Aufkonzentrierung ist die Ursache für die nur mangelhafte Ausnutzung der Regenerationslösungen. In einigen Fällen gelingt es jedoch, eine Anreicherung zu vermeiden, so daß eine weitaus bessere Ausnutzung möglich wird.

In Enthärtungsanlagen werden die unerwünschten Spezies Calcium und Magnesium gegen Natrium ausgetauscht. Die Regeneration erfolgt mit Kochsalzlösung.

Wenn dem Regenerat Soda und Kalk zugesetzt wird:



so fallen CaCO_3 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus und können abfiltriert werden. Die verbleibende Lösung kann nach Neutralisierung aufkonzentriert und wiederverwendet werden /2/.

Salzbilanz beim Kalk-Soda-Verfahren

Im Abwasser :	6 Val	Kationen + Anionen
Zugabe :	8 Val	" "
Ausfällung :	12 Val	Ca + Mg
Rest :	2 Val	Na (stört nicht!)

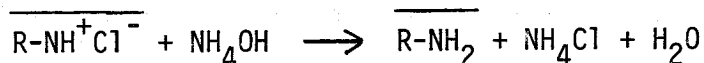
Eine ähnliche Möglichkeit besteht in der elektrolytischen Reinigung von Regenerierlösungen. Aus den Abwässern von Galvanikbetrieben werden die Buntmetallionen mit Kationenaustauschern entfernt, die mit Säuren re-

generiert werden. Daraus können die Metalle elektrolytisch abgeschieden werden. Die Säuren lassen sich dadurch wiederverwenden /2/.

5.3 Rückgewinnung der Regenerierchemikalien

a) Ammoniak als Regeneriermittel

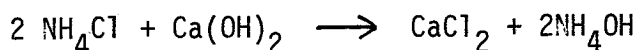
Ammoniak kann im Wasser gelöst als NH_4OH zur Regeneration von schwach basischen Austauschern verwendet werden:



Wenn wir dem Filterablauf Calciumhydroxid zusetzen, so läßt sich der Ammoniak austreiben und wiederverwenden /2, 13/.

Auf diese Weise verbleibt kaum überschüssiger Ammoniak im Abwasser.

Rückgewinnung:



Salzbilanz (bei stöchiometrischer Umsetzung):

Entfernt: 1 mol Cl^-

Abgegeben: 1 mol Cl^-

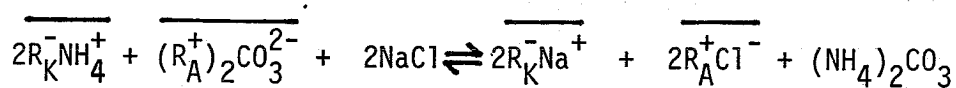
Der Grund für die Rückgewinnbarkeit besteht darin, daß Ammoniak mit Wasser reagiert und die erforderlichen Hydroxylionen erzeugt, selbst aber nicht in die Reaktion eingreift.

b) Flüchtige Regeneriermittel

In der Zuckerindustrie wird der noch salzhaltige Zuckerdünnsaft über einen Kationenaustauscher in NH_4^+ - und einen Anionenaustauscher in Karbonatform geleitet. Alle Salze werden dadurch in Ammoniumkarbonat umgewandelt. Bei diesem Verfahren wird die geringe thermische

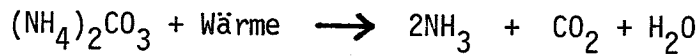
Stabilität des Regeneriermittels zur Rückgewinnung ausgenutzt: Beim Erhitzen von Regenerat und Produkt zerfällt $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in NH_3 , CO_2 und Wasser, wobei ein konzentriertes Kondensat anfällt, das wiederverwendet werden kann. Theoretisch läßt sich das Regeneriermittel vollständig zurückgewinnen, so daß nichts zugesetzt werden muß und nur die in Zuckersaft enthaltenen Salze abgeleitet werden müssen. In der Praxis gibt es Verluste von ca. 30 %. Der tatsächliche Chemikalienaufwand liegt daher bei ca. 30 % der Theorie, der Rest wird hier in Form von Wärme zugesetzt /2/.

Entsalzung \longrightarrow



\longleftarrow Regeneration

Rückgewinnung:



Salzbilanz

Entfernt: 2 mol NaCl

Abgegeben: 2 mol NaCl

Regenerierüberschüsse: theoretisch keine.

