

IONENAUSTAUSCHER UND IONENAUSTAUSCHVERFAHREN BEI DER ABWASSERBEHANDLUNG

CHR. OEHME*

Bayer AG, Leverkusen, BRD

KURZREFERAT

Ionenaustauscher werden in der Frischwasser- und Abwasseraufbereitung vielfach und vielseitig verwendet. Die Gründe hierfür sind die besonderen chemischen Eigenschaften dieser speziellen Klasse von Kunststoffen: Reaktivität, Kapazität, Selektivität, Regenerierfähigkeit.

Ist das Harzgerüst zudem noch makroporös (Schwammstruktur), steigert sich nicht nur die mechanische Stabilität, sondern auch die Sorptionsfähigkeit für organische Substanzen wie Huminsäuren, Farbstoffe und Tenside. Diese Eigenschaften moderner Ionenaustauscher haben elegante und praktikable Nutzungen und Anwendungen ermöglicht. Diese sind durch neue Verfahrenstechniken wie der Gleichstrom- und Gegenstromregenerierung, der Kombination von Harztypen in einem oder separaten Filtern sowie dem Filterbetrieb nach dem Fest-, Schweb- oder Continue-Bettverfahren gefördert und gestützt worden.

Moderne Ionenaustauscher und Ionenaustauschverfahren wirken sich zunehmend in der Industrie wie auf die Umwelt günstig aus z.B. bei der Entfernung von Cyanid, Chromat, Schwermetallen, Farbstoffen und Tensiden; bei der Rückgewinnung wertvoller Metalle sowie der Ermöglichung betriebsinterner Wasser/Abwasserkreisläufe.

0. EINLEITUNG

Welchen Standort nehmen Ionenaustauscherverfahren gegenüber anderen ein, welche Möglichkeiten bieten, welche Grenzen haben sie derzeitig? Abwasserprobleme sind vielgestaltig, demgemäß auch die Verfahren zu deren Lösung¹.

Physikalische Verfahren

- Sedimentation
- Flotation
- Filtration
- Be- und Entgasung
- Umgekehrte Osmose
- Elektrodialyse
- Destillation
- Adsorption

* Jetzt zu: Götzelmann KG, Stuttgart.

Chemische Verfahren

Oxidation (auch Verbrennung)
 Flockung u. Fällung
 Chemisorption
 Ionenaustausch

Biologische Verfahren

(Oxidation u. Adsorption durch niedere Lebewesen)

Physikalisch-chemischen Verfahren kommt mit großer Sicherheit eine stetig zunehmende Bedeutung zu. Die Hauptursache dafür ist, daß man auf diese Weise bei der Fülle der Schmutz- und Schadstoffe und der Vielfalt der Abwasserprobleme wesentlich gezielter und effektiver arbeiten kann^{1a}.

Typisch hierfür ist der Ionenaustausch, der in der Technik in bedeutendem und zunehmendem Umfang mannigfaltig auf den Gebieten der Energieerzeugung (Kesselspeisewasser, Kernreaktoren), der Abwasserreinigung und -wiedergewinnung (metallverarbeitende und metallveredelnde Industrie), Zuckerreinigung, Hydrometallurgie etc. angewandt wird. Um das Phänomen Ionenaustausch besser zu verstehen, seine Möglichkeiten erkennen und abwägen zu können, muß man Kenntnis haben über die Ionenaustauschmaterialien—Ionenaustauscher—einerseits und die geeignetste Verfahrenstechnik andererseits und als Summe von beiden die wichtigsten Anwendungen. Somit ergibt sich zwanglos eine Dreiteilung des Themas in:

(1) Ionenaustauscher. (2) Verfahrenstechnik. (3) Anwendungsgebiete.

1. IONENAUSTAUSCHER

Ionenaustauscher sind körnige Filtermaterialien auf Kunstharzbasis (zumeist vernetzten Polystyrols) mit erheblicher chemischer Reaktivität. Diese Reaktionsfähigkeit ist chemisch aktiven Gruppen zu verdanken, die fest in das Harzgerüst eingebaut sind und diesen speziellen Eigenschaften geben:

Die wichtigsten Eigenschaften von Ionenaustauschern sind:

Reaktivität	Größenordnung 1 bis 1,5 val/l Harz beispielsweise
Kapazität	Cu/Ni/Hg mittels Mineralsäure bzw. Lauge chemisch, mechanisch, osmotisch, thermisch
Selektivität	
Regenerierfähigkeit	
Stabilität	

und hohe Adsorptionsfähigkeit für Ionen bis zu deren Nachweisgrenze und unabhängig davon, in welcher Verdünnung die Ionen in der Lösung, im Wasser oder Abwasser vorliegen. Ist das Harzgerüst zudem noch makroporös (Schwammstruktur), kommt noch eine u.U. beachtliche Adsorptionsfähigkeit für organische Verbindungen wie Huminsäuren, Ligninsulfonsäuren, Tenside und Farbstoffe hinzu. Diese interessanten Eigenschaften, gepaart mit durchdachter Verfahrenstechnik, ergeben praktikable Verfahren und vorteilhafte Anwendungen.

1.1 Harzmatrix

Im Gegensatz zu den gebräuchlichen thermoplastischen Kunststoffmassen

haben die Ionenaustauscher durch Vernetzung eine elastische, dreidimensionale Struktur erhalten. Sie sind dadurch nicht mehr in der Wärme verformbar, frei von Weichmachern oder sonstigen chemischen Zusätzen und geben somit keine löslichen Anteile ab.

Mit der Entwicklung der Polymerisationsharzmatrix ist es möglich geworden, ihre Struktur und Textur den besonderen Anforderungen der Praxis anzupassen. Es gibt verschiedene Entwicklungsrichtungen, die sich mit der Herstellung von Austauschern mit ausgeprägter Porenstruktur befassen. Je nach der Menge des zugesetzten Vernetzungsmittels Divinylbenzol (5–20 Prozent DVB) ist die Maschenweite innerhalb der Harzkügelchen, d.h. der Abstand zwischen den Längs- und Querketten verschieden. Niedrig vernetzte Harze haben eine größere, höher vernetzte eine engere Maschenweite. Da diese Maschenweite sich in relativ engen Grenzen von 10–30 Å bewegt und der Gelcharakter unverändert bleibt, nennt man diese Art von Porosität Mikroporosität und die sich davon ableitenden Ionenaustauscher gelförmige oder Gel-Harze.

Unter semiporösen Harzen sind lediglich Harze größerer Maschenweite zu verstehen. Hierzu zählen auch die sogenannten isoporösen Harze, bei denen bestimmte Maschenweiten durch eine Vor- und Nachvernetzung erzielt werden. Die Porengröße ist nicht einheitlich, sondern streut um einen Mittelwert.

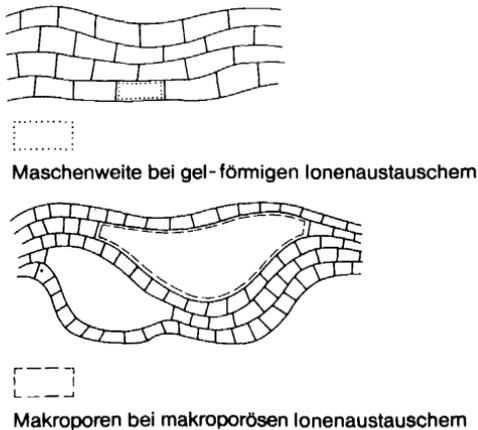


Abb. 1. Ionenaustauschermatrix in zweidimensionaler Darstellung.

1.1.1. Makroporöse Ionenaustauscher

Makroporöse Harze haben zusätzlich zum mikroporösen System ein makroporöses System, das den Porenbereich über 100 Å umfaßt, wobei der mittlere Porendurchmesser je nach Herstellungsweise wählbar ist. Ein solches makroporöses Porensystem, mit der Struktur eines Schwammes vergleichbar, erhält man durch Polymerisation in Gegenwart von z.B. flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder höheren Alkoholen. Nach solchen Verfahren hergestellte Harze sind physikalisch charakterisiert durch :

(a) Volumenporosität bis 50 Prozent und demzufolge einen Unterschied der scheinbaren Dichte der Harzkugeln, also der Dichte der Harzkugeln als Ganzes einschließlich der Poren, gegenüber der wahren Dichte des Harzskelettes (Skelett-Dichte). Dieser Dichteunterschied kann gemessen werden einmal, daß Quecksilber also Pyknometer-Flüssigkeit genommen wird (scheinbare Dichte) und zum anderen Luft, Edelgas oder ein gut eindringende Flüssigkeit als Meßflüssigkeit, womit die wahre Dichte (Skelettdichte) gemessen werden kann. Jedenfalls soll der Unterschied zwischen der scheinbaren Dichte bei makroporösen Ionenaustauschern wenigstens 0,1 betragen.

(b) Zuzüglich zu Mikroporen müssen Poren mit Durchmessern von mehr als 100 Å nachweisbar sein. Solche Porengrößen werden üblicherweise mit dem Quecksilber-Druckporosimeter gemessen, wo Quecksilber als Meßmedium mit bis zu 1000 atü Druckaufwand Porengrößen bis herunter zu 150 Å zu messen gestattet.

(c) Die Oberfläche muß mehr als 5 qm pro g betragen. in der Regel liegt sie bei 50 und mehr qm pro g trockenes Harz. Solche Oberflächen werden in der Regel nach der sogenannten BET-Methode gemessen. Das heißt, eine im Vakuum entgaste Harzprobe wird bei -196°C mit Stickstoffmolekülen bis zur monomolekularen Bedeckung belegt. Aus der zugegebenen Stickstoffmenge und dem Platzbedarf des Einzelstickstoffmoleküls kann dann die gesamte Oberfläche einschließlich der inneren Porenräume gemessen werden².

1.1.2. Eigenschaften makroporöser Ionenaustauscher

Diese in dieser Art hergestellte und definierte makroporöse Harz-Textur verleiht den damit ausgestatteten Ionenaustauschern folgende wichtigen zusätzlichen Eigenschaften und Vorteile:

(a) Bessere Adsorption organischer Substanzen wie Huminsäuren, Detergentien, Glanzbildner und Farbstoffe und folglich höherer Reinheitsgrad des behandelten Wassers bzw. der behandelten Lösungen.

(b) Vollständige Desorption der vorher vom Harz aufgenommenen organischen Substanz im Rahmen der—zeitlich relativ kurzen—Regenerierung. Daraus folgen längere Lebensdauer der Ionenaustauscher, störungsfreier Betrieb und Senkung der Kosten der Abwasseraufbereitung.

(c) Höhere mechanische, thermische, osmotische und chemische Stabilität.

(d) Dank dieser wertvollen Eigenschaften der makroporösen Harze können auch schwierige und durch Abwasser verunreinigte Oberflächenwässer (Flußwässer) und Abwässer zur Vollentsalzung herangezogen werden. Vor allem aber können die aggressiven, giftigen, verdünnten Abwässer der Metallindustrie vollentsalzt und wiederverwendet werden, ein wichtiger Beitrag zur Wirtschaftlichkeit und zum Umweltschutz.

(e) Die außerordentliche Stabilität sowie erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichen neue Verfahrenstechniken des Ionenaustauschs, z.B. Gegenstromregenerierbetrieb und kontinuierliche Arbeitsweise.

