

Reinigung salzbelasteter Abwässer und Recycling von Stoffströmen mittels Ionenaustauschern

Dr. Stefan Neumann (LANXESS Deutschland GmbH)

1 Einleitung

Salze im Sinne dieser Publikation sind alle Formen von Salzen; Salze der Alkali, Erdalkali-, Halb-, Schwer-, Bunt und Edelmetalle mit Gegenionen wie Sulfat, Sulfid, Chlorid, Phosphat, Nitrat, Fluorid und andere. Als Anionen kommen auch Oxo-Anionen von Metallen und Halbmetallen wie Molybdat, Chromat, Arsenat, Antimonat, Selenat, Borat und weitere in Betracht sowie Halogen-, Pseudo-Halogen- oder organo-Ligand-Komplexe der Metalle. Insbesondere Abwässer und Prozessströme aus der Gewinnung, Raffination, Verarbeitung und Veredelung von Metallen enthalten ein buntes Spektrum an oben genannten Salzen in verschiedenen Mischungsverhältnissen und Konzentrationen.

Aus umwelttechnischer Sicht gibt es insgesamt drei Ansätze für Verfahren, um im Endergebnis Abwässer frei von schädlichen oder toxischen Salzen zu halten:

- a) Vollentsalzung von Abwässern und Wiederverwertung des entsalzten Wassers, Entgiftung oder Eindampfung des neutralisierten Regenerates
- b) Selektive Entfernung von toxischen Spurenkomponenten aus einer salzhaltigen Abwassermatrix
- c) Entfernung von Verunreinigungen aus konzentrierten Prozess-Elektrolyten und Wiederverwertung des Elektrolyten

Bei allen drei Ansätzen können Ionenaustauscher in effizienter Weise zum Einsatz gebracht werden [1]. Dabei gelingt es in vielen Fällen nicht, nur die unbedenkliche Abgabe eines entgifteten Abfallstromes in die Umwelt zu ermöglichen. Vielmehr kann in einigen Fällen auch ein Wertstoff wiedergewonnen und einer Wiederverwertung zugefügt werden [2]. Ziel dieser Publikation ist es, die Vielseitigkeit von Ionenaustauschern aufzuzeigen sowie den Umfang und das Potential für technische Entwicklungen darzustellen.

2 Grundlagen

Ionenaustauscher im Sinne dieser Publikation sind feinkörnige Perlen (0,3 – 1,0 mm Durchmesser) aus polymeren organischen Materialien. Die Fähigkeit salzartige Stoffe aus wässrigen Lösungen herauszufiltrieren basiert auf „funktionellen Gruppen“, welche ionischen Charakter haben und auf der Oberfläche feiner Poren sitzen, die die Polymerperlen homogen bis in die innersten Bereiche durchziehen. Nach der Sättigung des Ionenaustausches mit den abfiltrierten Verunreinigungen können die Filter vor Ort chemisch regeneriert werden, so dass sie für einen erneuten Gebrauch wieder einsetzbar sind. In den Regenerierlösungen liegen die abfiltrierten Verunreinigungen in konzentrierter Form vor.

Es gibt mehr als 15 verschiedene kommerziell erhältliche funktionelle Gruppen, welche den Ionenaustauschermaterialien unterschiedliche chemische Eigenschaften geben [3].

Insbesondere bei den oben genannten Einsatzgebieten b) und c) wird aus dem Prinzip der Selektivität Nutzen gezogen. **Selektivität** ist die Tendenz bestimmter Ionenaustauschertypen bestimmte Ionen bevorzugt zu adsorbieren. Dabei gelingt es Spuren von Ionen auch bei 10- bis 10 000-fachem Überschuss anderer, potentiell konkurrierender Ionen am Ionenaustauscher zu binden.

