

# Schlussaustauscher zur Feinreinigung von Abwasser



Löhnberger Abwassertage,  
4.-5. November 2009

**Dr. Stefan Neumann**  
Manager Technical Marketing Ion Exchange Applications



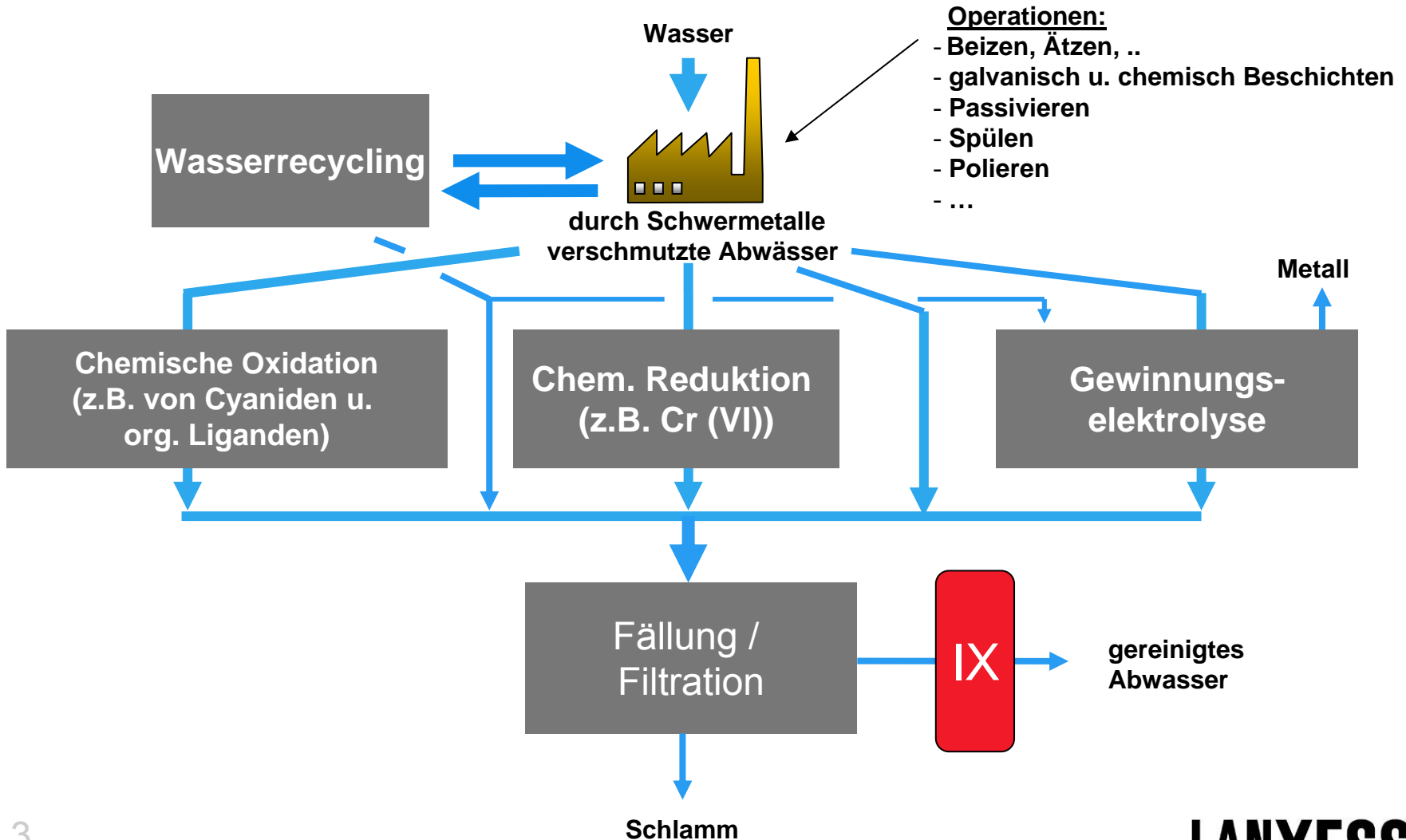
**LANXESS**  
Energizing Chemistry



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Das Prinzip des Schlusss Austauschers</b>
2	Arbeitsschritte beim Betrieb eines Schlusss Austauschers
3	Konstruktion eines Ionenaustauscher-Filters
4	Empfehlungen für den Betrieb eines Schlusss Austauschers
5	Zusammenfassung

# (Ab-)Wasserströme in der Metallverarbeitung

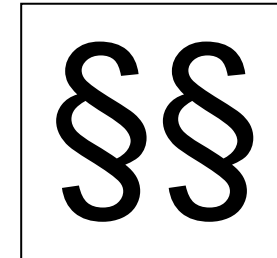


# Abwassergrenzwerte entsprechend Anhang 40 AbwVO (2001)



Grenzwerte für Abwasser aus Anlagen zur Metallverarbeitung entsprechen Anhang 40 AbwVO 2001 (mg/L)

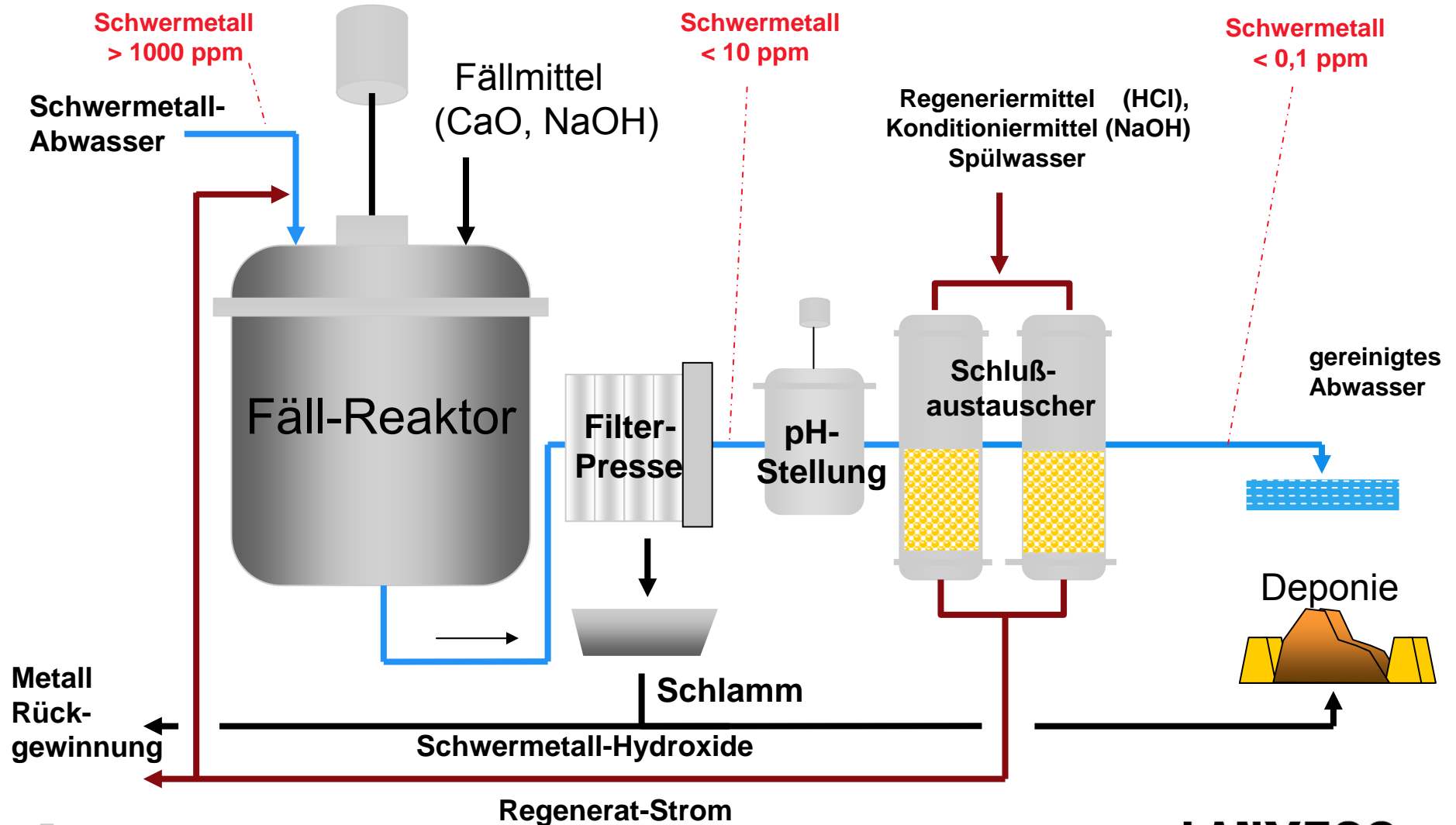
Freies Chlor	0,5	Zinn	2
Cyanide	0,2	Kobalt	(1)
Quecksilber	(0,01)	Silber	0,1
Ammoniak-Verbindungen	100	Aluminium	3
Chrom VI	0,1	Sulfide	1
Ges. Chrome	0,5	Fluoride	50
Blei	0,5	N (NO <sub>2</sub> -)	5
Kupfer	0,5	Phosphor	2
Zink	2	CSB	400
Eisen	3	KW	10
Cadmium	0,2	Chlorierte KW	0,1
Nickel	0,5	AOX	1
Arsen	0,1		



