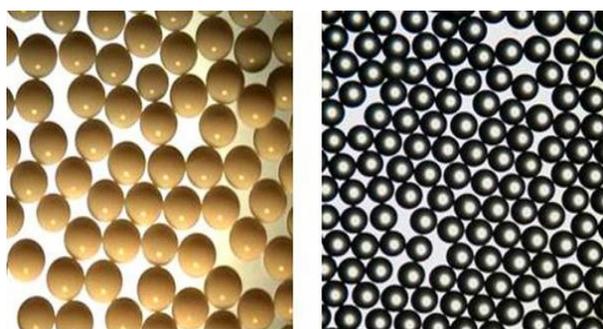


Gero Gaube und Frank Galbrecht

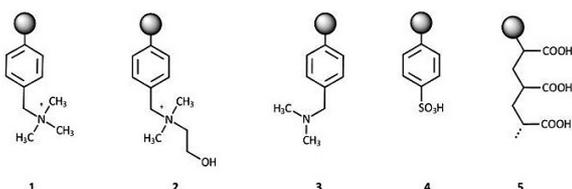
## Warum soll man eigentlich Salz in die Spülmaschine füllen?

Die Aufbereitung von Wasser mittels Ionenaustauscher für die vielfältigsten, auch alltäglichen Anwendungen ist häufiger anzutreffen, als man zunächst vermutet. So sind in jeder Spülmaschine Enthärtungsfilter eingebaut, um Kalkflecken und Ablagerungen auf Gläsern und Geschirr zu verhindern. Die Spülmaschinen-Tabs, die mit eingebauter „Salzfunktion“ ebenfalls Ablagerungen verhindern, beziehen sich bereits auf einen Aspekt der Wirkungsweise eines Ionenaustauschers. Bei genauer Betrachtung wird dieser Begriff jedoch fälschlich verwendet - die genaue Wirkungsweise der richtigen Salzfunktion wird später erläutert. Ein Ionenaustauscher ist einfach gesagt ein Material, bei dem Ionen im Wasser gegen Ionen im Ionenaustauscher ausgetauscht werden.



**Abbildung 1:** Ionenaustauscherharze - links: makroporös rechts: gelförmig

Das grundsätzliche Prinzip eines Ionenaustauschers wird bereits in der Geschichte um das bittere Wasser von Mara im alten Testament beschrieben. Hierbei diente verrottete Zellulose eines abgestorbenen Baumes als Ionenaustauscher, um aus Brackwasser Trinkwasser zu machen. Magnesiumchlorid ist in hohen Konzentrationen für den sehr bitteren Geschmack verantwortlich und macht Wasser ungenießbar. Durch den Austausch von Magnesiumionen gegen Natrium- oder Kaliumionen (aus der Zellulose) wurde das Wasser wieder genießbar.



**Abbildung 2:** Funktionelle Gruppen von Ionenaustauscherharzen (1 SBA Typ I, 2 SBA Typ II, 3 WBA, 4 SAC, 5 WAC)

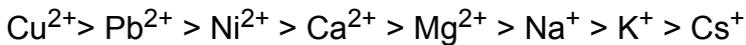
Die industrielle Herstellung und Nutzung von Ionenaustauscherharzen beginnt im frühen 20. Jahrhundert mit der Synthese von quervernetztem Polystyrol. [2,3] Ionenaustauscherharze basieren typischerweise auf funktionalisierten Polymeren wie Polystyrol, Polyacrylat oder Polymethylacrylat, welche mit Divinylbenzol quervernetzt sind. Je nach Herstellungsverfahren sind hierbei z.B. makroporöse oder gelförmige Harze herstellbar (siehe Abbildung 1) und durch verschiedene, kovalent gebundene

funktionelle Gruppen sind Ionenaustauscherharze mit unterschiedlichen Eigenschaften verfügbar. Zu den wichtigsten Ionenaustauschern gehören quarternäre Amine (stark basische Anionenaustauscher **1** und **2**, SBA engl. strong base anion), tertiäre Amine (schwach basische Anionenaustauscher **3**, WBA engl. weak base anion), Sulfonsäuregruppen (stark saurer Kationenaustauscher **4**, SAC engl. strong acid cation) und Carboxylgruppen (schwach saure Kationenaustauscher **5**, WAC engl. weak acid cation) (siehe Abbildung 2).

