



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 284 417 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 J 49/00
B 01 D 20/00
C 02 F 1/42

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 J / 329 031 4	(22)	30.05.89	(44)	14.11.90
(71)	Institut für Energetik, Betrieb des VE Kombines KKW, Torgauer Straße 114, Leipzig, 7024, DD				
(72)	Langner, Alexander, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schaaf, Reinhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fürstenberg, Eberhard; Walther, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(73)	Institut für Energetik, Betrieb des VE Kombines KKW, Leipzig, 7024; VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400; VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212; VEB Wasseraufbereitungsanlagen Markkleeberg, Markkleeberg, 7113, DD				
(54)	Regeneriervorfahren für Ionenaustauscher bei ihrem Einsatz zur Restentfernung von Erdalkaliionen aus stark alkalischhaltigen Wässern				

(55) Regeneriervorfahren; Ionenaustauscher; Rohwasser; Kesselspeisewasser; Kraftwerksbetrieb; Kationenaustauscher, Nachenthärtungsstufe; Natriumchloridlösung; Regenerierlösung; Erdalkaliionen
(57) Die Anwendung erfolgt vorwiegend bei der Aufbereitung von Rohwasser in Kesselspeisewasser im Kraftwerksbetrieb. Es ist die Aufgabe, ein Regeneriervorfahren für Kationenaustauscher einer Nachenthärtungsstufe zu finden, daß die Anwendung von hochreiner Natriumchloridlösung im Überschuß gestattet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man die Regenerierlösung in einem geschlossenen Kreislauf mittels Förderpumpe über den Austauscher führt, bis keine Erdalkaliionen von ihm mehr abgegeben werden. Durch eine in den Kreislauf geschaltete Reinigungseinheit werden die vom Austauscher eluierten Härteionen wieder vollständig aus der Regenerierlösung entfernt und damit kann der Nachenthärtungsstufe wieder hochreine Natriumchloridlösung zugeführt werden. Damit ist es mit einer begrenzten Menge hochreiner Natriumchloridlösung möglich, diese einer Nachenthärtungsstufe zur Regeneration des Austauschers im Überschuß anzubieten.

Patentansprüche:

1. Regenerieverfahren für Ionenaustauscher bei ihrem Einsatz zur Restentfernung von Erdalkalitionen an stark alkalischhaltigen Wässern mit Hilfe hochreiner Natriumchloridlösung im Überschuß, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hochreine Natriumchloridlösung durch Kreislauffahrweise über den Austauscher gepumpt wird und die dabei im Ablauf des Austauschers erscheinenden eluierten Härteionen kontinuierlich durch einen in den Kreislauf geschalteten Selektivaustauscher aus der Regenerierlösung wieder entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Selektivaustauscher ein Kationenaustauscher mit Iminodiessigsäuregruppen oder Aminophosphonsäuregruppen in der Natrium-Beladungsform verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Natriumchloridlösung vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 5 und 10 Ma.-% einen pH-Wert von 9,0 bis 10,0 aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß nach Beendigung der Regeneration die Regenerierlösung vollständig vom Austauscher abgepumpt wird und zur Stapelung der Regenerierlösung ein Zwischenbehälter vorgesehen ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß alle Baugruppen des Regenerierkreislaufes für eine oder mehrere Nachenthärtungseinheiten eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Regenerieverfahren für Ionenaustauscher, welche zur Restbeseitigung der Härtebildner aus Wässern mit hohem Alkalisalzgehalt eingesetzt werden.
Die Anwendung erfolgt vorwiegend bei der Aufbereitung von Rohwasser zu Kesselspeisewasser im Kraftwerksbetrieb.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Aufbereitung von härtehaltigem Rohwasser zu Weichwasser geschieht heute fast ausschließlich durch Ionenaustausch, wozu bekanntlich stark saure Kationenaustauscher in der Natriumform eingesetzt werden. Die Regeneration, d. h. die Umkehrung des vorher stattgefundenen Austausches Natrium- gegen Calcium- und Magnesiumionen, erfolgt durch Einwirkung von Natriumchloridlösung auf den Austauscher. Trotz bevorzugter Aufnahme der zweiwertigen Erdalkalitionen ist jedoch während der Beladung, d. h. beim eigentlichen Enthärtungsvorgang, festzustellen, daß mit steigendem Alkalisalzgehalt im aufzubereitenden Wasser nach erfolgtem Enthärtungsprozeß häufig Resthärtewerte über $36 \mu\text{mol/kg}$ auftreten. In vielen Fällen genügt eine solche Qualität des aufbereiteten Wassers nicht den Anforderungen, so z. B. bei der Verwendung als Kesselspeisewasser. Durch eine bedeutende Anhebung des Regeneriermittelaufwandes oder durch verfahrenstechnische Maßnahmen (Gegenstromregeneration, zweistufige Enthärtung) ist eine weitere Absenkung der Resthärte auf Werte unter $36 \mu\text{mol/kg}$ möglich, jedoch lassen sich mit empfindlicheren Analysemethoden (ICP/AES) immer noch Härtekonzentrationen zwischen 10 und $30 \mu\text{mol/kg}$ nachweisen.