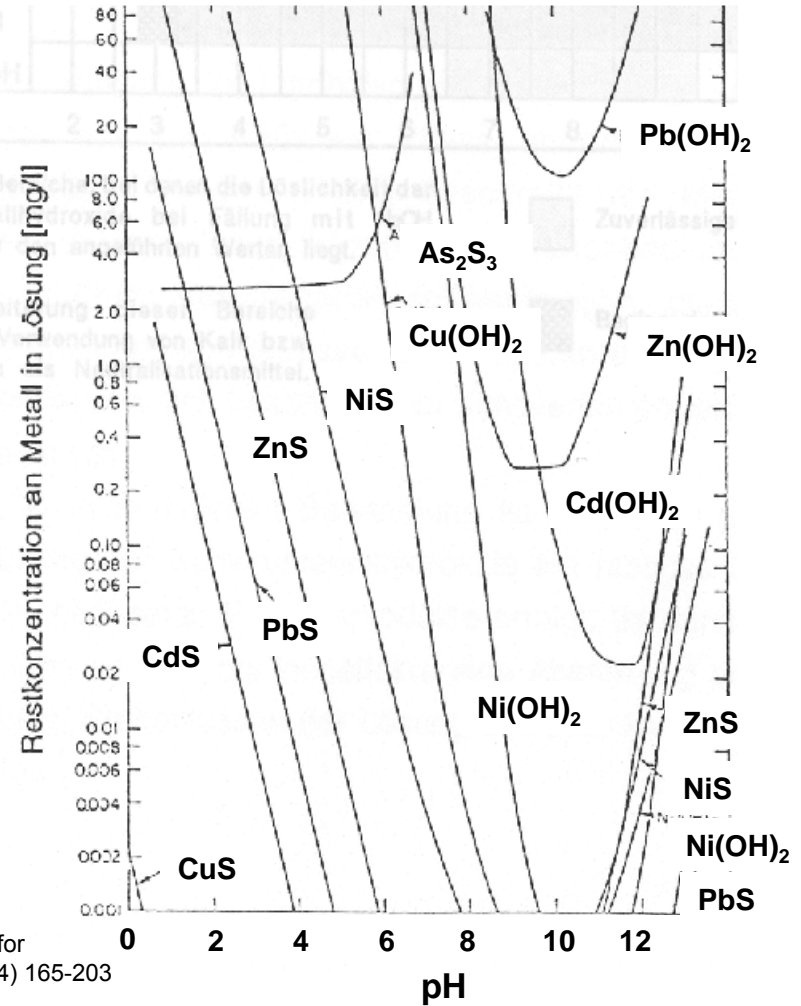
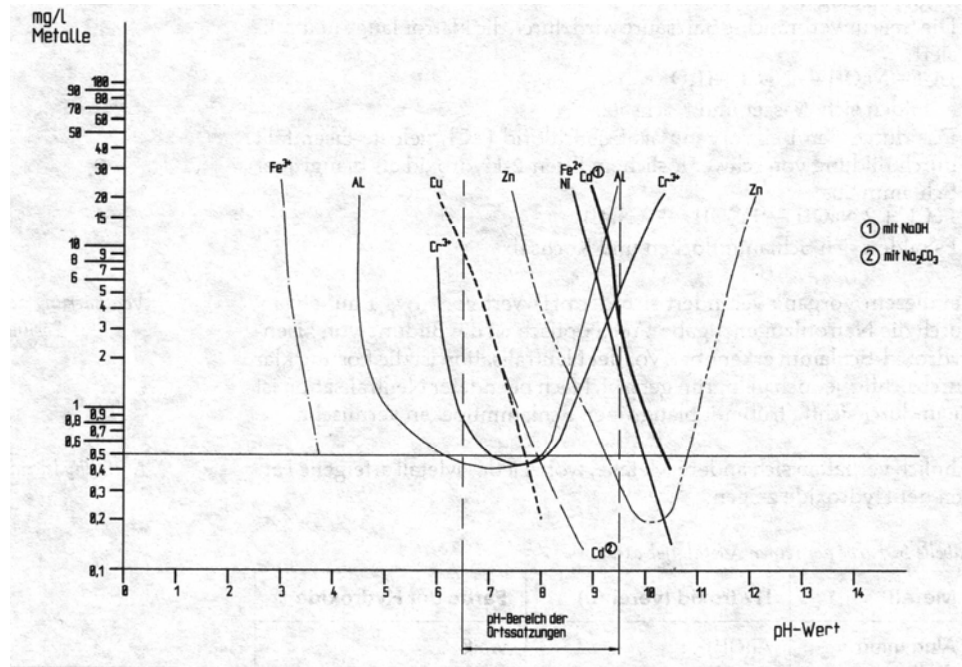
Anhang 40, Metallbearbeitung, Metallverarbeitung, AbwVO (2001)  
 Galvanik, Beizelei, Anodisierbetrieb, Brünierbetrieb, Feuerverzinkerei, Feuerverzinnerei  
 Härtereie, Leiterplattenherstellung, Batterieherstellung, Emailierbetrieb, Mechanische Werkstätte,  
 Gleitschleiferei, Lackierbetrieb

# Verfahrensprinzip

## Fällung / Schlussaustausch



# Restlöslichkeit von Metallen nach Fällung



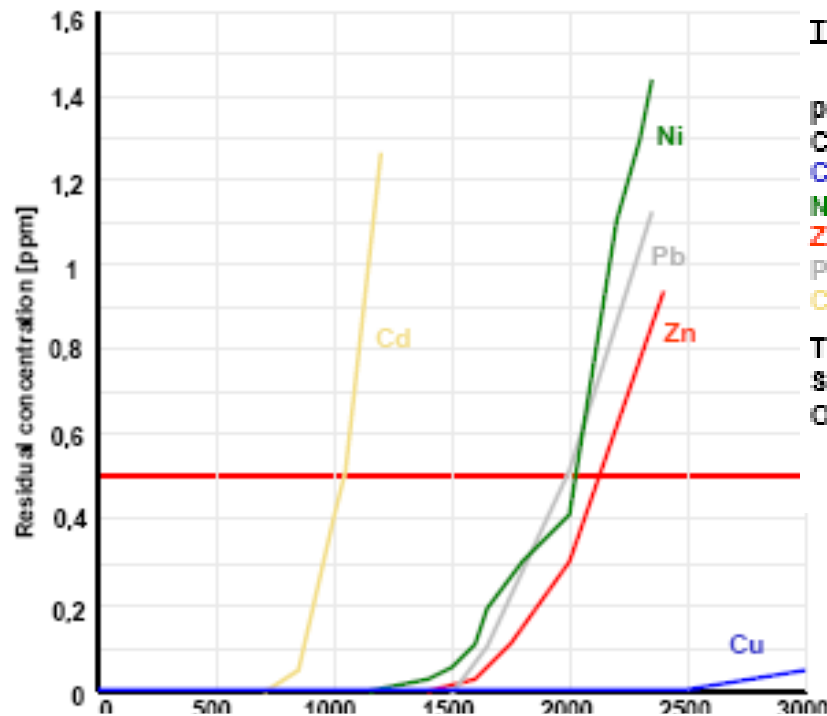
[1] Bild aus: „Abwassertechnik in der Produktion“, Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering, WEKA-Verlag

[2] Bild aus: R.W. Peters, Y. Ku, D. Battacharyya: „Evaluation of Recent Treatment Techniques for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters, AICHE Symposium Series 81 (243 (1984) 165-203

# Filterkurve Schlussaustauscher (nach $\text{Ca(OH)}_2$ -Fällung)



Beispiel 1:



Test Conditions: (neutralization with  $\text{Ca(OH)}_2$  and 1 Filter Stage)

	<u>Feed</u>	<u>Effluent</u>
pH	6	(10 g/l)
Ca	10 g/l as $\text{CaCl}_2$	< 500 ppb for more than 2500 BV
Cu	3,1 ppm	< 500 ppb until 2000 BV
Ni	3,1 ppm	< 500 ppb until 2100 BV
Zn	3,1 ppm	< 500 ppb until 2100 BV
Pb	5,7 ppm	< 500 ppb until 2100 BV
Cd	6,1 ppm	< 500 ppb until 1050 BV
Temperature	20 °C	
Spec. flow rate	10 BV/h	
Operating Capacity	approx. 27 g/l resin (until breakthrough of Cd) approx. 31 g/l resin (until breakthrough of Zn; in absence of Cd)	

# Filterkurve Schlussaustauscher (nach $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Fällung)



Beispiel 2:

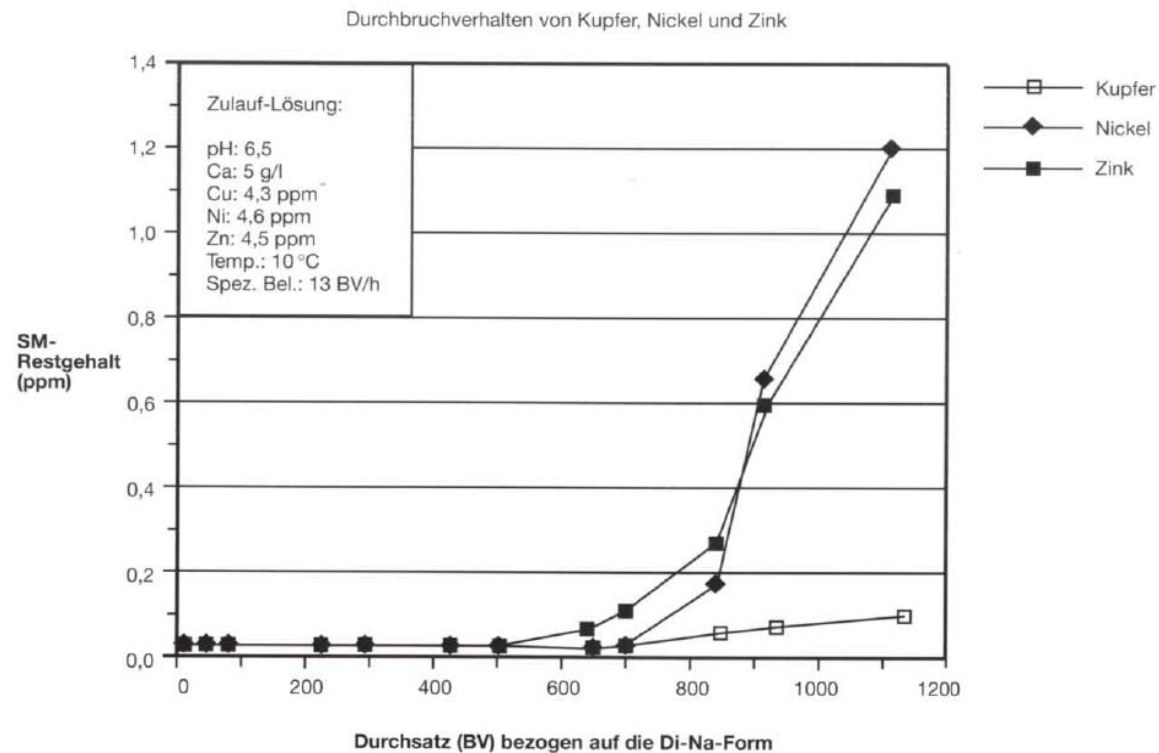
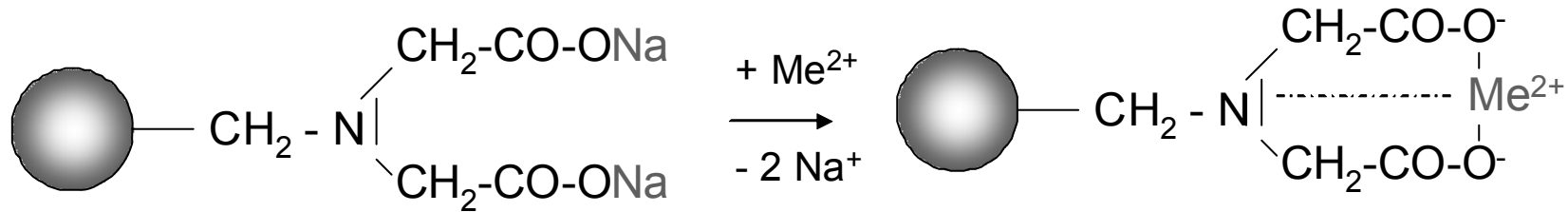


Abbildung 2: Schwermetall-Restentfernung aus kalkneutralisierten Galvanikabwässern mit Lewatit TP 207

# Selektivität eines IDA-Chelatharzes (Lewatit® TP 207)



$\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > > > \text{Alkalis}$

Schwermetalle > Erdalkali Metalle >>> Alkali Metalle

# Verwendungszweck eines Schlussaustauschers

---



- 1) Feinreinigung von Abwasser nach Grobreinigung durch Fällung/Sedimentation/Filtration
  - Abscheidung von Metallen, die durch die Fällung nicht ausreichend ausgefällt wurden  
(wegen nicht optimalem pH oder Gegenwart von schwachen Komplexbildnern)
  
- 2) Schutz vor ungewollten Emissionen bei Bedienungsfehlern (Polzeifilter)
  - insbesondere bei Durchlaufanlagen

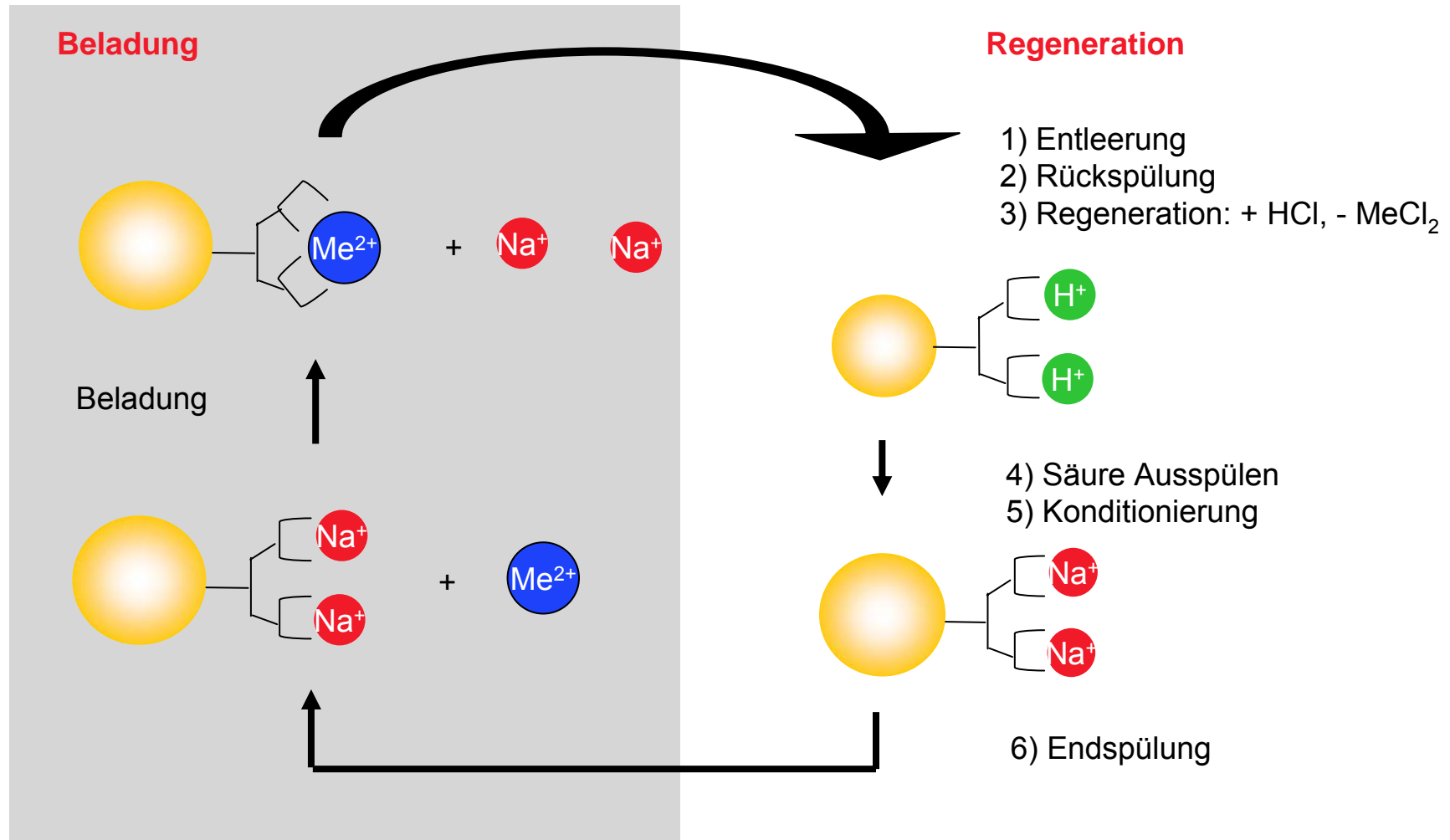


# Inhalt

---

1	Das Prinzip des Schlusss Austauschers
2	<b>Arbeitsschritte beim Betrieb eines Schlusss Austauschers</b>
3	Konstruktion eines Ionenaustauscher-Filters
4	Empfehlungen für den Betrieb eines Schlusss Austauschers
5	Zusammenfassung

# Arbeitsschritte beim Betrieb eines Schlussaustauschers



# Standard-Parameter\* zum Betrieb eines Schlussaustauschers



Arbeitsschritt	Lösung	Fließrichtung	Fließrate [BV/h]	Menge [BV]	Zeit [min]	spez. Dosis g/L
Service	Abwasser	↓	10 bis 20	-	-	-
Abwasserverdrängung	Demin. oder Enthärtetes Wasser	↓	4	4	30	-
Rücksülung	Demin. oder Enthärtetes Wasser	↑	10 - 15 m/h	-	30	-
Regeneration	HCl 7%	↓	4	2 bis 2,5	30 bis 36	145 bis 180
1. Spülung	Demin. oder Enthärtetes Wasser	↓	4	4	60	-
Konditionierung	NaOH 4%	↑	4	2 bis 2.2	30 bis 33	84 bis 92
2. Spülung	Demin. oder Enthärtetes Wasser	↑	4	2	30	-