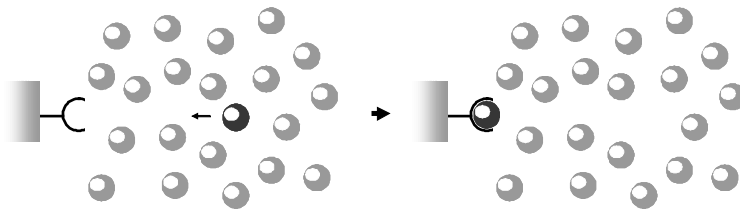


Bild 1: Durch das Prinzip der Selektivität gelingt es mit geeigneten Ionenaustauschertypen auch bei bis zu 10000-fachem Überschuss von anderen Ionen noch eine effiziente Adsorption herbeizuführen. Gerade diese Möglichkeit macht Ionenaustauscher für die Aufbereitung von salzhaltigen Abwässern besonders interessant.

In **Bild 2** wird eine Übersicht über die wichtigsten kommerziell verfügbaren Ionenaustauschertypen mit den Molekülbildern der funktionellen Gruppen und ihren spezifischen Bezeichnungen sowie den im Weiteren verwendeten Abkürzungen gegeben:

3 Übersicht über eine Auswahl technischer Verfahren zur Behandlung salzhaltiger Abwasserströme

3a) Behandlung von salzhaltigen Abwässern durch Vollentsalzung

Die Vollentsalzung wird im einfachsten Fall durch die Hintereinanderschaltung eines starksauren Kationenaustauschers (SAC) in der H^+ -Form und eines schwachbasischen Anionenaustauschers (WBA) in der freien Base-Form durchgeführt. Die Regeneration erfolgt mit Säure bzw. Lauge. Da hier alle Ionen unspezifisch aufgenommen werden, spielt Selektivität keine so große Rolle wie in den Anwendungsgebieten b) und c).

Soll wie z. B. in der Halbleiterproduktion hochreines Wasser im Kreis geführt werden, kann der Entsalzungsanlage zur Feinreinigung noch ein Mischbett nachgeschaltet werden. Neben der Wiedergewinnung des Wertstoffes Wasser können durch Aufbereitung des Regeneratstromes noch im Regenerat aufkonzentrierte Wertstoffe wie z. B. Kupfer wiedergewonnen werden (siehe **Tabelle 1**).

Tabelle 1: Übersicht über Abwasserbehandlung mittels Vollentsalzung durch Ionenaustauscher

Abwassertyp	Branche	Harztyp	Wertstoff	Wertstoff-rückgewinnung
Spülwasser	Leiterplatten	IDA / WBA	Cu^{2+}	X
Spülwasser	Metallveredelung	SAC / WBA	z.B. CrO_4^{2-} , ..	(X)
Abwasser	Halbleitertechnik	SAC / WBA	z.B. GaO_3^{2-}	X
Abwasser	Düngemittel	SAC / WBA	NH_4NO_3	X

3b) Selektive Entfernung von toxischen Spurenkomponenten aus einer salzhaltigen Abwassermatrix

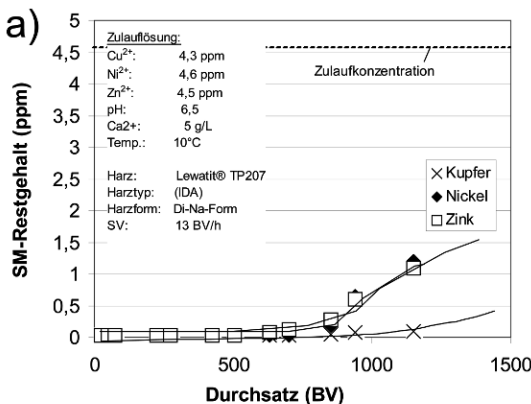
Bei dieser Gruppe von Verfahren werden umweltschädliche bzw. toxische Spurenstoffe aus einer umweltverträglichen salzhaltigen Wasser-Matrix entfernt. Die Salz-Matrix kann unterschiedlichen Ursprung haben. Sehr häufig besteht sie aus Natriumchlorid oder Natriumsulfat und resultiert aus der vorgeschalteten Neutralisation von Säuren und Laugen. Häufig enthält sie auch Calcium aus dem Gebrauch von Kalkmilch zur Neutralisation bzw. Schwermetallfällung.