6. Verwendung umweltfreundlicher Chemikalien

6.1 Chemikalien

Die in Kapitel 4 genannten Chemikalien sind Stoffe, die nach dem Regenerations-Ionenaustausch fast ausschließlich gut lösliche Salze bilden. Diese Salze müssen daher vollständig in Gewässer eingeleitet werden, sofern die Lösungen nicht anderweitig aufbereitet werden.

Eine Möglichkeit zur Verminderung der Salzableitung und damit zum besseren Umweltschutz besteht in der Verwendung von Regenerationsmitteln, die mit den eluierten Ionen schwerlösliche Salze bilden. Zu diesen Substanzen gehört die Schwefelsäure. Wenn sie anstelle von Salzsäure zur Regeneration von Calcium-beladenen Kationenaustauschern eingesetzt wird, dann entsteht Gips (CaSO_4), der abfiltriert und deponiert werden kann. Eine andere Chemikalie ist Calciumchlorid, das bei der Regeneration Sulfat-beladener Anionenaustauscher gleichfalls zu Gipsausfällungen führt.

Mit solchen Chemikalien entstehen feste Abfälle anstelle von ausschließlich gelösten Salzen. Allerdings muß die Ausfällung an der Oberfläche die Harzkugeln durch geeignete Prozeßführungen (z.B. Wirbelbett) verhindert werden.

Die zweite Möglichkeit besteht im Einsatz spezieller Chemikalien die in der Umwelt vorkommen oder deren Salze und Verbindungen nicht umweltschädlich sind.

Der wichtigste derartige Stoff, der sich für Ionenaustauschprozesse einsetzen läßt, ist der Kalkstein, der in der Natur in gewaltigen Mengen vorkommt.

Dieser Kalkstein ist Ausgangssubstanz für Regeneriermittel für Kationen- und Anionenaustauscher. Neben seiner grundsätzlichen Umweltfreundlichkeit liegt einer seiner Vorteile auch darin, daß schwerlösliches CaCO_3 ausfallen kann und daß Überschüsse leicht neutralisiert werden können (Ca(OH)_2) oder in die Atmosphäre entweichen.

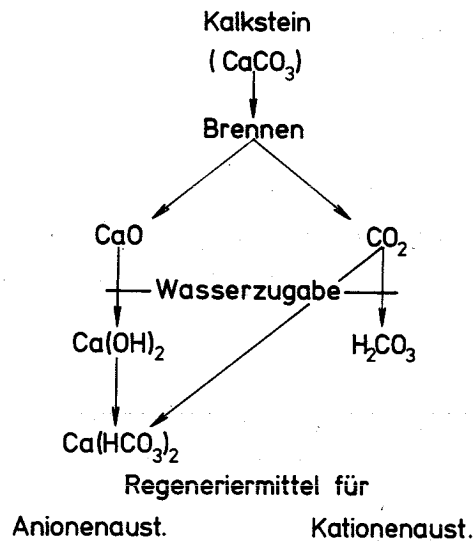


Abbildung 10: Kalkstein als Lieferant von Regenerierchemikalien für Anionen- und Kationenaustauscher

Eine dritte Möglichkeit besteht in der umweltfreundlichen Beseitigung der Regenerationslösungen. In küstennahen Gebieten kann auch Meerwasser zur Regeneration verwendet werden. Aufgrund der hohen NaCl-Konzentration können Kationenaustauscher in die Na⁺-Form und Anionenaustauscher in die Cl⁻-Form überführt werden. Die Abwässer werden ins Meer zurückgeleitet.

Schließlich ist auch ein Sonderverfahren bekannt, bei dem normales Rohwasser zur Regeneration benutzt wird und wo unterschiedliche Dissoziationsstufen der Sulfations ausgenutzt werden.

6.2 Verfahren mit Ausfällung von Gips

In den konventionellen Verfahren werden die Austauscherfilter stets als Festbett betrieben, wo Gipsausfällungen zu einer irreversiblen Blockierung der Harzpartikel und der Zwischenräume führen würde. Daher müssen dort Ausfällungen unter allen Umständen vermieden werden.