In den heutigen Verdampfer- und Dampfumformanlagen muß jedoch das Speisewasser von jeglichen Härteanteilen frei sein, da sich sonst infolge der hohen Durchsatzleistungen binnen kurzer Zeit Inkrustationen und Härteablagerungen bilden. Bekanntlich führt das zu Leistungseinbußen und zur vorzeitigen Außerbetriebnahme der Anlage. Um nun solchen Erscheinungen entgegenzuwirken, wurde in der Patentschrift DD 319.934.3 durch die Nachschaltung einer zweiten Enthärtungsstufe, vorzugsweise in Dreikammerausführung, eine Möglichkeit aufgezeigt, wonach eine vollständige Entfernung der Härtebildner in alkalischhaltigen Wässern erreichbar ist.

Nun hat sich gezeigt, daß sowohl im Falle einer separaten Regeneration der beiden Enthärtungsstufen als auch bei Verbundregeneration trotz Gegenstromfahrweise an das Regeneriermittel Natriumchlorid eine erhöhte Qualitätsforderung gestellt werden muß. Diese Forderung bezieht sich insbesondere auf die vorhandenen Härteanteile im festen Steinsalz oder in der Natriumchloridsole, die zur Regeneration der zweiten Stufe benutzt werden soll.

Es ist an sich bekannt, daß mit zunehmender Konzentration an Erdalkalitionen im verwendeten Regeneriermittel sowohl eine Minderung der nutzbaren Kapazität als auch eine Erhöhung der Resthärte (sog. Härteschlupf) im aufbereiteten Wasser beobachtet wird. Deshalb werden für den gewöhnlichen einstufigen Enthärtungsprozeß bereits gewisse Mindestforderungen an die Regenerierchemikalie gestellt (Härteanteile im festen Kochsalz $\leq 1\%$). Im vorliegenden Falle sind die erhöhten Qualitätsforderungen an das Regeneriermittel (Härteanteile $\leq 10 \text{ mg/l}$) dadurch begründet, daß zur Erzeugung eines völlig härtefreien Wassers vorher die vollständige Verdrängung aller Erdalkalitionen vom Austauscher gewährleistet sein muß. Somit sind Qualität und Menge an Kochsalzlösung als Regeneriermittel so bemessen, daß ein Regenerierungsgrad des Austauschers von 100% eintritt.