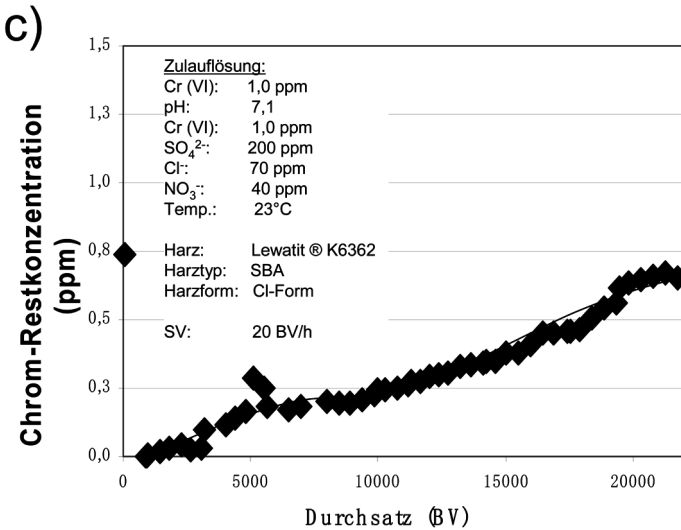
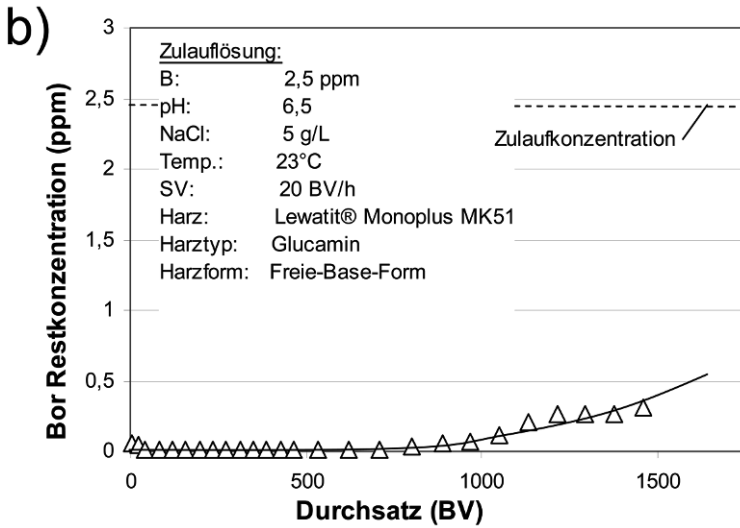
Bei auszuschleusenden Kühlwässern und zu sanierenden Grundwässern stammt das Salz dagegen aus natürlichen Quellen.

Eine Auswahl an Verfahrensbeispielen wird in **Tabelle 2** aufgelistet. Beispiele für Filtrationskurven, in welchen Spurenstoffe aus salzhaltigen Matrices entfernt werden, sind im Anschluss daran gegeben. **Bild 3a)** zeigt die Feinreinigung eines Abwassers durch Adsorption der Schwermetalle Kupfer, Nickel und Zink aus Abwasser nach vorheriger Fällung des Hauptanteils der Metalle mittels Kalkmilch. Deshalb ist der Calcium-Gehalt im Zulauf mit 5 g/L recht hoch. **Bild 3b)** zeigt die Adsorption von Bor, **Bild 3c)** die Entfernung von Chromat und **Bild 3d)** die Entfernung von Arsen aus salzhaltigem Abwasser.

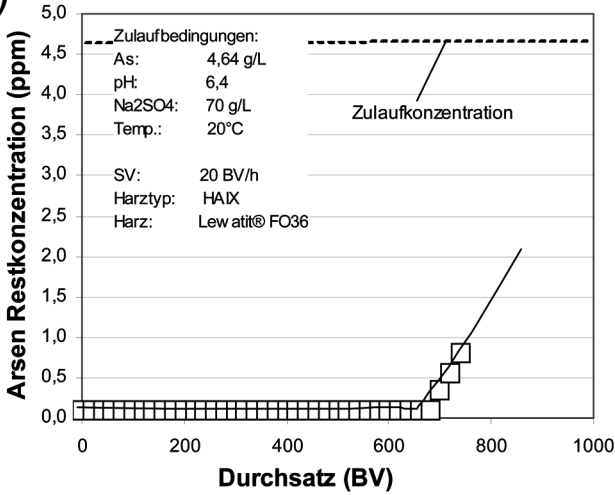
Tabelle 2: Übersicht über eine Auswahl von Anwendungen, bei denen toxische Spurenstoffe selektiv aus Abwasser mit Neutral-Salz-Hintergrund entfernt werden. Anwendungen, bei denen es gelingt, auf diesem Weg auch einen Wertstoff zu recyceln, sind entsprechend gekennzeichnet.