1.2. Die ionenaustauschaktiven Gruppen/Ionenaustauscher-Typen

1.2.1. Grundtypen

Bei den Polymerisationsharzen auf Polystyrolbasis werden durch verschiedene chemische Reaktionen die ionenaustauschaktiven Gruppen an

IONENAUSTAUSCHER UND IONENAUSTAUSCHVERFAHREN

die fertige Matrix angefügt. Im wesentlichen sind dies bei den Kationenaustauschern Carboxyl- oder Sulfosäuregruppen und bei den Anionenaustauschern Stickstoffgruppen unterschiedlicher Basizität. z.B. tertiäre oder

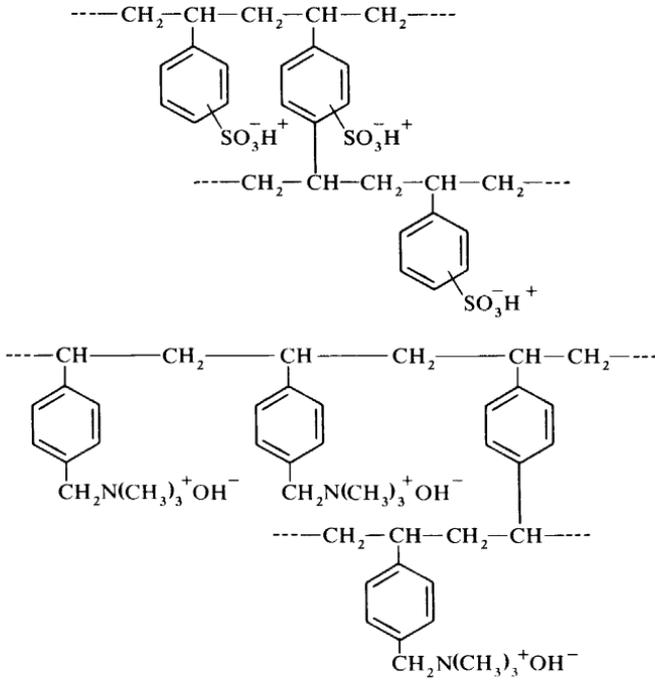


Abb. 2. Struktur von Ionenaustauschern.

Harztyp aktive Gruppe	Kapazität val/l Harz	l Reinwasser pro 1 Harz (2 mval Ionen/l Rohwasser)	Regenerierung
Stark sauer Harz-SO ₃ ⁻ H ⁺	0,9-1,3	450-650	0,8 l 10%ige HCl
Schwach sauer Harz-COO ⁻ H ⁺	1,4-2,4	700-1200	1-1,8 l 5%ige HCl
Schwach-/mittel- basisch Harz-N ⁺ (R1) OH ⁻	0,9-1,9	450-500	1,0 l 8%ige NaOH
Stark basisch Harz-N ⁺ (R1)(R2)(R3) OH ⁻	0,5-0,6	250-300	1,25 l 8%ige NaOH

Abb. 3. Grundtypen und -eigenschaften von Ionenaustauschern.

quaternäre Gruppen (Abb. 2 u. 3). (Bei den Polyacrylatharzen werden von vornherein solche Grundsubstanzen verwendet, die solche ionenaustauschfähige Gruppen tragen.) Die derzeitigen, modernen Grund- und Standardtypen mit einer Jahresproduktion von vielen 10000 cbm sind folglich alle Polymerisationsharze:

schwach sauer,	makroporöses Polyacrylat
stark sauer,	gel- oder makroporöses Polystyrol
schwach-/mittel-basisch,	makroporöses Polystyrol
stark basisch,	gel- oder makroporöses Polystyrol

Kondensationsharze, zumal die älteren Granulate (Blockkondensation) entsprechen größtenteils nicht mehr den heutigen Anforderungen an mechanischer und chemischer Stabilität.

1.2.2. Handelstypen

Stellt man die gegenwärtigen, wichtigsten Handelstypen zweier führender Produzenten zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

	Handelsbezeichnung	Kationenharze		Anionenharze	
		Gel	makroporös	Gel	makroporös
schwach	Lewatit		CNP 80	—	MP 62 MP64
	Amberlite		IRC 84		IRA 93
stark	Lewatit	S 100	SP 112	M 600	MP 600
			SP 120	M 504	MP 500
	Amberlite	IR 120	200	IRA 410	IRA 910
				IRA 402	IRA 900

Abb. 4.

Alle diese Typen werden in großen Mengen für die Vollentsalzung von Frischwasser zu Kesselspeisewasser, also für den Energieerzeugungssektor verwendet, oder auch zur Enthärtung von Frischwasser in den Haushaltsektor. Ständig sich erhöhend und erweiternd ist ihr Einsatz auf dem Abwassersektor, wo jedoch makroporöse und da wieder stark saure und schwach/mittel-basische Typen dominieren.

Für kontinuierliche Filterbetriebsweise sind von den führenden Herstellern Hochleistungsharze aus den gängigen Standardtypen entwickelt worden³. Solche Hochleistungsharze sind auf besondere Stabilität gegen mechanischen Abrieb und osmotischen Schock gezüchtet. Ihr Marktanteil ist jedoch gegenwärtig noch klein.

1.2.3. Spezialtypen

Darüber hinaus kann man heute eine große Zahl verschiedenster chemischer Gruppen in die Harzmatrix einführen und damit weitere Umsetzungen und Anwendungen ermöglichen⁴:

(a) Spezifische	Harze	(d) Redox	Harze
(b) Selektive	Harze	(e) Optisch aktive	Harze
(c) Amphotere	Harze	(f) Adsorberharze	

IONENAUSTAUSCHER UND IONENAUSTAUSCHVERFAHREN

Für das Abwasser wichtig sind gegenwärtig und in absehbarer Zeit nur (a), (b) und (f).

(a) *Spezifische Harze*—Bindung von Borsäure durch N-Methylglucosamin-Gruppen: von Nickel durch 1,2-Dioximgruppierungen, von Quecksilber durch Thio-, Thiol-, Thioronium-Gruppen: von Kalium mittels Dipicrylamin-Gruppen. Abwassertechnische Bedeutung hat jedoch derzeitig nur die Entfernung von Quecksilber.

(b) *Selektive* (komplexbildende Harze): *Chelon- und Chelatharze*—Trennung von Schwermetallen durch im Harz verankerte Gruppen von Aminosäuren, der Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Polyaminessigsäuren, Salicylsäure, Anthranilsäure, 8-Hydroxychinolin, Phosphon- und Arsonsäure.

Hiervon sind die Chelonharze vom Typ Iminodiessigsäure wichtig und z.B. für die Restentfernung von Schwermetallen aus Neutralisaten von rasch zunehmender Bedeutung.

(f) Die große Gruppe der Adsorberharze (*Abb. 5*) eröffnet neue Möglichkeiten, jedoch weniger bei Abwässern der metallverarbeitenden Industrien als vielmehr dort, wo organische Stoffe das Abwasser belasten⁵.

Typ	Harz	Helium Volum. %	Porosität cm ³ /g	Oberfläche m ² /g	durchschn. Porendurchm. Å	Skelettdichte g/cm ³	Körnung mm
Amberlite		Nichtpolar					
XAD-1	Polystyr.	37	0,69	100	200	1,06	0,3–0,8
XAD-2	Polystyr.	42	0,69	330	90	1,08	0,3–0,8
XAD-4	Polystyr.	51	0,99	750	50	1,09	0,3–0,8
		Mit teilweiser Polarität					
XAD-7	Acryls.-Ester	55	1,08	450	80	1,25	0,3–0,8
XAD-8	Ester	52	0,82	140	250	1,26	0,3–0,65
		Polar					
XAD-9	Sulfoxid	45	0,61	70	360	1,27	0,3–0,8
XAD-11	Amid	41	0,62	70	350	1,21	0,3–1,3
XAD-12	Sehr pol. Stickst.-Sauerst. gr.	45	0,79	25	1300	1,17	0,3–0,8
XE-284	Sulfos.	47	0,66	600	40	1,44	0,3–0,8
Elution von Phenolen Farbstoffen Tensiden	mit (a) Methanol oder andere organische Lösungsmittel (b) Alkali-für (c) Säuren (d) Wasser- wenn Adsorption aus ionogener Lösung (e) Heißes Wasser oder Dampf für flüchtige Stoffe. (nach R. Brunner)						

Abb. 5. Adsorberharze.

1.3. Grundsätzliche Eigenschaften von Kunstharz-Ionenaustauschern

(Harzmatrix + ionenaustauschaktive Gruppe)

1.3.1.

Vernetzte Polystyrolkugeln werden durch Einführung bestimmter chemischer Gruppen hydrophil (ca. 50 Prozent Wassergehalt) und ionenaustauschend (Kapazität je nach Typ 0.5–2 val/l Harz).

Ionenaustauscher sind gegen halbverdünnte Säuren und Laugen, Reduktionsmittel sowie polare Lösungsmittel wie Alkohole und Ketone beständig. Starke Oxydationsmittel (Peroxyde) greifen, Aromaten und halogenierte KW quellen das Harzgerüst an, und können es schädigen.

Kationenaustauscher sind einfacher herstellbar (Sulfonierung) als Anionenaustauscher. Saure austauschaktive Gruppen sind gegen Oxydation, Reduktion und Temperatur widerstandsfähiger als basische. Organische Inhaltsstoffe im Abwasser sind meist anionischer Art, belasten also den Anionenaustausch zusätzlich.

1.3.2.

Ionenaustauscher sind regenerierbar (Abb. 6). Starke Typen erfordern einen Überschuß an Regeneriermittel, schwache benötigen keinen bzw. nur einen geringen, weil die schwachen Gruppen (Karboxyl oder tertiäres Amin) gering dissoziieren, also hohe Affinität zum Regeneriermittel (H^+ - bzw. OH^- -Ionen) haben.

1.3.3.

Ionenaustauscher sind feste Elektrolyte, feste Säuren bzw. Basen. Der Austausch mit Ionen erfolgt demgemäß als Ionenaktion blitzschnell und vollständig (Abb. 6). Auch das Korninnere des Harzes ist voll beteiligt.

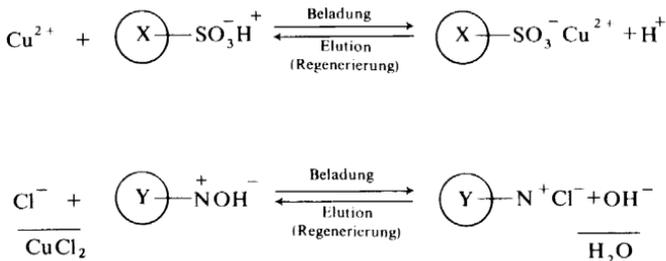


Abb. 6. Kationen- u. Anionenaustausch.

1.3.4.

Ionenaustauscher können wegen ihrer Schnelligkeit im Filterverfahren eingesetzt werden, wobei nur eine sogenannte Arbeitszone wirklich arbeitet und dabei langsam nach unten bis zum Durchbruch wandert. Bis dahin geschieht der Ionenaustausch völlig selbsttätig, verlässlich, rasch und paßt sich in weiten Grenzen Schwankungen des Salzgehaltes und der Filtrier-

geschwindigkeit an. Nutzbar sind jedoch nur etwa 60–80 I rozent der Totkapazität (=Nutzbare Volumenkapazität NVK).

Die äußeren Vorbedingungen für einen Ionenaustausch müssen jedoch gegeben sein, d.h. einwandfreie Filterkonstruktion, mechanisch klar filtriertes Rohabwasser frei von Ölen oder sonstigen hydrophobierenden oder emulgierenden oder emulgierten Bestandteilen.

1.3.5.

Folgende vier Grund-Reaktionstypen bilden die Grundlage aller Ionenaustausch-Verfahren :

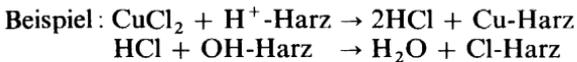
(1) Kationenaustausch



(2) Anionenaustausch



(3) Kat- und Anionenaustausch (Entsalzung)



(4) Adsorption organischer Substanzen



Die Reaktionstypen 1 bis 4 werden zweckentsprechend variiert oder auch kombiniert angewendet⁶.

1.4. Pulverharze

Werden die üblichen kugelförmigen Ionenaustauscher zu entsprechenden Pulverharzen gemahlen, so gewinnt man eine wesentliche vergrößerte Oberfläche und Reaktivität. Verloren wird jedoch die Regenerierbarkeit, da Pulver sich mit den Regenerierlösungen verfahrenstechnisch schwierig umsetzen lassen.