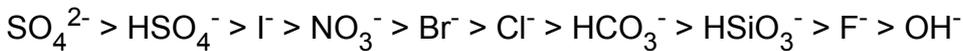
Ionenaustauscher weisen Selektivitätsunterschiede für Ionen auf. So ist für stark saure Kationenaustauscher die Selektivitätsreihe wie folgt:



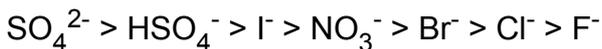
Für schwach saure Kationenaustauscher ist die Reihenfolge:



Stark basische Anionenaustauscher (Typ I):



Schwach basische Anionenaustauscher:

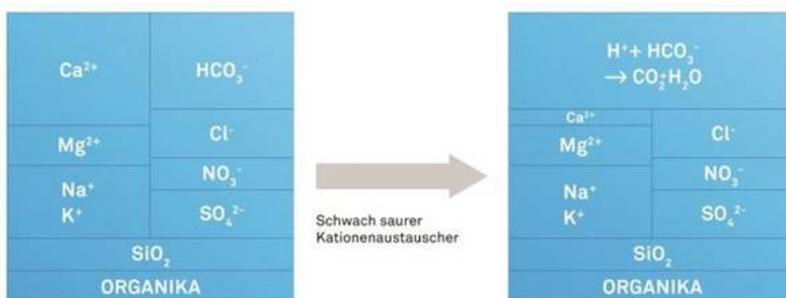


In der Anwendung hat das z.B. für einen stark basischen Anionenaustauscher zur Folge, dass die stärker selektiven Ionen die schwächer gebundenen verdrängen. So werden Chloridionen von Nitrationen verdrängt, welche wiederum von Sulfationen verdrängt werden.

Weitere Eigenschaften bzw. Spezifikationen von Ionenaustauschern sind z.B. makroporös oder gelförmig, Kapazität (mol/L), Feuchtegehalt (%), Quellungsverhalten (%), Durchmesser ( $\mu\text{m}$ ), spezifische Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), Vernetzungsgrad (%), um nur einige zu nennen.

Der Einsatz von Ionenaustauschern und Adsorbentien ist in chemischen Prozessen, wie z.B. in der Herstellung oder Reinigung von Produkten, Anwendungen in der Pharmaindustrie und der Gewinnung von Metallen in der Erzindustrie etabliert. [2,3]

In der Wasseraufbereitung zählen die Enthärtung, die Entkarbonisierung, die Teilentsalzung und die Vollentsalzung zu den wichtigsten Verfahren. Bei der Enthärtung werden Calcium- und Magnesium-Ionen (permanente und temporäre Härte) durch Natriumionen ausgetauscht. Die Entkarbonisierung durch schwach saure

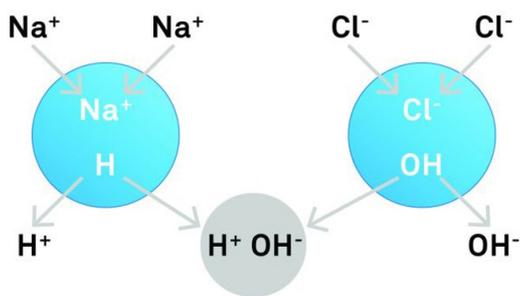


**Abbildung 4:** Prinzip einer Teilentsalzung (hier Entkarbonisierung) durch einen schwach sauren Kationenaustauscher

Kationenaustauscher entfernt die Karbonathärte, d.h. die Calcium- und Magnesiumionen die mit Hydrogencarbonat assoziiert sind (temporäre Härte) und werden durch H<sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht. Durch die Reaktion von Hydrogencarbonat mit den H<sup>+</sup>-Ionen entsteht Kohlensäure, die zu Wasser und CO<sub>2</sub> zerfällt und somit eine Teilentsalzung darstellt. Die Entkarbonisierung wird häufig für die

Aufbereitung von Wasser für Kaffeemaschinen oder zur Zubereitung von Tee eingesetzt.

Bei der Vollentsalzung werden alle im Wasser vorhandenen Ionen gegen H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> ausgetauscht und ergeben so in Summe H<sub>2</sub>O.

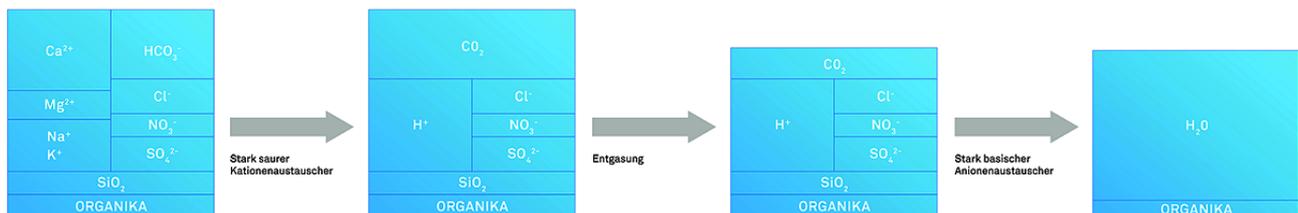


**Abbildung 5:** Vollentsalzung schematisch in einem Schritt

Die Vollentsalzung besteht aus einer Kationenaustauscher-Stufe und einer Anionenaustauscher-Stufe, die wiederum aus einer schwachen (WAC und WBA) und einer starken Stufe (SAC und SBA) bestehen können. Die genaue Abfolge und Kombination ergibt sich aus der Wasserzusammensetzung und verfahrenstechnischen Überlegungen. Für die Herstellung von vollentsalztem Wasser höchster Güte wird das so entsalzte Wasser anschließend noch über ein Mischbett aus stark saurem und stark basischem Austauscherharz geleitet. Dieser Mischbettfilter kann als beliebig viele

