



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 97 525 T5 2004.12.09**

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/047754**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **102 97 525.6**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP02/12675**  
(86) PCT-Anmeldetag: **03.12.2002**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **12.06.2003**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **09.12.2004**

(51) Int Cl.7: **B01J 49/00**

(30) Unionspriorität:  
**2001/373108 06.12.2001 JP**  
**2002/315023 29.10.2002 JP**

(71) Anmelder:  
**Organo Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**PRÜFER & PARTNER GbR, 81545 München**

(72) Erfinder:  
**Kamegai, Mari, Tokyo/Tokio, JP; Kobori, Daijiro,  
Tokyo/Tokio, JP; Fukawa, Junpei, Tokyo/Tokio,  
JP; Kenmochi, Chika, Tokyo/Tokio, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Verjüngung eines Ionenaustauschers und Verjüngungsmittel für einen Anionen-  
austauscher**

(57) Hauptanspruch: Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode, dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Ionenaustauscher, der eine Verschlechterung der Leistung erlitten hat, mit derselben elektrischen Ladung wie der elektrischen Ladung der Ionenaustauschergruppen des besagten Austauschers versorgt wird.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren der Verjüngung eines Ionenaustauschers (Ionenaustauscherharz, Ionenaustauschermembran, etc.), welches einen Leistungsabfall durchlaufen hat, sowie auf ein Verjüngungsmittel für einen Anionenaustauscher, und insbesondere auf ein Verfahren der Verjüngung eines Anionenaustauscherharzes, welches mit einem Material kontaminiert ist, das aus einem Kationenaustauscherharz herauslaugt, sowie auf ein Verjüngungsmittel für einen Anionenaustauscher. In der vorliegenden Beschreibung bezieht sich der Ausdruck "Verjüngung", was sich, wie später noch im Detail beschrieben werden wird, von einer "Regenerierung" unterscheidet, auf eine Behandlung, durch welche ein Ionenaustauscher, der aufgrund einer Verunreinigung einen Leistungsabfall erlitten hat – wobei der Leistungsabfall nicht durch die herkömmliche Regenerierung behoben werden kann – und der somit eine Ionenaustauscherfähigkeit nicht richtig ausüben kann, verjüngt wird, indem Verunreinigungen und dergleichen entfernt werden.

## HINTERGRUNDSTECHNIK

**[0002]** Ionenaustauscher werden zum Zweck der Reinigung von Substanzen oder ähnlichen Zwecken breit angewandt. Zum Beispiel wird synthetischer Zeolit als einem anorganischen Ionenaustauscher zum Weichmachen von Wasser verwendet. Ionenaustauschermembrane werden zum Konzentrieren und Entfernen von Elektrolyten mittels Elektrodialyse, zum Herstellen von Speisesalz durch Meerwasserkonzentrierung, zum Verfeinern von Zuckerlösungen verwendet und auf Brennstoffzellen angewandt. Ionenaustauscherharze werden zur Wasserbehandlung, Abwasserbehandlung, Nahrungsmittelherstellung, zum Trennen und Verfeinern medizinischer Wirkstoffe, zur Hydrometallurgie, für Analysen, Katalyseanwendungen etc. verwendet.

**[0003]** Insbesondere Ionenaustauscherharze werden auf vielen Gebieten verwendet, einschließlich bei Kraftwerken für fossile Brennstoffe, bei Kernkraftwerken, bei Fabriken zur Halbleiterherstellung und bei Fabrikanlagen der allgemeinen Industrien. Ionenaustauscherharze werden speziell beim Aufbau von Wasserbehandlungseinheiten, Kondensat-Entmineralisierern etc, bei Kraftwerken fossiler Brennstoffe sowie Kernkraftwerken verwendet. Beim Aufbau von Wasserbehandlungseinheiten werden ionische Komponenten und dergleichen im Rohwasser mittels Ionenaustauscherharzen entfernt, um deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von höchstens 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  herzustellen, wodurch mit diesem System Wasser in den Kraftwerken aufgefrischt wird. In den Kondensat-Entmineralisierern werden Ionenaustauscherharze verwendet, um ionische Kondensatkomponenten, Korrosionsprodukte, die aus Bestandteilsmaterialien der Werke gebildet wurden, sowie Meerwasserkomponenten im Fall des Leckens von als Kühlwasser für die Kondensierer verwendetem Meerwasser zu entfernen, und es wird von ihnen verlangt, einen so hohen Grad an Kondensatbehandlung zu erreichen, daß eine Leitfähigkeit von höchstens 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bereitgestellt wird.