Trotzdem überwiegt für verschiedene Anwendungen der Vorteil „einmaliger“ großer ionenaustauschender Reaktivität, zumal wenn er gekoppelt wird mit dem günstigen Feinfiltrationseffekt der gequollenen Pulverharzflocke z.B. als Anschwemmschicht auf einem Filterträger z.B. einer Anschwemmkerze⁷.

Bekanntgeworden ist dieses Verfahren unter dem Namen „Powdex“ zur Reinigung von Kondensaten, im besonderen von radioaktiv kontaminierten aus der Kerntechnik⁸. Die große Reaktionsgeschwindigkeit und das hohe Adsorptionsvermögen von Pulverharzen, besonders von solchen mit makroporöser Textur, eröffnet neue Möglichkeiten bei gut adsorbier-, jedoch schwer desorbierbaren Stoffen wie Tensiden, Farbstoffen und anderen, im Abwasser vorkommenden organisch, jedoch ionischen Verbindungen⁹.

1.5. Anorganische Ionenaustauscher

Bestimmte anorganische Materialien im besonderen Alumosilikate sind die ältesten Ionenaustauscher und bekannt als Zeolite. In verbesserter Form haben sie derzeit nur Bedeutung bei der Trennung von Gasen.

Auch neuere Entwicklungen auf Basis Zirkoniumphosphat haben nur wegen ihrer Strahlenbeständigkeit einerseits und Alkaliselektivität (Cs^+ , Rb^+) andererseits in der Radiochemie einen bescheidenen Platz¹⁰.

Die geringe Bedeutung anorganischer Austauscher liegt in ihrer Hydrolyseempfindlichkeit, geringen Kapazität und ihrer Einseitigkeit begründet (praktisch nur Kationenaustausch).

1.6. Flüssige Ionenaustauscher

Bestimmte organische Verbindungen, bevorzugt Alkyl- bzw. Alkyl-/Arylamine bzw. -phosphorsäuren haben ionenaustauschende Eigenschaften. D.h. zum Unterschied etwa zur Solventextraktion etc. werden Ionen stöchiometrisch aufgenommen und mit geeigneten Regeneriermitteln eluiert. Eine Auswahl der in Frage kommenden Substanzen gibt *Abb. 7*.

Chemischer Name	aktive Gruppe	Chemischer Name	aktive Gruppe
Säuren		Basen	
Di- <i>n</i> -butylphosphorsäure	PO(OH)	Trialkylmethylamin	RNH ₂
Di-cyclohexylphosphorsäure	PO(OH)	Tri- <i>n</i> -octylamin	R ₃ N
Mono-butylphosphorsäure	PO(OH) ₂	Tetra-propylammonium	R ₄ N ⁺
Di-nonylnaphthalinsulfonsäure	SO ₃ H		

Abb. 7. Konstitutionen von flüssigen Ionenaustauschern.

Flüssige Ionenaustauscher dieser Art sind in der Atomindustrie bei der Gewinnung von Uran, Thorium, Plutonium eingeführt. Flüssige Ionenaustauscher werden als 5–40 prozentige Lösung in Benzol, Toluol oder Xylol angewandt und häufig im Gegenstromverfahren mit der metallhaltigen wässrigen Lösung in Kontakt gebracht.

Ihrer Einführung im größeren Stil standen bisher u.a. die Neigung zu Emulsionen und hierdurch bedingte Verluste an Material und Wirtschaftlichkeit entgegen. Neuerdings ist Reinigung von verschiedenen, auch aggressiven Beizbädern studiert worden¹¹.

2. VERFAHRENSTECHNIK

2.0. Der Ionenaustauscher wird also typisches Adsorptionsmittel im Filterverfahren eingesetzt, weil dann beim Durchströmen des Abwassers von Schicht zu Schicht für die Filtermasse optimale Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen. Ist der Austauscher beladen, wird er mit Säure, Lauge oder Salz regeneriert. Einem vielstündigen Arbeitszyklus steht ein 2–3stündiger Regenerationszyklus gegenüber. Wünscht man einen ununterbrochenen Betrieb, so wird entweder ein Speicherbehälter oder ein parallele Filtereinheit oder eine kontinuierlich arbeitende Anlage erforderlich.

2.1. Schaltungen

Der einfachste Fall ist naturgemäß ein Ionenauschertyp in einem Filterbehälter. Möglich sind zwei Ionenauschertypen in einem Filter als Schicht oder Mischbett, was auf dem Abwassergebiet selten, im Frischwassersektor häufig ist. Eine Übersicht üblicher Kombination innerhalb einer Straße (also ohne Reservestraße, es sei denn, sie arbeitet mit) für Frisch- und Abwasseraufbereitung gibt *Abb. 8*.

Filterzahl	Frischwasser	Abwasser (Galvanikspülwasser)
1	$k : K : \frac{k}{K} : a : A : K/A$	$k : K : a :$
2	$k-K, K-A : \frac{k}{K} \frac{a}{A}$	$K-a$
3	$K-a-\Lambda \quad k-K-A$ $K-A-K/A : \frac{k}{K} \frac{a}{A} K/A$	$K-a-A$
4	$k-K-a-A$	$K-K-a-a$
5	$k-K-a-\Lambda-K/A$	

- k = schwachsauer
- K = starksauer
- a = schwachbasisch
- Λ = starkbasisch
- $\frac{k}{K}$ = Schichtbett
- K/A = Mischbett

Abb. 8

Hieraus kann ersehen werden, daß die Kombinationen für Frischwasser vielfältiger sind, weil die Ansprüche für das Reinwasser (Kesselspeisewasser) in Bezug auf Restsalz, Restkohlen- und Kieselsäure höher sind :

Leitfähigkeit bis	kleiner 0,1 µS/cm
Schwache Anionen (SiO ₂)	kleiner 0,010 mg SiO ₂ /l

Galvanikspülwässer sind üblicherweise wiederverwendbar bei einer Reinigung auf eine

Leitfähigkeit von ca. 20 µS/cm

Die schwachen Anionen (HCO₃⁻, HSiO₃⁻, H₂BO₃⁻, CN⁻) müssen nur in Sonderfällen eliminiert werden.

Dies besagt jedoch nicht, daß die Kreislaufführung von Galvanikspülwässern weniger Sachkenntnis erfordert, ganz im Gegenteil.

Die wesentliche Arbeit liegt in der Schaffung von günstigen Vorbedingungen im abwassererzeugenden Betrieb für die Ionenaustauschanlage. Nur diese integrierende Betrachtungsweise, die gute Abwasserfachfirmen auszeichnet, hat die Erfolge des Einsatzes von Ionenaustauschern auf dem Galvaniksektor ermöglicht.

Ferner kann aus der Übersicht entnommen werden, daß sich Schichtbettfilter bei der Abwasserentsalzung nicht eingeführt haben. Bei der Kombination schwach sauer/stark sauer regeneriert sich häufig der schwachsaure bei der Fallweise unvermeidlichen Beaufschlagung mit saurem Abwasser schon während des Arbeitszyklus. Bei der Kombination schwach basisch/stark basisch ist die Blockierung des darunterliegenden stark-basischen durch anionische Detergentien und Komplexe unvermeidlich. Diese Blockierungsgefahr ist auch der Grund, daß der stark-basische Typ für sich allein auf dem Abwassergebiet nicht angewendet werden kann, sondern ein schwachbasischer vorgeschaltet sein muß.

Jedenfalls ist festzuhalten, daß für die Kreislaufführung (Entsalzung) von Galvanikspülwässern die Kombinationen

K-a (Abb. 9a)

stark sauer schwach basisch

und im besonderen

$K_1-K_2-a_2-a_1$ (Abb. 9c)

sich eingeführt und bewährt haben.

Diese letztere sog. Reihenschaltung (unter Hinzuziehung der Reservestraße) ermöglicht besondere Flexibilität und Sicherheit auch bei schwankender Abwasserzusammensetzung, also sich ändernder Kationen-/Anionenbilanz. Zum Beispiel läßt sich durch Messung der Differenz-Leitfähigkeit zwischen K_1 und K_2 (im Ablauf) die Erschöpfung des vorgeschalteten K-Filters genau und unabhängig von der—schwankenden—Zusammensetzung des zufließenden Rohabwassers ermitteln. So wird auch das problematische Überfahren der Kationenstufe und somit Metallschlupf und Hydroxidbildung auf dem nachgeschalteten basischen Anionenaustauscher vermieden. Für die Bindung nicht ionischer Tenside ist auch die größere Harzmenge (Arbeits- u. Reservestraße) grundsätzlich günstig¹². Natürlich

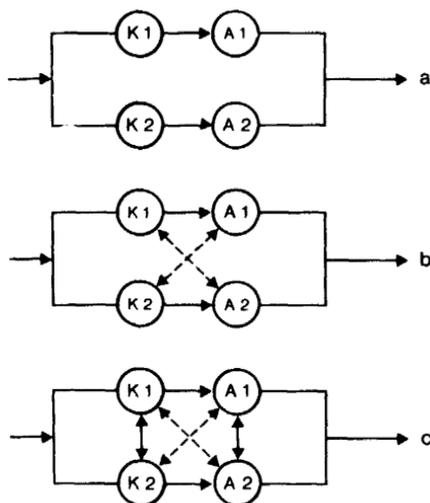


Abb. 9. Filterschaltungen für Abwasser.

ist der Aufwand an Verrohrung etwas höher. Einen Überblick gibt *Abb. 9*.

Eine weitere, für das Galvanik-Abwassergebiet typische Anordnung ist die sog. Batterieschaltung. Hierbei werden kleinere, vorzugsweise Schwebebett-Gegenstromfilter zu größeren, erweiterungsfähigen Funktionseinheiten zusammengefaßt (*Abb. 10*). Diese Anordnung zeichnet sich durch niedrige Bauhöhe aus und ist für Abwasser einigermaßen konstanter Zusammensetzung geeignet. Ein separater Spülbehälter zum gelegentlichen Austragen der Filtermasse zu deren Reinigung und Spezialbehandlung ist erforderlich.

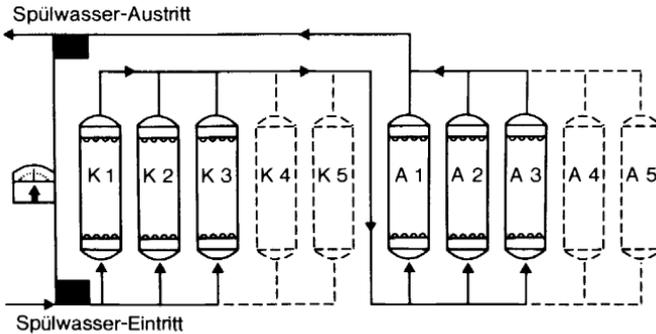


Abb. 10. Batterieschaltung von Schwebebettfiltern.

2.2. Regenerierweise

2.2.1. Gleichstrom

Üblicherweise werden Ionenaustauscher in gleicher, vorangegangener Beladungsrichtung von oben nach unten regeneriert. Um die Eluate, die ja entgiftet und neutralisiert werden müssen, klein zu halten, werden auf dem Abwassergebiet die Menge an Regeneriermitteln geringer, die Konzentration höher als auf dem Frischwassergebiet gewählt (vgl. *Abb. 3*, Abschnitt 1.2.1).

Will man höhere Effektivität und Wirtschaftlichkeit, so werden Regenerationen nach dem Verbundsystem oder unter Wiederverwendung von Altsäure oder Altlauge durchgeführt.

Verbundregenerierungen, also die Nutzung des Regeneriermittelüberschusses starker Ionenaustauscher zur Regenerierung (vorgeschalteter) schwacher wird auf dem Abwassersektor nur für die Anionenstufe

a-A

in der Richtung von A nach a praktiziert.

