

KfK 3407
September 1982

Teilentsalzung mit Entkarbonisierung durch ein Mischbett aus schwach saurem und stark basischem Ionenaustauschermaterial

W. Höll, B. Kiehling, P. Daum
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3407

Teilentsalzung mit Entkarbonisierung durch ein
Mischbett aus schwach saurem und stark basischem
Ionenaustauschermaterial

W. Höll, B. Kiehling, P. Daum

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Die Kombination eines schwach sauren Austauschers in der freien Säureform und eines stark basischen Austauschers in Hydrogenkarbonatform ermöglicht eine Verminderung des Neutralsalzgehalts von Trinkwasser. Die wichtigste Eigenschaft dieser Austauserkombination ist die Möglichkeit, beide Harze gleichzeitig mit Kohlensäure zu regenerieren, wobei der Kationenaustauscher die Wasserstoffionen und der Anionenaustauscher die Hydrogenkarbonationen des Regeneriermittels ausnutzt. Am Beispiel der Entfernung von Calciumsulfat aus dem Rohwasser eines Wasserwerks wurde dieses Verfahren unter praktischen Bedingungen getestet. Es konnte gezeigt werden, daß die Gesamthärte von 5,5 auf 3,5 mol/m³ und der Sulfatgehalt von 2 auf 0,5 mol/m³ reduziert wird. Die Brauchbarkeit des Verfahrensprinzips ist damit nachgewiesen.

Combined partial demineralization and softening of water by a mixed bed of weak acid and strong base ion exchanger material

Abstract:

By combining a weak acid exchange resin in its free acid form and a strong base exchanger which is loaded with bicarbonate ions an elimination of neutral salts from drinking water can be achieved. The most important property of this combination of exchange resins is the possibility of using carbonic acid for regeneration. In this step the cation exchanger utilizes the protons and the anion exchanger the bicarbonate ions of the regenerant. The process has been tested for the removal of calcium sulfate from the raw water of a municipal water supply. Water hardness could be decreased from 5.5 mole/m³ to 3.5 mole/m³ and the sulfate concentration was diminished from 2 mole/m³ to 0.5 mole/m³. The feasibility of this desalination process thus could be demonstrated.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einführung	1
2.	Verfahrensprinzip	2
3.	Experimentelle Untersuchungen	3
3.1	Versuchsaufbau und Durchführung, Analytik	3
3.2	Austauscherharze, Rohwässer	5
4.	Ergebnisse	6
4.1	Regeneration	6
4.1.1	Allgemeines	6
4.1.2	Regenerationsverläufe	6
4.1.3	CO ₂ -Verbrauch	7
4.1.4	Nutzbare Kapazitäten der Austauscherharze	7
4.1.5	Ausfällungen während der Regeneration	10
4.2	Teilentsalzung	10
4.2.1	Allgemeines	10
4.2.2	Verminderung der Gesamthärte	11
4.2.3	Sulfat- und Chloridkonzentration	12
4.2.4	pH-Wert und Leitfähigkeit	12
5.	Abschätzung der CO ₂ -Kosten	20
6.	Diskussion und Ausblick	21
7.	Literatur	22
8.	Anhang	23

Vorwort

Die Versuche zur Teilentsalzung, über die hier berichtet wird, wurden in der Zeit von Juni 1981 bis März 1982 im Wasserwerk Poltringen der Ammertal-Schönbuch-Gruppe durchgeführt, wo schon im Jahre 1979 Versuche zur Sulfatentfernung durchgeführt wurden.

Der Dank der Verfasser gilt:

- der Ammertal-Schönbuch-Gruppe, und hier insbesondere den Herren Brumme und Gentner für die Genehmigung zur Durchführung dieser Versuche,
- den Firmen BAYER AG und ROHM AND HAAS DEUTSCHLAND für die kostenlose Überlassung der Austauschharze,
- Herrn Löhrhoff und Herrn Hirt vom Wasserwerk Poltringen für die bereitwillige Unterstützung und Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Vertical text along the left edge of the page, possibly a page number or header.

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or introductory sentence.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Handwritten text in the middle section of the page.

Handwritten text in the lower middle section of the page.

1. Einführung

In jüngster Zeit wird die Trinkwasseraufbereitung in zunehmendem Maße mit der Forderung nach einer Teilentsalzung konfrontiert. Der gestiegene Wasserverbrauch zwingt an vielen Stellen dazu, auf Vorkommen mit höheren Neutralsalzgehalten zurückzugreifen. In vielen genutzten Brunnen wird außerdem ein stetiger Anstieg des Salzgehalts des Rohwassers festgestellt.

Eine Verminderung des Neutralsalzgehalts gelingt nicht mehr mit chemischen Verfahren, sondern erfordert den Einsatz physikalisch-chemischer Methoden wie Umkehrosmose oder Ionenaustausch. Dabei bietet der Ionenaustausch insofern Vorteile, als es eher gelingt, die störenden Salzbestandteile aus dem Wasser zu entfernen, ohne gleichzeitig auch erwünschte Inhaltsstoffe zu beseitigen. Hauptproblem der herkömmlichen Austauschverfahren ist jedoch die mit starken Säuren und Laugen durchgeführte Regeneration, die zu beträchtlichen Aufsalzungen von Vorflutern und Gewässern führen kann.

Abhilfe kann hier der Einsatz von Kohlensäure schaffen. Allerdings ist der Wirkungsgrad eines darauf aufbauenden Entkarbonisierungsverfahrens gering /1/. Auch läßt sich auf diese Weise nicht die Konzentration von Neutralsalzanionen vermindern. Dies gelingt nur mit Hilfe von Anionenaustauschern, die mit Hydrogenkarbonationen beladen sind. Zur Regeneration der Anionenaustauscher kann ebenfalls CO_2 verwendet werden /2/.

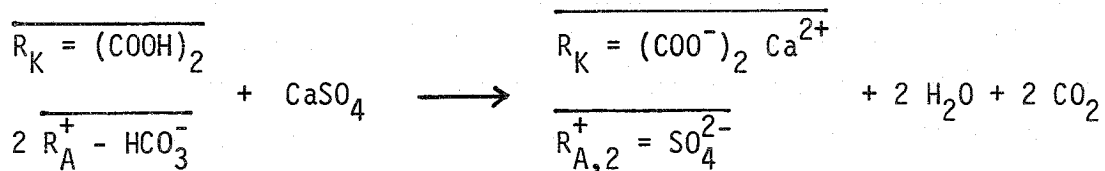
Ein Austauschverfahren, in dem eine Kombination von schwach sauren und stark basischen Austauscher verwendet wird, um sowohl Härtebildner als auch störende Neutralsalzanionen zu entfernen, wurde 1981 im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelt. Besonderheit dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß beide Austauscherarten gemeinsam und ausschließlich mit Hilfe von CO_2 regeneriert werden.

Die Grundlagen zu diesem Regenerationsprinzip wurden in früheren Arbeiten bereits ausführlich diskutiert /3, 4/.

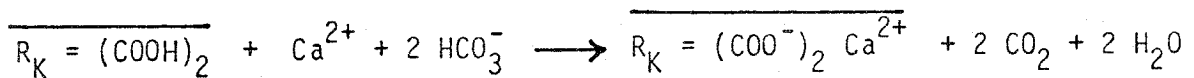
Im Anschluß an erste erfolgreiche Versuche im Laboratorium wurde dieses kombinierte Ionenaustauschverfahren unter praktischen Bedingungen im Wasserwerk Poltringen der Ammertal-Schönbuch-Gruppe getestet. In diesem Werk werden aus verschiedenen Tiefbrunnen Grundwässer gefördert, die bis zu 35° d Härte bei gleichzeitig hohen Sulfatgehalten bis zu 300 mg/l aufweisen.

2. Verfahrensprinzip

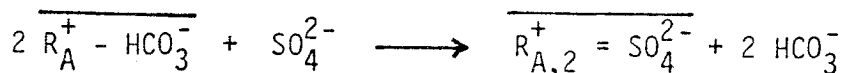
Das Teilentsalzungsverfahren beruht auf dem Einsatz eines schwach sauren Austauschers in der freien Säureform und eines stark basischen Austauschers in HCO_3^- -Form. Aus gipshaltigem Wasser entfernt diese Austauschermischung CaSO_4 und es entsteht ausgasbare Kohlensäure:



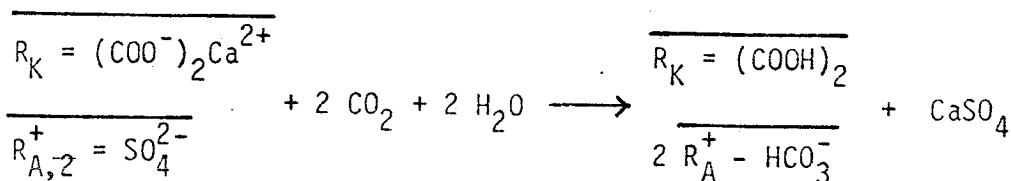
Anionen- und Kationenaustausch sind jedoch stöchiometrisch nicht gekoppelt. Bei ausreichender nutzbarer Kationenaustauscherkapazität läuft zusätzlich noch eine "normale" Entkarbonisierung ab:



Sowohl bei der Entkarbonisierung als auch bei der Neutralsalzentfernung entsteht ausgasbare Kohlensäure. Bei Überschüssen an nutzbarer Kapazität des Anionenaustauschers werden dagegen zusätzliche Sulfationen gegen Hydrogenkarbonationen ausgetauscht.



Für die Regeneration der Austauscher wird die Reaktionsrichtung umgekehrt. Es wird der CO_2 -Gehalt des Wassers erhöht (durch Lösen unter Druck). Dadurch wird der Kationenaustauscher teilweise wieder in die freie Säureform überführt und der Anionenaustauscher wieder mit HCO_3^- -Ionen beladen. Diese Art der Regeneration erlaubt es, daß sowohl das Kation (H^+) als auch Anion (HCO_3^-) des Regeneriermittels ausgenutzt werden.