**[0004]** Bei Fabriken zur Herstellung von Halbleitern werden Ionenaustauscherharze zum Beispiel in Einrichtungen verwendet, wo ultrareines Wasser zur Verwendung im Schritt des Waschens von LSI-Chips und dergleichen hergestellt wird, und es wird von ihnen verlangt, ultrareines Wasser mit einem spezifischen Widerstand von mindestens 18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  und einer Ionenkonzentration von höchstens der ppt-Größenordnung herzustellen, um mit der maßstäblichen Halbleiterintegrierdichte standzuhalten.

**[0005]** Bei Werksanlagen der allgemeinen Industrien werden Ionenaustauscherharze nicht nur bei Ausrüstungen zur Herstellung von deionisiertem Wasser, sondern auch in einer großen Vielzahl von Anwendungen wie der Entfärbung und Deionisierung von Stärke-Zucker oder -Succrose, der Metallwiedergewinnung in chemischen Prozessen sowie dem Verfeinern von chemischen Produkten verwendet, und werden darüber hinaus als feste Säure- oder Basenkatalysatoren in organisch-chemischen Reaktionen breit angewandt.

**[0006]** Wie oben beschrieben erleiden Ionenaustauscherharze, die in einer Vielzahl von Gebieten verwendet werden, einen Leistungsabfall aufgrund von organischen Substanzen im Rohwasser, Verunreinigungen im Systemwasser, etc.. Die Leistungsfähigkeit eines Ionenaustauscherharzes kann gewöhnlicherweise durch reversible Regenerierbehandlung davon mit einer Säure, einer Lauge oder dergleichen wiedergewonnen werden. Wenn Verunreinigungen jedoch irreversibel am Ionenaustauscherharz adsorbiert sind, kann die Leistungsfähigkeit davon kaum durch die herkömmliche Regenerierbehandlung wiedergewonnen werden. Wenn zum Beispiel ein Ionenaustauscherharz im Verlauf der Zeit einen Leistungsabfall durch oxidativen Abbau oder dergleichen durchlaufen hat, wird das Ionenaustauscherharz teilweise oder vollständig ersetzt, weil die Leistungsfähigkeit durch die herkömmliche Regenerierbehandlung kaum wiedergewonnen wird. Die "Regenerierung" ist hier eine Behandlung, durch die ein Ionenaustauscherharz, dessen Durchbruchpunkt erreicht wurde,

indem es durch Substanzen erschöpft wurde, die aus einer Lösung zu entfernen sind, welche der Ionenaustauscherwirkung des Ionenaustauscherharzes unterzogen wird (Ionenaustauscherbehandlung), einer Desorption der auf dem Ionenaustauscherharz adsorbierten Substanzen unterzogen wird durch eine reversible Reaktion, um das Ionenaustauscherharz zurück zu seiner ionischen Form zu bringen, die zur Ionenaustauschadsorption in der Lage ist. Ein chemisches Mittel, die bei der Regenerierung zu verwenden ist, wird als ein Regenerierungsmittel bezeichnet. Ionenaustauschadsorption und -regeneration werden gewöhnlicherweise wiederholt. Beispiele des Regenerierungsmittels schließen eine wässrige Natriumchloridlösung, die für ein stark saures Kationenaustauscherharz in Na-Form bei der Enthärtungsbehandlung von hartem Wasser zum Erhalt von weichem Wasser unter Verwendung des Harzes verwendbar ist, sowie Salzsäure oder Schwefelsäure, die für ein stark saures Kationenaustauscherharz in H-Form verwendbar ist, und eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung, die für ein stark basisches Anionenaustauscherharz in OH-Form bei der Deionisierbehandlung zum Erhalt von deionisiertem Wasser unter Verwendung des stark sauren Kationenaustauscherharzes und des stark basischen Anionenaustauscherharzes verwendbar ist, ein.