\* Parameter sind im Betrieb individuell auf die Anwendung anzupassen

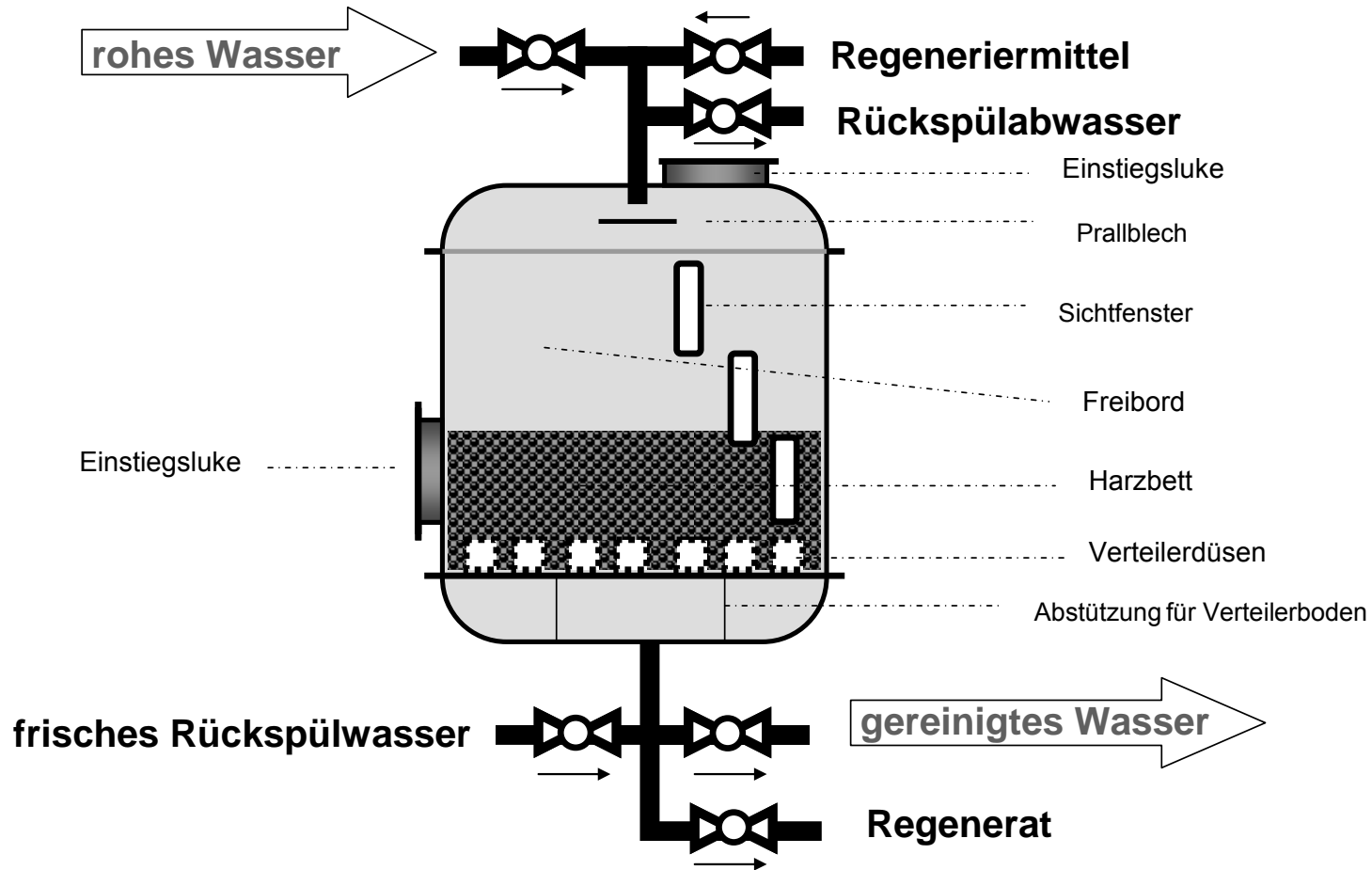


# Inhalt

---

1	Das Prinzip des Schlussaustauschers
2	Arbeitsschritte beim Betrieb eines Schlussaustauschers
<b>3</b>	<b>Konstruktion eines Ionenaustauscher-Filters</b>
4	Empfehlungen für den Betrieb eines Schlussaustauschers
5	Zusammenfassung

# Aufbau eines Ionenaustauscherfilters



# Beachtenswertes bei der Konstruktion eines Filters



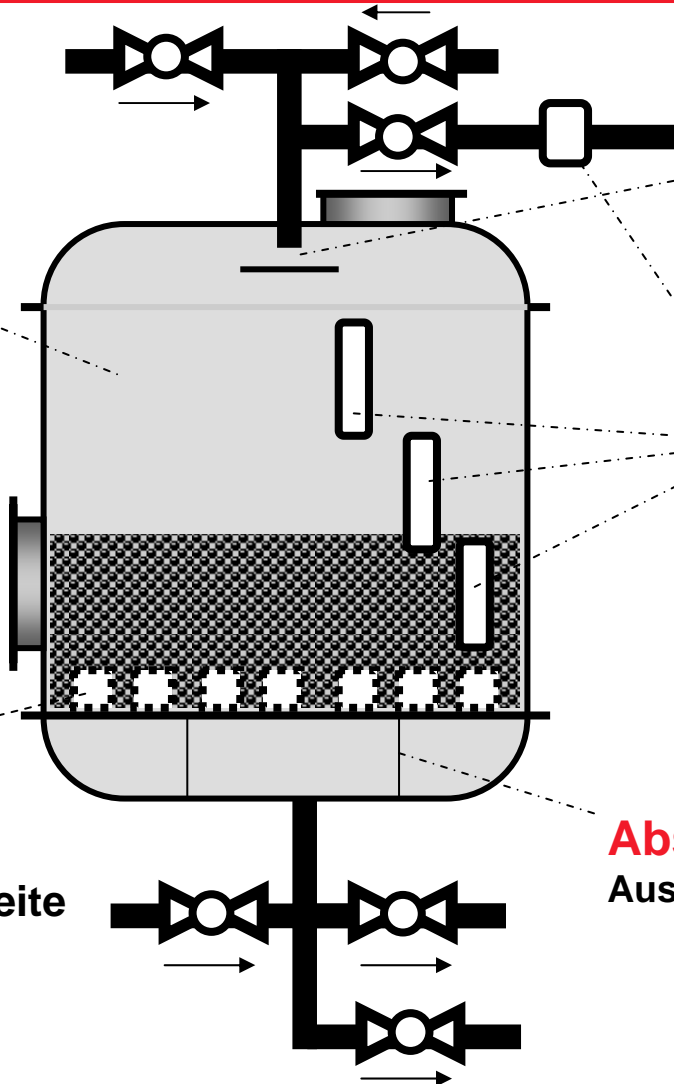
**Freibord:**  
mindestens  
80 % des BV

**Kopfverteiler:**  
- horizontale Verteilung  
- kein Siebeinsatz !  
(freie Rückspülung)

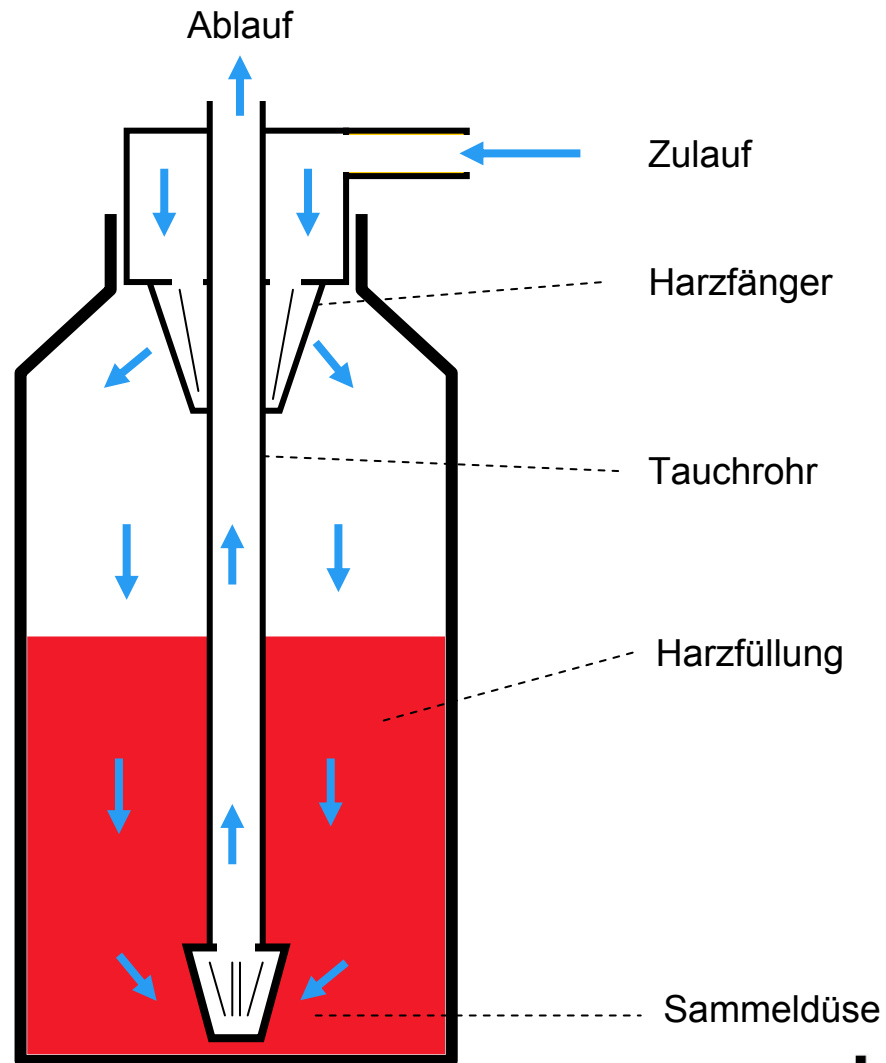
**Sichtfenster:**  
am Behälter oder in der  
Ableitung  
des Spülwassers

**Verteilerdüsen:**  
- 80 Stk/m<sup>2</sup> und  
- 0.2 od. 0.3 mm Schlitzweite  
an Harz angepasst

**Abstützung Verteilerboden:**  
Ausreichende Stabilität !



# Aufbau einer Filterflasche





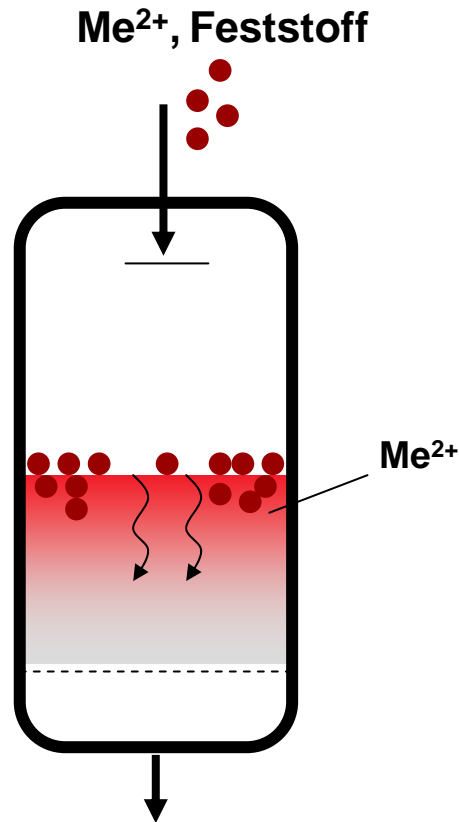
# Inhalt

---

1	Das Prinzip des Schlusss Austauschers
2	Arbeitsschritte beim Betrieb eines Schlusss Austauschers
3	Konstruktion eines Ionenaustauscher-Filters
<b>4</b>	<b>Empfehlungen für den Betrieb eines Schlusss Austauschers</b>
5	Zusammenfassung