In neueren Verfahren zur Nitratentfernung wird diese Technik jedoch angewandt. Bei der Nitratelimination muß stets auch alles Sulfat entfernt werden. Das Nitrat- und Sulfat-beladene Harz wird in einem Prozeßzwischen-schritt in die Chloridform gebracht. Hierzu wird Calciumchlorid verwendet. Ein Zusammenbacken kann dadurch verhindert werden, daß dieser Regenerationsschritt im Wirbelbett stattfindet /14/.

6.3 Verfahren mit Kalksteinderivaten als Regeneriermittel

6.3.1 Regeneration von Kationenaustauschern

Wenn CO_2 im Wasser gelöst wird, entsteht Kohlensäure. Diese schwache Säure kann zur Regeneration schwach saurer Harze benutzt werden. Um eine ausreichende Regenerierwirkung zu erzielen, muß unter Druck bei 5 - 10 bar gearbeitet werden. Neben der geringen nutzbaren Kapazität ist auch die geringe Austauschgeschwindigkeit bei niedriger H^+ -Konzentration von Nachteil, worauf in Kap. 2 bereits hingewiesen wurde.

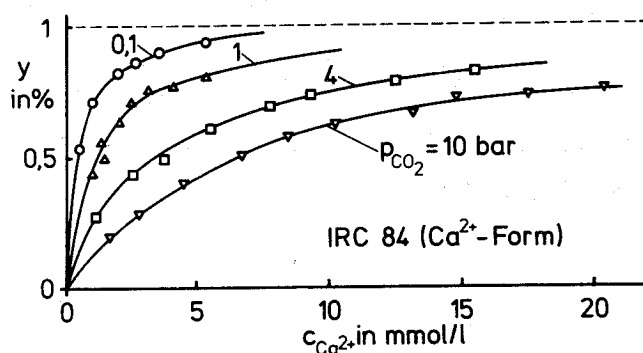
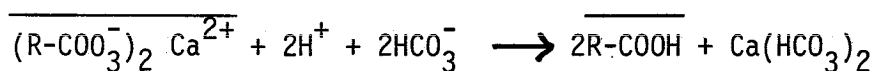


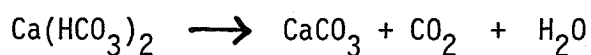
Abbildung 11: Isothermen der Regeneration schwach saurer Austauscher mit CO_2 /15/.

Schwach saure Austauscher werden in der Wasseraufbereitung vorwiegend zur Entkarbonisierung verwendet und sind dann mit Calcium und Magnesium beladen. Bei der Regeneration fällt Kalkstein aus, so daß ein Teil des Regeneriermittels mit den eluierten Ca^{2+} -Ionen unlösliches CaCO_3 bildet, das aus dem Abwasser abfiltriert werden kann. Das Abwasser der Regeneration ist daher sehr salzarm, da auch CO_2 -Überschüsse natürlich zu keiner Aufsalzung führen.

Regeneration:



Ausfällen von CaCO_3



Das entsprechende Verfahren und seine Grundlagen sind in der Literatur beschrieben /2, 15, 16/.

Salzbilanz

Entfernt:	1 mol Ca (bzw. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)
Zugabe:	CO_2
Ausfällung:	1 mol CaCO_3
Abwasser:	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Spuren

6.3.2 Regeneration von Anionenaustauschern

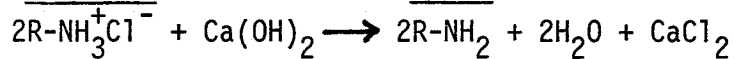
a) Überführung in die OH^- -Form

Die wässrige Lösung von Calciumhydroxid ist eine starke Base, mit der schwach basische Harze gut regeneriert werden können. Allerdings ist die geringe Löslichkeit von Nachteil (maximal 0,05 N), weshalb erhebliche Lösungsmengen erforderlich sind /2/.

Kalklöschchen:



Regeneration:



Eine Verringerung der Lösungsmenge ist möglich, wenn Kalkmilch mit bis zu 5 % CaO verwendet wird. Die Nachlieferung von verbrauchten OH^- -Ionen durch Auflösung erhöht allerdings den Zeitbedarf der Regeneration.

Salzbilanz

Entfernt: 1 mol Cl^-

Im Abwasser: 1 mol Cl^-

Überschüsse an Ca(OH)_2 reagieren mit $\text{Ca(HCO}_3)_2$ zu CaCO_3

b) Überführung in die HCO_3^- -Form

Anionenaustauscher lassen sich mit Hilfe von Kohlensäure und CaCO_3 auch in die HCO_3^- -Form überführen, die für die Wasserbehandlung eine Reihe von Vorteilen hat.