In der Regeneration kommen beide Harze zunächst in Kontakt mit Wasser mit niedrigem pH-Wert. Infolgedessen wird der Kationenaustauscher zunächst gut und der Anionenaustauscher schlecht regeneriert. Entsprechend steigt die Calciumkonzentration zunächst schnell. Durch den damit verbundenen Anstieg des pH-Werts verschlechtert sich die Gleichgewichtslage der Kationenaustauscher-Regeneration. Jedoch erhöht sich der Anteil an HCO_3^- an der gelösten Kohlensäure, so daß nun der Anionenaustauscher in vermehrtem Maße in die HCO_3^- -Form überführt wird. Dadurch vermindert sich die Bikarbonatkonzentration, was wiederum die Regeneration des Kationenaustauschers fördert.

Auf diese Weise sorgt jeder der beiden Austauscher für optimale Regenerationsbedingungen für den Partner. Beide werden dadurch sehr viel wirkungsvoller mit CO_2 regeneriert, als dies getrennt bei jedem Harz allein möglich ist.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1. Versuchsaufbau und Durchführung, Analytik

Die im Wasserwerk Poltringen benutzte Versuchsanlage ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Die Anlage besteht aus einer Filtersäule von 120 mm Innendurchmesser und 800 mm Länge mit Zu- und Abführleitungen für Wasser, Regenerierlösung und CO_2 -Gas.

Zur Teilentsalzung tritt das Rohwasser über das Ventil W 1 ein, passiert die Säule im Abstrom und gelangt über die Steigleitung St zu den Meßstellen für pH-Wert und Leitfähigkeit sowie zum Anschluß des Probennehmers.

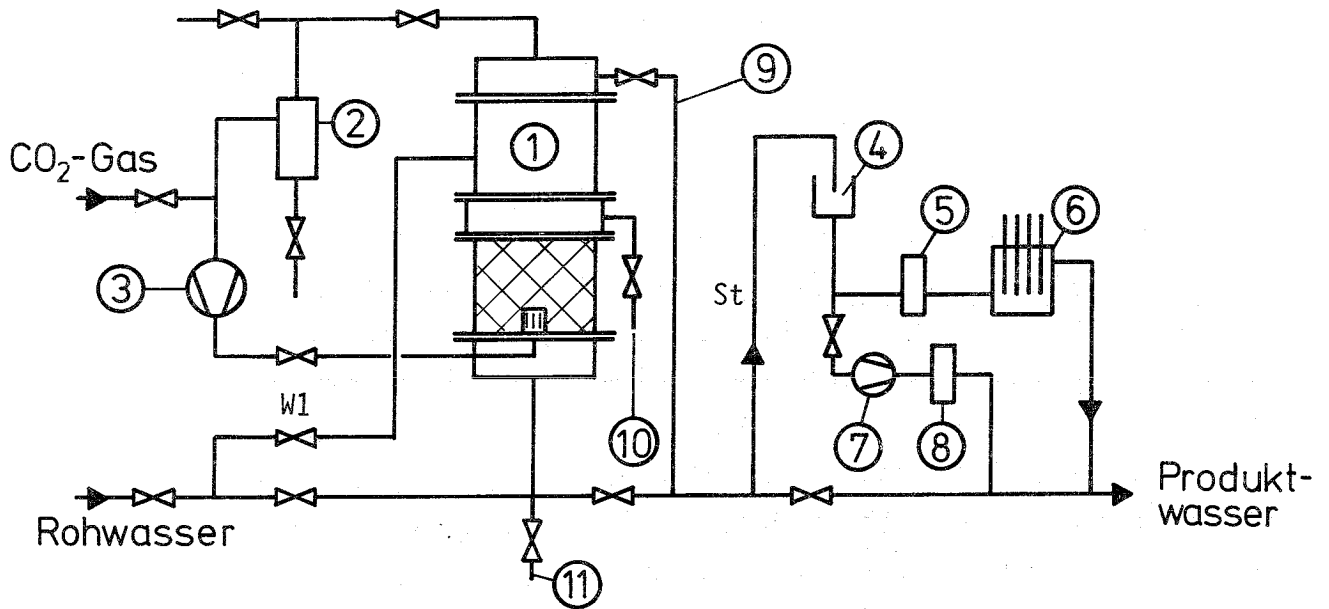


Abbildung 1: Schema der Versuchsanlage. 1 = Austauscherfilter, 2 = Wasserabscheider, 3 = Kompressor, 4 = Überlaufbehälter, 5 = pH-Meßzelle, 6 = Anschluß für Probennehmer, 7 = Bypasspumpe, 8 = Leitfähigkeitsmeßzelle, 9 = Spülwasserleitung, 10 = Entnahmeleitung für Proben während der Regeneration, 11 = Entleerungsleitung.

Aus dem ablaufenden Produktwasser konnten damit in Zeitabständen von 1, 2 oder 4 Stunden Proben entnommen werden. Meßgrößen waren in allen Versuchen die Gesamthärte und die Sulfatkonzentration, in einigen Versuchen wurden zusätzlich auch die Chlorid- und Calciumkonzentrationen bestimmt. Unabhängig von der Probenahme wurden in allen Versuchen pH-Wert und Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen und über einen Schreiber aufgezeichnet.

Zur Regeneration wird der Durchfluß unterbrochen, es wird CO_2 -Gas unter einem Partialdruck von 2 bar in das Filter eingeblasen

und im Kreislauf gepumpt. Aus der Vorratsflasche muß nur soviel nachgeliefert werden, wie durch Auflösen im Wasser und durch die Regeneration verbraucht wird. Während der Regeneration können über ein in der Mitte der Säule angebrachtes Ventil Proben zur Überwachung des Regenerationsverlaufs entnommen werden. Der Gasdruck in der Säule wird dazu benutzt, die Lösung am Ende des Regeneriervorgangs schnell aus dem Filter herauszudrücken.

3.2 Austauschharze, Rohwässer

Für die Versuche wurden zwei verschiedene Austauscherkombinationen verwendet, wobei zusätzlich noch die Mischungsverhältnisse variiert wurden. Alle Angaben sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1: Austauscherharze, Mischungsverhältnisse

Austauscher	Typ	Kapazität +)	Mischungsverhältnis
AMBERLITE IRC 50	schwach sauer Methacrylatharz		$\frac{1\ 1}{0,5\ 1}$ $\frac{1\ 1}{1\ 1}$ $\frac{1\ 1}{3\ 1}$
AMBERLITE IRA 410	stark basisch Typ II		
LEWATIT CNP 80	schwach sauer Acrylatharz		$\frac{1\ 1}{3\ 1}$
LEWATIT M 600	stark basisch Typ II		

+) angegeben in mol H^+ , bzw Cl^- -Ionen pro Liter Schüttvolumen

Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Rohwässern von unterschiedlichem Gipsgehalt durchgeführt. Die Konzentrationen der verschiedenen Ionenspecies, die am Austausch beteiligt sind, sind in den Tabellen des Anhangs enthalten. Die nicht in allen Versuchen bestimmten Säure- und Basekapazitäten sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Säure- und Basekapazitäten der Rohwässer

	Säure- Kapazität in mmol/l	Base- Kapazität in mmol/l
Rohwasser 1	7,47	0,64
Rohwasser 2	7,17	1,11

4. Ergebnisse

4.1 Regeneration

4.1.1 Allgemeines

Die Regeneration wurde bei allen Versuchen mit unbehandeltem Rohwasser und absatzweise in drei Stufen durchgeführt. Die Zeitdauer der ersten Stufe betrug 120 Minuten, die der zweiten 60 Minuten und die der dritten 30 Minuten. Diese Zeitabstufung ergab sich aufgrund von Ergebnissen aus Vorversuchen. Es zeigte sich jedoch, daß bei wenig Anionenaustauscherharz (wie in den Serien 2 und 3) kürzere Zeiten ausreichen.

In allen Fällen betrug der CO₂-Partialdruck während der Regeneration 2 bar. Das Regeneratvolumen betrug insgesamt (alle drei Stufen zusammen) jeweils etwa 3 bis 5 Bettvolumina.

Alle Zahlenwerte sind in den Tabellen des Anhangs "A" enthalten.

4.1.2 Regenerationsverläufe

Die Verläufe der Konzentrationen von Gesamthärte (Calcium + Magnesium) und Sulfat sowie in einigen Fällen auch von Calcium und Chlorid während der Regeneration sind für je einen Versuch jeder Serie in den Abbildungen 2.1 und 2.2 enthalten. Die Kurvenverläufe zeigen, daß beträchtliche Anreicherungen erreicht werden.

Für die verschiedenen Mischungsverhältnisse ergaben sich charakteristische Unterschiede in den maximalen Konzentrationen. Je geringer die Anionenaustauschermenge war, desto kleiner waren auch die maximalen Calcium- und Magnesiumkonzentrationen, was in Einklang mit theoretischen Überlegungen steht. Als Folge davon wurde auch eine

etwas geringere Anreicherung des Regenerats mit Sulfat und Chloridionen erreicht.

Der Vergleich der Versuchsserien 5 und 6 zeigt den Einfluß des pK-Werts des Kationenaustauschers. In den Versuchen mit dem schwächer sauren Methacrylat-Harz IRC 50 werden um 50 % größere Calcium- und Magnesium-Konzentrationen erreicht als mit dem stärker sauren CNP 80. Als Folge der geringeren Aufkonzentrierung wird auch die Regenerationswirkung beim Anionenaustauscher schlechter.

4.1.3 CO₂-Verbrauch

Die für die Regeneration verbrauchten CO₂-Volumina sind in den Ergebnistabellen mit enthalten. Diese Zahlenwerte können jedoch nur als ungefähre Anhaltswerte betrachtet werden, da das Einströmen in die Säule nicht bei konstantem Druck erfolgte. Im ungünstigsten Fall, daß diese Volumina tatsächlich bei 2 bar verbraucht wurden, errechnen sich daraus die in Spalte 10 angegebenen CO₂-Mengen.