**[0007]** Über viele Methoden der Behandlung zur Wiedergewinnung der Leistungsfähigkeit eines Ionenaustauscherharzes, das in der Leistungsfähigkeit durch herkömmliche Regenerierung kaum wiederherstellbar sind, wird berichtet, wobei Beispiele eine Methode, bei der Schwermetalle wie Eisen und organische Stoffe, die auf einem Anionenaustauscherharz adsorbiert sind, unter Verwendung verschiedener Reduktionsmittellösungen wie einer Salpetersäurelösung oder einer Salzsäurelösung entfernt werden, eine Methode, bei der auf einem Anionenaustauscherharz adsorbierte organische Substanzen unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels entfernt werden, sowie eine Methode, bei der feine Eisenoxidteilchen (Plattierung) und dergleichen, was auf einem Kationenaustauscherharz adsorbiert ist, durch Schrub-Behandlung entfernt werden, ein.

**[0008]** Die Methode des Entfernens von Schwermetallen wie Eisen sowie organischer Stoffe, die auf einem Anionenaustauscherharz adsorbiert sind, unter Verwendung einer Salpetersäurelösung oder Salzsäure, wird jedoch für Polymersubstanzen (Stoff, der aus dem Harz herauslaugt, etc.) als unwirksam angesehen. Von der Methode des Entfernens von auf einem Anionenaustauscherharz adsorbierten organischen Stoffen durch ein organisches Lösungsmittel wird angenommen, daß es unwirksam ist bei adsorbiertem Stoff, der im organischen Lösungsmittel unlöslich ist, und daß sie ferner ein Abfallwiedergewinnungsproblem einschließt. von der Methode des Entfernens von auf einem Kationenaustauscherharz adsorbierter Plattierung durch Schrub-Behandlung wird angenommen, daß sie eine Wahrscheinlichkeit einschließt, daß das Ionenaustauscherharz durch das Schrubben abgenutzt und beschädigt wird. Ferner ist keine der vorangehenden Methoden wirksam zur Verjüngung eines Ionenaustauscherharzes, das mit einer Substanz kontaminiert ist, die ein Stoff darstellt, der aus einem Ionenaustauscherharz mit entgegengesetzter elektrischer Ladung ausgelaut wurde, wie etwa Stoff, der aus einem Kationenaustauscherharz herausgelaut wurde, gegenüber einem Anionenaustauscherharz.

**[0009]** Eine Methode zum Beispiel, bei der ein Anionenaustauscherharz in Kontakt mit warmem Wasser von 50 bis 60°C für mindestens 12 Stunden gebracht wird, ist als eine Methode zur Verjüngung eines Anionenaustauscherharzes vorgeschlagen worden, an dem Stoff, welches aus einem Kationenaustauscherharz ausgelaut wurde, adsorbiert ist (Japanische Patent-Offenlegungsschrift Nr. 9-206605). Da das Anionenaustauscherharz jedoch eine geringe Beständigkeit gegenüber Hitze aufweist, schließt die zuvor erwähnte Methode die Gefahr der Schädigung des Anionenaustauscherharzes ein.

**[0010]** Obgleich die vorangehende allgemeine Beschreibung Probleme mit den Gebrauchsanwendungen und Verjüngungsbehandlungen von Ionenaustauschern, insbesondere Ionenaustauscherharzen, betraf, wird nun im einzelnen ein Anionenaustauscherharz zur Verwendung in Kondensat-Entmineralisierungssäulen eines Kondensat-Entmineralisierers in einem zirkulierenden Wassersystem von Werksanlagen in von fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerken oder von Kernkraftwerken beschrieben als einem repräsentativen Beispiel von Ionenaustauschern.