hintereinandergeschaltete Kationen/Anionen Stufen angesehen werden. Durch diese quasi unendlichen Gleichgewichtseinstellungen können Leitfähigkeiten von bis 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (bei 25°C) erhalten werden.

### Stufen einer Vollentsalzung



**Abbildung 6:** Schema einer Vollentsalzung durch die Schaltung SAC (Kationenaustauscher) - Entgasung - SBA (Anionenaustauscher)

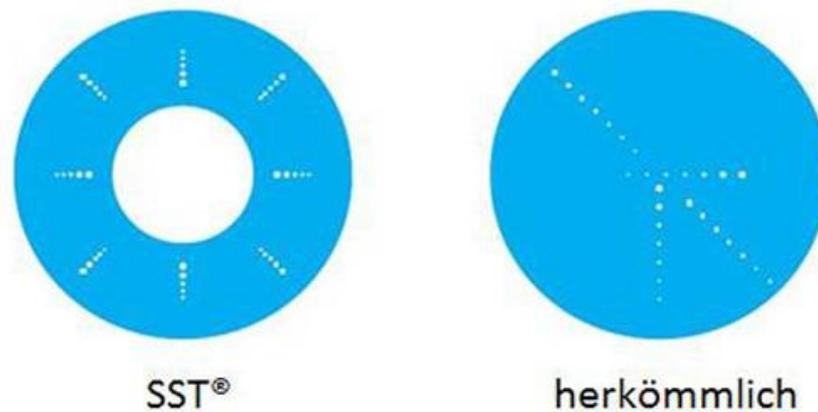
Für die Vollentsalzung im kleinen Maßstab wie z.B. in Laboranwendungen werden häufig Mischbettpatronen eingesetzt. Die verbrauchten Mischbettharze werden nach Ihrer Erschöpfung ausgetauscht, zentral gesammelt und wieder regeneriert. Hierzu werden zunächst die Komponenten voneinander getrennt und anschließend mit Säure bzw. Lauge in die  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  Form gebracht. So lassen sich die Ionenaustauscherharze jahrelang zur Vollentsalzung nutzen. Vollentsalztes Wasser wird neben vielen anderen Anwendungen auch in der Reinigung von Oberflächen z.B. in Photovoltaikanlagen, in Lackierstraßen und bei der Autoklavierung von medizinischen Geräten verwendet, um Ablagerungen zu verhindern, die Reinigungsleistung zu verbessern und störende Stoffe zu entfernen.

Durch Variation der funktionellen Gruppen sind die Eigenschaften von Ionenaustauschern gezielt einstellbar. So können Selektivitäten für Ionen optimiert werden. Nitratselektive Ionenaustauscher besitzen z.B. eine größere Selektivität für Nitrat- als für Sulfationen. [4] Nitratselektive Anionenaustauscher werden eingesetzt, um Nitrat z.B. aus Brunnenwasser für die Hausversorgung zu entfernen. Wie bereits beschrieben besitzen Anionenaustauscher des Typ I eine geringere Selektivität für Nitrat, so dass Nitrationen durch Sulfationen wieder verdrängt werden können. Im ungünstigsten Fall ist die Konzentration der Nitrationen bei beginnender Erschöpfung des Filters im auslaufenden Wasser höher als einlaufenden. Dieses Problem lässt sich so vermeiden und bietet eine hohe Betriebssicherheit.

Spezielle Ionenaustauscher werden für die Entfernung von Schadstoffen im Trinkwasser oder im Abwasser eingesetzt werden. Die Entfernung von Uran, welches als Uranyl-Anion vorhanden sein kann, die Entfernung von Schwermetallen z.B. aus galvanischen Abwässern, die Entfernung von gelöstem Eisen und Mangan bei gleichzeitiger Enthärtung



Diese Schicht stellt die Feinreinigungszone dar und befindet sich dadurch stets in einem äußerst guten Regenerationszustand. [10] Aktuelle Entwicklungen um Chemikalien einzusparen, das Schlupfverhalten zu verbessern und den Wasserbedarf zu verringern stellt die Inert Kern Technologie dar (Shallow Shell Technology). Durch spezielle Herstellungsprozesse ist der Kern des Harzkorns unfunktionalisiert und nimmt somit nicht an den Austauschprozessen teil. Durch die verkürzten Diffusionswege der Ionen ergeben sich Vorteile in der Regeneriereffizienz und dem Auswaschverhalten (siehe Abbildung 8)



**Abbildung 8:** Schematischer Vergleich des Diffusionsweges zwischen der Shallow Shell Technologie (links) und einem herkömmlichen Harz (rechts). Durch den inerten Kern sind die Diffusionswege kürzer.