4.1.4 Nutzbare Kapazitäten der Austauscherharze

Die nutzbaren Kapazitäten der Austauscherharze, die in der Regeneration erzielt wurden, wurden aus den Ergebnissen der jeweils folgenden Teilentsalzung in der Form

$$\eta = \frac{\text{entfernte Ionenmenge in Äquivalenten}}{\text{Harzmenge} \times \text{Totalkapazität}}$$

als prozentualer Anteil der Totalkapazität der Austauscher berechnet. Aus den Zahlenwerten, die in den Spalten 14 und 15 des Anhangs "A" eingetragen sind, ergibt sich die erwartete Tatsache, daß die nutzbare Kapazität des Kationenaustauschers umso größer ist, je mehr Anionenaustauscher im System vorliegt. Bei dem Harz AMBERLITE IRC 50 wurden teilweise 50 - 60 % der Totalkapazität erreicht. Umgekehrt ist die nutzbare Kapazität des Anionenaustauschers umso höher, je größer das Verhältnis V_K/V_A wird, hier konnten bei dem Austauscher AMBERLITE IRA 410 bis zu 40 % der Totalkapazität erreicht werden.

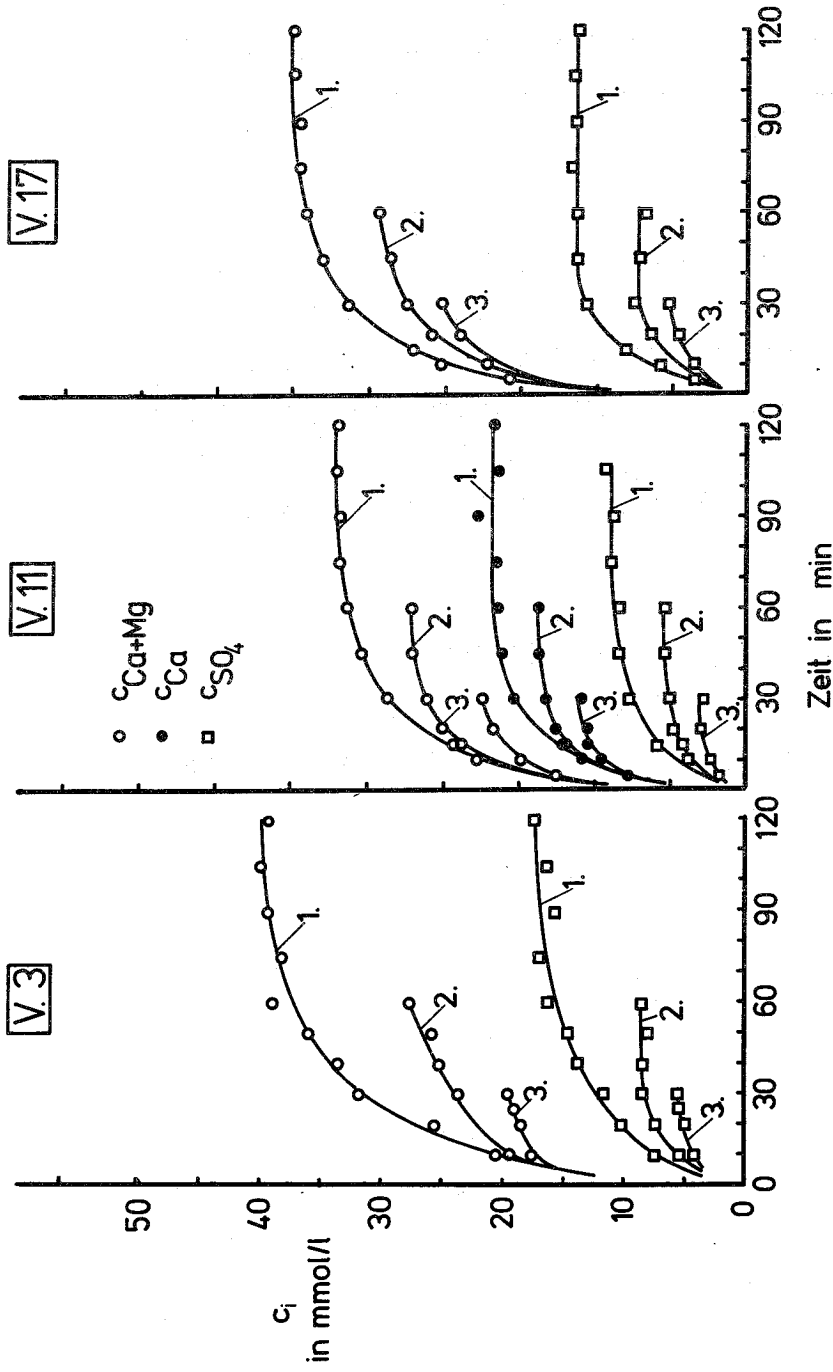


Abbildung 2.1: Konzentrationsverläufe während der Regeneration bei je einem Versuch der Versuchsserien 1 bis 3.

V.19

V.24

V.30

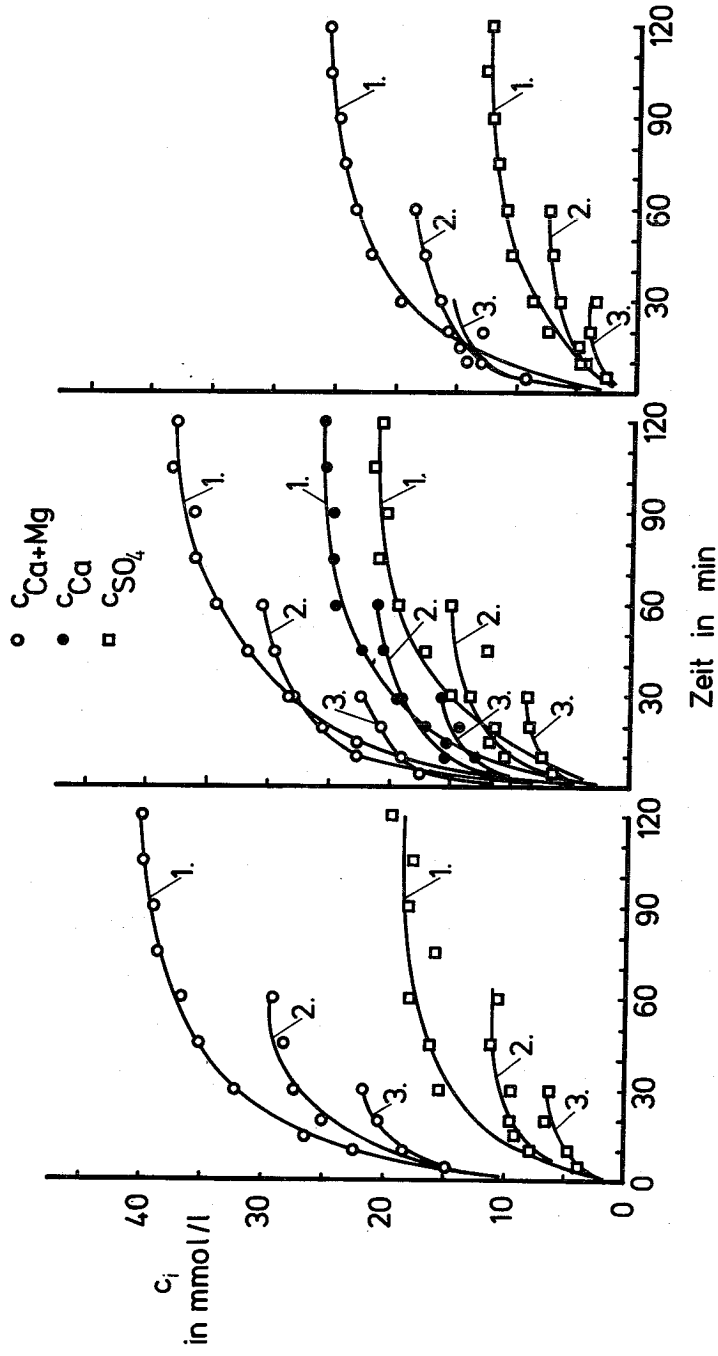


Abbildung 2.2: Konzentrationsverläufe während der Regeneration bei je einem Versuch der Versuchsserien 4 bis 6.

4.1.5 Ausfällungen während der Regeneration

In praktisch allen Regenerationen wurden Ausfällungen beobachtet. Analysen ergaben, daß es sich hierbei in der Hauptsache um CaCO_3 handelte, in Spuren konnte auch CaSO_4 nachgewiesen werden. Aus den Konzentrationen von Gesamthärte und Sulfat im Regenerat sowie dem Regeneratvolumen läßt sich berechnen, daß teilweise bis zu 50 % der Härtebildner und 20 - 50 % des Sulfats in der Regeneration in feste Form überführt worden sind. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in den Spalten 10 und 11 des Anhangs "B" zusammengefaßt.

4.2 Teilentsalzung

4.2.1 Allgemeines

In den Versuchsserien 1 bis 4 wurde ein hartes aber relativ Sulfat-armes Rohwasser verwendet. Dieses Wasser wurde aus einer Druckleitung entnommen, die unter einem konstanten Überdruck von 6 bar stand. Infolgedessen traten während der Versuchsdauer von je 24 Stunden nur geringfügige Durchsatzschwankungen auf. Auch die Bildung von CO_2 -Gasblasen im Filterbett führte nicht zu nennenswerten Verminderungen.