**[0011]** Bei Werksanlagen in einem mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerk oder einem Kernkraftwerk wird Dampf, der zum Antrieb einer Generatorturbine verwendet wird, abgekühlt, um Meerwasser oder dergleichen zu kondensieren, und das Kondensat wird zur Verwendung des Antriebs der Generatorturbine zum Erzeugen von Elektrizität erneut auf Dampfzustand erhitzt. Ein solcher Zyklus wird wiederholt. Das durch das System zirkulierende Wasser wird durch solche Zyklen mit unterschiedlichsten Verunreinigungenionen, Plattierungen etc. kontaminiert. Somit muß das Kondensat auf ein hohes Maß gereinigt werden vom Standpunkt des Verhinderns von Korrosion und einer schuppigen Abscheidung eines Boilers, eines Dampfgenerators, eines Nuklearreaktors, etc. und des Reduzierens der Radioaktivität (die sich insbesondere auf Plattierungen und dergleichen ansammelt), was zur Aussetzung von Arbeitern gegenüber Strahlung führen würde, so daß unter-

schiedliche Kondensatreinigungsvorrichtungen, etwa ein Mischbettkondensat-Entmineralisierer, ein Pulver-Ionenaustauschharz-Filter und ein Hohlfaser-Membranfilter allein oder in Kombination mitten auf dem Weg eines solchen zirkulierenden Wassersystems verwendet werden. Falls Meerwasser als Kühlwasser für das zirkulierende System verwendet wird, spielt der oben erwähnte Mischbett-Kondensatentmineralisierer eine wichtige Rolle zur Ausfallsicherung, um das Auftreten von Ausfällen sogar in seltenen Fällen des sogenannten Meerwasserleckens zu verhindern, denn es gibt viele Fälle, in denen über die Gefahr des Meerwasserleckens in das Kondensat kaum hinweggegangen werden kann.

**[0012]** Der Mischbett-Kondensatentmineralisierer besitzt normalerweise eine Vorrichtungsstruktur, die ein Wasserdurchlaufsystem, welches eine Vielzahl von Kondensatentmineralisiersäulen (nachfolgend kurz als "Entmineralisiersäulen" bezeichnet) aufweist, sowie ein Regeneriersystem zum Regenerieren von in den Entmineralisiersäulen verwendeten Ionenaustauscherharzen umfaßt. Im allgemeinen werden ein stark saures Kationenaustauscherharz in H- oder  $\text{NH}_4$ -Form und ein stark basisches Anionenaustauscherharz in OH-Form miteinander vermischt und in die Entmineralisiersäulen gepackt.

**[0013]** Kondensat wird mit dem vorgenannten Kondensat-Entmineralisierer auf die folgende Weise behandelt. Speziell wird Kondensat parallel durch eine Vielzahl von Entmineralisiersäulen, die parallel im Kondensatentmineralisierer angeordnet sind, passieren gelassen, um im Kondensat enthaltene Verunreinigungen wie Na-Ionen und Cl-Ionen durch Ionenaustausch zu entfernen und Metalloxidverunreinigungen, wie etwa eine Plattierung durch Filtration und physikalische Adsorption zu entfernen, wodurch behandeltes, gereinigtes Wasser erhalten wird. Die Vielzahl von Entmineralisiersäulen werden im Kondensatentmineralisierer bereitgestellt, um der Vorrichtung ein kontinuierliches Laufen zu ermöglichen, selbst wenn die Leistungsfähigkeiten von Ionenaustauscherharzen im Verlauf der Zeit abgefallen waren. Während des kontinuierlichen Betriebs der Entmineralisierbehandlung von Kondensat im Kondensatentmineralisierer erreicht speziell eine Entmineralisiersäule den sogenannten Endpunkt des Wasserdurchlaufs als einem Ergebnis eines Druckverlusts, der durch Plattieransammlung erlitten wird, wird nur ein bestimmter Behandlungsdurchsatz erhalten (eine gegebene Menge des behandelten Wassers), wird ein Verunreinigungsdurchbruchspunkt von Ionenaustauscherharzen in der Entmineralisierungssäule erreicht, etc.. Da der Kondensatentmineralisierer mit der Vielzahl von Entmineralisiersäulen ausgestattet ist, braucht nur die Entmineralisierungssäule, die den Endpunkt des Wasserdurchlaufs erreicht hat, aus dem Wasserdurchlaufsystem herausgenommen werden, während fortlaufend Wasser durch die übrige(n) Entmineralisierungssäule(n) laufen gelassen wird.