Prozessbad	Branche	Harztyp	Verunreinigung	Wertstoff-rückgewinnung
Abwasser	Galvanik/Elektronik	TU/SBA	Au, Ag, Pt, Pd,	X
Abwasser	Keramik, Glas	MGA	B	
Abwasser	Glas u. Microchips	SAC, Al-dotiert	F ⁻	
Spülwasser	Viskosegarn-Produktion	SAC	Zn ²⁺ , Cu ²⁺	X
Abwasser	Cu-Raffination	HAIX	HAsO4 ²⁻	
Abwasser	Batterien	IDA	Pb ²⁺	X
Abwasser	Phtalsäure-Produktion	IDA	Co ²⁺ , Mn ²⁺	X
Abwasser	Chloralkali-Industrie	WBA / TU	Hg ²⁺	X
Rauchgas-waschwasser	Sondermüllverbrennung	SBA / IDA / TU	Mo ₄ ³⁻ / Me ²⁺ / Hg ²⁺	
Grundwasser	Sanierung	SBA	CrO ₄ ²⁻	
Grundwasser	Sanierung	SBA	[Me _n (CN) _m] ^k	
Grundwasser	Sanierung	SAC	rad. Isotope Ra, Co, Ni, ..	
Grundwasser	Sanierung	SBA	UO ₂ ²⁺	

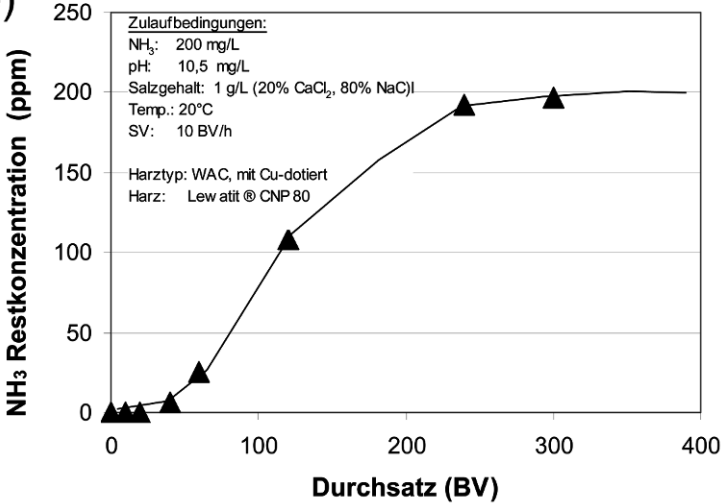




d)



e)



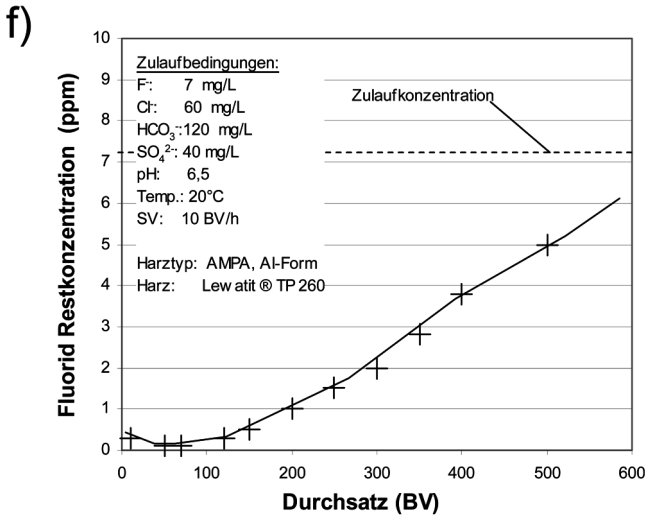


Bild 3: Sechs Durchbruchkurven zur Entfernung von schädlichen Stoffen aus salzhaltigen Wasserströmen. Entfernung von a) Schwermetallen, b) Bor, c) Chromat und d) Arsenat, e) Ammoniak, f) Fluorid. Die Versuchsbedingungen und Angaben zum Salzgehalt sind jeweils im Diagramm aufgeführt.