Die HCO_3^- -Form wird beim DESAL-Verfahren verwendet /13/. Dieser Prozeß erlaubt die Entsalzung von Brackwasser und arbeitet mit drei Austauschersäulen. Das Wasser durchströmt in der ersten Stufe einen Anionenaustauscher in der HCO_3^- -Form und tauscht dort seine Chloridionen gegen HCO_3^- aus. Die zweite Stufe enthält einen schwach sauren Kationenaustauscher in H^+ -Form, die die Natriumionen zurückhält und eine reine Kohlensäurelösung abgibt. In der dritten Säule befindet sich wieder ein schwach basisches Harz in der freien Basenform, das durch die Kohlensäurelösung in die HCO_3^- -Form gebracht-also regeneriert wird.

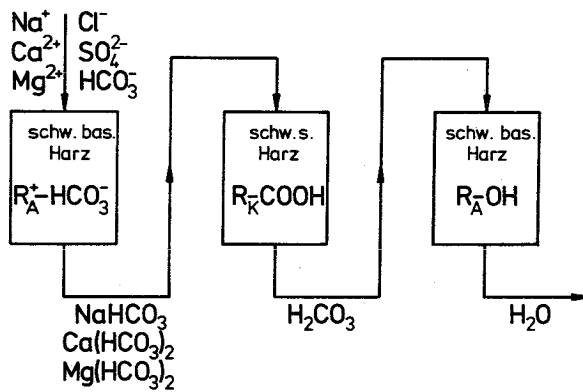


Abbildung 12: DESAL-Prozeß, Entsalzung

Zur Regeneration des Kationenaustauschers wird H_2SO_4 verwendet, der Bedarf liegt bei 130 %. Der Anionenaustauscher der ersten Stufe wird mit NH_3 regeneriert (Bedarf 110 - 130 %), der analog zu Kapitel 5.3 mit CaO zurückgewonnen werden kann. Das Harz der letzten Stufe wird mit CO_2 vollständig karbonisiert.

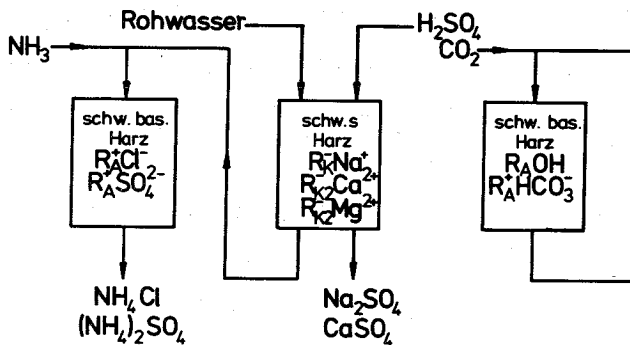


Abbildung 13: DESAL-Prozeß, Regeneration

Das DESAL-Verfahren vereint also mehrere Merkmale der Umweltfreundlichkeit:

- 1.) Es werden schwach elektrolytische Austauscher verwendet,
- 2.) NH_3 ist eine Chemikalie, die zurückgewonnen werden kann,
- 3.) CO_2 gehört zu den umweltfreundlichen Stoffen.

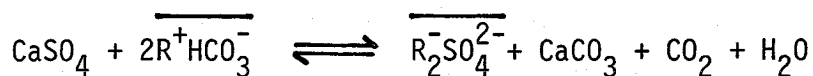
Das DESAL-Verfahren eignet sich zur Aufbereitung von Brackwasser mit $NaCl$ -Gehalten bis zu 3500 mg/l.