Ein zusätzlicher Vorteil ist häufig, daß die von A mit der Regenerierlauge abgelösten CN^- -Ionen den Elutionsvorgang z.B. komplexer Cyanide vom schwachbasischen a wirksam unterstützen.

Die Wiederverwendung von Altsäure und Altlauge wird gern bei der Reihenschaltung ausgeübt (vgl. *Abb. 8*).

2.2.2. Gegenstrom

Höchste Wirksamkeit und Ersparnis erzielt man mit den verschiedenen Gegenstrom-Regeneriermethoden, bei denen das Regeneriermittel entgegengesetzt zu der vorangegangenen Beladungsrichtung eingeführt wird.

Stellvertretend für diese sich wegen ihrer Vorzüge immer stärker durchsetzenden Gegenstromverfahren sei hier das Schwebebett-Verfahren genannt. Die Erklärung dafür, daß Gegenstromregenerierverfahren etwa 60–70% weniger Regeneriermittel benötigen, dementsprechend den Vorfluter entlasten, wesentliche Betriebskosten einsparen und zugleich die Reinwasserqualität auf das ungefähr 10-fache verbessern, liegt in folgendem:

Die am besten regenerierte Ionenaustauscherschicht liegt immer am Austrittsende des Filterbetts. Das heißt, das Wasser oder die Lösung müssen immer aktivere Filterschichten passieren, wodurch ein hervorragender Feinreinigungseffekt bewirkt wird^{13, 14}.

2.2.2.1. *Schwebebett*—Beim Schwebebett erfolgt die Regenerierung von oben nach unten— also bei festem Bett, wodurch die Regenerierung mit vergleichsweise kleinen Regeneriermittelmengen relativ unproblematisch ist *Abb. 11*¹⁵. Beim Beaufschlagen mit Abwasser von unten nach oben, wobei

Abb. 11(a). Schwebebett-Verfahren. 2 parallele Filter für kontinuierlichen Betrieb.

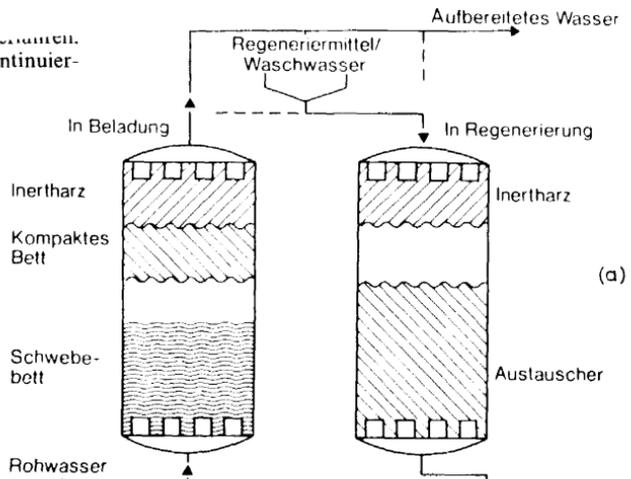
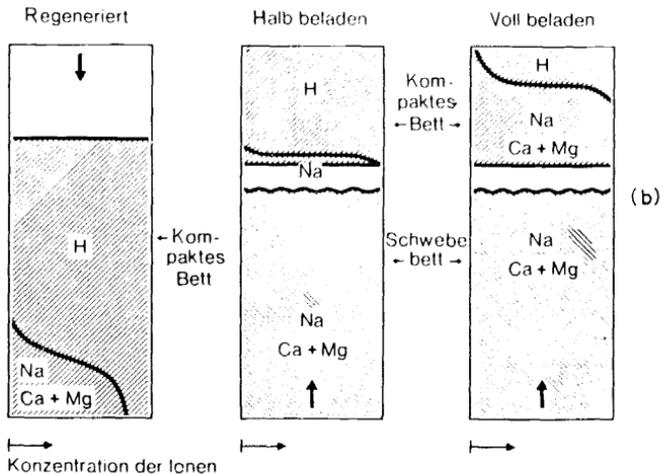


Abb. 11(b). Schwebebett-Verfahren. Verteilung der Ionen im Filter.



ein Teil des Harzes schwebt, wirbelt, liegt dann die best-regenerierte Schicht oben als Festbett. Es gibt auch Verfahren, die umgekehrt arbeiten.

2.2.2.2. *Gegendruckfilter*—Diese sind so eingerichtet, daß während der Regenerierung von unten auf dem Harzbett ein Druck ausgeübt wird, der das Aufschwimmen der Masse verhindert. Hierfür sind verschiedene Ausführungen bekannt geworden^{13, 14, 16}.

(a) Statischer Gegendruck durch Gummiblasen oder Füllkörper.

(b) Dynamischer Gegendruck durch Aufpressen von Wasser oder Luft, die zusammen mit dem Regeneriermittel an der im obersten Teil des Harzbettes angeordneten Drainage entweichen. Um einen genügenden Druckabfall zu erzeugen, muß über der Drainage eine Schicht aus Ionenaustauschern oder inertem Granulat liegen. Diese Schicht soll eine Höhe von etwa 20 cm haben.

Die Filterkonstruktion zeigt einen normal bemessenen Rückspülraum. Der freie Raum unter dem Düsenboden muß so beschaffen sein, daß das dort befindliche Regeneriermittel durch das Waschwasser ohne Vermischung verdrängt wird. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, dann kann sich die zum Waschen notwendige Wassermenge erheblich vergrößern.

Diese Gegendruckverfahren haben sich auf dem Abwassergebiet wenig eingeführt. Die Ursache liegt u. a. darin, daß nur in möglichst langen Abständen (20–40 Zyklen) rückgespült werden darf. Andernfalls würde durch stete Umschichtung der bestregenerierten letzten Harzschicht der Gegenstromregeneriereffekt ständig verloren gehen. Aber gutes Rückspülen ist beim rauen Abwasserbetrieb unabdingbar, da Abscheidungen von Metallhydroxiden und -cyaniden im Filterbett häufig auftreten¹⁷.

2.2.3. *Externe Regeneration*

Diese Art, das Harz außerhalb des Arbeitsfilters in Sonderfiltern zu regenerieren, wird in der Kerntechnik bei der Kondensat- und Abwasserreinigung praktiziert¹⁸.

Die Vorteile liegen darin, daß man in den radioaktiven „heißen“ Kreisläufen ungern mit Regeneriermitteln wie Salzsäure und Natronlauge hantiert, ferner können die Arbeitsfilter ohne Spülraum, also klein gehalten werden. Außerdem ist die Unterbrechungszeit durch das Erschöpfen der Harzmasse auf den bloßen Wechsel durch eine Reservefüllung beschränkt. Es ist zur Zeit nicht zu erwarten, daß diese Technik sich auf anderen Abwassergebieten einführen würden. Etwas besser steht es statt dessen mit den ähnlichen sogenannten kontinuierlichen oder besser quasikontinuierlichen Verfahren, bei denen das Arbeitsfilter mit dem Regenerierfilter eine geschlossene Einheit bildet^{19–21}.

2.3. *Kontinuierliche Ionenaustauscherprozesse*

Bei diesen Verfahren wird das Harz in Intervallen (2–15 Min.) (außer Fluicon-Verfahren)—gegenläufig zum Wasser— durch die als Kreis geschlossene Apparatur geführt. Das erschöpfte Harz wandert zur Regenerierzone und das regenerierte zurück zum Arbeitsfilter. Solche Techniken schließen grundsätzlich die Gegenstromregenerierweise ein und bringen weitere Vorteile wie

flächensparende Bauweise

kontinuierlichen Anfall der Regenerate

höhere Aufkonzentrierungsmöglichkeit im Falle der Rückgewinnung von Wertstoffen.

Stellvertretend für verschiedene andere sei das Funktionsprinzip des Higgins-Verfahrens abgebildet (Abb. 12).

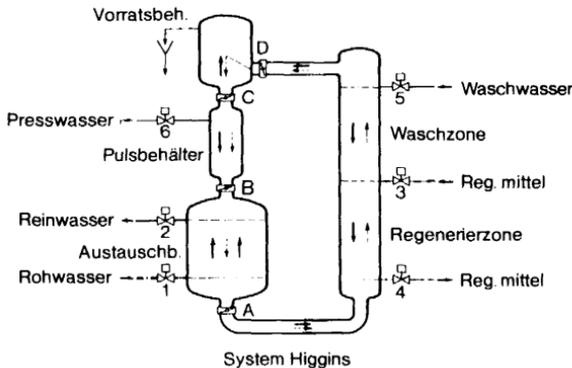


Abb. 12. Kontinuierlicher Ionenaustausch.

In den letzten Jahren wurden kontinuierliche Verfahren sehr propagiert und auch großtechnisch für Frischwasser eingesetzt. Die Betriebserfahrungen werden, was den derzeitigen Stand anbelangt, kritisch bewertet, insbesondere was die sog. Verfügbarkeit (Störanfälligkeit) anbelangt²². Unverkennbar ist die gegenwärtig retardierende Tendenz auf dem Frischwassersektor, die Entwicklung auf dem Abwassersektor bleibt demgemäß abzuwarten (vgl. aber²³).

2.4. Spezielle Ionenaustauschverfahren

Es gibt noch einige, z.T. noch in Entwicklung befindliche Prozesse, die auf dem Abwassergebiet nicht bzw. noch nicht, auf Spezialgebieten wie Brackwasser, Zucker schon Fuß gefaßt haben. Davon sind nennenswert:

- | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| (a) Desal-Prozeß ²⁴ | (e) Sul-Bisul-Prozeß ²⁸ |
| (b) Karbonat-Prozeß ²⁵ | (f) Aconex-Prozeß ²⁹ |
| (c) Intensiv-Verfahren ²⁶ | (g) Kombination Umgekehrte |
| (d) Sirotherm-Prozeß ²⁷ | Osiose und Ionenaustausch |

Für die Abwasseraufbereitung haben die unter a-f genannten derzeitig mit Ausnahme des Intensivverfahrens—wenig Aussichten.

2.4.1. Umgekehrte Osiose und Ionenaustausch

Dieses Kombinations-Verfahren wird gegenwärtig diskutiert³⁰, weil es dem äußeren Anschein nach für Abwasser interessante Lösungen verspricht.

Hier ist zweifellos noch Zurückhaltung am Platze, wenn man davon ausgeht, daß das Reverseosmose-Verfahren auch noch auf seiner ureigentlichen Domäne der Brackwasserentsalzung (1–10 g Salz/l) lebhafter Konkurrenz durch andere Verfahren wie Elektrodialyse, Verdampfung und Ionenaustausch ausgesetzt ist. Die Probleme auf dem Abwassergebiet sind vielfältiger und der Einfluß von Oxydationsmitteln, Komplexbildnern, Hydroxidniederschlägen, Tensiden, Lösungsmitteln, Farbstoffen, Ölen und Fetten auf die Leistung und Lebensdauer der Membranen noch zu wenig bekannt.

Speziell für die Verhältnisse einer Galvanik kommt die neueste Publikation zu dieser Frage nach sorgfältiger Prüfung zu dem überraschenden Schluß, daß ein Standspülbad zwar die Umkehrosmose ersetzen kann, aber nicht umgekehrt³¹.

2.5. Meß- und Regeltechnik/Automatisierung

Bei allen für das Abwasser in Frage kommenden Ionenaustauscher-Verfahren, also Reihenschaltung, Schwebebett-Batterieschaltung und Straßenschaltung von Ionenaustauscherfiltern, ist die Meß- und Regeltechnik hoch entwickelt und funktionstüchtig (z.B. Messung und Registrierung der Leitfähigkeit, des pH-Wertes, der Menge, des Druckverlustes etc.). Auch die Automatisierung ist in jedem gewünschten Grade durchführbar, wobei die Halbautomatik zumeist die wirtschaftlichste Lösung darstellt.

Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß der Ionenaustausch selbst automatisch und sich in ziemlich weiten Grenzen selbst regelnd verläuft. Dies heißt, daß Belastungsschwankung nach Menge und Art der gelösten Stoffe im Zulauf wie nach Volumenmenge (Durchsatz), in ziemlich weiten Grenzen sich ändern darf, ohne daß die Sicherheit des Ionenaustauschs mit Auswirkungen auf die Reinwasserqualität und Betriebssicherheit beeinträchtigt wird.

Diese Sicherheit, Einfachheit und Flexibilität sind die Gründe dafür, daß Ionenaustauschprozesse auf vielen Anwendungsgebieten in großem Umfang eingeführt und auf dem Energieerzeugungs- und Galvaniksektor unentbehrliche Helfer geworden sind.

3. ANWENDUNGEN VON IONENAUSTAUSCHPROZESSEN

3.0. Einleitung

Versucht man die Fülle der Anwendungen von Ionenaustauschern zu gliedern, so bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Die anschaulichste ist die ganzheitliche, d.h. die auf den Betrieb bezogene. Jeder, oder fast jeder Betrieb, der Güter erzeugt, benötigt Frischwasser und erzeugt zwangsläufig Abwasser. Er kommt somit mehr und mehr, früher oder später in die Kostenschiere aus Frischwassermangel einerseits und Gewässerschutz andererseits. Der Ausweg hiervon kann nur die innerbetriebliche Kreislaufführung sein. Betrieb im weitesten Sinne ist natürlich der Staat mit seiner Volkswirtschaft und diesbezüglichen Forderungen und Verpflichtungen. Im engeren Sinne kann es beispielsweise eine Stadt, ein Atomkraftwerk, eine Galvanik oder eine Färberei sein. Eine Kreislaufführung für Städte, oder ironisch gesagt, von Stadt zu Stadt findet in gewissen Ballungsgebieten schon heute statt. In anderen Gebieten wird dieser Kreislauf—kontrolliert—schon praktiziert.

Hier interessieren industrielle Abwässer und deren Kreislaufführung.

3.1. Kreislaufführung in Betrieben

Typische Beispiele, wo der Ionenaustausch dieses ermöglicht und Stand der Technik ist, sind das Atomkraftwerk³² und die metallverarbeitende Industrie. Beide Betriebe sind durch vergleichsweise giftige Stoffe, mit denen sie arbeiten müssen, belastet.

3.1.1. Galvanik/Metallveredelungsindustrie

Als Beispiel seien in der *Abb. 13* die Funktionsbereiche einer Galvanik wiedergegeben (nach Dr Götzelmann, Stuttgart). Hierzu ist noch zu bemerken,

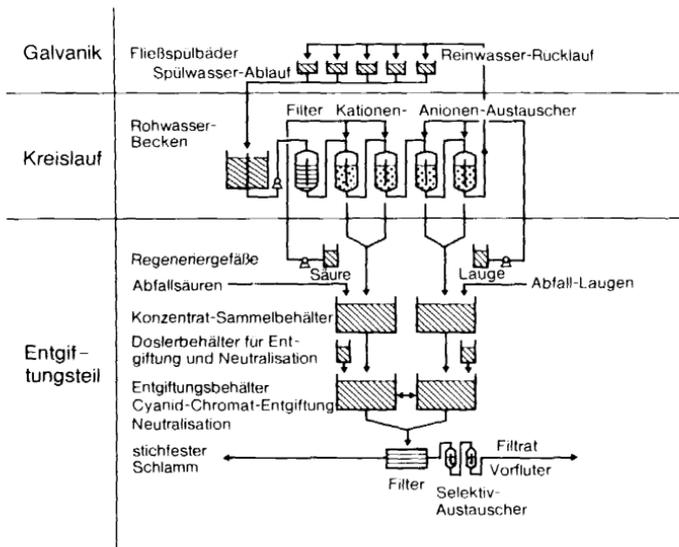


Abb. 13. Funktionsbereiche einer Galvanik.

daß über die gesamte Betriebszeit das giftige Abwasser innerbetrieblich im Kreis geführt wird, also nicht im direkten Kontakt mit der Außen- und Umwelt steht wie etwa bei konventionellen Durchlauf-Entgiftungsanlagen. Dies bedeutet Sicherheit. Die eigentliche Entgiftung der Eluate erfolgt im Chargenverfahren und die Restentgiftung und Feinreinigung wiederum durch Selektivionenaustauscher (konditionierte schwach saure und basische Harze oder Chelat-Harze). Über Kreislaufanlagen dieser Art liegen viele Erfahrungen und Berichte vor, so daß darauf verwiesen wird^{17, 33a-c}.

Gegenwärtig setzen die Kreislaufanlagen ihren Erfolg über Deutschland und Westeuropa hinaus in die Ostblockstaaten und nach Japan fort. Merkwürdigerweise steht die Verbreitung in den USA ganz am Anfang, hauptsächlich bedingt durch den noch sehr günstigen Frischwasserpreis im Vergleich zu Mitteleuropa, wo man vielerorts 1 DM/cbm und mehr bezahlen muß.

Beachten sollte man, daß für die Wirtschaftlichkeit noch andere Faktoren maßgebend sind, die nur Fachfirmen so bekannt sind, daß die störenden Umstände ausgeschaltet und die günstigen optimiert werden, was häufig bis zu Änderungen im bisherigen Produktionsprozeß gehen kann.

Es darf auch nicht vergessen werden, daß Ionenaustauscher Sammler, Akkumulatoren für Ionen sind und am wirkungsvollsten in verdünnten und hochverdünnten Wässern und Abwässern ihre Fähigkeiten zeigen, wo andere Techniken zumeist versagen.

3.1.2. Textilveredelungsindustrie

Bisher standen (und stehen) zunächst Betriebe, die mit toxischen Stoffen arbeiten bzw. produzieren müssen—eben metallveredelnde Betriebe—unter dem Zwang, ihr Abwasserproblem wirtschaftlich zu lösen. Immermehr geraten nun solche Betriebe, die mit indirekt toxischen, d.h. organischen, sauerstoffzehrenden Stoffen produzieren, in die sich ständig verschärfenden Zwänge aus den Forderungen des allgemeinen Gewässerschutzes. Dieser Zwang heißt im allgemeinen Anschlußzwang an eine vorhandene, auszubauende oder neu zu erstellende städtische Kläranlage.

Da der Tagesfrischwasserverbrauch und demgemäß der Abwasseranfall eines mittelgroßen Textilveredelungsbetriebes 6000–10000 cbm pro Tag betragen kann, bringen die Klärkosten in einer städtischen mechanischen/biologischen Kläranlage bei einem Preis von derzeitig 0.40–0.70 DM/cbm z.T. erhebliche Belastungen in der Größe von vielen Hunderttausendmark pro Jahr. Mit Sicherheit ist zu erwarten, daß diese Kosten generell und auch speziell etwa mit der Erstellung einer 3. Reinigungsstufe nach der biologischen steigen werden. Ferner ist zu beachten, daß die Auflagen, die eine Kläranlage an den Einleiter stellen muß, um die Kanalisation zu schützen und die biologische Reinigungsfunktion zu sichern, zusätzliche innerbetriebliche Maßnahmen mit zusätzlichen Kosten bedingen³⁴. (Z.B. pH. Schlamm, Sulfat.)

Da schließlich bei dieser Verfahrensweise das Wasser für den Betrieb verloren und sich eine nicht zu übersehende finanzielle Abhängigkeit in ganz bestimmter Richtung für den Betrieb ergibt, wird sich auch hier die Kreis- oder Teilkreisführung zwangsläufig einführen müssen³⁵.

Wie diese aussehen wird, welche Reinigungsverfahren diese Problem wirtschaftlich lösen werden, kann gegenwärtig nicht gesagt werden, da dies in lebhafter Bearbeitung ist, und zwar unvermeidlicherweise durch Unternehmungen unterschiedlichster Qualifikation.

Es wird sehr wahrscheinlich keine pauschale oder globale Lösung geben, wonach z.B. Restflotten und Spülwässer gemeinsam durch ein Verfahren gereinigt und rückgeführt werden könnte, wenn auch die zumeist vorhandene betriebliche Sammelkanalisation dies scheinbar zwingend vorschreibt. Voraussichtlich wird es also mindestens zwei Arbeitsrichtungen geben:

(1) Konzentrate/Halbkonzentrate (etwa 30 Prozent des Gesamtabwassers) (vermutlich doch Eindampfung/Verbrennung, wodurch die Textilveredelungsprozesse mit kurzer Flotte begünstigt werden):

(2) Spülwässer/Bleichereiwässer (etwa 70 Prozent des Gesamtabwassers) Hier haben Ionenaustauscher auf Grund der Tatsache, daß sie gezielt chemisorptiv arbeiten, gute Chancen, auch gegenüber allgemeiner d.h. physikalisch-

adsorptiv wirkender Aktivkohle. Jedoch ist offensichtlich, daß textile Spülwässer mit ihren Dutzenden, manchmal Hunderten von verschiedenen Farbstoffen, Tensiden, Netz-, Dispergier-, Wasch-, Egalisier-, Durchfärbe-, Verdickungs-, Lösungs-, Antischäum-, Schlichte-, Appretur-, Wollschutz-, Aufhellmittel wesentlich komplexer sind und nicht mit Ionenaustauschenntnissen angegangen werden können, wie sie in Lehrbüchern für die Frischwasseraufbereitung geschrieben sind. Es ist zu warnen vor der gegenwärtigen Gefahr, daß durch unausgereifte Verfahren der Ionenaustausch in Verruf geraten könnte. Es wird noch etwas dauern, aber die Kreislaufführung im Textilveredelungsbetrieb ist technisch mit Ionenaustauschern möglich—wenn man sich vom Bild herkömmlicher Betriebsweise löst— und wird wirtschaftlich sein.

Auch sind Interessenten grundsätzlich gut beraten, bei Erweiterungs- oder Neubauten in der Kanalisation ein 2. Rohr mitzuverlegen. Hierdurch wird die Trennung gering von höher belasteten Abwässern ermöglicht und wirklich Grundlage gelegt für Kreislaufführungen, die durch Frischwasser- und Abwassersparnis sich selbst bezahlt machen, unter Umständen sogar einen Gewinn für den Betrieb und schließlich für die gesamte Volkswirtschaft erbringen.

3.2. Durchlauf-Führung in Betrieben/Verjüngung von Bädern

Wässer und Abwässer können und werden auch in Durchlaufverfahren mittels Ionenaustauscher behandelt oder entgiftet. Im Unterschied zum Kreislaufverfahren interessiert dabei das Wasser weniger oder gar nicht, weil es in solchen Fällen noch billig ist und den Betrieb verläßt. (Oder es lohnt eine Kreislaufführung nicht, weil die Wassermenge zu klein oder für eine Wiederverwendung zu stark aufgesalzen ist.) Vielmehr interessiert der im Wasser oder Abwasser enthaltene unerwünschte Stoff, Wertstoff oder auch Giftstoff, den es zu eliminieren gilt (wie z.B. Härte (Ca^{2+} , Mg^{2+}), CrO_4^{2-} , Cu^{2+} , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, Hg^{2+}). Zumeist ist die Situation so, daß diese Ionen ganz gezielt von anderen entfernt, also selektiert werden müssen. Die einfachste Selektionsmöglichkeit ist natürlich Kationen von Anionen (oder umgekehrt) zu trennen, indem man nur mit einem Kationenaustauscher arbeitet, der die Anionen „unbeachtet“ läßt. Diffiziler, jedoch auch gut möglich, ist die Selektierung innerhalb von Kationen (Anionen) durch Kationenaustausch (Anionenaustausch), weil dann speziell konditionierte Ionenaustauscher oder Spezialtypen (z.B. Chelatharze) unter bestimmten äußeren Bedingungen (zumeist pH) eingesetzt werden müssen. Die Übergänge sind natürlich fließend, immerhin gestatten sie eine Einteilung Durchlaufverfahren mit Kationenaustauschern und solche mit Anionenaustauschern. Bei dieser Einteilung sind jedoch gleichzeitig die Badverjüngung von konzentrierten Lösungen (Phosphorsäure, Salzsäure) durch Kationenaustausch oder Anionenaustausch zu besprechen.