3c) Entfernung von Verunreinigungen aus konzentrierten Prozess-Elektrolyten unter Wiederverwertung des Elektrolyten

Relevante Prozess-Elektrolyte sind Mineral-Säuren sowie deren Gemische (teilweise auch mit Anteilen organischer Säuren) oder galvanische Bäder mit einem hohen Anteil von wertvollen Metallsalzen. Die Verunreinigung dieser Prozessbäder wird durch selektive Adsorption entfernt. Dabei gelingt die Separation unter Anwesenheit hoher Konzentrationen von konkurrierenden Begleitonen.

Das Recycling der Prozessbäder bzw. der Prozessströme umgeht die Entsorgung verbrauchter Bäder als Abfall und ermöglicht zusätzlich Einsparungen von Energie z. B. durch höhere Stromausbeuten in galvanischen Prozessen, sowie verbesserte Oberflächeneigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit und Farbgebung. Eine Liste relevanter Prozesse ist in **Tabelle 3** aufgeführt.

Als Beispiel für einen entsprechenden Prozess ist in **Bild 4** die Filtrationskurve zur Entfernung von Eisen aus einem Zink-Elektrolyten dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht über Anwendungen bei denen Spurenverunreinigungen aus Prozessbädern entfernt werden

Prozessbad/ Prozessstrom	Branche	Harztyp	Verunreinigung	Wertstoff
Beizbad	Oberflächenbehandlung	SBA	Fe ³⁺	HCl
Eloxal- Passivierbad	Oberflächenbehandlung	SBA	Al ³⁺	H ₂ SO ₄
Beizbad	Oberflächenbehandlung	SAC	Fe ³⁺ , ...	H ₃ PO ₄
Aufschlusssäure	Metallgewinnung	SBA	Co ²⁺ , TiO ₂ ²⁺ , ..	H ₂ SO ₄
Galvanisierbad	Galvanik	IDA	Fe ³⁺	ZnSO ₄
Galvanisierbad	Galvanik	SAC	Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , ...	CrO ₃
Galvanisierbad	Galvanik	D2EHPA doped resin	Fe ³⁺ , Zn ²⁺	Cr ₂ (SO ₄) ₃
Galvanisierbad	Galvanik	D2EHPA doped resin	Zn ²⁺	NiSO ₄
Galvanisierbad	Galvanik	Adsorberharz	Organik	NiSO ₄
Mutterlauge	Chemie	SBA	HCl	H ₄ N ₂
Mutterlauge	Chemie	Adsorberharz oder IDA	Organik oder Al ³⁺ , Ni ²⁺ , ...	NaCl

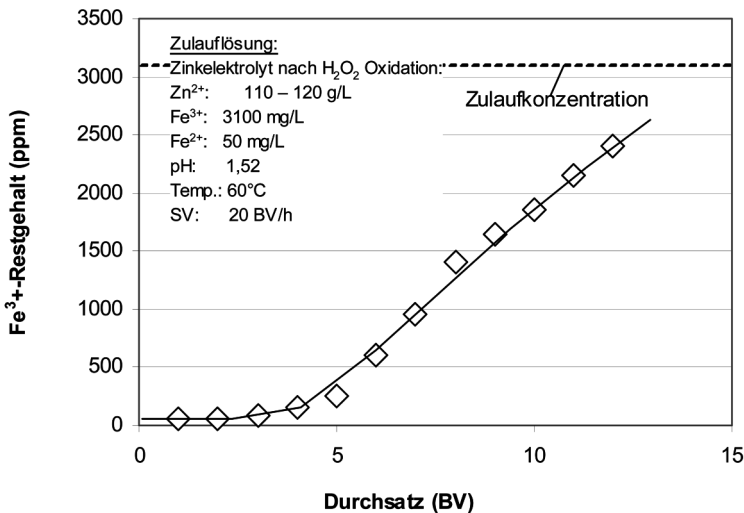


Bild 4: Entfernung von Eisen (III) aus einem Zinkelektrolyt durch Filtration über ein IDA-Harz (LEWATIT® TP207)

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Ionenaustauscher können weit mehr als nur Wasser enthärten oder entsalzen. Ein weiteres und zunehmend an Bedeutung gewinnendes Gebiet ist der Einsatz in der Umwelt- und Recyclingtechnik als selektive Adsorber zur Feinreinigung von Abwasserströmen und Prozesselektrolyten.

