



**Erfnungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 3333/86

⑦3 Inhaber:  
L. & C. Steinmüller GmbH, Gummersbach 1 (DE)

②2 Anmeldungsdatum: 20.08.1986

⑦2 Erfinder:  
Winkler, Gerhard, Marienheide (DE)

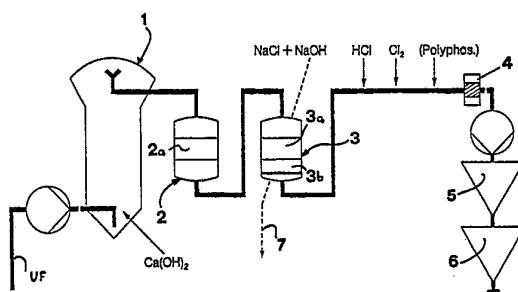
②4 Patent erteilt: 31.10.1988

⑦4 Vertreter:  
Patentanwälte Georg Römpl er und Aldo  
Römpl er, Heiden

④5 Patentschrift  
veröffentlicht: 31.10.1988

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen organischer und/oder kolloiddisperser Bestandteile aus von  
ungelösten Feststoffen befreitem Wasser.

⑤7 Das Wasser wird über ein stark basisches makroporöses Anionenharz und zusätzlich über ein stark saures Kationenharz geführt. Beide Harze sind mit demselben alkalischen Regeneriermittel regenerierbar. Vorteilhaft wird das Wasser zunächst über das Anionenharz und danach über das Kationenharz geführt. Sowohl das Anionenharz (3a) als auch das Kationenharz (3b) befinden sich schichtweise in einem Filterbehälter (3). Als Regeneriermittel wird eine Lösung von Natriumchlorid und Natriumhydroxid verwendet.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Entfernen organischer und/oder kolloiddisperser Bestandteile aus von ungelösten Feststoffen befreitem Wasser mittels eines durch ein alkalisches Regeneriermittel regenerierbares stark basisches makroporöses Anionenharz, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser zusätzlich über ein stark saures Kationenharz geführt wird, wobei sowohl das Anionenharz als auch das Kationenharz mit demselben Regeneriermittel regenerierbar sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser zunächst über das Anionenharz und danach über das Kationenharz geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als stark saures Kationenharz ein Natriumkationenharz und als Regeneriermittel eine Lösung von Natriumchlorid und Natriumhydroxyd verwandt wird.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch mindestens einen Filterbehälter (3), in dem sich ein stark basisches makroporöses Anionenharz (3a) und ein stark saures Kationenharz (3b) befinden.

## BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen organischer und/oder kolloiddisperser Bestandteile aus von ungelösten Feststoffen befreitem Wasser mittels eines durch ein alkalisches Regeneriermittel regenerierbares stark basisches makroporöses Anionenharz.

Ein solches Verfahren ist im Prospekt der Anmelderin «Wassertechnik Umkehrosmose-Anlagen», Seite 4, angeprochen. Bei Behandlung von Wasser in einer Umkehrosmose wird das Uferfiltrat vor Eintritt in die Anlage entkarbonisiert und zweistufig filtriert. Die Filtration der ungelösten Feststoffe erfolgt über Kies, während organische Bestandteile und kolloiddisperse Stoffe über Adsorberharze aus dem Wasser entfernt werden. In der Beschreibung und in den Ansprüchen umfasst der Begriff «Wasser» auch wässrige Lösungen. Mit dieser Filtration wird der Kolloidindex verringert. Der Filter besteht im wesentlichen aus einem Druckbehälter und einer stark basischen Anionenharzfüllung, die in der Regel mittels einer alkalischen Kochsalzlösung regeneriert wird. Es hat sich nun herausgestellt, dass eine Reihe von Kationen, die bereits bei sehr geringen Ionenkonzentrationen zu erheblichen Störungen bei der Umkehrosmose führen, in den immer stärker verschmutzten und zu reinigenden Wässern vorhanden sind, so dass es schon nach relativ kurzen Betriebszeiten zu einer irreversiblen Verschmutzung der Umkehrosmoseeinrichtung, insbesondere durch Barium- und Strontiumsalze kam.

Es wurde versucht, mit in das zu regenerierende Wasser eindosierten Konditionierungsmitteln eine Ausfällung in der Membran der Umkehrosmose zu verhindern. Diese Versuche verliefen jedoch wenig erfolgreich.

Die Erfindung bezweckt ein Verfahren zu schaffen, bei dem eine Entfernung von in nachfolgenden Schritten störenden Kationen möglich ist, insbesondere eine irreversible Verschmutzung von semipermeablen Membranen durch Kationen, insbesondere zweiwertigen Erdalkaliionen vermieden wird.

Das erfundungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser zusätzlich über ein stark saures Kationenharz geführt wird, wobei sowohl das Anionenharz als auch das Kationenharz mit demselben Regeneriermittel regenerierbar sind.