Für die Serien 5 und 6 wurde dagegen ein Sulfat-reicheres Rohwasser aus einem der Vorratsbecken des Wasserwerks benutzt. Da aus diesem Becken während der Nacht Wasser in einen Hochbehälter gepumpt wird und die Versuchsanlage keine Druckerhöhungspumpe besaß, ergaben sich teilweise starke Durchsatzschwankungen. Die in den Spalten 2 und 3 des Anhangs "B" angegebenen Werte stellen die mittleren Durchsätze während eines Versuchs dar, die mit Hilfe der gemessenen Gesamtdurchflußmenge berechnet wurden.

In den Spalten 4 und 5 sind die pro Versuch aus dem Rohwasser entfernten Mole an Härtebildnern (Calcium und Magnesium) sowie an Sulfationen angegeben. Vereinfachend wurde dabei angenommen,

daß keine Chloridionen eliminiert wurden bzw. daß aufgenommenes Cl^- vollständig wieder durch SO_4 verdrängt wurde.

Die Zahlenwerte der Spalten 6 und 7 geben an, wieviel Wasser pro Volumen Kationen- bzw. Anionenaustauscher (in der Mischung) durchgesetzt werden konnte, bis die Zulaufkonzentration wieder erreicht wurde. In den Spalten 8 und 9 sind die mittleren Konzentrationen an Härtebildnern und an Sulfat in dieser teilent-salzten Wassermenge angegeben.

4.2.2 Verminderung der Gesamthärte

Nach der Regeneration kommt das teilweise regenerierte Austauschharz in Kontakt mit dem Rohwasser. Entsprechend der Restbeladung mit Calcium und Magnesium entfernt der Kationenaustauscher diese beiden Kationen bis zu einem Gleichgewichtswert. Die Durchbruchskurven der Gesamthärte sind in den Abbildungen 3.1 bis 3.6 enthalten.

Die Kurvenverläufe zeigen, daß es gelingt, die Gesamthärte teilweise beträchtlich zu vermindern. Zu Versuchsbeginn lag die Konzentration von Calcium + Magnesium bei 3 - 3,5 mmol/l. Die geringe Austauschgeschwindigkeit an den schwach sauren Harzen bewirkt jedoch, daß einigermaßen konstante Ablaufkonzentrationen nur erreicht werden, wenn die Filtergeschwindigkeit unter 1,5 m/h liegt.

Auch in den Durchbruchskurven zeigt sich der Unterschied zwischen den beiden verwendeten Kationenaustauschertypen. Das schwächer saure Harz IRC 50 entfernt die Härtebildner nicht ganz so gut (etwas höhere Restkonzentrationen), zeigt aber einen langsameren Durchbruch (Versuche 24 - 27). Demgegenüber bewirkt die größere Selektivität des stärker sauren Austauschers CNP 80, daß die Ablaufkonzentration etwas kleiner und der Durchbruch schärfer ausgeprägt ist.

Für einige Versuche wurden in verschiedenen Serien auch die Durchbruchkurven von Calcium allein ermittelt. Dabei wurde gefunden, daß die Elimination beider Ionenarten in etwa zu gleichen Anteilen erfolgt. Nennenswerte Selektivitätserscheinungen waren nicht zu beachten.

4.2.3 Sulfat- und Chloridkonzentration

Die Durchbruchkurven für SO_4 (und Cl^-) sind ebenfalls in den Abbildungen 3.1 bis 3.6 enthalten. Sie machen deutlich, daß die Sulfatkonzentrationen zu Beginn beträchtlich vermindert werden können. Die anfänglich gemessenen Restkonzentrationen lagen bei 0,4 - 0,6 mmol/l und damit teilweise unter den Werten, die bei einer früheren Versuchsreihe gemessen wurden, in der nur Anionenaustauscherharz eingesetzt war /5/. Die Chloridkonzentration wird anfänglich ebenfalls herabgesetzt, zeigt dann aber die typischen Überhöhungen aufgrund der Verdrängung durch Sulfat.

Da nur wenige Versuche mit dem Austauscherharz M 600 durchgeführt wurden, lassen sich charakteristische Unterschiede zu dem Harz IRA 410 nicht feststellen. Die Sulfatkonzentrationen scheinen in den Versuchen mit M 600 etwas über denen zu liegen, die mit dem Austauscher IRA 410 erzielt wurden, was aber möglicherweise eine Folge der schlechteren Regenerationswirkung ist.

4.2.4 pH-Wert und Leitfähigkeit

Die Verläufe des pH-Werts sind in den Abbildungen 4.1 bis 4.6 enthalten. Als Folge der Bildung von Kohlensäure liegt der pH-Wert zunächst deutlich unter dem des Rohwassers und nähert sich diesem mit abnehmender Entsalzungswirkung. Höhere Werte, wie sie in dem reinen Anionenaustauschverfahren beobachtet wurden /5/, treten hier nicht auf. Die Nachaufbereitung des Produktwassers kann sich hier also auf eine reine Entsäuerung, etwa durch Verrieseln, beschränken.

Die Leitfähigkeiten verlaufen qualitativ in etwa parallel zu den pH-Werten. Allerdings wird der Zahlenwert des Rohwassers zumeist überschritten, was möglicherweise mit dem Austausch

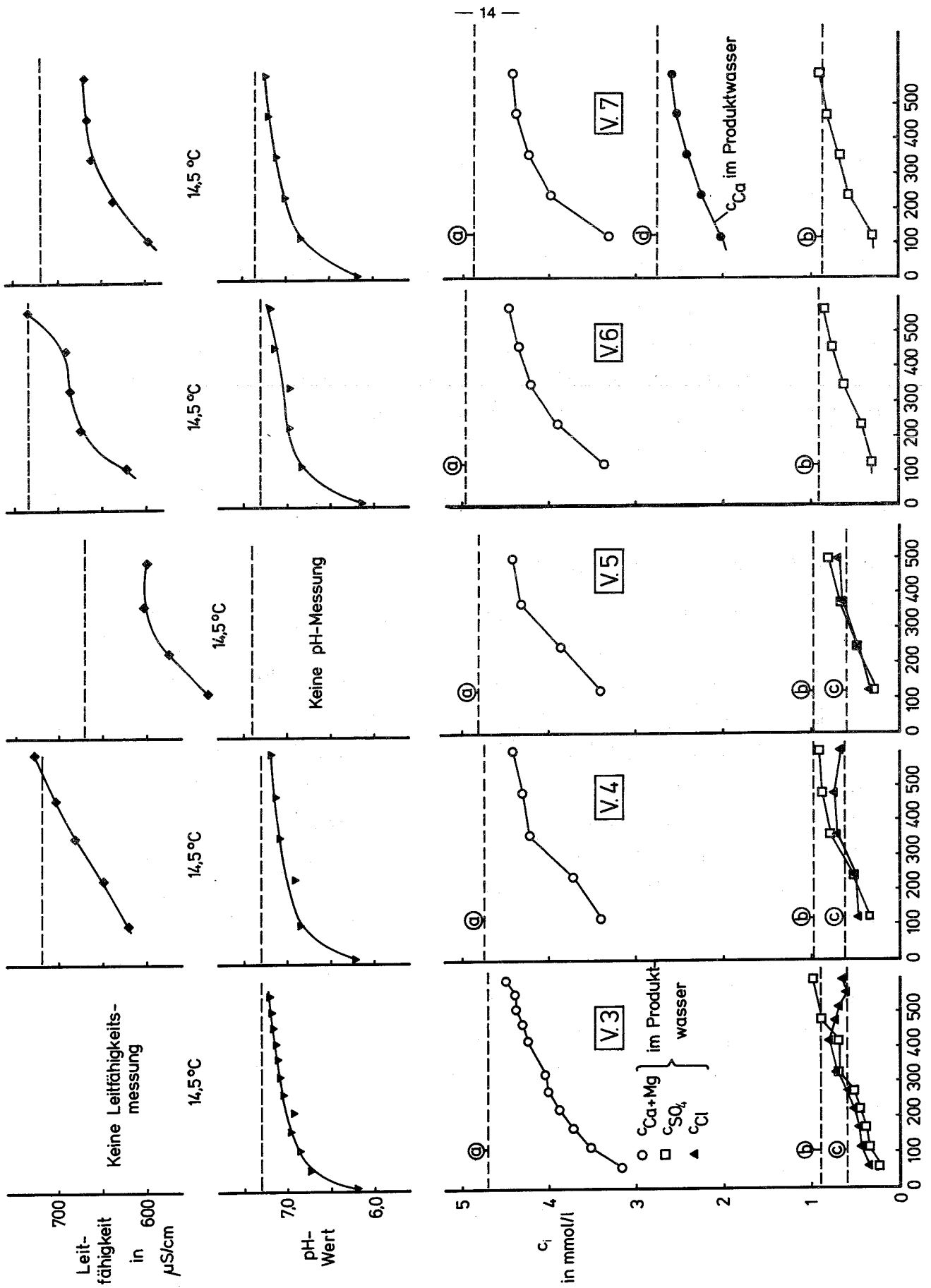
"langsamer" Ionen durch beweglichere Spezies zusammenhängt. Beim vollständigen Durchbruch müßte wieder die Leitfähigkeit des Rohwassers erreicht werden. Eine derartige Tendenz ist aber nur in wenigen Versuchen zu erkennen, woraus geschlossen werden kann, daß ein vollständiger Durchbruch in keinem Versuch erreicht wurde.

Möglicherweise kann eine der beiden Größen trotz der in diesen Versuchen ermittelten Verläufe zur Steuerung automatischer Anlagen herangezogen werden, doch läßt sich dies an Hand der vorliegenden Ergebnisse noch nicht entscheiden.

5. Abschätzung der CO₂-Kosten

Das CO₂-Gas ist im Regelfall, d.h. bei störungsfreiem Betrieb, die einzige bei diesem Verfahren benötigte Chemikalie, sodaß die Betriebskosten im wesentlichen durch die verbrauchte CO₂-Menge bestimmt werden. Das in der Regeneration benötigte Gas läßt sich in zwei Anteile aufspalten: Der eine Teil wird unmittelbar zur Regeneration der Harze benötigt, während der zweite Teil "nur" im Regenerierwasser gelöst ist. Diese gelöste Menge ist in der Regel größer als die zur eigentlichen Regeneration verbrauchte Menge an CO₂. Daher lassen sich Kosten einsparen, wenn aus dem Regenerierwasser soviel CO₂ wie möglich zurückgewonnen wird.