3.2.1. Kationenaustausch

Eine Übersicht der derzeit praktizierten Möglichkeiten—für Frisch- und Abwasser-, und der (Beiz)—badverjüngung durch Kationenaustauscher gibt *Abb. 14.*

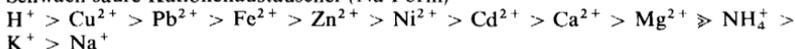
Harztyp	Einsatzform	A: Kationenaustausch	
		Wasser	Abwasser
stark sauer	H ⁺	Entbasung als Vorstufe z. Entsalzung	wie Wasser: ferner Rückgewinnung von Ni, Zn, Cu aus Spülwässern bis pH 1. Enteisenung von Phosphorsäurebeizbädern und verdünnten Chromsäurebädern.
stark sauer	Na ⁺	Enthärtung	Cu aus ammoniakalischen Lösungen
schwach sauer	H ⁺	Entkarbonisierung	Cu aus stark gepufferten Lösungen mit pH größer 6,5
schwach sauer	Na ⁺	—	Nachreinigung von zweiwertigen Metallen aus mit Alkalisalzen aufgesalzene Neutralisaten
Chelatharz	H ⁺	—	Hydrometallurgische Trenn. Cu, Ni, Mn, Co
Chelatharz	Na ⁺	—	Nachreinigung von Ni und Cu aus mit Erdalkalisalzen aufgesalzene Neutralisaten

Abb. 14.

3.2.1.1. *Durchlaufverfahren im Kationenaustausch*—Hiervon haben die Cu-Rückgewinnung sowie die Nachreinigung von Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ aus der Chargen- oder konventionellen Durchlaufentgiftung größere Bedeutung (Lit. 36, 37, 38).

Diese Nachreinigung durch Selektivaustausch, d.h. durch installierte „Ionenaustausch-Kapazität“, nimmt an Gewicht zu, weil man erkennt, daß nicht die Konzentration, sondern die per Zeiteinheit in ein Abwasser eingebrachte Schadfracht das Kriterium ist. So ist auch z.B. in Deutschland, aber sicher auch anderswo weniger die Schwermetallmenge in fließenden oder stehenden Gewässern als im Schlamm besorgniserregend³⁹. Das Phänomen des Selektivaustauschers ist begründet in phys.-chem. Eigen- und Besonderheiten der einzelnen Ionenaustauschertypen, eben ihrer Selektivität, d.h. Affinität zu bestimmten Ionen oder Ionengruppen (Abb. 15).

Schwach saure Kationenaustauscher (Na-Form)



Stark saure Kationenaustauscher (H-Form)

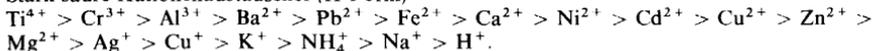


Abb. 15. Selektivität von Kationenaustauschern.

Man erkennt den Unterschied der Stellung des H⁺ (= Regeneriermittel bzw. Arbeits-pH) zum beispielsweise Cu²⁺ im Falle eines schwachsauren und eines starksauren Kationenaustauschers.

Ein schwachsaurer Kationenaustauscher hat—als schwache Säure—hohe Affinität zum H^+ , läßt sich also leicht mit der stöchiometrischen Regeneriersäuremenge regenerieren. Zuvor aufgenommenes Cu^{2+} fällt also als ziemlich säureüberschußfreies Konzentrat an. Umgekehrt ist eine Beladung eines schwachsauren Harzes mit Cu^{2+} nur ab pH 6 aufwärts möglich, weil er bei niederem pH wieder das H^+ -Ion dem Cu^{2+} -Ion vorziehen würde. Man überführt daher gern das schwachsaure Harz durch eine vorangehende Behandlung mit NaOH in die Na^+ -Form, weil das Na^+ an letzter Stelle steht und sich also leicht durch zweiwertige verdrängen läßt. So können geringe Mengen von wenigen ppm Cu^{2+} in bis zehnpromzentigen Kochsalzlösungen ab pH 6,5 und höher eliminiert werden. Sind jedoch Calciumionen anwesend, so mindert sich die an sich hohe Kupferkapazität entsprechend. Starksaure Kationenaustauscher würden Kupfer auch aus sauren Lösungen aufnehmen (bis pH 2–1,5), erfordern aber zur Elution des Kupfers hohe Säureüberschüsse. Man schaltet dann gern zwei starksaure Filter hintereinander, überlädt das erste und regeneriert zweistufig, d.h. führt frische Säure vom zweiten zum ersten und fängt dort Cu-Konzentrat und Säureüberschuß separat auf. Mit dem aufgefangenen Säureüberschuß wird dann beim nächsten Zyklus vor- und mit Frischsäure wieder nachregeneriert.

3.2.1.2. *Badverjüngung durch Kationenaustausch*—In der Übersicht (Abb. 14) ist auch die Enteisung von Phosphorsäurebeizbädern zu Recht angeführt. Gehört doch dieses Verfahren—das anwendbar ist für üblicherweise 10–40prozentige Phosphorsäure—zum Stand der Technik. Es hilft Phosphorsäure durch Reinigen und automatisches Nachschärfen sparen und die Vorfluter zu entlasten^{40, 41}.

Schwefelsäure-Beizbäder lassen sich wegen ihrer zu hohen Azidität durch Ionenaustausch nicht wirtschaftlich verjüngen (vgl. aber^{42, 43}) und schaffen daher erhebliche Abwasserprobleme.

Der Trend geht somit zur Phosphor- oder Salzsäure. Was Chromsäure-Bäder anbelangt, so sind diese direkt, also unverdünnt bei einer CrO_3 -Konzentration bis 400 g/l wegen ihrer Aggressivität nicht aufbereitbar. Günstigere Verhältnisse sind im Standspülbad bei 50 g CrO_3/l gegeben, jedoch muß die Wirtschaftlichkeit von Fall zu Fall geprüft werden^{44, 45, 46}.

Harztyp	Einsatzform	B: Anionenaustausch	
		Wasser	Abwasser
stark basisch	OH^-	Bindung schwacher Säuren (Kiesel-, Kohlens.) b. Entsalzung	Bindung schwacher Säuren wie Kiesel-, Kohlen-, Blau-, Borsäure
stark basisch	Cl^-	Entkarbonisierung. Bindung von NO_3^- im Neutralaustausch	Enteisung von HCl-Beizen. Rückgewinnung von Au u. Ag als Cyanokomplex aus Spülwässern. Nicht regenerierbar.
schwach basisch	Cl^-	Chromate aus Trinkwässern	Chromate aus Abwässern (Durchlaufverfahren)

Abb. 16.

3.2.2. Anionenaustausch

In der Übersicht *Abb. 16* sind wichtige Beispiele aufgeführt.

3.2.2.1. *Durchlaufverfahren im Anionenaustausch*— Chromate, auch Spuren bis zu 0,5 mg CrO₃/l können auf Restwerte kleiner 0,1 mg/l durch basische Austauscher in der Cl⁻-Form eliminiert werden. Man bevorzugt schwach-basische Harze, weil sie eine höhere Kapazität haben und sich leichter mit NaOH regenerieren lassen. Allerdings gilt auch hier — jedoch umgekehrt als bei den schwachsauren —, daß der pH im Zulauf neutral bis sauer sein sollte, da ab pH 9 wegen der hohen Affinität zum OH-Ion sich das Harz regenerieren, also nicht mehr adsorbieren würde (s. *Abb. 17*). CrO₃-haltige Galvanik-Abwässer sind aber zumeist sauer und Kühlwässer, die mit Chromat zum Korrosionsschutz konditioniert werden, zumeist neutral. Dies gilt auch für Chromat-verseuchte Grundwässer, die mittels Selektiv-Anionenaustausch zu Trinkwasser aufbereitet werden⁴⁷.

Schwach/mittel basische Anionenaustauscher (OH-Form)

OH⁻ > Fe(CN)₆⁴⁻⁽⁻³⁻⁾ > Zn(CN)₆⁴⁻ > Cu(CN)₄³⁻ > Ni(CN)₄²⁻ * > anionenaktive Detergentien
 CrO₄²⁻ > SO₄²⁻ > HPO₄²⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ > SCN⁻ > Cl⁻ > Formiat >
 Komplexonate > Citrat > Tartrat > Oxalat > F⁻ >
 (Acetat > HCO₃⁻ > HSiO₃⁻ > CN⁻ > H₂BO₃⁻)

werden nur vorübergehend gebunden → erheblicher Schlupf)

Stark/sehr stark basische Anionenaustauscher (OH-Form)

(Me^x(CN)_y^{(y-x)-} * > anionenakt. Deterg. > werden so fest gebunden, daß sie mit NaOH nicht eluierbar sind = Blockierung)

> NO₃⁻ > CrO₄²⁻ > PO₄³⁻ > Oxalat > NO₂⁻ Cl⁻ > Formiat > Citrat > Tartrat >
 Phenolat > F⁻ > Acetat > HCO₃⁻ > HSiO₃⁻ > CN⁻ > H₂BO₃⁻ > OH⁻

* Soweit der Metallkomplex nicht schon vorher durch den vorgeschalteten stark sauren Kationenaustauscher z.T. zersetzt wurde.

Abb. 17. Selektivität von Anionenaustauschern.

Komplexcyanide des Nickels und des Eisens finden sich fallweise nach Entgiftungen im Chargen- oder konventionellen (chemischen) Durchlaufverfahren. Hier bindet ein schwachbasischer Ionenaustauscher die Komplexcyanide ebenfalls, auch in stark aufgesalzene Lösungen.

Zum gleichen Prinzip gehört die Rückgewinnung von Au und Ag als entsprechender Cyano-Komplex aus Spülwässern z.B. der Uhren- und Edelmetallindustrie. Aktuell ist die Eliminierung von Quecksilber z.B. aus Abwässern der Chloralkalielektrolysen.

Untersuchungen haben gezeigt, daß das Problem mit Ionenaustauschern grundsätzlich gut lösbar ist⁴⁸. Die Frage dabei war: durch Kationen- oder Anionenaustausch? Laborversuche zeigten, daß das Hg-Ion als Nitratsalz an Kationen-, als Chloridsalz (Sublimat) nur von Chelatharzen und bei Cl⁻-Überschuß nur von Anionenaustauschern gebunden wurde. Die Erklärung war im nachhinein einleuchtend. Das Hg-Ion als kleines Schwermetallion

wirkt auf polarisierbare Anionen wie das Cl^- -Ion stark ein mit der Tendenz, eine homöopolare Bindung und damit eine schwer dissoziierbare Verbindung zu bilden. Bei Cl^- -Überschuß—und das ist der Praxisfall—bildet sich der anionische Chloro-Komplex HgCl_4^{2-} , der von basischen Anionenaustauschern in der Cl^- -Form gut gebunden wird.