**[0014]** Die Ionenaustauscherharze in der herausgenommenen Entmineralisierungssäule wird zu dem Regeneriersystem übertragen, wo die Ionenaustauscherharze in einer Regeneriersäule(n) (Regeneriereinrichtungen) regeneriert werden. Die so regenerierten Ionenaustauscherharze werden zu einer Entmineralisiersäule und dann zum Wasserdurchlaufsystem zurückgebracht. Die Regenerierung umfaßt einen Entfernungsschritt des Wegwaschens, mit Wasser, von Metalloxidverunreinigungen wie Plattierungen, die auf den Oberflächen der Ionenaustauscherharze angeheftet sind, durch Luftschrubben (Luftschrubben ist eine Art der Verjüngung im Zusammenhang mit Plattierung und dergleichen, wie oben beschrieben), einen Trennschritt des Trennens eines Kationenaustauscherharzes und eines Anionenaustauscherharzes voneinander, und einen Desorptionsschritt des Passierenlassens eines Säureregeneriermittels wie Salzsäure oder Schwefelsäure durch das abgetrennte Kationenaustauscherharz sowie des Passierenlassens eines Laugenregeneriermittels wie Natriumhydroxid durch das abgetrennte Anionenaustauscherharz, zum Desorbieren jeweiliger Verunreinigungen, um die beiden Ionenaustauscherharze zu regenerieren. Regeneriermethoden im Desorptionsschritt schließen eine Einzelsäulen-Regeneriermethode, bei der eine Regenerierung bewirkt wird, nachdem das Anionenaustauscherharz und das Kationenaustauscherharz jeweils in eine obere Schicht und eine untere Schicht getrennt wurden aufgrund eines Unterschieds zwischen diesen hinsichtlich der Sedimentiergeschwindigkeit, sowie eine Regeneriermethode getrennter Säulen, bei der die zwei Ionenaustauscherharze in getrennten Regeneriersäulen regeneriert werden, nachdem sie aufgrund eines Unterschieds zwischen diesen hinsichtlich der Sedimentiergeschwindigkeit voneinander getrennt wurden, ein. Die regenerierten Ionenaustauscherharze werden üblicherweise zu einem Lagertank überführt und stehen gelassen, bis eine andere Entmineralisierungssäule den Endpunkt des Wasserdurchlaufs erreicht. Die Ionenaustauscherharze, die den Endpunkt des Wasserdurchlaufs in einer solchen anderen Entmineralisierungssäule erreicht haben, werden abgezogen, und die Ionenaustauscherharze in Wartestellung werden statt dessen zu dieser anderen Entmineralisierungssäule überführt. Das Kationenaustauscherharz und das Anionenaustauscherharz werden zu einem Mischbett geformt und werden zur Kondensatbehandlung verwendet. Dabei wird das Kationenaustauscherharz gewöhnlicherweise mit dem Anionenaustauscherharz durch eine vorläufige externe Vormischung und durch eine Nachmischung in der Entmineralisierungssäule gemischt, um ein Mischbett zu bilden. Im übrigen gibt es auch eine Methode, bei der die regenerierten Ionenaustauscherharze direkt, ohne jeglichen Lagertank, zu der ursprünglichen Entmineralisierungssäule zurückgebracht werden.