Wird ein CO₂-Preis von DM 400.- pro Tonne zugrunde gelegt, so kostet 1 mol CO₂ 1,76 Dpf, d.h. pro Äquivalent Salz, das aus dem Wasser entfernt wird, entstehen Chemikalienkosten von Dpf 1,76 pro m³. Die in Wasser bei 10°C gelöste CO₂-Menge ergibt sich über das Gesetz von HENRY-DALTON zu 52,57 mol/m³ bar /6/. In technischen Betriebsanlagen sollte es möglich sein, soviel CO₂ zurückzugewinnen, daß nur noch die bei Umgebungsdruck (1 bar) gelöste Menge im Regenerierwasser zurückbleibt. Damit entstehen weitere Kosten (d.h. Verluste) in Höhe von DM 0,93 pro m³ Regenerat.



Durchgesetztes Wasservolumen in l

Abbildung 3.1: Durchbruchkurven, pH-Wert und Leitfähigkeit im aufbereiteten Wasser der Versuche der Serie 1. a = Gesamthärte, b = Sulfatkonzentration, c = Chloridkonzentration d = Calciumkonzentration im Rohwasser.

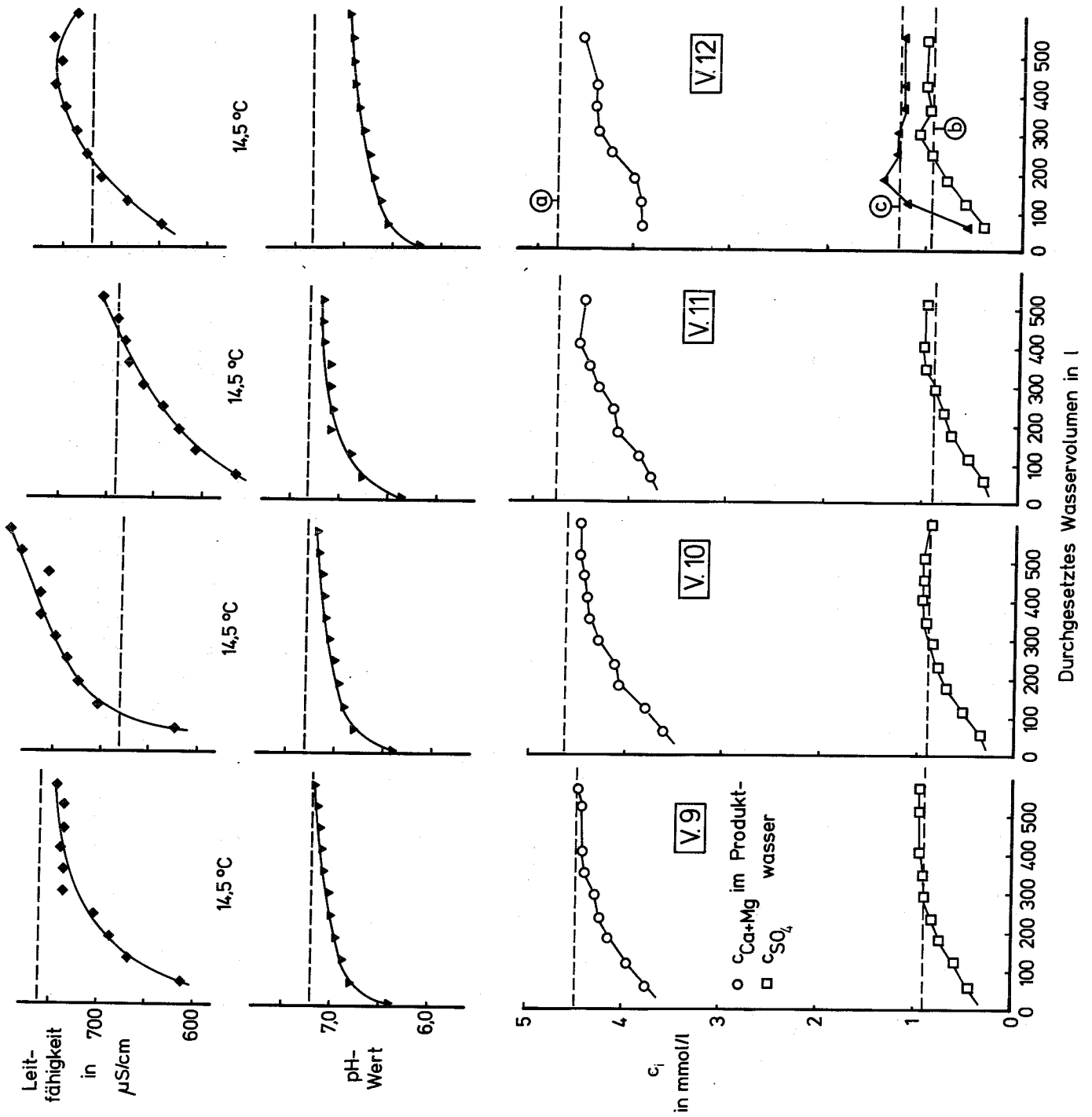


Abbildung 3.2: Durchbruchkurven, pH-Wert und Leitfähigkeit des aufbereiteten Wassers der Versuche der Serie 2. a = Gesamthärte, b = Sulfatkonzentration, c = Chloridkonzentration im Rohwasser.

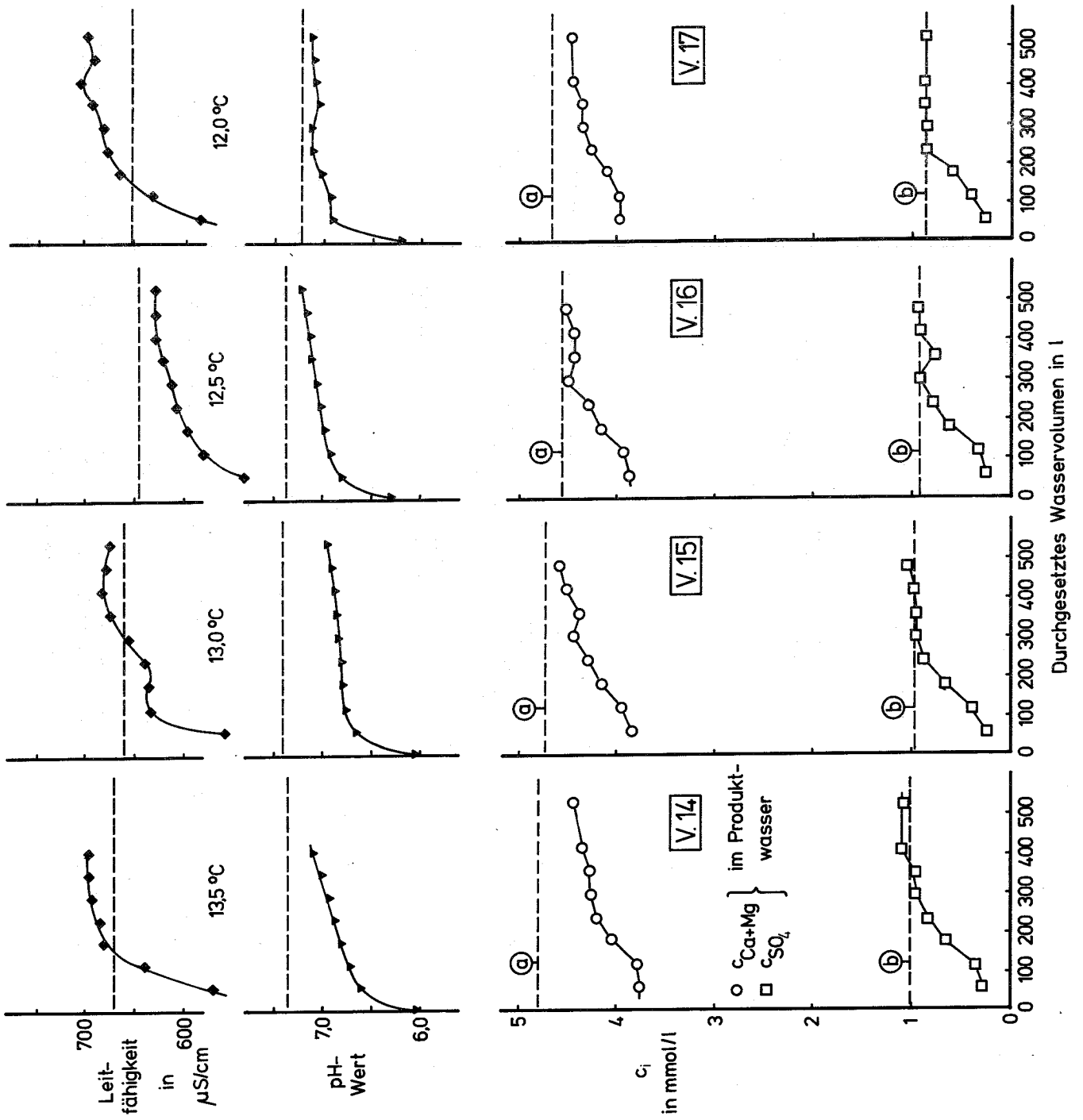


Abbildung 3.3: Durchbruchkurven, pH-Wert und Leitfähigkeit des aufbereiteten Wassers der Versuche der Serie 3. a = Gesamthärte, b = Sulfatkonzentration des Rohwassers.