Topic 1

# TSS- Minimierung im Zulauf



Hoher Feststoffeintrag führt zu:

- Kanalbildung, Verklumpung
- erhöhtem Druckabfall und ggf. Rückspülung noch während der Beladungsphase
- Fouling von Harzperlen und Verteilerdüsen
- Verkürzte Zykluszeit u. Lebensdauer des Harzes



Empfehlung:

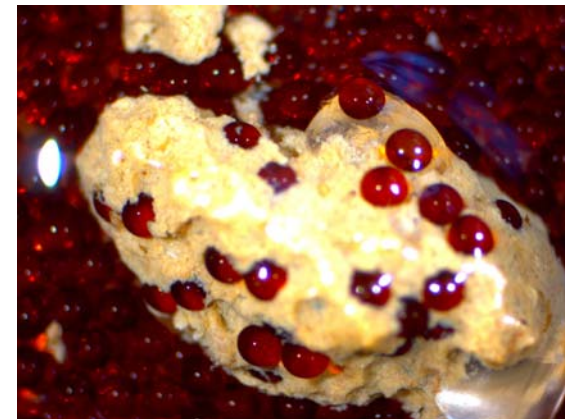
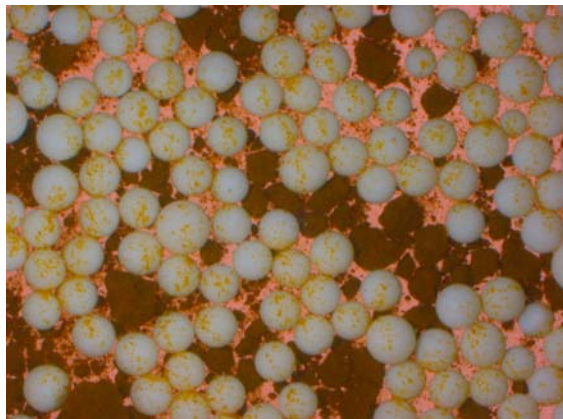
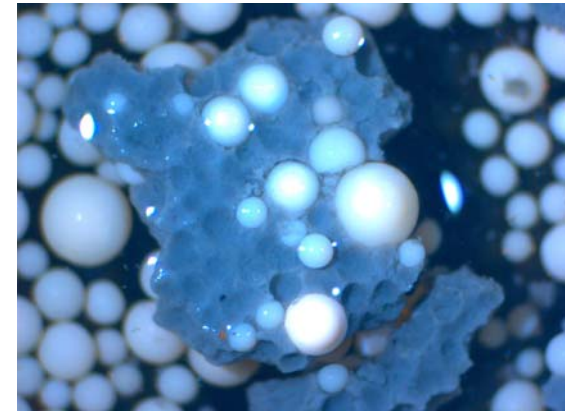
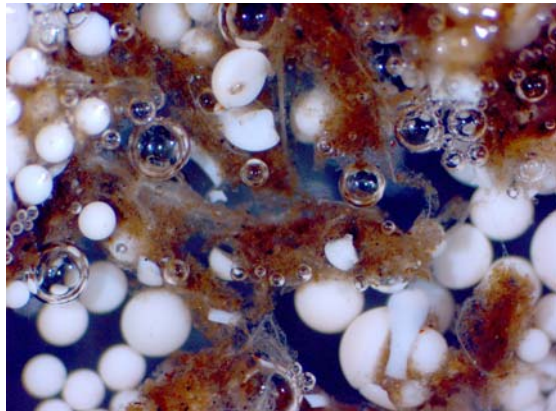
- Max. 100 mg/L TSS pro Liter Harz u. Zyklus
- Feststoffkonzentration im Zulauf < 10 ppm TSS (Abhängig von Zyklusdauer)
- Ggf. Optimierung der vorgeschalteten Fest/Flüssig Trennung oder Vorfiltration

Topic 1

# TSS- Minimierung im Zulauf



## Einige Negativ-Beispiele für Harz-Muster mit Verunreinigungen

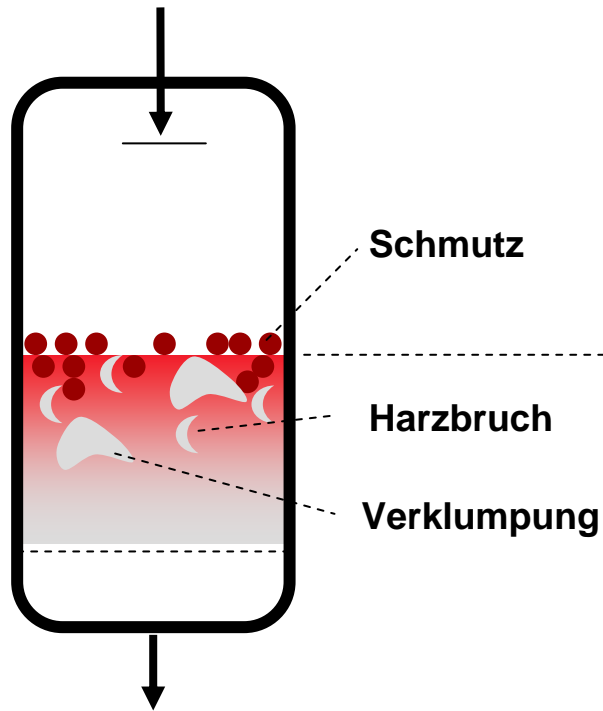


Topic 2

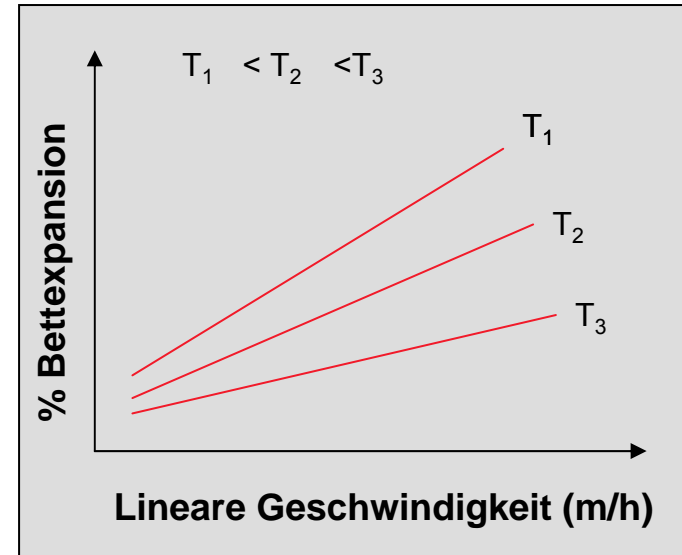
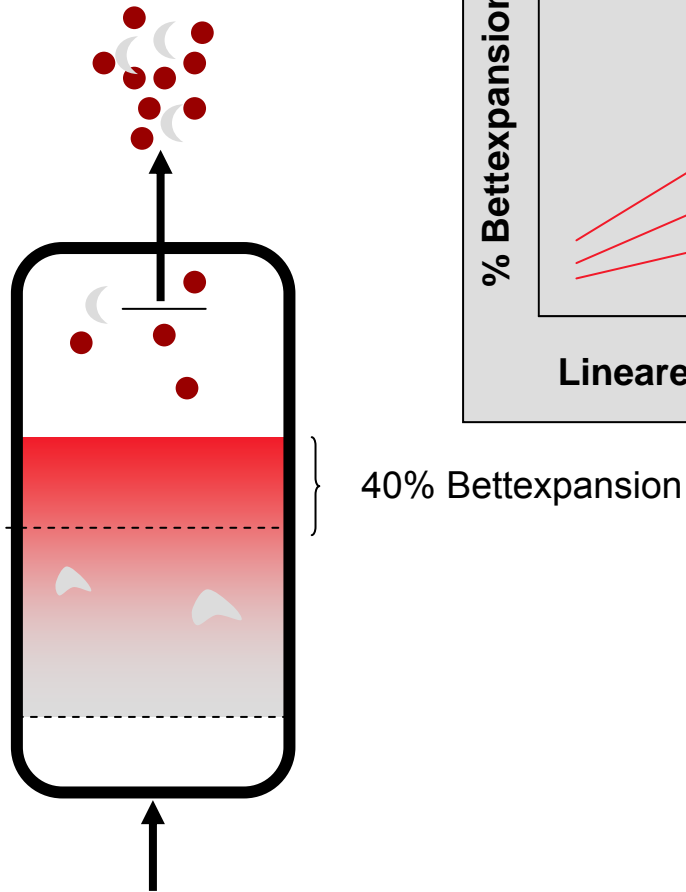
# Optimale Rückspülung



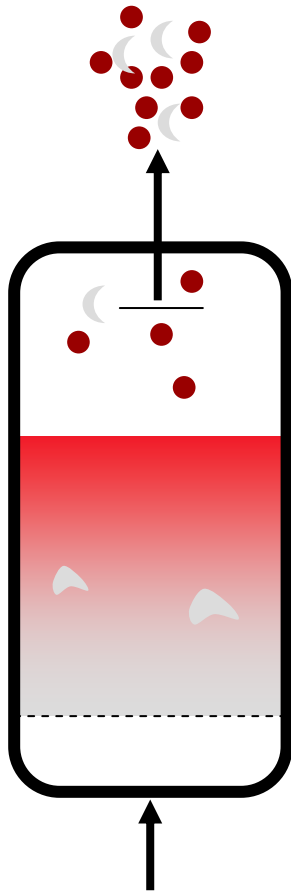
A) Filter gegen Ende der Beladung



B) Filter bei der Rückspülung



## Rückspülung



### Schlechte Rückspülung führt zu:

- Kanalbildung, Verklumpung
- erhöhtem Druckabfall
- Erhöhtem Schlupf von Schwermetallen
- Verkürzte Zykluszeit u. überhöhtem Chemikalienverbrauch
- Verschleiß der Harzperlen und kurze Lebenszeit