**[0015]** Die Entmineralisierungsleistungsfähigkeit des Kondensatentmineralisierers, d.h. die für das behandelte Wasser erforderliche Qualität, die aus diesem Entmineralisierer erhalten wird, muß seit kurzem einem Trend eines immer höheren Reinigungsbedarfs hinsichtlich des Standpunkts der Korrosionshemmung und der Verhinderung von Schuppen in Boilern, Dampfgeneratoren, Nuklearreaktoren etc. genügen. Zum Beispiel liegen alle numerischen Ziele des Na-Ions, des Cl-Ions und des  $\text{SO}_4$ -Ions in behandeltem Wasser bei höchstens 0,1 µg/L (Liter, was auch nachfolgend gilt), eher bei höchstens 0,01 µg/L. Die vorangehenden Verunreinigungen werden normalerweise durch Ionenaustauscherharze in Kondensatentmineralisiersäulen eingefangen. Wenn die Leistungsfähigkeit der Ionenaustauscherharze abfällt, können solche Verunreinigungen jedoch nicht dadurch eingefangen werden und laugen teilweise in den Ausfluß aus, um in Boiler, Dampfgeneratoren, Nuklearreaktoren etc. zu strömen, wodurch Schwierigkeiten wie der Bildung von Korrosionsprodukten und schuppiger Abscheidung hervorgebracht werden. Das heißt, Ionenaustauscherharze zur Verwendung in Entmineralisierungssäulen durchlaufen unweigerlich Stück für Stück einen Leistungsabfall bei wiederholtem Gebrauch über eine lange Zeitdauer durch eine Verjüngungsbehandlung zur Entfernung von Plattierungen und dergleichen sowie durch eine Regenerierbehandlung wie oben beschrieben. Wenn Ionenaustauscherharze, deren Ionenaustauschleistungsfähigkeit selbst durch eine Verjüngungsbehandlung zur Entfernung von Plattierungen und dergleichen und eine Regenerierbehandlung nicht ausreichend wiederherstellbar ist, für eine längere Zeitdauer durch Wiederherstellung der Leistungsfähigkeit davon durch Verjüngungsbehandlung verwendet werden könnten, könnten herkömmlich verbrauchte Materialien wirksam wiederverwendet werden. Dies könnte eine Verminderung der Abfallmenge erzielen, zu dem großen Vorteil insbesondere in Kernkraftwerken. Dies könnte ebenso die laufenden Kosten für das Kondensatentmineralisiersystem verringern. Der Trend im Leistungsabfall ist insbesondere bei Anionenaustauscherharzen beachtlich. Dieser Leistungsabfall wird der Kontamination der Anionenaustauscherharze mit organischen Stoffen und dergleichen zugeschrieben.

**[0016]** Gemäß kürzlichen Studien bezüglich Ionenaustauscherharzen zur Verwendung in Kondensatentmineralisierern bei Kraftwerken wurde klar, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eines Anionenaustauscherharzes aufgrund von Einflüssen eines Kationenaustauscherharzes darauf verringert wird. Speziell erleidet ein Kationenaustauscherharz, das Fe-Ionen und Cu-Ionen aus Wasser darauf adsorbiert aufweist, einen oxidativen Abbau – wenn auch gering – durch einen Kontakt davon mit gelöstem Sauerstoff in Wasser sowie Sauerstoff aus Luft unter der Katalyse solcher Schwermetallionen, um Oligomere und niedermolekulare Polymere der Styrolsulfonsäure zu ergeben, die einen Teil der Matrixstruktur des Kationenaustauscherharzes ausmacht, wodurch solche ausgelaugten Abbauprodukte auf Oberflächen des Anionenaustauscherharzes adsorbieren und diesen kontaminieren, dadurch eine schwerwiegende Ursache der Verringerung der Reaktivität des Anionenaustauscherharzes bildend. Wenn die Reaktivität des Anionenaustauscherharzes verringert ist, kann Stoff, der aus dem Kationenaustauscherharz auslaugt, nicht durch das Anionenaustauscherharz eingefangen werden, sondern verbleibt im behandelten Wasser, welches durch die Behandlung mit dem Kondensatentmineralisierer erhalten wurde, und strömt somit in Boiler, Dampfgeneratoren, Nuklearreaktoren etc., dadurch  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_4^-$  durch thermischen Abbau davon unter hohen Temperaturen ergebend. Als einem Ergebnis nimmt die Menge an Ionen zu und jegliches Lecken von Meerwasser in den Kondensator kann nicht mehr bewältigt werden, wodurch die Qualität des behandelten Wassers, das durch die Behandlung mit dem Kondensatentmineralisierer erhalten wurde, verringert wird. Diese Abbauprodukte können nicht ohne weiteres aus dem Anionenaustauscherharz durch die herkömmliche Ionenaustauscherharz-Regeneriermethode desorbiert werden. Dies wird als eine Ursache der beachtlichen Tendenz des stetigen Abfalls der Leistung von Anionenaustauscherharzen angesehen.

**[0017]** In einer Ionenaustauscherbehandlungseinheit einer gewöhnlichen Wasserbehandlungseinrichtung wie einer Einrichtung zur Herstellung von deionisiertem Wasser ist ebenso ein Phänomen bestätigt worden, daß ein Anionenaustauscherharz ein Kationenaustauscherharz unter Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit des Kationenaustauscherharzes beeinträchtigt, im Unterschied zum Phänomen, das bei Kondensatentmineralisierern bei Kraftwerken beobachtet wird.