Neuerdings sind auch Spezialharze entwickelt worden, die noch effektiver arbeiten⁴⁹. Mögliche Verfahrensschemen sind in *Abb. 18* skizziert:

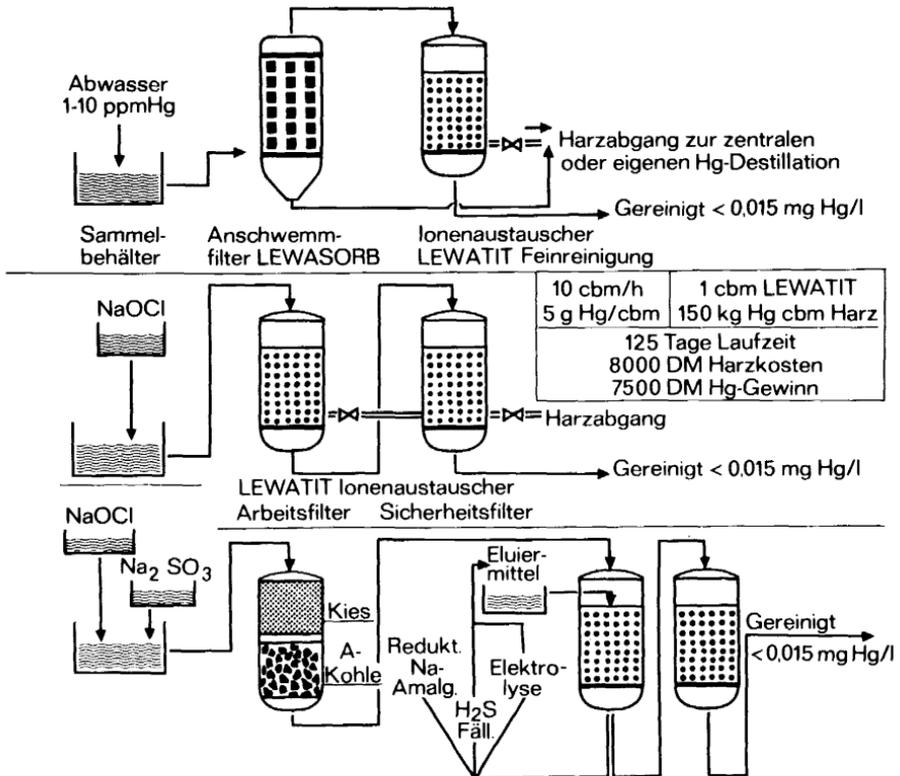


Abb. 18.

3.2.2.2. *Badverjüngung durch Anionenaustausch*—Salzsäure-Beizbäder lassen sich von gelösten Eisen durch Ionenaustauscher befreien und wiederverwenden. Dieser überraschende Umstand -- da ja normalerweise Salzsäure zur Regenerierung, also zum Ablösen vom Harz gebundener Metallionen verwendet wird -- erklärt sich folgendermaßen: Ein Kationenaustauscher zur Bindung der Fe-Ionen würde schon bei einer einprozentigen Salzsäure, geschweige bei einer konzentrierten versagen.

Für einen Anionenaustauscher—nämlich in der Cl^- -Form—ist dagegen eine hohe HCl -Konzentration günstig, ja Voraussetzung zur Bildung des FeCl_4^- -Komplexes und dessen Bindung (Gleichgewicht!) an die Cl^- -Gruppen des Harzes, wo er einen Komplex höherer Koordinationszahl bildet.

Eine weitere Voraussetzung ist aber die Überführung des überwiegend zweiwertig vorliegenden Eisens zum komplexbildenden dreiwertigen. Dies geschieht zumeist durch das billige Chlor. Die Elution des Fe-Cl^- -Komplexes vom Harz geschieht hydrolytisch durch Wasser als Regeneriermittel. Die Verfahrenstechnik ist entwickelt und einzelne Anlagen gebaut⁵⁰.

3.3. Adsorption organischer Substanzen

3.3.1. Organische Abwässer

Wässer und Abwässer enthalten sehr häufig nicht nur anorganische Ionen, sondern auch organische Substanzen. Diese dominieren sogar in der Mehrzahl industrieller Abwässer und geben ihm ein jeweilig branchentypisches Gepräge von der Sauerkrautfabrik bis zur Färberei, vom Schlachthof bis zur Papier- und Zellstoffindustrie, Chemie, Mineralölverarbeitung und Lederindustrie.

3.3.2. Ionenaustauscher und Organische Substanz

Es erscheint ein aussichtsloses Unterfangen, bei dieser Abwasservielfalt solche Probleme mit Ionenaustauschern lösen zu wollen. Zumal wenn man weiß, wie relativ empfindlich die Regenerierbarkeit von Ionenaustauschern durch organische Substanzen beeinträchtigt wird, sofern sie ionisch sind. Denn nur organische Ionen, Kat.- wie Anionen tangieren den Ionenaustausch, haben Affinitäten zu den verschiedenen ionenaustauschaktiven Gruppen im Harz. Auch hierfür gilt, das basische Stoffe (z.B. organische Ammonium-Ionen, kationenaktive Tenside) vom Kationenaustauscher, saure Substanzen (Huminsäuren, Ligninsulfosäuren, anionische Tenside) vom Anionenaustauscher gebunden werden.

Dies ist begründet einmal in der vergleichsweise kurzen Regenerierzeit von zwei Stunden gegenüber der Adsorptionszeit von 10–20 Stunden, in der das organische Ion weit in die Harzmatrix eindringen kann. Zum anderen liegt es daran, daß besonders bei der Elution mit Lauge das organische Anion quillt, d.h. sich stärker hydratisiert, somit sperriger wird und noch langsamer aus dem Harzkorn herausdiffundiert.

Diese Probleme treten schon bei der Entsalzung von Oberflächenwässern (Fluß, Seen) mittels Ionenaustausch auf und waren nur durch die Entwicklung makroporöser Ionenaustauscher, insbesondere Anionenaustauscher, zu überwinden (vgl. Abschnitt 1.1.1). Die hierbei störenden organischen Substanzen sind Huminsäuren (Fulvosäuren), Ligninsulfosäuren und Detergentien. Bei Galvanikabwässern waren es vor allem anionische Tenside.

Diese Erfahrungen führten zu Erfahrungswerten, wie groß die Dauerbelastung an solcher organischer Substanz für Ionenaustauscher und makroporöse Ionenaustauscher sein darf. Man verwendet hierfür den Begriff der spezifischen organischen Belastung, also der innerhalb eines Arbeitszyklus (also zwischen zwei Regenerationen) aufgenommene Menge aus KMnO_4 - oder O_2 -Verbrauch in g oder kg bezogen auf ein Liter oder cbm Harz.

Für moderne makroporöse schwachbasische Anionenaustauscher liegt die zulässige (spezifische) organische Belastung bei etwa 12 kg KMnO_4 -Verbrauch (3 kg O_2) pro cbm Harz (12 g pro Liter). In Sonderfällen, nämlich bei speziell entwickelten Adsorberharzen bis 30 kg KMnO_4 pro cbm.

Dies erscheint vielleicht viel, wird aber wenig, da diese Werte hauptsächlich für Huminsäuren gelten. Für die weitverbreiteten anionischen Detergentien gilt erfahrungsgemäß nur eine Menge von 0,1 kg pro Zyklus und cbm als zulässig.

3.3.3. Ionenaustauscher und organische Abwässer

Es ist somit unverkennbar, daß mit den bisherigen Typen von Ionenaustauscher und bisheriger Verfahrenstechnik das Gros organischer Abwässer nicht aufbereitet werden kann, sondern anderen Verfahren vorwiegend überantwortet werden müssen. Dies gilt absolut für halb- und hochkonzentrierte organische Abwässer.

Hoffnungsvoller sieht die Aufbereitung weniger belasteter Spülwässer aus, oder auch von Abwässern, die eine Biologie passiert und ihren BSB und CSB erheblich vermindert haben. Denn hierbei kommen die prinzipiellen Vorzüge von chemisorptiv arbeitenden Sorbentien gegenüber der beispielsweise zumeist nur phys.-chem. adsorbierenden Aktivkohle voll zur Wirkung.

Dies heißt, daß man ganz gezielt, d.h. gewissermaßen mit den passenden „chemischen Angelhaken“ organische Stoffe—im besonderen zur Feinreinigung—aus dem Abwasser, das wieder reines Kreislaufwasser werden soll, herausholt. Eine Übersicht der grundsätzlichen Möglichkeiten gibt *Abb. 19*.

Harztyp	AC: Adsorber für organische Substanzen		
	Einsatzform	Wasser	Abwasser
stark sauer	H ⁺	--	kationische Tenside, Farbstoffe,
schwach sauer	H ⁺	—	Farbstoffe, nichtionische Tenside
schwach basisch	OH ⁻	Anionische Deterg. Huminsäuren	Farbstoffe, anionische Tenside, Phenole
stark basisch	Cl ⁻	Huminsäuren	Farbstoffe
nicht ionisch	--	Phenole,	Farbstoffe, Tenside

Abb. 19.

Unter der Voraussetzung zusätzlicher neuer chemisch-sorptiv wirkender Sorber und weiterentwickelter makroporöser Ionenaustauschharze erscheint die Reinigung z.B. textiler Spülwässer nicht nur technisch möglich, sondern bei den derzeit üblichen Frisch- und Abwassergebühren auch wirtschaftlich (vgl. Abschnitt 3.1.2) und wird kommen und dann sicherlich auf andere Abwasserbereiche überspringen.

3.3.4. Anwendungen von Sorberharzen

3.3.4.1. *Sorberharz für nichtionische Tenside*—Das erste dieser Art von chemisorptiv wirkender Harze wurde zur Bindung nichtionischer Tenside entwickelt⁵¹ und als Handelsprodukt auf den Markt gebracht⁵².

Dieses, im übrigen extrem makroporöse Harz ist in der Lage, übliche nichtionische Tenside mit hoher Kapazität nicht nur aufzunehmen, sondern bei einer zweckmäßigen Regenerierweise auch wieder abzugeben^{5,3}.

3.3.4.2. *Andere polymere Sorberharze*—Stellvertretend für diese neue Entwicklungsrichtung sei hier auf die Übersicht solcher Harze eines Herstellers verwiesen (Lit. 54 und Abb. 5 im Abschnitt 1.2.3). Bemerkenswert hierbei die Abstufungen hinsichtlich Polarität einerseits, Oberfläche und Porendurchmesser andererseits sowie der verwendeten Elutionsmittel.

Die Wechselwirkung zwischen Sorbat wie z.B. Phenolen, Tensiden, Farbstoffen etc. und Sorbens reicht von van der Waalscher Bindung, Dipol-Dipol-Bindung bis zur Wasserstoff-Brückenbindung.

Hydrophobe Organica werden daher bevorzugt an hydrophobe Oberflächen, hydrophile Substanzen an ebensolche Oberflächen gehen. Nach ähnlichen Gesichtspunkten wird das zweckmäßigste Elutionsmittel zu wählen sein, wobei Methanol, auch wegen seines niedrigen Preises, bevorzugt sein wird.

3.3.5. *Sorberharze, Aktivkohle, Ionenaustauscher*

Es ist zweifellos zu früh, alle möglichen Anwendungen der neueren Sorberharze zu erkennen oder schon erfolgte zu bewerten. Dazu stehen diese Entwicklungen zu sehr am Anfang und müssen sich noch bewähren.

Aber zweifellos ist die Tendenz richtig, neben den bewährten Aktivkohlen mit einer relativ breiten, jedoch zumeist unspezifischen Adsorption, spezifische Sorbentien zu entwickeln. Diese Spezifität ist offenbar nur durch Kunstharzmaterialien und dessen chemische Aktivierung zu erreichen. Diese gerichtete chemische Aktivierung kann, aber muß nicht unbedingt bis zu einem Ionenaustauscher gehen. Das gilt im besonderen für Anwendungsgebiete auf dem Gebiet organischer Abwässer.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Ionenaustauscher werden bei der Aufbereitung von Frischwasser und Abwässern der metallveredelnden Industrie vielfach und vielseitig verwendet.

Die Gründe hierfür sind die besonderen chemischen Eigenschaften dieser speziellen Klasse von Kunststoffen: Reaktivität, Kapazität, Selektivität, Regenerierfähigkeit. Ist das Harzgerüst zudem noch makroporös (Schwammstruktur), steigert sich nicht nur die mechanische Stabilität, sondern auch die Sorptionsfähigkeit für organische Substanzen wie Huminsäuren, Farbstoffen und Tensiden.

