

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 407 843 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1178/98
(22) Anmeldetag: 08.07.1998
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2000
(45) Ausgabetag: 25.06.2001

(51) Int. Cl.⁷: **B01J 39/18**
B01J 39/08

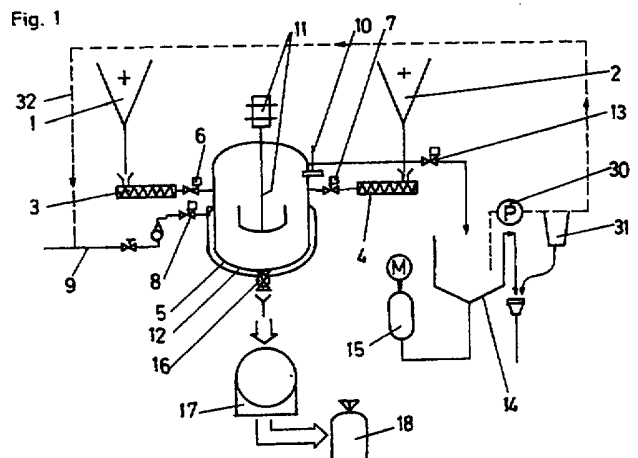
(56) Entgegenhaltungen:
US 5371110A

(73) Patentinhaber:
LEITER KLAUS DR.
A-6176 VÖLS, TIROL (AT).
WALDER GERHARD DR.
A-6170 ZIRL, TIROL (AT).

(54) VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG EINES IONENAUSTAUSCHERMATERIALS

AT 407 843 B

(57) Verfahren und Vorrichtung zum Überführen eines vorzugsweise schwachsauren Ionenaustauschermaterials von der H-Form in die Ca-Form, wobei das Ionenaustauschermaterial mit einer wässrigen, vorzugsweise gesättigten Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung in Kontakt gebracht wird, die ständig mit noch ungelöstem Calciumhydroxid in Kontakt steht.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Überführen eines vorzugsweise schwachsauren Ionenaustauschermaterials von der H-Form in die Ca-Form, wobei das Ionenaustauschermaterial mit einer wässrigen Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung in Kontakt gebracht wird.

Schwachsaure Ionenaustauschermaterialien in der Ca-Form sind in der Lage auf katalytischem Wege Kalk aus kalkhaltigen Wässern zu fällen. Damit dieser katalytische Effekt deutlich zum Tragen kommt, ist es notwendig, das Ionenaustauschermaterial möglichst vollständig in die Ca-Form zu überführen: Eine Restbeladung des Materials mit H^+ -Ionen (H-Form) würde im Einsatz im Wasser infolge stattfindenden Ionenaustausches den pH-Wert des Wassers absenken und auf diese Weise der katalytischen Wirkung der mit Ca^{2+} -Ionen beladenen funktionellen Gruppen entgegenwirken. Mit einer bloßen wässrigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, wie sie die US PS 5,371,110 vorschlägt, ist dies schwer möglich, weil insbesondere bei Ionentauschern hoher Kapazität sehr große Volumina an dieser Lösung nötig sind.

Um diese Situation zu verbessern, schlägt die Erfindung vor, daß die Calciumhydroxid-Lösung während der Überführung des Ionenaustauschermaterials in die Ca-Form mit noch ungelöstem Calciumhydroxid in Kontakt steht. Die entsprechende Vorrichtung ist gekennzeichnet durch einen Konvertierungsbehälter mit einem Wasserzulauf, einer Einfüllöffnung für das Ionenaustauschermaterial und einer Einfüllöffnung für Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Calciumoxid CaO , sowie einer Entnahmeöffnung (Fig. 1).

Übliche im Handel erhältliche Ionenaustauschermaterialien in der H-Form (z. B. Lewatit S 8528 der Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland), haben die Eigenschaft, daß ein Ionenaustausch mit anderen Kationen erst ab einem bestimmten pH-Wert möglich wird; diese pH-Wertschwelle liegt je nach Ionenaustauschermaterial bei pH-Werten zwischen 3 und 6 (abhängig auch vom jeweiligen Gegenion und dessen Konzentration). Eine direkte Konvertierung der Materialien, beispielsweise in einer CaCl_2 -Lösung (Calciumchlorid-Lösung) ist aus diesem Grund eine Grenze gesetzt: Der Ionenaustausch stoppt, sobald die pH-Wertschwelle unterschritten wird. Es sind also Maßnahmen notwendig, die den Ionenaustausch bei hohen pH-Werten ermöglichen. Bei starksauren Ionenaustauschern ist der Ionenaustausch weniger empfindlich auf pH-Werte. Der Ionenaustausch kommt jedoch auch bei diesen Harzen bei sehr niedrigen pH-Werten (<1) praktisch zum Stillstand.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ hat in Wasser eine relativ geringe Löslichkeit: Bei $T=20^\circ\text{C}$ beträgt diese 1.7 g/l bzw. 23 mmol/l; der pH-Wert beträgt ca. 12.3 pH-Einheiten. Dies stellt zunächst für den Fachmann ein Hindernis dar, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als geeignetes Konvertierungsmittel anzusehen. Steht aber beispielsweise eine wässrige Lösung mit einem ausreichenden Bodensatz an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Kontakt, so geht ein Teil dieses Bodensatzes in Lösung, immer wenn durch irgendwelche Vorgänge in der Lösung Ca^{2+} -Ionen bzw. OH^- -Ionen verbraucht werden und das Löslichkeitsprodukt unterschritten wird. Dieses Nachlösen von Ca^{2+} - bzw. OH^- -Ionen geht besonders schnell, wenn durch Umrühren der Bodensatz aufgewirbelt wird und sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kolloide bilden.