### Empfehlung:

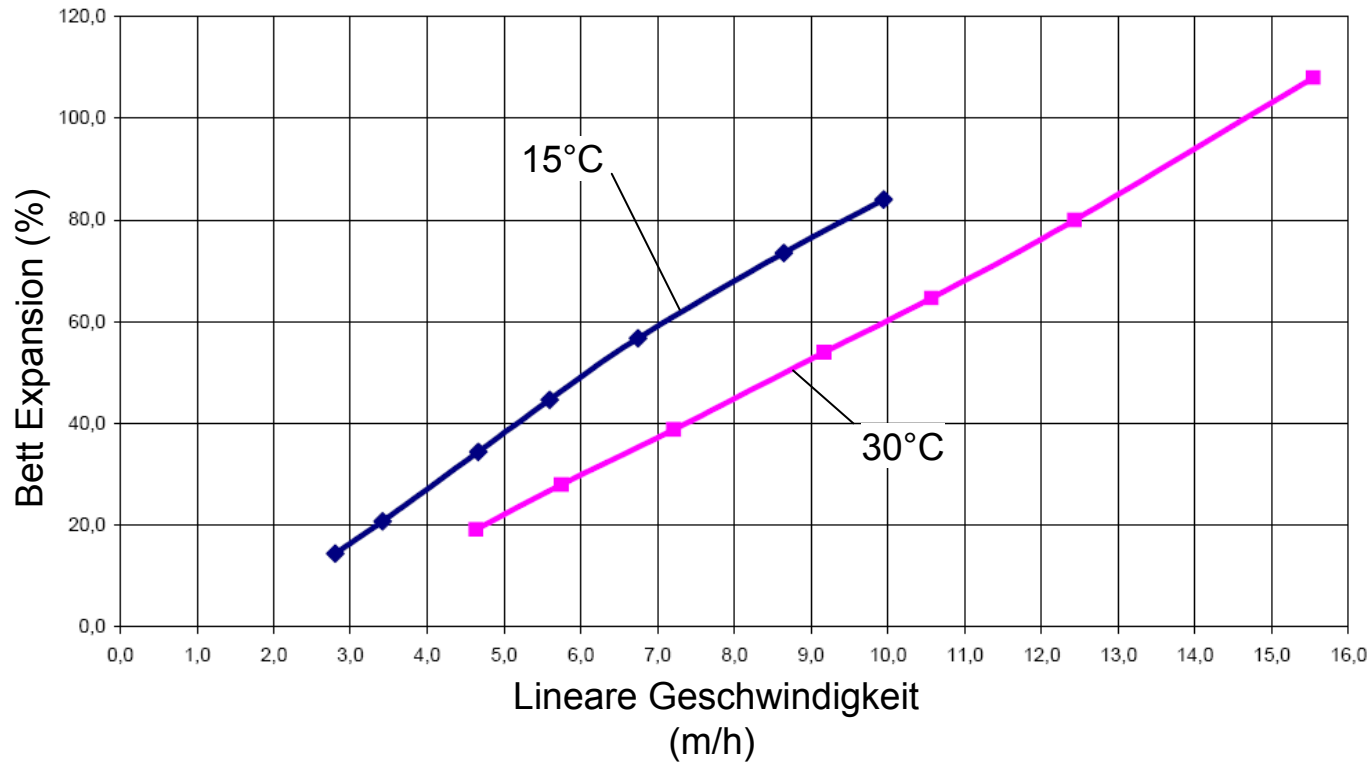
- Min. 40% Bettexpansion und 20 min Rückspülung
- Regelmäßige Prüfung des Rückspülverhaltens
- Anpassung der Rückspülgeschwindigkeit an die Temperatur
- Kein Verschluss des Rückspülwasseraustrittes durch Harzfänger

Topic 2

# Optimale Rückspülung



Rückspülkurven für Lewatit® Monoplus TP207 nach Beladung mit Cu und Ni

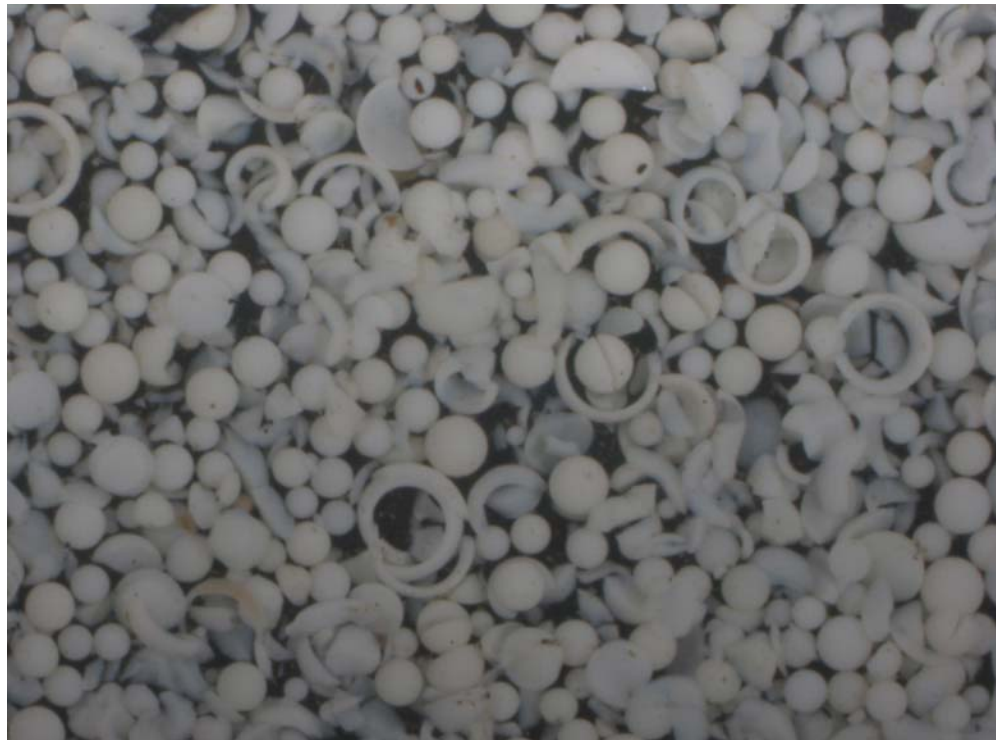


Topic 2

# Optimale Rückspülung



**Negativ-Beispiel für ein Harz-Muster, welches u.a. wegen des hohen Anteils an Harzbruch auf mangelhafte Rückspülung schließen lässt.**



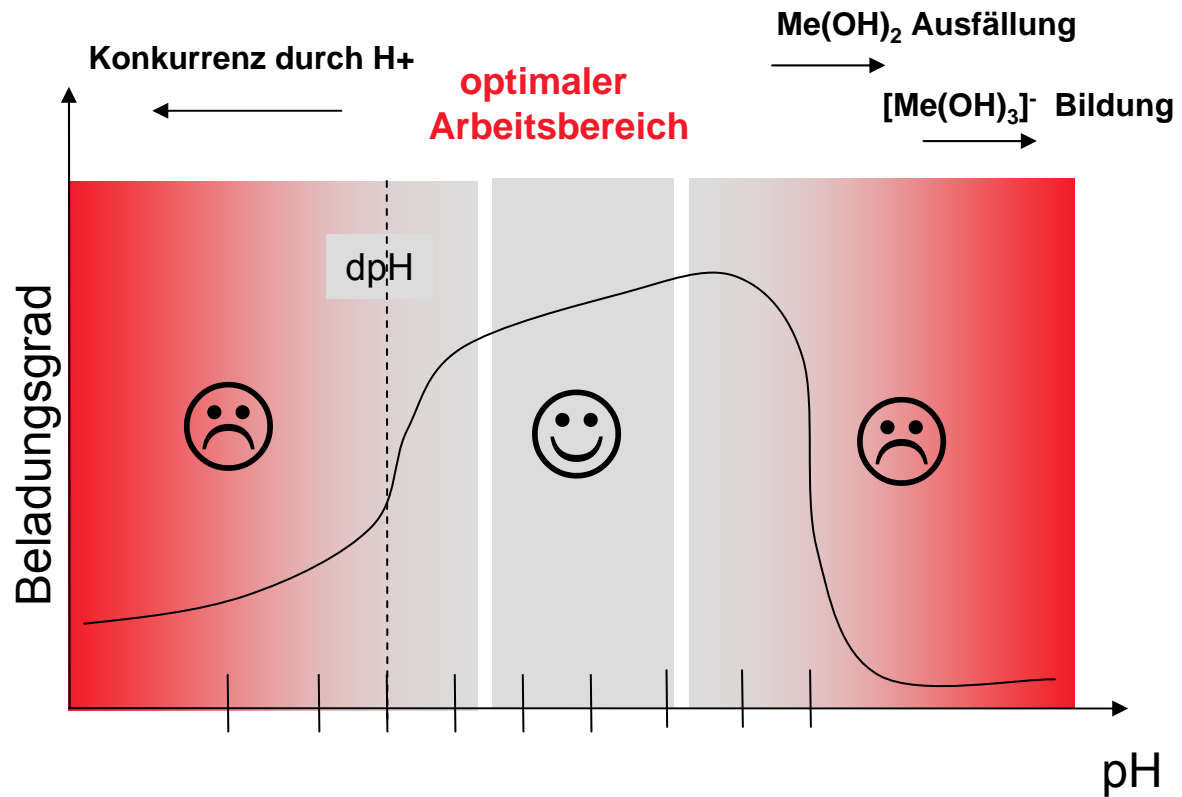
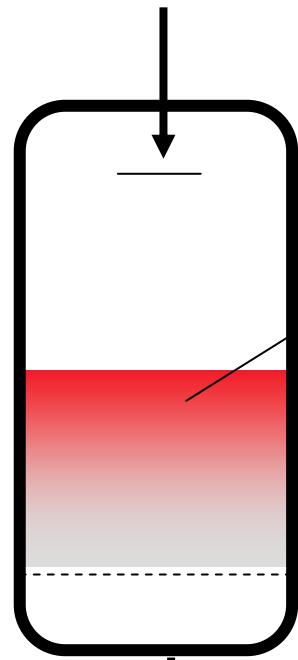
Topic 3