**[0018]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die angesichts der vorangehenden Umstände gemacht wurde, ist es, eine Methode zum Verjüngen von Ionenaustauschern bereitzustellen, gemäß der ein Ionenaustauscher, deren Leistung abgefallen war und durch herkömmliche Regenerierung nicht wiedergewonnen werden konnte, wirksam verjüngt werden kann, ohne den Ionenaustauscher substantiell zu schädigen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verjüngungsmittel für Anionenaustauscher bereitzustellen.

#### OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

**[0019]** Um die vorangehenden Aufgaben zu erfüllen, stellt die vorliegende Erfindung die folgenden Ionenaustauscher-Verjüngungsmethoden (1) bis (9) sowie das folgende Anionenaustauscher-Verjüngungsmittel (10)

zur Verfügung. Bei der vorliegenden Beschreibung bezieht sich der Ausdruck "Verjüngung", die sich von der vorangehenden "Regenerierung" unterscheidet, auf eine Behandlung, durch die die Leistung eines Ionenaustauschers, die hinsichtlich der Leistungsfähigkeit durch Kontamination so verringert ist, daß eine Wiederherstellung der Leistungsfähigkeit davon durch herkömmliche Regenerierung aufgrund einer irreversiblen Adsorption von Verunreinigungen darauf nicht mehr möglich ist und somit nicht in der Lage ist, eine Ionenaustauschbarkeit ordentlich bereitzustellen, durch Verunreinigungsentfernung und dergleichen wiederhergestellt wird. Speziell bezieht sich in der vorliegenden Beschreibung der Ausdruck "Verjüngung" auf einen Betrieb des Kontaktierens eines Ionenaustauschers mit einem chemischen Mittel, welches sich von irgendwelchen Regenerierungsmitteln zur Verwendung bei der herkömmlichen Regenerierung unterscheidet, wodurch Substanzen (Verunreinigungen), die durch herkömmliche periodische oder nichtperiodische Regenerierung kaum desorbierbar sind, desorbiert werden, wenn der Ionenaustauscher die Verunreinigungen darauf angesammelt aufweist und nicht in die Lage versetzt wird, im Verlauf der Wiederholung der vorangehenden Ionenaustauschbehandlung und Regenerierung irgendeine erhoffte Leistungsfähigkeit zu erreichen, und der Ausdruck "Verjüngungsmittel" bezieht sich auf ein chemisches Mittel zur Verwendung bei der Verjüngung.

- (1) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein hinsichtlich der Leistung verminderter Ionenaustauscher mit derselben elektrischen Ladung wie der elektrischen Ladung der Ionenaustauscherguppen des besagten Austauschers versorgt wird.
- (2) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Ionenaustauscher, der hinsichtlich der Leistung durch Adsorption einer geladenen Substanz darauf vermindert ist, mit einer elektrischen Ladung versorgt wird, die der elektrischen Ladung der besagten geladenen Substanz entgegengesetzt ist.
- (3) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode von (1) oder (2), wobei der besagte, in der Leistung verminderte Ionenaustauscher ein Anionenaustauscher ist, der eine negativ geladene Substanz auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist.
- (4) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode von (2) oder (3), wobei die auf den Oberflächen des Ionenaustauschers adsorbierte, geladene Substanz ein Stoff ist, der aus einem Kationenaustauscher ausgelaugt wurde.
- (5) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode von irgendeiner von (1) bis (4), wobei der Ionenaustauscher mit einer geladenen Substanz kontaktiert wird, um den besagten Ionenaustauscher mit einer elektrischen Ladung zu versorgen.
- (6) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode (5), wobei die mit dem besagten Ionenaustauscher zu kontaktierende, geladene Substanz eine Substanz ist, die mit einer elektrischen Ladung über die Dissoziation davon in Lösung ausgestattet wird.
- (7) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode (6), wobei der besagte, in der Leistung verminderte Ionenaustauscher ein Anionenaustauscher ist, der eine negativ geladene Substanz auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist, und wobei die Substanz, die über die Dissoziation davon in Lösung mit einer elektrischen Ladung ausgestattet wird, mindestens eine Verbindung ist, die unter organischen Aminverbindungen und organischen Ammoniumverbindungen ausgewählt wird.
- (8) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode von (7), wobei die mindestens eine Verbindung ausgewählt ist unter Trimethylamin und dem Hydroxid und den Salzen davon, sowie dem Hydroxid und den Salzen von Benzyltrimethylammonium.
- (9) Eine Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode von irgendeiner von (1) bis (8), wobei der Ionenaustauscher ein Ionenaustauscherharz ist.
- (10) Ein Anionenaustauscher-Verjüngungsmittel, umfassend mindestens eine Verbindung, die unter organischen Aminverbindungen und organischen Ammoniumverbindungen ausgewählt ist, die dazu in der Lage sind, mit einer elektrischen Ladung durch Dissoziation davon in Lösung ausgestattet zu werden.