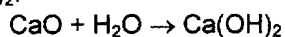
Gibt man in eine Suspension letzterer Art ein schwach- oder starksaures Ionenaustauschermaterial in der H^+ -Form, so findet sofort ein Ionenaustausch H^+ -Ionen vom Ionenaustauscher gegen Ca^{2+} -Ionen aus der Lösung statt. Die in die Lösung übergehenden H^+ -Ionen werden durch die in der Lösung vorhandenen OH^- -Ionen sofort neutralisiert ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Die nun in der Lösung fehlenden Ca^{2+} -Ionen und OH^- -Ionen werden durch Nachlösen aus dem Bodensatz bzw. der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension ersetzt.

Die Verwendung einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung hat folgende Vorteile:

Bei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ handelt es sich um eine billige Chemikalie, die ohne besondere Sicherheitseinrichtungen einfach handhabbar ist.

Für die Konvertierung ist nur so viel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ notwendig, als es die Stöchiometrie erfordert: Bei der Konvertierung von dem schwachsauren Ionenaustauscher Lewatit S 8528 der Fa. Bayer mit einer Kapazität von 4.3 val/l erlaubt eine Vorlage von 2.37 Mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro Liter Harz (10%-iger Überschuß) eine einwandfreie Konvertierung des Harzes.

Alternativ zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Grundchemikalie läßt sich auch Calciumoxid CaO verwenden: CaO reagiert nämlich mit Wasser zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Nach der Konvertierung wird das konvertierte Ionenaustauschermaterial solange mit Wasser ausgespült, bis im ablaufenden Wasser der pH-Wert 9 deutlich unterschritten wird.

Die Konvertierungszeit und die Ausspülzeit lassen sich deutlich reduzieren durch Anheben der

Temperatur, vorzugsweise auf über 40°C (insbesondere auf T=50°C)

Die Erfindung wird nun anhand eines Beispiels beschrieben.

Die Fig. 1 zeigt eine schematische Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung der Erfindung.

5 Bei der Konvertierung mittels Calciumhydroxid sind folgende Einzelschritte vorgesehen (Fig. 1):

Das Ionenaustauschermaterial und eine genau abgestimmte Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden von den jeweiligen Vorratsbehältern 1, 2 mittels Förderschnecken 3, 4 in den Konvertierungsbehälter 5 befördert (Ventil 6 und Ventil 7 sind während der Beladung geöffnet). Durch Öffnen von Ventil 8 wird der Behälter bis zur Höhe des Überlaufes mit Wasser aus dem Zulauf 9 aufgefüllt (Füllstandscharakter 10). Anschließend schließen alle Ventile und das Rührwerk 11 beginnt zu arbeiten; will man die Konvertierung bei höheren Temperaturen durchführen, beginnt man gleichzeitig mit dem Hochheizen auf die Solltemperatur mittels einer Heizeinrichtung 12. Der eingebaute Temperaturfühler kontrolliert das Temperaturprofil; die pH- und Leitfähigkeitssensoren 10 informieren über den Beladungsvorgang.