# Konstanter und optimaler pH-Wert im Zulauf



$Me^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  
 $Me(OH)_2$ ,  $[Me(OH)_3]^-$

**Der Beladungsgrad ist pH-abhängig !**



# Konstanter und optimaler pH-Wert im Zulauf



## DpH-Werte verschiedener Metallionen für IDA-Harze

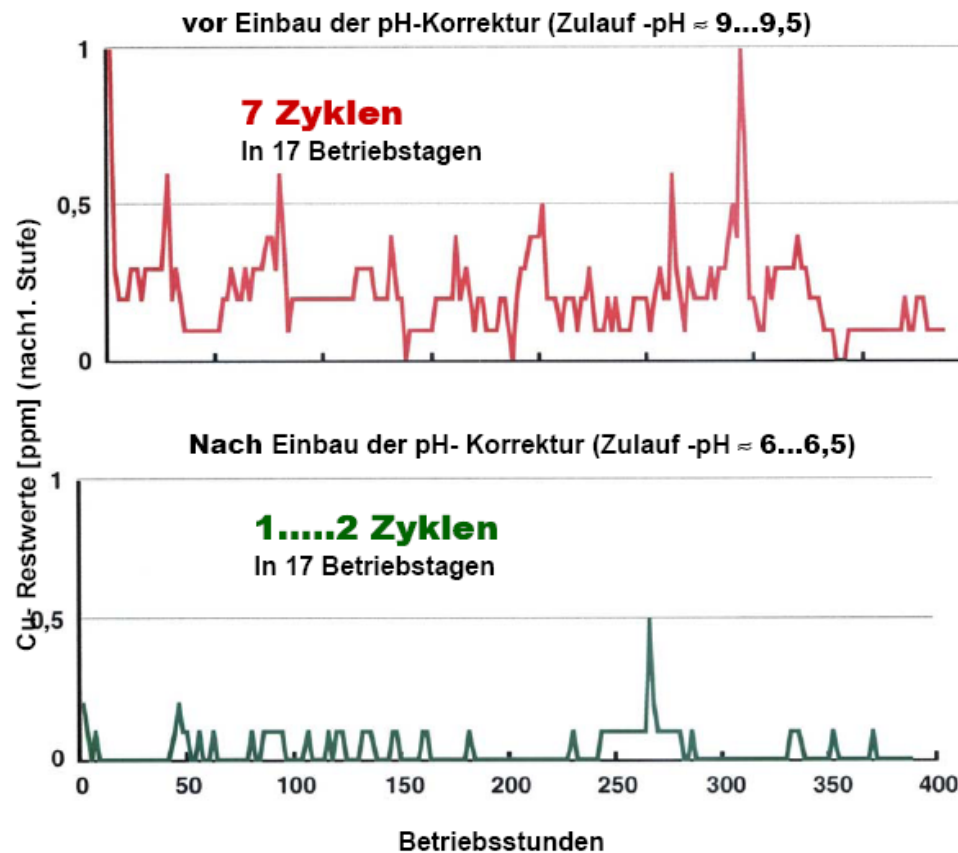
Ion	dpH
Fe <sup>3+</sup>	0,7
Cu <sup>2+</sup>	1
TiO <sup>2+</sup>	1,2
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,4
VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,6
Hg <sup>2+</sup>	1,7
Pb <sup>2+</sup>	1,8
Ni <sup>2+</sup>	2,1
Zn <sup>2+</sup>	2,65
Co <sup>2+</sup>	2,7
Cd <sup>2+</sup>	2,8
Fe <sup>2+</sup>	3
Be <sup>2+</sup>	3,5
Mn <sup>2+</sup>	4
Ca <sup>2+</sup>	4,4
Mg <sup>2+</sup>	4,6
Sr <sup>2+</sup>	4,7
Na <sup>+</sup>	6,5

Topic 3

# Konstanter und optimaler pH-Wert im Zulauf



## Beispiel für den Einfluss der pH-Regelung auf den Rückhalt eines Schlussaustauschers (Cu<sup>2+</sup> Adsorption)



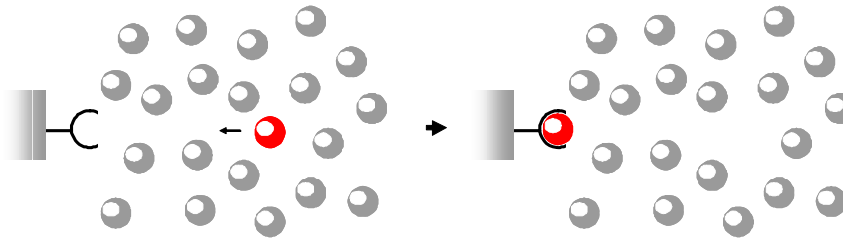
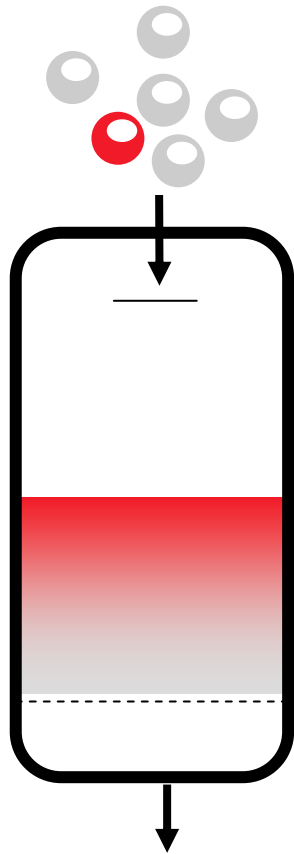
- Vorgeschaltete Hydroxidfällung mit NaOH
- pH-Einstellung zwischen Kiesfilter und erstem Selektivtauscher (In diesem Beispiel verwendet, ansonsten ist die pH-Einstellung vor dem Kiesfilter besser)
- Regeneration bei Überschreitung von ca. 0,5 ppm Cu nach der 1. Stufe
- Konditionierung des TP 207 mit ca. 0,5 eq NaOH pro l Harz

Topic 4

# Konstante Zulaufkonzentration von Neutralsalz ( $\text{CaCl}_2$ und $\text{NaCl}$ )





**Konkurrenz zwischen Neutralsalz- u. Schwermetallion !**



**Der Beladungsgrad ist abhängig von der Konzentration von Neutralionen im Zulauf!**



-  Schwermetallion
-  Neutralmetallion (z.B.  $\text{Ca}_{2+}$ )

Topic 4

# Konstante Zulaufkonzentration von Neutralsalz (CaCl<sub>2</sub> und NaCl)



## Beispiele für den Einfluss von Neutralsalzgehalten auf die Nutzbare Kapazität von Lewatit® TP 207

**Zulaufbedingungen:**

- Beladungslösung A: 1 g NaCl/l
- Beladungslösung B: 1 g NaCl/l + 7,5 meq (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>)/l
- Beladungslösung C: 20 g NaCl/l + 7,5 meq (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>)/l; z. B. nach NaOH-Fällung
- Beladungslösung D: 20 g CaCl<sub>2</sub>/l; z. B. nach Ca(OH)<sub>2</sub>-Fällung
- Schwermetallgehalt: jeweils 0,5 meq/l
- Zulauf-pH-Wert: 5,5
- Einsatzform des Harzes: Mono-Na-Form
- Spezifische Belastung: 10 BV/h

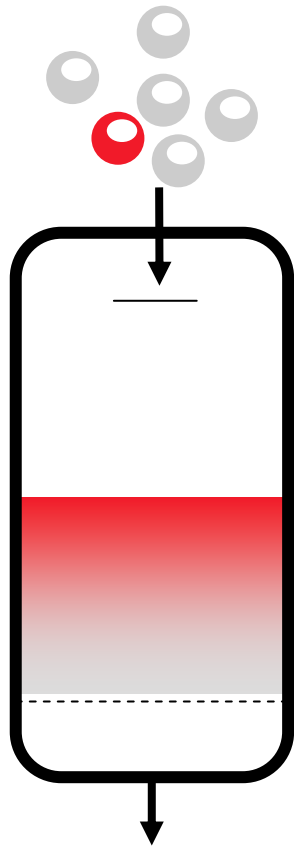
**Nutzbare Kapazität (g/l Harz bezogen auf die H-Form):**

Metallionen	Beladungslösungen			
	A	B	C	D
Kupfer (Cu <sup>2+</sup> )	55–60	40–45	35–40	25–30
Nickel (Ni <sup>2+</sup> )	40–45	27–32	20–25	10–15
Zink (Zn <sup>2+</sup> )	40–45	25–30	23–28	12–17
Cadmium (Cd <sup>2+</sup> )	70–75	40–45	40–45	12–17
Blei (Pb <sup>2+</sup> )	130–140	120–130	105–115	85–90

Tabelle 2: Einfluß von Neutralsalzen auf die Nutzbare Kapazität

Topic 4

# Konstante Zulaufkonzentration von Neutralsalz ( $\text{CaCl}_2$ und $\text{NaCl}$ )



Schwankender Neutralsalzgehalt führt zu:

- Wiederabgabe von Metallionen (Kurzzeite Peaks)
- Erhöhte Schlupfwerte



Empfehlung:

- Rezeptur der vorgeschalteten Fällung möglichst wenig variieren

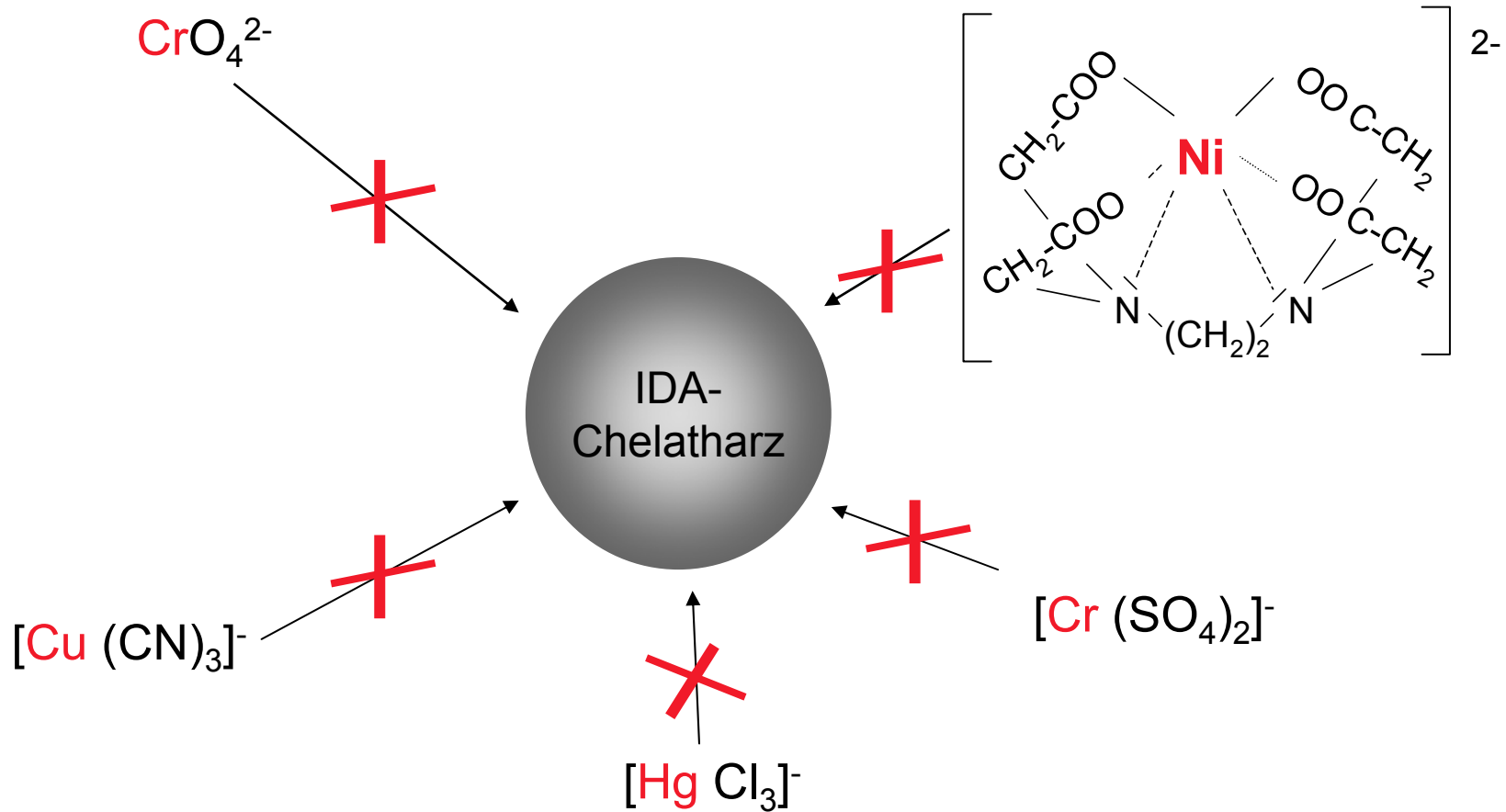


Schwermetallion



Neutralmetallion (z.B.  $\text{Ca}_{2+}$ )

# Topic 5 Schwermetalle sollten kationisch vorliegen



# Topic 5 Schwermetalle sollten kationisch vorliegen



## Adsorptionsverhalten von Metallen bei Anwesenheit von Komplexbildnern

Komplexbildner	Metal				
	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb
<b>Anorganische Komplexb.</b>					
Chloride	?	?	?	?	?
Cyanide	0	0	0	0	0
<b>Carbonsäuren</b>					
Oxalic Acid	+	+	+	+	+
Tartaric Acid	+	+	+	+	+
Gluconic Acid	+	+	+	+	+
Glucuronic acid	+	+	+	+	+
<b>Aminocarbonsäuren</b>					
Glycine	+	+	+	+	+
NTA	(+)	0	(+)	(+)	(+)
EDTA	0	0	0	0	0
<b>Ammoniak</b>	+	+	+	+	-
<b>Aliphatische Amine</b>					
EDA	+	+	+	+	+
DETA	+	+	+	+	+
TEA	+	+	+	+	+
<b>Hydroxyalkylamine</b>	+	+	+	+	-
<b>Alcylphosphonsäuren</b>	(+)	+	+	+	-
<b>Organosulfide</b>	0	0	0	0	0

+ gute Aufnahme  
 (+) geringe Aufnahme  
 0 keine Aufnahme

# Schwermetalle sollten Kationisch vorliegen



Komplexierte Schwermetalle werden:

- nicht oder nur schlecht aufgenommen
- > erhöhte Schlupfwerte



Empfehlung:

- starke Komplexbildner vorher vollständig entfernen (z.B. Oxidation)
- Schwermetalle in Oxoanionen durch Reduktion in Kationen überführen (z.B. Cr(VI)->Cr(III))
- Ggf. Anionenaustauscher zuschalten

## Topic 6 Weitere Topics



- ➔ möglichst keine Oxidationsmittel ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ...) im Zulauf
- ➔ möglichst hoher Regenerationsgrad durch ausreichende Mengen Regeneriersäure
- ➔ Regeneriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , ...) an das Metall anpassen (z.B. Vorsicht bei  $\text{Pb}^{2+}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HCl}$ )
- ➔ Bei hoher Metallionenkonzentrationen im Zulauf ggf. die Mono-Natrium-Form statt der Di-Natrium-Form verwenden



# Inhalt

---

1	Das Prinzip des Schlusss Austauschers
2	Arbeitsschritte beim Betrieb eines Schlusss Austauschers
3	Konstruktion eines Ionenaustauscher-Filters
4	Empfehlungen für den Betrieb eines Schlusss Austauschers
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>

# Zusammenfassung



- ➔ Ein Schlusss Austauscher stellt das Erreichen von Emissions-Grenzwerten im Ablauf einer Entgiftungsanlage sicher
- ➔ Der Schlusss Austauscher adsorbiert Schwermetalle selektiv auch bei hohen Konzentrationen von Neutralsalzen
- ➔ Der Ionenaustauscherfilter ist in der Regel ein sehr robuster Apparat
- ➔ Zum störungsfreien Betrieb des Schlusss Austauschers ist insbesondere auf folgende Parameter zu achten:
  - möglichst geringe TSS Konzentration im Zulauf
  - ausreichende Rückspülung
  - optimaler und konstanter pH-Wert im Zulauf
  - konstante Konzentration von Neutralsalzen
  - kationisches Vorliegen der Schwermetalle

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !**



Weitere Informationen und Download dieser Präsentation unter:

[www.lewatit.de](http://www.lewatit.de)

# Disclaimer

---



Die vorstehenden Informationen und unsere anwendungstechnische Beratung in Wort, Schrift und durch Versuche erfolgen nach bestem Wissen, gelten jedoch nur als unverbindliche Hinweise, auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter. Die Beratung befreit Sie nicht von einer eigenen Prüfung unserer aktuellen Beratungshinweise- insbesondere unserer Sicherheitsdatenblätter und technischen Informationen – und unserer Produkte im Hinblick auf ihre Eignung für die beabsichtigten Verfahren und Zwecke. Anwendung, Verwendung und Verarbeitung unserer Produkte und der aufgrund unserer anwendungstechnischen Beratung von Ihnen hergestellten Produkte erfolgen außerhalb unserer Kontrollmöglichkeiten und liegen daher ausschließlich in Ihrem Verantwortungsbereich. Der Verkauf unserer Produkte erfolgt nach Maßgabe unserer jeweils aktuellen Allgemeinen Verkaufs- und Lieferbedingungen.

Die oben genannte Richtrezeptur soll unseren Geschäftspartnern und Interessenten für unsere Produkte nur zur Orientierung dienen. Da die konkreten Nutzungs- und Anwendungsbereiche der vorgeschlagenen Rezepturen außerhalb unserer Kontrolle liegen, ist es unerlässlich, sie für die beabsichtigte Nutzung und Anwendung auf Ihre eigenen Anforderungen hin, mindestens hinsichtlich technischer, umwelt-, gesundheits- und sicherheitsrelevanter Aspekte zu prüfen. Die hier angegebenen Mischungsbestandteile, Dosierungen, Mischungs- und Artikeleigenschaften geben den Stand bei Abfassung dieser Schriften wieder. Diese Rezepturen werden nicht laufend überprüft, so dass deren Anwendung auf eigene Gefahr erfolgt und dass wir für etwaige später eintretende Veränderungen der Einsatzstoffe und ihres Verarbeitungsverhaltens sowie für deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der nach diesen Richtrezepturen hergestellten Artikel/Produkte keinerlei Gewährleistung übernehmen können.

LEWATIT® and IONAC® sind registrierte Marken des LANXESS Konzerns.