Salzbilanz

Entfernt: 1 mol NaCl
 Im Abwasser: 1/2 mol Na₂SO₄
 + 1/2 mol CaCl₂
 + Überschüsse (30 % H₂SO₄ neutralisiert)

Eine weitere Möglichkeit zur Teilentsalzung von Trinkwasser ist die alleinige Anwendung eines Anionenaustausches gegen HCO₃⁻-Ionen /14/:

Entsalzung →



← Regeneration

Kommt der HCO₃⁻-beladene Austauscher in Kontakt mit einem Sulfat-haltigen Rohwasser, so gibt er HCO₃⁻ ab und in der Folge kann CaCO₃ ausgefällt werden, so daß eine Teilentsalzung stattfindet. Bei der Regeneration wird CaCO₃-Pulver ins Filter gegeben und CO₂ eingeblasen. Ähnlich wie bei der Kationenaustauscherregeneration ist auch hier das Arbeiten bei erhöhtem Druck günstig, da die Harze nur einen Teil der Sulfat- (oder Cl⁻, NO₃⁻)-Ionen abgeben. Vorteilhaft im Sinne der Umweltfreundlichkeit ist, daß Überschüsse an CO₂ und CaCO₃ praktisch zu keiner Aufsalzung des Abwassers führen und daß durch den Ausfall von Gips (bis zu 40 % der Sulfatmenge!) weniger Salz im Abwasser sein kann als zuvor aus dem Rohwasser entfernt wurde /17/.

Salzbilanz

Entfernt: 1 mol CaSO₄ (Austausch + Ausfällung)
 im Abwasser: weniger als 1 mol CaSO₄ (durch Gipsausfall)

6.3.3 Verwendung von Meerwasser

Bei der Wasserentsalzung durch Destillation stören alle Salze, die auf Heizflächen ausfallen, wie z.B. CaCO_3 und CaSO_4 . Deshalb wird in manchen Anlagen ein Austausch von HCO_3^- und SO_4^{2-} gegen Chlorid durchgeführt.

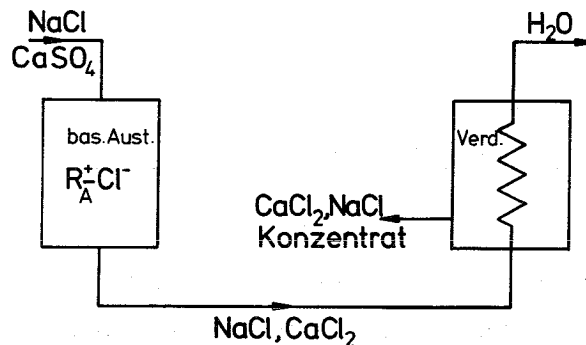


Abbildung 14: SIRA-Prozeß

Bei der Meerwasserentsalzung wird das in die Anlage eintretende Wasser zunächst über einen Anionenaustauscher in Cl^- -Form geleitet. Es gibt dort einen Teil seiner HCO_3^- und SO_4^{2-} -Ionen ab. Die Regeneration wird mit dem aufkonzentrierten Ablauf des Verdampfers durchgeführt. Das Abwasser wird anschließend wieder ins Meer zurückgeleitet.

Dieses Verfahren ist ein Teil des SIRA-Prozesses /18/.

6.3.4 Ausnutzung der verschiedenen Dissoziationsstufen des Sulfat-Ions

Zur Sulfatentfernung ist ein Austauschverfahren entwickelt worden, welches die Sulfat-Bisulfat-Umwandlung ausnutzt, das sogenannte Sul-bi-Sul-Verfahren /19/.

Das sulfatreiche Rohwasser durchströmt zunächst ein stark saures Austauscherharz in H^+ -Form, in dem alle Salze in die entsprechenden Säuren umgewandelt werden. Diese Säuremischung durchströmt dann einen stark basischen Anionenaustauscher in Sulfatform. Aufgrund des niedrigen pH-Werts liegt das Sulfat teilweise als Bisulfat (HSO_4^-) vor. Dadurch wird ein entsprechender Teil der Festionen frei und können HSO_4^- und Cl^- -Ionen aus dem Zulauf aufnehmen.