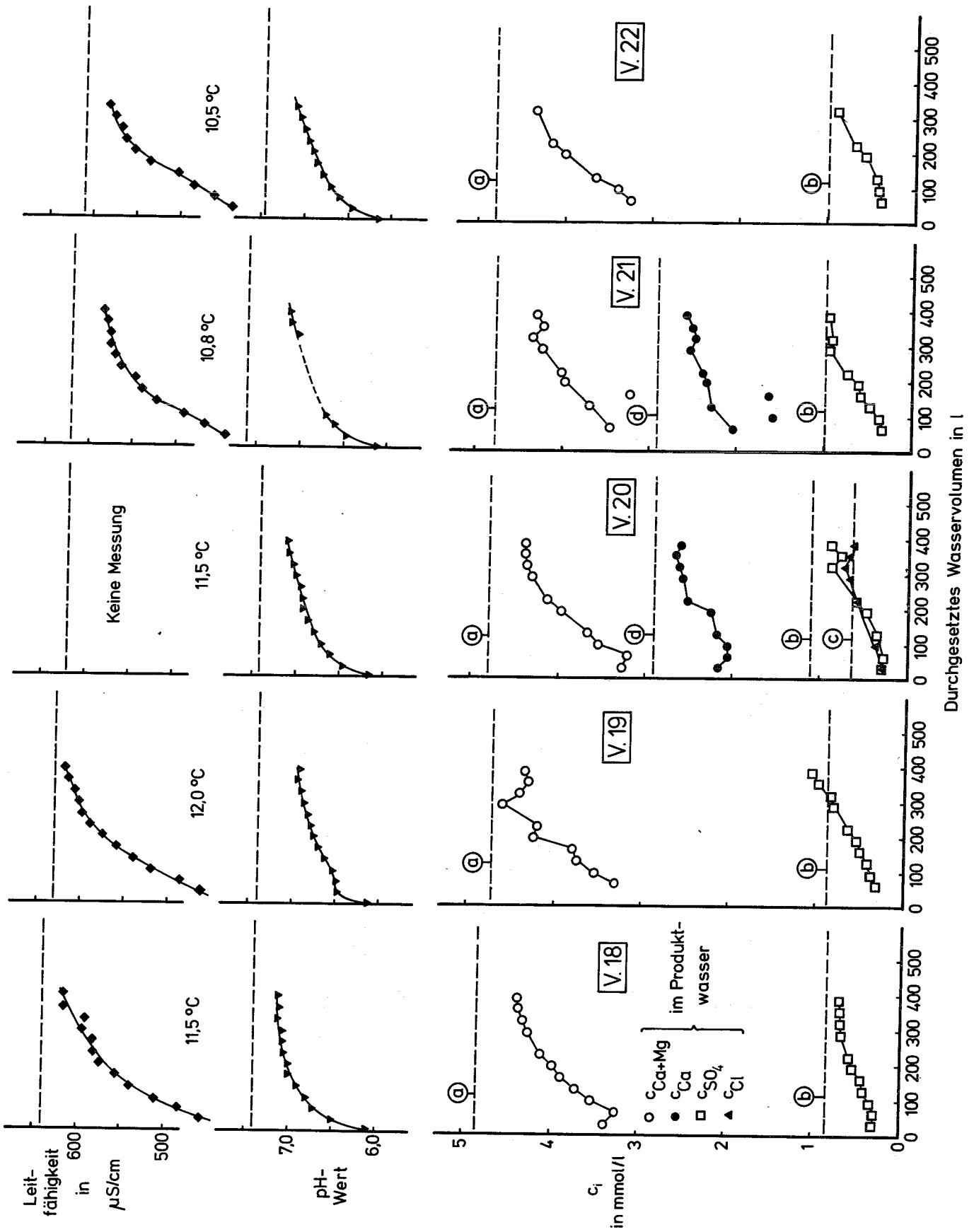


Abbildung 3.4: Durchbruchkurven, pH-Wert und Leitfähigkeit des aufbereiteten Wassers der Versuch der Serie 4. a = Gesamthärte, b = Sulfatkonzentration, c = Chloridkonzentration, d = Calciumkonzentration des Rohwassers.

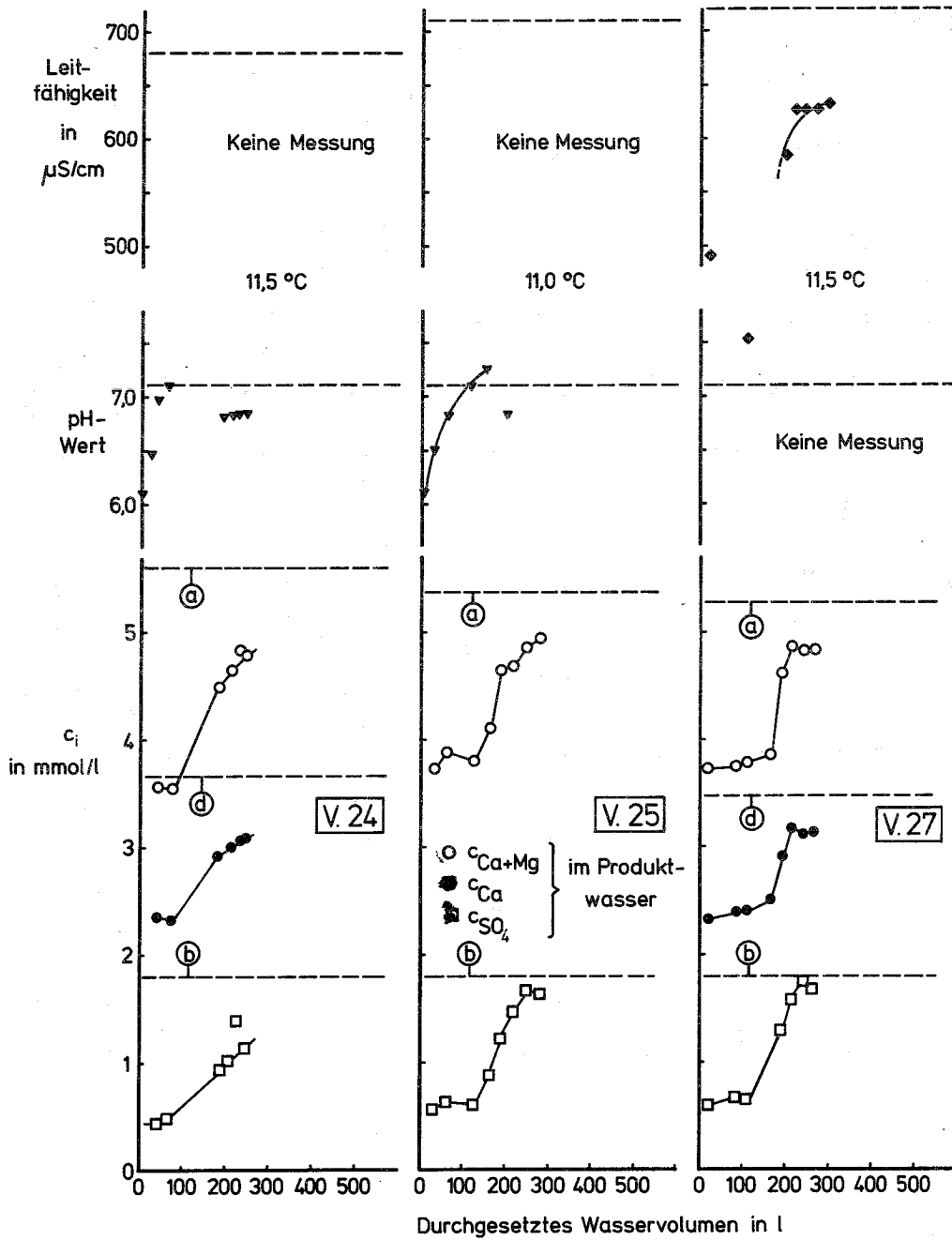


Abbildung 3.5: Durchbruchkurven, pH-Wert und Leitfähigkeit des aufbereiteten Wassers der Versuche der Serie 5. a = Gesamthärte, b = Sulfatkonzentration, d = Calciumkonzentration des Rohwassers.