Die Leistungsfähigkeit dieser Technologie zeigt sich bei einer Enthärtungsanwendung mit Gleichstromregeneration, die mit einer „Sparbesatzung“ von 90 g NaCl / Liter Harz oder weniger auskommt. Dies ist sonst nur in der Gegenstromregeneration zu finden. Ebenso kann solch ein Harz zur Enthärtung von Wasser mit einer hohen Eisen- und Manganbelastung eingesetzt werden. Durch eine deutlich verringerte Fouling-Neigung wird so die Kapazität über einen langen Zeitraum gewährleistet. Bei konventionellen Harzen wird während der Regeneration Eisen nicht vollständig wieder abgeben und somit verringert sich bei jeder Regeneration die Kapazität. [5] Die Enthärtungsanlagen bzw. Filter werden wie bereits erwähnt mit Salz (NaCl) regeneriert. Spülmaschinentabs mit „Salzfunktion“ regenerieren jedoch nicht den Enthärtungsfilter sondern beinhalten Härtestabilisatoren (z.B. Phosphate), um so Ablagerungen zu verhindern.

Trotz alternativer Technologien wie z.B. der Membrantechnik (Umkehrosmose) werden Ionenaustauscher aufgrund Ihrer besonderen Eigenschaften (wie z.B. die Stabilität, Regenerierbarkeit, Selektivität, Standzeit) aktuell sowie auch in Zukunft in der (Frisch)Wasseraufbereitung eingesetzt. Hierbei sind sie sogar oft kostengünstiger zu betreiben, da der Eigenwasserbedarf bei 3-6% liegt, wohingegen die Umkehrosmose 10-30% Abwasser produziert. Sobald also Wasserkosten anfallen ist ein Vergleich der Betriebskosten sinnvoll. Die Kombination von beiden Verfahren ist heute ebenfalls stand der Technik. Durch vorgeschaltete Enthärtungsfilter oder spezielle Harze lässt sich das Membranfouling verringern und der Einsatz von Antiscalant-Chemikalien reduzieren. Bei Einsatz der Inert-Kern Technologie kann die Regeneration dieses vorgeschalteten Enthärtungsfilters im günstigsten Fall mit dem Konzentrat der Umkehrosmose regeneriert werden (CIX-RO™ Verfahren). [11]

Kontakt:	Schlauer Fuchs
 <p><b>Dr. Gero Gaube</b> Email: <a href="mailto:Germany@purolite.com">Germany@purolite.com</a></p>  <p><b>Dr. Frank Galbrecht</b> Purolite GmbH Gothaer Str. 4 40880 Ratingen Tel.: +49 (0)2102 610370 Email: <a href="mailto:Frank.Galbrecht@Purolite.com">Frank.Galbrecht@Purolite.com</a></p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>Wie beantworten die Autoren kurz und knapp die eingangs gestellte Frage?</p>
	<p><a href="http://www.purolite.com/">http://www.purolite.com/</a></p>

### Literatur:

[1] 2. Mose, 15, 22-25

[2] K. Dorfner, 1991, *Ion Exchangers*, De Gruyter

[3] S. Kumar, S. Jain, 2013, *History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials*, Journal of Chemistry, Article ID 957647, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/957647>

[4] Purolite Anwendungsbroschüre: [Trink- und Grundwasser](#), [Hydrometallurgie](#), Purolite.com

[5] Purolite Application Guide, [Iron and Manganese Removal With SST](#), Purolite.com

[6] Z. Hubicki, D. Kolodynska, 2012, *Selective Removal of Heavy Metals Ions from Waters and Waste Water Using Ion Exchange Methods*, InTech, <http://dx.doi.org.10.5772/51040>

[7] Purolite Anwendungsbroschüre, [Fouling of Anion Exchange Resins](#), Purolite.com

[8] Purolite Pressemitteilung, [Fukushima Daiichi](#), Purolite.com

[9] C.E. Harland, 1994, *Ion Exchange: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry

[10] S. Wilhelm, 2008, *Wasseraufbereitung, Kapitel 11*, Springer

[11] F. Boodoo, *Enhancing RO Permeate Recoveries with Cyclic Ion Exchange*, IWC San Antonio, TX, IWC 10-56