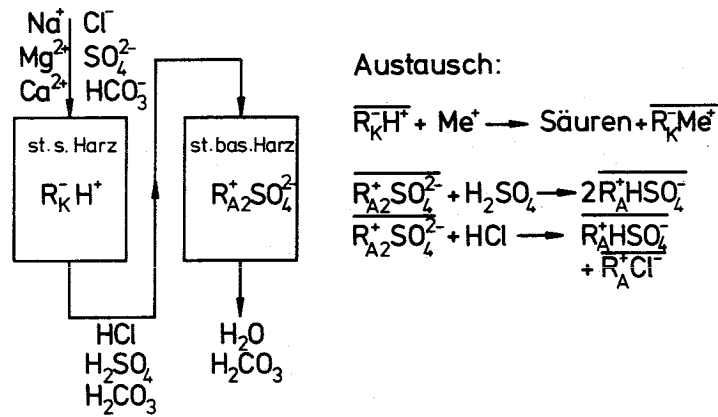


Abbildung 15: SUL-bi-SUL-Prozeß, Entsalzung

Der Kationenaustauscher wird mit Schwefelsäure regeneriert, die Regeneration des Anionenaustauschers erfolgt ohne zusätzliche Chemikalien mit Rohwasser. Durch den höheren pH-Wert werden die auf dem Austauscher festgehaltenen HSO_4^- -Ionen in SO_4^{2-} umgewandelt, dadurch wird der entsprechende Anteil der Austauschplätze wieder frei. Der Ablauf ist allerdings schwefelsauer, so daß eine anschließende Neutralisation erforderlich ist, die doch wieder zusätzlich Salz erzeugt.

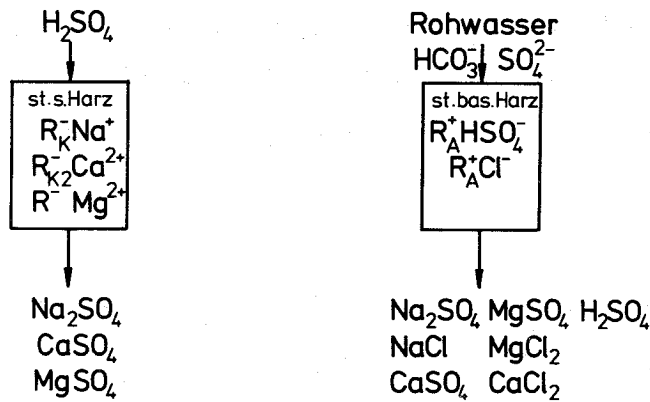


Abbildung 16: SUL-biSUL-Prozeß, Regeneration

Das Verfahren ist geeignet für Salzgehalte bis zu 3000 mg/l als $CaCO_3$, allerdings muß das SO_4/Cl -Verhältnis mindestens 9:1 betragen.

Salzbilanz am Anionenaustauscher

Entfernt: 1 mol SO_4^{2-} (2 mol HSO_4^-)
1 mol Cl^-

Regeneriermittel: Rohwasser mit SO_4 , keine Zusatzchemikalien

Ablauf: 1 mol SO_4
1 mol Cl^-

7. Regenerieren ohne Chemikalien

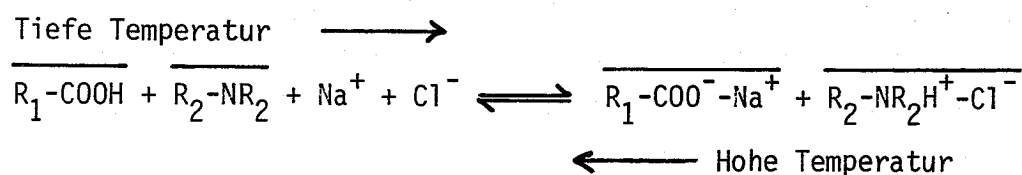
7.1 Allgemeines

Der Ausdruck "ohne Chemikalien" erscheint zunächst paradox. Der Ionenaustausch ist ein "normaler" Prozeß. Weder entsteht oder verschwindet Materie noch lassen sich die Gesetzmäßigkeiten der Eelektroneutralität außer Kraft setzen. Zur Regeneration werden in jedem Fall Ionen, d.h. Chemikalien benötigt. Die Zugabe der konzentrierten Elektrolyte beim "normalen" Austausch läßt sich aber auch als Energiezufuhr auffassen, mit der ein u.U. endothermer Vorgang erzwungen werden kann. Diese Energiezufuhr kann natürlich auch in anderer Form als Wärme oder elektrischer Strom erfolgen.

7.2 Thermische Regeneration

Der zuletzt erwähnte Sul-bi-Sul-Prozeß steht schon an der Grenze zu den Regenerationsverfahren, wo keine Fremdchemikalien benutzt werden. Die thermischen Regenerationsprozesse verwenden nun ausschließlich Wasser als Chemikalienspender und nutzen die unterschiedliche Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen aus.