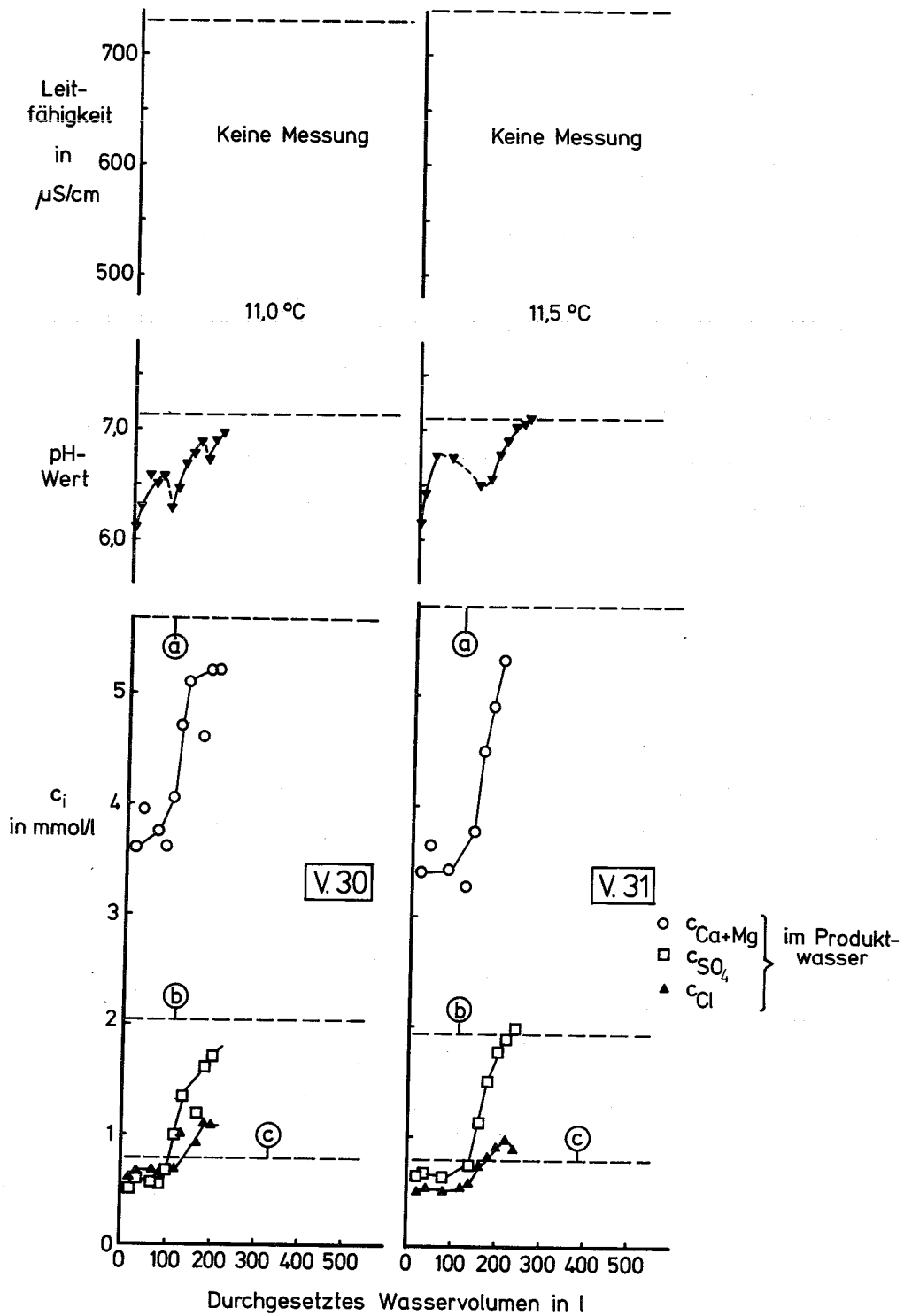


Abbildung 3.6: Durchbruchkurven, pH-Wert und Leitfähigkeit des aufbereiteten Wassers der Versuche der Serie 6. a = Gesamthärte, b = Sulfatkonzentration, d = Calciumkonzentration des Rohwassers.

Für einen hypothetischen Entsalzungsfall lassen sich die Chemikalienkosten damit in etwa abschätzen:

Bei einer Verminderung des Gehalts an CaSO_4 um 1 mol/m^3 entstehen durch die Überführung der Austauscher in die freie Säureform, bzw. die HCO_3^- -Form Kosten von $2 \times 1,76 \text{ Dpf} = 3,52 \text{ Dpf/m}^3$ aufbereitetem Wasser. Aus den Zahlenwerten der vorliegenden Versuche folgt, daß pro Kubikmeter an aufbereitetem Wasser etwa 60 l Regenerierwasser erforderlich sind. In diesem Volumen sind bei Atmosphärendruck und 10°C etwa $3,15 \text{ mol CO}_2$ gelöst, sodaß weitere Kosten in Höhe von $5,6 \text{ Dpf pro m}^3$ anfallen.

Es kann angenommen werden, daß die Verlustmenge an CO_2 in der Praxis etwas größer ist, allerdings dürfte dafür die Regenerierwassermenge kleiner sein, da bei höheren CO_2 -Partialdrücken regeneriert werden kann.

6. Diskussion und Ausblick

Die Erprobung des Teilentsalzungsverfahrens am Beispiel der Gipsentfernung aus Trinkwasser hat gezeigt, daß die vorgeschlagene Methode eine günstige Möglichkeit zur Neutralsalzentfernung darstellt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das Verhältnis der beiden Harzkomponenten in der Mischung erheblichen Einfluß auf die nutzbaren Kapazitäten hat. Je nach Mischungsverhältnis läuft die Entsalzung dann mehr als Kationen- oder mehr als Anionenelimination ab. Daraus läßt sich ableiten, daß das Verfahren jedem Entsalzungsfall individuell angepaßt werden kann.

In der Regeneration werden praktisch immer die maximalen Löslichkeiten von CaCO_3 und CaSO_4 überschritten. Beide Stoffe können daher ausgefällt und abfiltriert werden, so daß mit dem Regenerierabwasser weniger Salz in gelöster Form in Vorfluter gelangt als aus dem Rohwasser entfernt wurde.

In den vorliegenden Versuchen wurde das Verfahren zur Gipsentfernung eingesetzt. Es dürfte aber gleichfalls geeignet sein, um Wässer mit Nitratgehalten zwischen 50 und 70 mg/l aufzubereiten, ohne daß ein Neutralaustausch gegen Chloridionen in der Regeneration zwischengeschaltet wird /7/. In Verbindung mit diesem Zwischenschritt sollte auch eine Nitratentfernung aus Rohwässern mit höheren NO_3^- -Konzentrationen möglich sein.

7. Literatur

- /1/ BERGER-WITTMAR, C. und H. SONTHEIMER: Untersuchungen zur Entkarbonisierung von Wässern mittels Ionenaustausch. Vom Wasser 49 (1977), 203 - 219.
- /2/ HÖLL, W. und B. KIEHLING: Nitrat- und Sulfatentfernung aus Rohwässern durch Anionenaustausch. Vom Wasser 53 (1979), 189 - 202.
- /3/ HÖLL, W. und B. KIEHLING: Regeneration eines Ionenaustauschermischbetts mit CO₂ zur Teilentsalzung von Trinkwasser. Vom Wasser 59 (1982) (im Druck).
- /4/ HÖLL, W. und B. KIEHLING: Partial demineralization by ion exchange using carbon dioxide as regenerant. Part I. Desalination (im Druck).
- /5/ HÖLL, W. und B. KIEHLING: Sulfatentfernung durch Anionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht Nr. 2992 (1980).
- /6/ SONTHEIMER, H., P. SPINDLER und U. ROHMANN: Wasserchemie für Ingenieure. ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt/Main (1980).
- /7/ HÖLL, W.: Ein umweltfreundliches Ionenaustauschverfahren zur Elimination von Nitrat- und Sulfationen aus Trinkwasser. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht Nr. 3114 (1981).

8. Anhang

A) Rohwasserkonzentrationen und Ergebnisse der Regeneration

Erläuterung zu den Tabellen:

<u>Spalte</u>	<u>Inhalt</u>
1	Versuchsnummer
2	Calciumkonzentration der Rohwassers
3	Magnesiumkonzentration des Rohwassers
4	Sulfatkonzentration des Rohwassers
5	Chloridkonzentration des Rohwassers
6	pH - Wert des Rohwassers
7	Temperatur des Rohwassers
8	Leitfähigkeit des Rohwassers
9	Volumen der Regenerationslösung
10	Verbrauch an CO ₂ - Gas (nach Gasuhr)
11	Mittlere Konzentration an Härtebildnern im Regenerat
12	Mittlere Sulfatkonzentration im Regenerat
13	Mittlere Chloridkonzentration im Regenerat
14	Nutzbare Kapazität des Kationenaustauschers in Prozent der Totalkapazität
15	Nutzbare Kapazität des Anionenaustauschers in Prozent der Totalkapazität

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 3 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Rohwasser							Regeneration						
	C _{Ca} mmol/l	C _{Mg} mmol/l	C _{SO₄} mmol/l	C _{Cl} mmol/l	pH	θ °C	κ μs/cm	V _W l	V _{CO₂} l	C _{GH} mmol/l	C _{SO₄} mmol/l	C _{Cl} mmol/l	n _K	n _A
1	4,87	-	0,88	0,63	n.b.	n.b.	n.b.	15,9	103	29,8	10,8	2,29	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	15,9	91	-	-	-	-	-
3	4,81	-	0,85	0,61	n.b.	n.b.	n.b.	15,9	91	25,9	9,24	n.b.	48,2	8,3
4	4,77	-	0,97	0,61	7,30	n.b.	720	15,3	88,2	26,78	10,25	1,60	54,4	11,3
5	4,79	-	0,86	0,60	7,40	n.b.	670	13,8	83,9	29,46	14,33	1,75	49,5	11,5
6	4,97	-	0,92	0,61	7,30	14,5	730	15,21	88,2	27,85	10,92	1,65	59,8	10,4
7	4,78	-	0,88	n.b.	7,37	14,5	700	13,39	83,2	26,97	10,23	n.b.	58,9	11,4
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 0,5 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Rohwasser							Regeneration						
	c_{Ca} mmol/l	c_{Mg} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	pH	θ $^{\circ}C$	κ $\mu S/cm$	V_W l	V_{CO_2} l	c_{GH} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	^{n}K -	^{n}A -
8	4,55		0,76	n.b.	7,36	14,5	690	12,96	63,2	17,66	3,26	n.b.	34,5	40,6
9	4,50		0,90	n.b.	7,32	14,5	680	12,56	60,3	24,92	6,23	n.b.	15,0	43,9
10	4,64		0,90	n.b.	7,30	14,5	680	12,71	53,3	22,91	5,91	n.b.	25,8	31,9
11	4,78		0,90	n.b.	7,31	14,5	690	12,56	55,9	24,11	6,12	n.b.	20,8	39,7
12	4,80		0,94	1,28	7,32	14,5	720	12,41	59,6	23,77	5,70	n.b.	31,7	31,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 1 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Rohwasser							Regeneration						
	c_{Ca} mmol/l	c_{Mg} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	pH	θ $^{\circ}C$	κ $\mu S/cm$	V_W l	V_{CO_2} l	c_{GH} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	n_K -	n_A -
13	4,79		1,02	n.b.	7,37	13,5	670	11,81	60,1	26,73	10,36	n.b.	17,0	12,2
14	4,73		0,91	n.b.	7,36	13,5	670	11,11	58,7	25,80	16,21	n.b.	32,6	23,3
15	4,74		0,98	n.b.	7,40	13,0	660	11,11	56,9	27,09	9,25	n.b.	20,4	18,7
16	4,57		0,93	n.b.	7,37	12,5	645	10,84	58,7	29,87	9,81	n.b.	13,7	20,0
17	4,68		0,89	n.b.	7,22	12,0	655	10,03	56,4	27,15	8,70	n.b.	21,2	18,7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 3 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Rohwasser							Regeneration						
	c_{Ca} mmol/l	c_{Mg} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	pH	θ $^{\circ}C$	κ $\mu S/cm$	V_W l	V_{CO_2} l	c_{GH} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	n_K -	n_A -
18	4,25		0,84	n.b.	7,40	11,5	640	13,36	60,4	30,59	11,47	n.b.	22,0	9,4
19	4,72		0,87	n.b.	7,39	12,0	630	13,41	60,0	26,57	10,83	n.b.	27,1	7,8
20	2,91	1,89	1,11	n.b.	7,41	11,5	620	14,41	58,7	23,32	10,23	n.b.	30,7	11,9
21	2,91	1,85	0,99	0,61	7,60	11,0	620	13,56	59,6	25,76	12,17	1,61	-	7,6
22	2,43	1,54	0,99	0,57	7,45	10,5	610	12,61	59,1	28,12	11,90	n.b.	-	7,4
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 3 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Rohwasser							Regeneration						
	c_{Ca} mmol/l	c_{Mg} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	pH	θ $^{\circ}C$	κ $\mu s/cm$	V_W l	V_{CO_2} l	c_{GH} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	η_K -	η_A -
23	5,31		1,54	n.b.	7,08	10,5	700	12,86	68,5	n.b.	10,58	n.b.	46,9	20,1
24	3,66	2,00	1,80	n.b.	7,11	11,5	680	12,45	54,5	27,6	11,06	n.b.	34,8	15,0
25	5,37		1,80	n.b.	7,13	11,0	710	13,45	56,1	23,42	10,65	n.b.	41,2	25,0
26	5,47		1,98	n.b.	7,10	12,0	720	13,49	55,40			n.b.	-	-
27	3,47	1,81	1,79	n.b.	7,10	11,5	720		60,20			n.b.	40,7	16,3
28	5,48		1,88	n.b.					56,70				-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Austauscherharze: 1 Liter LEWATIT CNP 80 + 3 Liter LEWATIT M 600