Weiter betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, bei welcher sich in minde-

stens einem Filterbehälter ein stark basisches makroporöses Anionenharz und ein stark saures Kationenharz befinden.

Das stark saure Kationenharz kann die Kationen im Zulaufwasser aufnehmen.

Nach Anspruch 2 wird das Wasser vorzugsweise zunächst über das Anionenharz geführt, um die organischen Substanzen bzw. die kolloiddispersen Stoffe zu entfernen und danach über das Kationenharz.

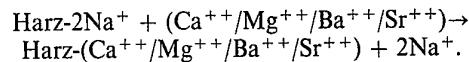
Der Anteil der beiden Harz-Typen an der erforderlichen Gesamtmenge richtet sich nach der organischen Belastung und dem Ionenangebot im Zulaufwasser unter Berücksichtigung der kinetischen und hydraulischen Eigenschaften der Harzprodukte.

Beim erfundungsgemäßen Verfahren brauchen keine Konditionierungsmittel eingesetzt werden. Die beiden Harze können ohne Schwierigkeiten vorzugsweise in ein und demselben Filterbehälter eingebracht und somit von einer gemeinsamen Regeneriereinrichtung her regeneriert werden.

Es tritt kein Mehrverbrauch an Waschwasser und Regenerierchemikalien auf; auch ist keine Erhöhung der Regenerationszeit zu erwarten.

Nachfolgend wird anhand einer Zeichnungsfigur ein Ausführungsbeispiel des erfundungsgemäßen Verfahrens beschrieben, und zwar die Reinigung von Uferfiltrat.

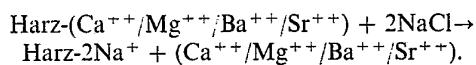
Das Uferfiltrat UF wird unter Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in einem Behälter 1 entkarbonisiert. In einem dem Behälter 1 nachgeschalteten ersten Filter 2 werden über ein Kiesbett 2a ungelöste Feststoffe entfernt. Danach tritt das Wasser in einen Filterbehälter 3 ein, in dem sich eine obere Schicht von stark basischem makroporösem Anionenharz 3a und eine untere Schicht von stark saurem Kationenharz 3b befindet. Das Ablaufwasser wird unter Zugabe von  $\text{HCl}, \text{Cl}_2$  und Polyphosphat über einen Feinfilter 4 einer Umkehrosmosestufe 5 zugeleitet und gelangt schliesslich über eine Ionenaustauscherstufe 6 in den Prozess. Durch die gestrichelte Linie 7 ist angedeutet, dass dem Filterbehälter 3 eine Regeneriereinrichtung zugeordnet ist, die als Regeneriermittel  $\text{NaCl} + \text{NaOH}$  zuführt. Das stark basische Anionenharz liegt im Betriebszustand des Filters in der  $\text{Cl}^-$ -Form vor. Das Harz reduziert die organischen Substanzen und die kolloiddispersen Stoffe adsorptiv. Das stark saure Kationenharz 3b ist vorzugsweise ein Kationenharz in der  $\text{Na}^+$ -Form, der  $\text{NH}_4^+$ -Form oder in der  $\text{K}^+$ -Form und wiederum bevorzugt ein Kationenharz in der  $\text{Na}^+$ -Form. Das stark saure Kationenharz kann gemäss der folgenden Reaktionsgleichung, die zu einer Verschmutzung der Membran führenden Kationen im Zulaufwasser aufnehmen:



Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Bindungsfestigkeit von  $\text{Ba}^{++}$  und  $\text{Sr}^{++}$  an das Harz (Ionenaustauscher) nahe der Bindungsfestigkeit von  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Mg}^{++}$  liegt, so dass in allen Fällen ein guter Wirkungsgrad des Ionenaustausches gegen  $\text{Na}^{++}$  gewährleistet ist.

Für die Regeneration des stark basischen makroporösen Anionenharzes wurde bisher eine alkalische  $\text{NaCl}$ -Lösung eingesetzt. Eine Wiederbelebung des stark sauren Kationenharzes ist mit demselben Regeneriermittel, z.B.  $\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{NH}_4\text{Cl}$ , möglich. Als Regeneriermittel wird Natriumchlorid bevorzugt, während als alkalischer Partner im Regeneriermittel Natriumhydroxid bevorzugt wird. Hier wäre z.B. der Einsatz von Kaliumhydroxid ebenfalls denkbar. Des Weiteren können Lösungen von Natriumsulfat und Meerwasser zum Einsatz kommen.

Die Regeneration des erschöpften Kationenharzes läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Somit werden beide Harze mit demselben Regeneriermittel regeneriert.

Es soll abschliessend darauf hingewiesen werden, dass diese Kombination, das heisst zwei verschiedene Harze mit einem Regeneriermittel, insbesondere zwei verschiedene Harze in einem Filterbehälter, sowohl in einem Schichtbettverfahren, Zwei- oder Mehrkammersystem bei Regeneration im Gleichstrom oder Gegenstrom betrieben werden kann.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