Das bekannteste Verfahren dieser Klasse ist das SIROTHERM-Verfahren /20/. Darin werden ein schwach basisches und ein schwach saures Harz eingesetzt:



Temperatur °C	H ⁺ /OH ⁻ -Konz. mol/l
18	0,78 · 10 ⁻⁷
50	2,44 · 10 ⁻⁷
100	7,70 · 10 ⁻⁷

Tabelle 2: H⁺/OH⁻-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen /20/.

Ein Nachteil dieser Methode sind auch hier das ungünstige Regenerationsgleichgewicht und die sehr geringe Austauschgeschwindigkeit aufgrund der geringen Konzentrationen. Um der letzteren Schwierigkeit zu begegnen, werden die Austauscher als Pulvermischung eingesetzt, die - wegen des zu hohen Druckverlustes solcher Packungen - mit einem Kleber zu Kugeln normaler Größe - 0,3 - 1 mm Ø - granuliert sind. Die Brauchbarkeit des Prinzips der thermischen Regenerierung ist zwar in vielen Anlagen und auch in weiteren Varianten gezeigt worden, die technische Anwendung ist aber durch die geringen nutzbaren Kapazitäten von nur 0,1 - 0,2 val/l eingeschränkt. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich, wenn höherwertige Ionen (Ca, SO₄) im Wasser enthalten sind, die sich sehr viel schlechter verdrängen lassen als Natrium- und Chloridionen /2/.

7.3 Regenerieren mit elektrischem Strom

Ein gequollener Ionenaustauscher stellt einen konzentrierten Elektrolyten dar, bei dem aber nur eine Ionensorte beweglich ist - die Gegenionen. Ein solches System weist ungewöhnliche elektrochemische Eigenschaften auf, die technisch genutzt werden können. Dies geschieht vor allem in der Membrantechnologie, aber auch gewöhnliches Ionenaustauschermaterial kann mit elektrischer Energie behandelt werden.

Die hohe spezifische Leitfähigkeit des Austauschers im Gleichgewicht mit verdünnten Lösungen kann zum Regenerieren von Austauschern benutzt werden. Das Austauscherharz befindet sich in einer Säule zwischen zwei perforierten Elektroden, an denen eine Gleichspannung anliegt. Der Stromtransport wird hauptsächlich von den Gegenionen im Innern der Harzkörner übernommen. Die an Anode oder Kathode gebildeten H⁺- oder OH⁻-Ionen verdrängen daher die ursprünglichen Ionen sehr wirkungsvoll /3/.

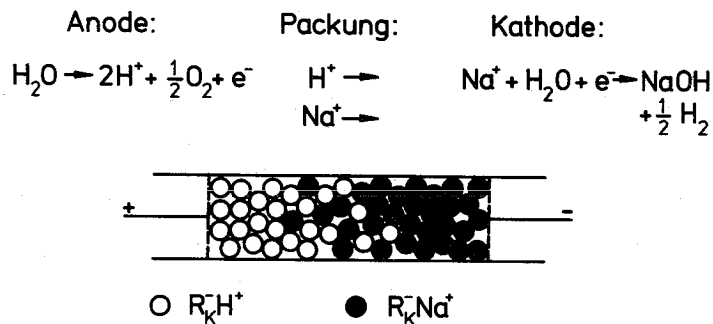


Abbildung 17: Regeneration eines Kationenaustauschers mit elektrischem Strom.

Die Probleme und Schwierigkeiten dieser Regenerationsmethode sind technischer Art. Die Beweglichkeit von H^+ oder OH^- ist so groß, daß ab einem bestimmten Regenerierungsgrad der Stromtransport hauptsächlich durch diese Ionen und in der Lösung erfolgt. Die Elektrolyse von salzarmem Wasser ist aber unwirtschaftlich.

Am besten gelingt die elektrische Regeneration bei schwach dissoziierten Austauschern, die dabei in die undissoziierte Form übergehen /2/.

Trotz mancher Vorteile haben die elektrochemischen Regenerierverfahren bei körnigem Harzmaterial bisher keine nennenswerte Verbreitung gefunden. Das Haupteinsatzgebiet von elektrischer Energie in Verbindung mit Ionenaustauschern liegt bei der Elektrodialyse, also den Membranverfahren.

8. Zusammenfassung

Die Probleme, die beim Einsatz von Ionenaustauschverfahren für die Umwelt entstehen, werden durch die Regeneration der Austauscherharze verursacht. Dabei gelangen sowohl die ursprünglich entfernten Stoffe als auch zusätzliche Chemikalien in Gewässer und beeinträchtigen deren Qualität.