Versuch Nr.	Rohwasser							Regeneration						
	c_{Ca} mmol/l	c_{Mg} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	pH	θ °C	κ $\mu S/cm$	V_W l	V_{CO_2} l	c_{GH} mmol/l	c_{SO_4} mmol/l	c_{Cl} mmol/l	n_K	n_A
30	5,76		2,04	n.b.	7,13	11,0	730	14,65	64,4	n.b.	7,19	n.b.	18,0	12,6
31	5,80		1,93	0,79	7,11	11,5	740	14,37	61,0	17,54	6,04	1,45	24,2	13,0
32	5,75		1,89	n.b.	7,11	11,5	760	14,42	56,40	16,98	7,22	n.b.	-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

B) Zahlenmäßige Ergebnisse der Elimination

Erläuterungen zu den Tabellen:

<u>Spalte</u>	<u>Inhalt</u>
1	Versuchsnummer
2	Rohwasserdurchsatz
3	Filtergeschwindigkeit, bezogen auf den freien Filterquerschnitt
4	Anzahl der in der Elimination entfernten Mole an Härtebildnern (Calcium und Magnesium)
5	Anzahl der in der Elimination entfernten Mole Sulfationen
6	Anzahl der pro Menge Kationenaustauscher bis zum vollständigen Durchbruch durchgesetzten Bettvolumina Rohwasser
7	Anzahl der pro Menge Anionenaustauscher bis zum vollständigen Sulfatdurchbruch durchgesetzten Bettvolumina Rohwasser
8	Mittlere Konzentration an Calcium und Magnesium im Produktwasser bis zum vollständigen Durchbruch
9	Mittlere Konzentration an Sulfat im Produktwasser bis zum vollständigen Sulfatdurchbruch
10	Verhältnis Härtebildner im Regenerat/während der Elimination entfernte Menge
11	Verhältnis Sulfatmenge im Regenerat/während der Elimination entfernte Menge

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 3 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Elimination											
	\dot{V} l/h	v_F m/h	Δn_{GH} mmol	Δn_{SO_4} mmol	$\frac{t_W}{t_{KA}}$	$\frac{t_W}{t_{AA}}$	\bar{c}_{GH} mmol/l	\bar{c}_{SO_4} mmol/l	$\frac{n_{GH,R}}{\Delta n_{GH}}$	$\frac{n_{SO_4,R}}{\Delta n_{SO_4}}$		
3	30	2,65	540	154	540	150	3,81	0,51	0,62	0,87		
4	30	2,65	615	209	800	233	4,00	0,67	0,55	0,71		
5	30	2,65	554	213	800	200	4,10	0,51	0,61	0,87		
6	30	2,65	670	192	800	220	4,13	0,63	0,52	0,79		
7	30	2,65	660	210	800	230	3,96	0,58	0,46	0,60		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 0,5 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Elimination											
	\dot{V} l/h	v_F m/h	Δn_{GH} mmol	Δn_{SO_4} mmol	$\frac{l_W}{l_{KA}}$	$\frac{l_W}{l_{AA}}$	\bar{c}_{GH} mmol/l	\bar{c}_{SO_4} mmol/l	$\frac{n_{GH,R}}{\Delta n_{GH}}$	$\frac{n_{SO_4,R}}{\Delta n_{SO_4}}$		
8	30	2,65	387	125	700	750	4,00	0,68	0,44	0,26		
9	30	2,65	168	135	600	700	4,22	0,51	1,52	0,50		
10	30	2,65	289	98	700	700	4,23	0,62	0,80	0,65		
11	30	2,65	233	122	500	800	4,31	0,60	1,04	0,54		
12	30	2,65	355	97	600	650	4,21	0,64	0,66	0,61		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
												Erster Versuch der Serie mit frischem Harz

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 1 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Elimination											
	\dot{V} l/h	v_F m/h	Δn_{GH} mmol	Δn_{SO_4} mmol	$\frac{1_W}{1_{KA}}$	$\frac{1_W}{1_{AA}}$	\bar{c}_{GH} mmol/l	\bar{c}_{SO_4} mmol/l	$\frac{n_{GH,R}}{\Delta n_{GH}}$	$\frac{n_{SO_4,R}}{\Delta n_{SO_4}}$		
13	30	2,65	190	75	700	300	4,52	0,77	1,36	1,47		
14	30	2,65	365	143	700	400	4,21	0,55	0,64	1,18		
15	30	2,65	228	115	600	350	4,36	0,65	1,08	0,80		
16	30	2,65	153	123	600	300	4,32	0,52	1,79	0,78		
17	30	2,65	237	115	700	350	4,34	0,56	0,95	0,68		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
												Erster Versuch mit frischem Austauscher

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 3 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Elimination											
	\dot{V} l/h	v_F m/h	Δn_{GH} mmol	Δn_{SO_4} mmol	$\frac{l_W}{l_{KA}}$	$\frac{l_W}{l_{AA}}$	$\overline{c_{GH}}$ mmol/l	$\overline{c_{SO_4}}$ mmol/l	$\frac{n_{GH,R}}{\Delta n_{GH}}$	$\frac{n_{SO_4,R}}{\Delta n_{SO_4}}$		
18	16	1,41	246	173	500	135	3,76	0,41	1,43	0,82		
19	16	1,41	304	144	400	135	3,96	0,51	0,96	0,93		
20	17	1,50	344	220	400	160	3,94	0,65	0,78	0,60		
21	16	1,41	+	140	+	135	+	0,64	+	1,08		
22	16	1,41	+	136	+	140	+	0,67	+	1,01		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Erster Versuch der Serie mit frischem Harz

+) : Keine Angaben möglich wegen Störung

Austauscherharze: 1 Liter AMBERLITE IRC 50 + 3 Liter AMBERLITE IRA 410

Versuch Nr.	Elimination										
	\dot{V} l/h	v_F m/h	Δn_{GH} mmol	Δn_{SO_4} mmol	$\frac{l_W}{l_{KA}}$	$\frac{l_W}{l_{AA}}$	$\overline{c_{GH}}$ mmol/l	$\overline{c_{SO_4}}$ mmol/l	$\frac{n_{GH,R}}{\Delta n_{GH}}$ -	$\frac{n_{SO_4,R}}{\Delta n_{SO_4}}$ -	
23	15	1,33	525	371	400	100	4,00	0,30	-	0,31	
24	20	1,77	390	276	300	100	4,36	0,88	0,70	0,42	
25	15,5	1,37	461	335	350	120	4,05	0,87	0,53	0,36	
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
27	16	1,41	456	300	350	115	-	-	-	-	
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
											13

Erster Versuch der Serie
mit frischem Harz

Technischer Defekt
Starke Schwankungen im
Durchfluß
Versagen des Probenehmers

Austauscherharze: 1 Liter LEWATIT CNP 80 + 3 Liter LEWATIT M 600

Versuch Nr.	Elimination											
	\dot{V} l/h	v_F m/h	Δn_{GH} mmol	Δn_{SO_4} mmol	$\frac{l_W}{l_{KA}}$	$\frac{l_W}{l_{AA}}$	\bar{c}_{GH} mmol/l	\bar{c}_{SO_4} mmol/l	$\frac{n_{GH,R}}{\Delta n_{GH}}$ -	$\frac{n_{SO_4,R}}{\Delta n_{SO_4}}$ -		
30	8,3	0,63	311	232	100	4,72	1,27	n.b.	0,95			
31	10	0,76	418	240	83	4,40	0,97	1,66	2,76			
32	8	0,61	n.b.	n.b.	-	-	-	-	-			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
												Erster Versuch der Serie mit frischem Harz Starke Schwankungen im Durchsatz