Die Erfüllung dieser hohen Forderungen ist bei Anwendung der bekannten Verfahren jedoch ökonomisch nicht vertretbar, da das hochreine Regeneriermittel nur gering mit Härteionen verunreinigt wird und eine Wiederverwendung von Regeneriermittel sowohl nicht üblich und vor allem wegen des o. g. Härteschlupfes nicht möglich ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Regenerierverfahren für die Nachenthärtungsstufe zu entwickeln, wonach der Verbrauch an Regeneriermittel, welches in großem Überschuß und in hoher Reinheit eingesetzt werden muß, gesenkt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Regenerierverfahren für Kationenaustauscher einer Nachenthärtungsstufe zu finden, das die Anwendung von hochreiner Natriumchloridlösung im Überschuß zur Erreichung eines hohen Regenerierungsgrades am Austauscher gestattet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Regenerierlösung in einer bestimmten Konzentration, vorzugsweise 5–10 Ma.-%, in einem geschlossenen Kreislauf mittels einer Förderpumpe solange über den Austauscher der Nachenthärtungsstufe führt, bis keine Erdalkalitionen von ihm mehr abgegeben werden. Die während der Regeneration vom Austauscher abgegebene Menge an Erdalkalitionen, die im Ablauf der Nachenthärtungseinheit erscheinen, ist gering, da jene Einheit eine Feinreinigungsfunktion wahrnimmt.

Die vom Austauscher eluierten Härteionen werden kontinuierlich in einer in den Kreislauf geschalteten Reinigungseinheit vollständig aus der Regenerierlösung entfernt, so daß zur Regeneration der Nachenthärtungsstufe wieder hochreine Natriumchloridlösung zugeführt werden kann.

Das hat den Vorteil, daß die Wiederverwendung der an sich mit wenig Härteionen verunreinigten Regenerierlösung nicht zum Härteschlupf führt, was ja für den nachfolgenden Beladungsvorgang von Nachteil wäre.

Nach Beendigung der Regeneration, d. h. wenn im Ablauf der Nachenthärtungsstufe keine Härteionen mehr erscheinen, wird die Regenerierlösung aus dem Nachenthärter vollständig abgepumpt. Ein Zwischenbehälter, der sich im Kreislauf an die Reinigungseinheit anschließt, dient der Stapelung der Regenerierlösung. Hier werden auch evtl. Verluste im Kreislauf durch Zuspelung frischer Sole ausgeglichen. Die Nachenthärtungseinheit wird vor Inbetriebnahme mit dem bereits weitgehend enthärteten Wasser der ersten Stufe wieder aufgefüllt. Für den Reinigungsprozeß der Regenerierlösung werden sog. Selektivaustauscher verwendet, die eine ausgesprochen hohe Affinität für Erdalkalitionen besitzen. Diese Selektivaustauscher sind u. a. für die Solereinigung bei Elektrolyseprozessen entwickelt worden. Die hochreine Natriumchloridlösung wird auf einen pH-Wert von vorzugsweise 9 bis 10 gebracht, was bekanntermaßen zu einer Steigerung des Aufnahmevermögens für Härteionen am Selektivaustauscher führt.

Die Regeneration des Selektivaustauschers erfolgt nach seiner Erschöpfung extern nach den dafür bekannten Verfahren.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, einen Reinigungskreislauf mit dem Selektivaustauscher für mehrere Nachenthärtungsstufen, die im Parallelbetrieb arbeiten, zu benutzen, was durch entsprechende Rohrleitungsführung und Absperrvorrichtungen realisiert wird.

Die erfindungsgemäße Lösung gestattet also mit einer begrenzten Menge an hochreinem Regeneriermittel einen Überschuß derselben für die Regeneration von Ionenaustauscher mindestens einer Nachenthärtungsstufe zu realisieren. Die Verfahrensökonomie wird dadurch erheblich verbessert.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Rohwasser, das nach herkömmlicher Voraufbereitung (Entcarbonisierung und Kiesfiltration) behandelt worden ist, wird einer Enthärtungsstufe zugeführt, die nach dem bekannten Schwebbett-Verfahren arbeitet. Vor der Enthärtung weist das Wasser folgende Zusammensetzung auf:

Gesamthärte = 10,8 mmol/kg, Alkalisalze = 10,3 mmol/kg.