Viele dieser Anwendungsgebiete profitieren insbesondere vom Prinzip der selektiven Adsorption: Dieses ist besonders im Zusammenhang mit salzhaltigen Strömen interessant, wo es viele Spezies gibt, die potentiell an Adsorptionsprozessen teilnehmen können. Zum einen lassen sich auf diesem Wege schädliche Stoffe gezielt aus einer ansonsten umweltverträglichen Salzlösung entfernen. Zum anderen ist dies der Weg um Einträge von Salzen in Abwasser generell zu verhindern bzw. zu reduzieren. Dies gelingt durch das Recyceln wertvoller Elektrolyte und deren Wiederverwertung in der Produktion.

Die in dieser Arbeit aufgelisteten Beispiele zeigen das vielseitige Potential; Ionenaustauscher im Bereich der Behandlung von salzhaltigen Wässern zum Einsatz zu bringen. Die in den Filtrationskurven gezeigten Beispiele verdeutlichen, wie wirkungsvoll Spurenverunreinigungen auch aus Salzlösungen entfernt werden können, bei denen der Salzgehalt im Hintergrund bis zu einigen Prozent betragen kann.

Dabei ist die selektive Entfernung von Schwermetallen ein relativ bekanntes und ausführlich in der Literatur beschriebenes Einsatzgebiet [4]. Neuer und seltener publiziert ist dagegen die Möglichkeit auch Stoffe wie Borsäure, Chromat, Arsenat, Fluorid oder Ammoniak selektiv aus Salzlösungen zu entfernen. Dass dies möglich ist, wurde durch die gezeigten eigenen Messergebnisse dokumentiert.

In den meisten bekannten Anwendungen werden Ionenaustauscher klassisch mit Alkali, Halogen oder mit Protonen oder Hydroxylionen beladen und in dieser Form für Austauschprozesse eingesetzt. Neues Potential haben darüber hinaus auch Anwendungen, in denen herkömmliche Ionenaustauscherprodukte mit geeigneten Metallverbindungen vorbehandelt werden. So gelingt z. B. die Abscheidung von Arsen, Fluorid und Ammoniak durch die Präparation von Ionenaustauschern mit Eisen-, Aluminium- bzw. mit Kupfer-Verbindungen. Die Beispiele zeigen, dass sich durch die Beladung von herkömmlichen Ionenaustauschern mit leicht verfügbaren Stoffen neue Adsorbentien mit neuartigen Selektivitäten herstellen lassen, welche über die der üblich bekannten Muster hinausgehen.

Aktuell wird wiederholt nach selektiven Adsorbentien auch für die Abscheidung perfluorierter Tenside, von Selen-, Uran- und Radiumverbindungen sowie von verschiedenen teilweise auch für die Pharma-Industrie wertvollen organischen Stoffen gefragt. Auch hier gibt es Lösungsansätze, bei denen Ionenaustauscher-Materialien eine Rolle spielen. Entsprechende Themen werden derzeit auch in unserem Labor bearbeitet und wir werden hierüber in Zukunft berichten.

Literatur

- [1] NEUMANN, S.; FATULA, Ph.: „Keeping Waste Water Clean with Lewatit® Ion Exchangers“, LANXESS. Produkt-Broschüre – Leverkusen (2009)
- [2] NEUMANN, S.: „Rückgewinnung von Wertstoffen mittels Ionenaustauschern und Adsorberharzen“, Manuskript zum Preprint-Band des Bremer Abwassercolloquiums zur produktionsintegrierten Wasser-/Abwassertechnik – IUW Bremen (2009)
- [3] DORFNER, K.: „Ion Exchangers“ Verlag Walter de Gruyter – Berlin, New York (1991)
- [4] HARTINGER, L.: „Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie“ Band 1 und Band 2, Verlag. Carl Hanser -München, Wien (1976)