15 Ist der Beladungsvorgang abgeschlossen, beginnt das Spülen des Harzes (Ionenaustauschermaterials). Dazu wird das Überlaufventil 13 und das Wasserzufuhrventil 8 geöffnet. Der Rührer 11 bleibt während des Spülens angeschaltet. Um zu verhindern, daß das Harz aus dem Behälter 5 ausgespült wird, ist am Eintritt der Überlaufleitung ein feines Gitter integriert, das das Harz zurückhält. Um die am Beginn der Spülung im Auslaufwasser vorhandenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kolloide aufzufangen, ist es zweckmäßig, zunächst das auslaufende Spülwasser durch ein Abklärbecken 14 zu leiten. Die absedimentierten Kolloide können entweder vom Boden des Abklärbeckens abgesaugt werden oder man wandelt diese durch Einblasen von Luft- CO_2 (Kompressor 15) in CaCO_3 -Kristalle um. Zurück bleibt im letzteren Fall ein feiner Kalkschlamm, der ebenfalls abgesaugt werden kann. Gegebenenfalls muß der pH-Wert des Ablaufwassers durch CO_2 oder Säurezugabe zusätzlich abgesenkt werden (auf pH-Wert < 9), um das Spülwasser in die Kanalisation einleiten zu können. Um den Spülwasserverbrauch zu minimieren und aus ökologischen Gründen (Ökobilanz), ist es günstig, das abgeklärte und in seinem pH-Wert abgesenkte Ablaufwasser als Spülwasser weiterzuverwenden und in den Konvertierungstank mittels einer Pumpe zurückzupumpen.

30 Anstelle eines Abklärbeckens empfiehlt sich im Kreislaufbetrieb die Verwendung eines Hydrozyklons, der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kolloide und Kalkkristalle effizient abscheidet.

Der Spülvorgang wird ebenfalls von der pH-Wertsonde und der Leitfähigkeitssonde überwacht. Fällt im Konvertierungstank der pH-Wert deutlich unter den Wert 9, so ist das Ausspülen der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kolloide abgeschlossen und die Wasserzufuhr kann gestoppt werden (Schließen des Ventils 8).

35 Es kann auch vorgesehen sein, das Spülwasser über eine Pumpe 30 und einen Hydrozyklon 31 über eine Rückführleitung 32 zum Zulauf zurückzuführen.

Um das Harz für seinen Einsatz bei hohen Temperaturen vorzukonditionieren und gleichzeitig um das Harz zu desinfizieren, wird das Wasser im Tank anschließend auf ca. 80°C erwärmt und ca. 1 Stunde unter Rühren auf dieser Temperatur belassen.

40 Nach Ablauf dieser Zeit wird das Harz durch Öffnen von Ventil 8 und 13 gespült. Anschließend wird die Entnahmeschleuse 16 geöffnet und das konvertierte Harz in einen Behälter mit Siebboden abgelassen.

Das konvertierte Harz läßt man abtropfen und wird anschließend in einem Trockenofen 17 getrocknet (bei T=90°C über ca. 12 Stunden).

45 Das getrocknete Harz wird dem Ofen entnommen und steril verpackt (Packungen 18). Ein Prototyp dieser Konvertierungsanlage hat beispielsweise folgende Daten:

Konvertierungstank:	200 l Volumen
Maximale eingesetzte Harzmenge:	80 l
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Menge bei 80 l Lewatit S 8528 (10 % Überschuß)	14 kg
50 Wassermenge während der Konvertierung	ca. 120 l
Spülwassermenge	2 m ³

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Überführen eines vorzugsweise schwachsauren Ionenaustauschermaterials von der H-Form in die Ca-Form, wobei das Ionenaustauschermaterial mit einer wässrigen Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Calciumhydroxid-Lösung während der Überführung des Ionenaustauschermaterials in die Ca-Form mit noch ungelöstem Calciumhydroxid in Kontakt steht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionenaustauschermaterial in einen Behälter für die Calciumhydroxid-Lösung eingefüllt wird, wobei das ungelöste Calciumhydroxid als Bodensatz bereitgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Calciumhydroxid-Lösung während des Kontaktes mit dem Ionenaustauschermaterial - vorzugsweise mittels eines Rührers - in Bewegung gehalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Calciumhydroxid-Lösung erhöhte Temperatur, vorzugsweise über 40°C gebracht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das konvertierte Ionenaustauschermaterial - vorzugsweise in einem Rotationstrockenofen oder Wirbelschichttrockenofen - getrocknet wird.
6. Vorrichtung zum Überführen eines vorzugsweise schwachsauren Ionenaustauschermaterials von der H-Form in die Ca-Form, gekennzeichnet durch einen Konvertierungsbehälter (5) mit einem Wasserzulauf (9), einer Einfüllöffnung für das Ionenaustauschermaterial und einer Einfüllöffnung für Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Calciumoxid CaO , sowie einer Entnahmeöffnung (Fig. 1).
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Vorratsbehälter (2) für das rieselfähige Ionenaustauschermaterial und einen Vorratsbehälter (1) für $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder CaO , wobei zwischen Vorratsbehältern (1, 2) und den entsprechenden Einfüllöffnungen am Konvertierungsbehälter (5) jeweils Dosiereinrichtungen, vorzugsweise Förderschnecken (3, 4) angeordnet sind.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, gekennzeichnet durch ein Rührwerk (11) im Konvertierungsbehälter.
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, gekennzeichnet durch eine Heizeinrichtung (12) im bzw. am Konvertierungsbehälter.

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