Diese Eigenschaften sind durch neue Verfahrenstechniken elegant und praktikabel nutzbar gemacht worden. Hiervon haben insbesondere die Filter-Reihen-Schaltung für Gleichstromregenerierung und das Schwebbettverfahren für Gegenstromregenerierung sich für die Kreislaufführung von Galvanikpülwässern als besonders günstig bewährt. Aber auch im Durchlaufverfahren können Abwässer durch selektiv wirkende Harze von Restgehalten an Schwermetallkationen- oder Komplexen gereinigt und auf einen bislang nicht erreichbaren Entgiftungsgrad gebracht werden. Die

Juvenierung von Bädern und die Rückgewinnung wertvoller Stoffe wird sich weiter einführen.

Durch die Entwicklung neuer makroporöser Ionenaustauscher und Sorbentien wird die Reinigung auch organischer Abwässer, insbesondere von Spülwässern aus der Textilindustrie zur betriebsinternen Kreislauführung möglich.

LITERATUR

- ¹ (a) H. Sontheimer, Abwasserreinigung mit phys.chemischen Verfahren: *Vom Wasser*, **37**, 171 (1970).
(b) O. Klee, *Reinigung industrieller Abwässer*: Franck'sche Verlagsbuchhandlung: Stuttgart (1970).
- ² Ch. Oehme, Makroporöse Ionenaustauscher: *Galvanotechnik*, **62**, H. 10, 859 (1971).
- ³ Firmenschrift Bayer AG, Ionenaustauscher der HL-Reihe.
- ⁴ G. Kühne, Ionenaustauscher-aktivierte Kunstharze für Austauschreaktionen. Adsorption und Katalyse: *Chemiker-Zeitung*, **96**, 239 (1972).
- ⁵ R. Brunner, Der Einsatz von Ionenaustauscher-Harzen bei der Behandlung von Industrieabwässern: *Vom Wasser*, **39**, 195 (1972).
- ⁶ Ch. Oehme, Wasser reinigen, Wasser sparen durch Ionenaustausch: *IWL-Forum 72/1*, S. 55-64; Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft, 5 Köln 51.
- ⁷ F. Martinola, Active Filtration: *Filtration and Separation*, S. 420, (July-August 1973).
- ⁸ F. Martinola und G. Kühne, Properties and application of powdered ion-exchange resins: *Conference Proceedings on Ion Exchange in the Process Industries*: 52-57. Society of Chemical Industry: London (1970).
- ⁹ F. Martinola und Ch. Oehme, The removal of organic matter from water and waste water by means of resinous adsorbants: *Symposium on Industrial Water and Effluents*. Society of Chemical Industry: London (October 1972).
- ¹⁰ (a) International Atomic Energy Agency, Operation and control of ion-exchange processes for treatment of radioactive wastes: *Technical Report Series No. 78* (1967).
(b) S. I. B. Krawczynski, *Radioaktive Abfälle*, Verlag Karl Thiemeig: München (1967).
(c) M. A. Guillaume, Propriétés de retention de filtres inorganiques antipollution vis-à-vis des ions Cr^{6+} , Hg^{2+} et Pb^{2+} : *Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux*: No. 350, S. 29-36 (Janvier 1973).
- ¹¹ H. Wiedmann, Regeneration von Salzsäure-Beizen durch flüssige Anionenaustauscher: *Vom Wasser*, **38**, 357 (1971).
- ¹² W. Götzelmann, Ionenaustauscher „System Goema“ zur Abwasserbehandlung: *IWL-Forum 68/III*, S. 45-75, Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft: 5 Köln 51.
- ¹³ F. Limbach und F. Martinola, Wird sich die Gegenstromregenerierung durchsetzen?: *VGB-Speisewassertagung 1967*, S. 33-40. Essen.
- ¹⁴ (a) G. Wieland, Neuere Entwicklungen bei der Gegenstromregeneration von Ionenaustauscherfiltern; *Tech. Überwach.* **10**, H. 2, 40 (1969).
(b) A. Berninger, Neuere Ionenaustauschverfahren; *Chemie-Technik*, **1**, H. 10, 463 (1972).
- ¹⁵ G. Siegers und F. Martinola, Das Schwebbettsystem, ein einfaches Verfahren zur Gegenstromregenerierung von Ionenaustauschern: *Vom Wasser*, **39**, 377 (1972).
- ¹⁶ Bayer AG, Der Betrieb von Gegenstromfiltern: Firmenschrift Nr. OC/1 1405 (1970).
- ¹⁷ Ch. Oehme, Spezielle Erfahrungen mit Ionenaustauschern bei Spülwasser-Kreislaufanlagen; *Oberfläche—Surface*, **12**, H. 6, 105 (1971).
- ¹⁸ R. Bettaque, *Vom Wasser*, **31**, 305 (1965).
- ¹⁹ H.-W. Kauczor, Kontinuierlicher Ionenaustausch setzt sich durch: *Chemische Industrie*, Nr. 11 (1970).
- ²⁰ G. Apfel und A. W. Kingsbury, *Industr. Water Engng.*, **3**, 30 (1967).
- ²¹ M. I. Slater, A review of continuous countercurrent contactors for liquids and particulate solids; *Brit. Chem. Engng.*, **14**, (1) 41 (1969).
- ²² G. Greiner, Betriebserfahrungen mit kontinuierlichen Vollentsalzungsanlagen: *Vom Wasser*, **39**, 367 (1972).

IONENAUSTAUSCHER UND IONENAUSTAUSCHVERFAHREN

- ²³ K. Marquardt, Merkmale eines neuen kontinuierlichen Ionenaustauschverfahrens und Erfahrungen im praktischen Betrieb: *VGB-Speisewassertagung 1972*, S. 93–105 insbes. S. 94 und S. 99. Essen.
- ²⁴ (a) Epstein *et al.* Field evaluation of desal-process: *Res. Dev. Progr. Rep. No. 631* S. 1–140 (1971). US Government Printing Office: Washington, DC 20402.
(b) C.N.R.: Rom. Verfahren zur Entionisierung von Salzwasserlösungen: *DOS 2034361* (1971).
- ²⁵ I. Elmer, H. Hitzel und E. Moebes, Entwicklung und Durchführung des Carbonat-Verfahrens: *Zucker*, **22**, 545–549 und 566–573 (1969).
- ²⁶ S. Vajna, Verfahren zur Durchführung von Ionenaustauschreaktionen: *DOS 1417643* (1969); *DOS 1642810, 812* und *813* (1971).
- ²⁷ D. E. Weiss *et al.*: *Austral. J. Chem.* **19**, 561–587 und 589–608 (1966).
- ²⁸ (a) K. Schmidt, *OSW-Progr. Rep. No. 446*, S. 5. US Dept Interior (1969).
(b) Firmenschrift der Dow Chemical: Sul-bi Sul for demineralization, 1 (1971) H. 3.
- ²⁹ Assalini-Röhm und Haas: *DOS 1173400* (1961).
- ³⁰ K. Marquardt, Frisch- und Abwasseraufbereitung mit umgekehrter Osmose und Ultrafiltration im Vergleich mit oder zur Ergänzung der Ionenaustauscher-Technik. *Metalloberfläche*, **27**, H. 5, 169 (1973).
- ³¹ W. Götzelmann, Die Umkehrosmose in der Galvanotechnik: *Galvanotechnik*, **64**, H. 7, 588 (1973).
- ³² G. Kühne, Besondere Merkmale von Ionenaustauschern für die Kerntechnik: *VGB Speisewassertagung 1972*, S. 21–30. Essen.
- ³³ (a) R. Weiner, *Die Abwässer der Galvanotechnik und Metallindustrie*, 4. Auflage: Leuze-Verlag: Saulgau/Württ. insbes. S. 347 ff.
(b) L. Hartinger, Grundsätzliche Betrachtungen zum Einsatz von Ionenaustauscher-Kreislaufanlagen: *Galvanotechnik*, **61**, 561 (1970).
(c) Podiumsgespräch: Wassereinsparung durch Spülwasserkreislauf, *Galvanotechnik*, **63**, H. 8, S. 767–779 (1972).
- ³⁴ *IWL-Forum 68/VI*, Wasserverwendung und Abwasserbeseitigung bei Unternehmen der Textilindustrie. Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung: Köln.
- ³⁵ V. Dittrich, Verfahren zur Abwasserbehandlung und Wiederverwendung im Betrieb: *Melliand Textilber.* H. 8, S. 853–856 (1973).
- ³⁶ F. Gerstner, Die Wiedergewinnung von Kupfer in der Kupferfaser-Erzeugung: *Z. Elektrochemie*, **57**, H. 3, 221 (1953).
- ³⁷ Bayer AG: LEWATIT TP 207, Kationenaustauscher zur Metallbindung, Firmenschrift OC/I 20 116 (1972).
- ³⁸ K. Marquardt, Erfahrungen mit Ionenaustauschern als Endreinigungsstufe nach Entgiftungs- und Neutralisationsanlage aller Art: *Metalloberfläche*, **26**, H. 11, S. 434 (1972).
- ³⁹ (a) K. Haberer und S. Normann, Die Bedeutung der Metallsuren in den Gewässern für die Trinkwasserversorgung: *GWF-Wasser/Abwasser*, **113**, H. 8, S. 382 (1972).
(b) U. Hässelbarth, Wassergefährdende Stoffe in Oberflächengewässern: *GWF-Wasser/Abwasser*, **113**, H. 11, S. 509 (1972).
- ⁴⁰ H. Keller, Ionenaustauscher in der chemischen Oberflächentechnik. *Jahrbuch der Oberflächentechnik*, **15**, S. 51 (1959).
- ⁴¹ W. Busse, Enteisung von Phosphorsäurebeizbädern: *Wasser, Luft, Betrieb*, **3**, 221 (1959).
- ⁴² F. Stricker, Ionenaustauscher zur Aufbereitung schwefelsaurer Beizbäder mit hohen Schwefelsäuregehalten: *Stahl und Eisen*, **82**, H. 21, S. 1445 (1962).
- ⁴³ A. M. Fradkin und E. B. Tooper, Treatment of spent sulfuric acid pickling liquors: *Industr. Engng. Chem.* **47**, 87 (1955).
- ⁴⁴ H. Keller, Regenerierung von Chromatierbädern durch Ionenaustausch: *Aluminium*, **35**, H. 7 (1959).
- ⁴⁵ H. Wiedmann, *Chrombad-Regeneration durch Ionenaustausch zur Entlastung galvanischer Abwässer; Beispiele angew. Forschung* S. 37–43. Fraunhofer Gesellschaft: München (1963).
- ⁴⁶ C. Diethelm, Die Regeneration von alten Chrombädern mittels Ionenaustauschern: *Oberfläche-Surface*, **13**, H. 8, S. 206 (1972).
- ⁴⁷ Ch. Oehme, in *Gefährdung und Schutz von Grund- und Oberflächenwässern*, S. 113–116. Institut Siedlungswasserwirtschaft: Aachen (1970).
- ⁴⁸ Ch. Oehme, Reinigung quecksilberhaltiger Wässer und Abwässer durch Ionenaustauscher LEWATIT: *Vom Wasser*, **38**, 345 (1971).
- ⁴⁹ Bayer AG: LEWATIT OC 1014: Firmenschrift Nr. OC/I 20122 (1973).

- ⁵⁰ Th. Borgolte, Die Entfernung von Eisen aus salzsauren Beizbädern mittels Ionenaustausch: *Wasser, Luft und Betrieb*, H. 9, S. 607 (1966).
- ⁵¹ H. Hempel und H. Kirschnek, Über die Anwendung von Ionenaustauschern zur Trennung kapillaraktiver Stoffe, unter besonderer Berücksichtigung der kationenaktiven und nicht-ionogenen Verbindungen; *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **61**, H. 5, S. 369 (1959).
- ⁵² Bayer AG: LEWATIT ATP 202 zur Bindung von Tensiden, Merkblatt 600-1 (1972).
- ⁵³ Ch. Oehme und H.-R. Brost, Verfahren zur Regenerierung von mit nichtionogenen Detergentien beladenen Kationenaustauschern, *DP 1442411*.
- ⁵⁴ Rohm und Haas Comp.: Amberlite Polymeric Adsorbents: IE-172-70 Philadelphia (1970).