Die gelöst abzugebende Salzmenge kann durch verfahrenstechnisch günstige Regenerationsführung vermindert werden. Dabei lassen sich die Chemikalien u.U. weitgehend ausnutzen.

Eine weitere Verminderung der in Gewässer abzugebenden Salzmengen ist nur möglich, wenn spezielle Regenerierchemikalien verwendet werden, die letztlich zu festen Abfallstoffen führen. Dies aber bedingt vielfach auch andere oder neue Verfahren.

Ein Nachteil nahezu aller derartiger Verfahren ist, daß die Konzentrationen der Regenerierchemikalien gering sind. Dadurch sinkt die nutzbare Kapazität der Austauscher und es werden größere Harzmengen und damit größere und teurere Apparate benötigt.

9. Literatur

- / 1/ MARTINOLA, F.: Ionenaustauscher und Adsorber-vielseitige Hilfsmittel der chemischen Industrie. Chem.-Ing.-Techn. 51 (1979) 728 - 736.
- / 2/ MARTINOLA, F.: Neue Aspekte zur Regeneration von Ionenaustauschern, B.f. Wasser- und Abwasserforschung 10 (1977), 198 - 206.
- / 3/ HELFFERICH, F.: Ionenaustauscher, Bd. 1, Grundlagen, Weinheim, Verlag Chemie 1959.
- / 4/ BLASIUS, E., K.-P. JANZEN: Abhängigkeit der Ionenaustauschereigenschaften von der chemischen Struktur. Chem.-Ing.-Techn. 47 (1975), 594 - 601.
- / 5/ LEWATIT-LEWASORB-Handbuch, Farbenfabriken BAYER-AG, Leverkusen, o.Jg.
- / 6/ HÖLL, W., H. SONTHEIMER: Ion exchange kinetics of the protonation of weak acid ion exchange resins. Chem.Eng.Sci. 32 (1977), 755 - 762.
- / 7/ HÖLL, W., R. KIRCH: Regeneration of weak base ion exchange resins. Desalination 26 (1978), 153 - 162.
- / 8/ HÖLL, W.: Untersuchungen zur Kinetik der Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher. Dissertation Universität Karlsruhe 1976.
- / 9/ DORFNER, K.: Ionenaustauscher, 3. Aufl., Berlin, W. de Gruyter & Co. 1970.
- /10/ VAJNA, S.: Das Intensiv-Fraktionsverfahren, ein neues Verfahren der Ionenaustauschetechnologie. Dechema-Monographien 64 (1970), 173 - 186.
- /11/ PERMUTIT - Ionenaustauscher, Ringbuch mit Gesamtübersicht und Einzeldarstellungen. PERMUTIT-AG, Berlin, o.Jg.
- /12/ SCHMIDT, E., (PERMUTIT-AG), Private Mitteilung.

- /13/ KUNIN, R., B. VASSILIOU: New deionization techniques based upon weak electrolyte ion exchange resins. I & EC, Process, Design and Development 3 (1964), 404 - 409.
- /14/ HÖLL, W., B. KIEHLING: Nitrat- und Sulfatentfernung aus Rohwässern durch Anionenaustausch. Vom Wasser 53 (1979), 198 - 202.
- /15/ BERGER-WITTMAR, C., H. SONTHEIMER: Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher mit Kohlendioxid. Vom Wasser 47 (1976), 297 - 329.
- /16/ BERGER-WITTMAR, C., H. SONTHEIMER: Untersuchungen zur Entkarbonisierung von Wässern mittels Ionenaustausch. Vom Wasser 49 (1977), 203 - 219.
- /17/ HÖLL, W., B. KIEHLING: Sulfatentfernung durch Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2992.
- /18/ BOARI, G., L. LIBERTI, M. SANTORI, L. SPINOSA: Advanced Evaporation plants with sulfate removal by ion exchange. Desalination 19 (1976), 283 - 298.
- /19/ EPSTEIN, A.C., M.B. YELIGAR: Desalination of brackish waters by ion exchange. Ion Exchange and membranes 1 (1973), 159 - 170.
- /20/ SIROTHERM: Ion exchange resins for desalination. Japan Sirotherm Limited, Process-Information, Bulletin No. 523.