Das aufzubereitende Wasser durchströmt den Enthärter, in dem sich der stark saure Kationenaustauscher WOFATIT KPS-AS befindet, mit einer linearen Fließgeschwindigkeit von 14 m/h, die spezifische Belastung dieser Enthärtungsstufe beträgt 10 h^{-1} . Während der Laufzeit wird im enthärteten Wasser eine Restkonzentration an Erdalkalitionen zwischen 32 und 54 $\mu\text{mol/kg}$ erreicht. Die nach Patentanmeldung DD 319934.3 vorgesehene Nachenthärtungsstufe erzeugt ein völlig härtefreies Wasser, wenn die Austauschermasse bei der vorangehenden Regeneration mit einer 10%igen, nahezu härtefreien Kochsalzlösung (Ca- und Mg-Gehalt < 10 mg/l) beaufschlagt wird. Die Regeneration der ersten Stufe erfolgte im Gegenstrom in bisher üblicher Weise. Im Gegensatz zur einmaligen Verwendung des Regeneriermittels wird nun für die Nachenthärtungseinheit wie folgt verfahren: Die 10%ige Natriumchloridlösung in der angegebenen Qualität wird mit einer linearen Fließgeschwindigkeit von 2 bis 3 m/h im Abstrom (Gegenstrom) durch die Nachenthärtungseinheit gegeben. Die am unteren Ablauf des Austauscherapparates abfließende Regenerierlösung wird anschließend mittels Förderpumpe über Rohrleitung einem Austauscher-Apparat zugeführt, welcher ein Ionenaustauscherharz mit Iminodiessigsäuregruppen (WOFATIT-MC 50) enthält. Der in diesem Beispiel benutzte Ionenaustauscherbehälter hat einen Apparatedurchmesser von 600 mm und eine zylindrische Mantelhöhe von 1200 mm. Er bietet ausreichend Platz für die Füllmenge von 225 dm³ Austauscherharz (Natriumform), woraus sich eine Schichthöhe von etwa 800 mm ergibt. Die lineare Fließgeschwindigkeit in dem Austauscherapparat liegt zwischen 11 und 16 m/h. Die auf diese Weise von Härteionen befreite Kochsalzlösung wird einem im Kreislauf befindlichen Zwischenbehälter zugeführt.

Von dort aus erreicht das gereinigte Regeneriermittel wieder den oberen Zulauf der Nachenthärtungseinheit. Bei einer solchen Kreislauffahrweise der Regenerierlösung können nach 60 bis 90 min keine Härteionen im Ablauf des Nachenthärters mehr festgestellt werden, weswegen der Regenerierprozeß zu beenden ist.

Eine weitere Steigerung des Aufnahmevermögens für Härteionen am selektiv wirkenden WOFATIT-MC 50 läßt sich erreichen, wenn die Natriumchloridlösung auf einen pH-Wert von 9 bis 10 gebracht wird.

Um Verluste an Regenerierlösung zu vermeiden, ist es erforderlich, nach Beendigung der Regeneration das Regeneriermittel aus dem Nachenthärter mittels Pumpe vollständig abzuziehen. Der Apparat wird dann von unten mit dem bereits weitgehend enthärteten Wasser der ersten Stufe aufgefüllt und wieder in Betrieb genommen. Erst nach einer Vielzahl von Reinigungszyklen der Regenerierlösung wird beim WOFATIT-MC 50 dessen Erschöpfungszustand erreicht. Die Regeneration, d. h. die Ablösung der aufgenommenen Härteionen erfolgt unter Verwendung von 8%iger Salzsäure. Anschließend wird mit 2-4%iger Natronlauge der Austauscher in die Natrium-Beladungsform gebracht, nachdem kurz mit härtefreiem Wasser zwischengewaschen wurde.