**[0020]** Der Grund für die Wiederherstellung oder die Wiederbelebung der Leistungsfähigkeit eines Ionenaustauschers gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht unbedingt klar, wird aber in Folgendem vermutet: Wenn zum Beispiel ein Ionenaustauscher, der eine geladene Substanz auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist, mit einer Substanz kontaktiert wird, welche eine elektrische Ladung aufweist, die zu derjenigen der adsorbierten Substanz entgegengesetzt ist, wird angenommen, daß die kontaktierte Substanz sich an die adsorbierte Substanz bindet, um zu einer Neutralisierung der Oberflächenladung des Ionenaustauschers wirksam beizutragen, und dass eine Substanz, die aus einem Binden der kontaktierten Substanz an die adsorbierte Substanz resultiert, sich von den Oberflächen des Ionenaustauschers ablöst, wodurch die auf den Oberflächen des Ionenaustauschers adsorbierte Substanz desorbiert wird, um die Leistungsfähigkeit des Ionenaustauschers wiederherzustellen.

**[0021]** Ein Fall eines Ionenaustauscherharzes wird im einzelnen beispielhaft beschrieben. Wenn ein Kationenaustauscherharz durch Oxidation und dergleichen beschädigt ist, laugen polymere organische Stoffe mit

Sulfonsäuregruppen, die das Gerüst des Harzes aufbauen, aus dem Kationenaustauscherharz aus. Die ausgelaugten, polymeren organischen Stoffe sind Substanzen mit einer negativen elektrischen Ladung, die an einem Anionenaustauscherharz als dem Gegenstück adsorbieren oder sich daran heften. Es wird angenommen, daß dies die Deionisierungskapazität des Anionenaustauscherharzes ernsthaft verringert. Speziell wird angenommen, daß polymere organische Stoffe mit Sulfonsäuregruppen, die aus dem Kationenaustauscherharz ausgelaugt sind, negativ geladen sind unter Abstoßung von anionischen Komponenten im Rohwasser, wodurch die zu entfernenden anionischen Komponenten der Ionenaustauschbehandlung nicht unterzogen werden und deshalb in das behandelte Wasser ausgelaugt werden.

**[0022]** Wenn somit dem Anionenaustauscherharz eine Substanz mit einer positiven elektrischen Ladung (z.B. Trimethylamin, Benzyltrimethylammoniumhydroxid oder dergleichen), entgegengesetzt zu derjenigen der polymeren organischen Stoffe mit Sulfonsäuregruppen als einer Substanz mit einer negativen elektrischen Ladung, verabreicht wird, binden sich die polymeren organischen Stoffe mit Sulfonsäuregruppen, d.h. die adsorbierte Substanz, an die positiv geladene Substanz, d.h. die kontaktierte Substanz, wodurch die auf dem Anionenaustauscherharz adsorbierten, polymeren organischen Stoffe mit Sulfonsäuregruppen vom Anionenaustauscherharz desorbiert werden. Mit anderen Worten wird das Ionenaustauscherharz einer Leistungswiederherstellungsbehandlung (d.h. einer Verjüngungsbehandlung) unterzogen.

**[0023]** Obgleich die vorangehende Verjüngungsmethode in Verbindung mit dem Fall beschrieben worden ist, wo negativ geladener Stoff, der aus dem Kationenaustauscherharz ausgelaugt war, auf dem Anionenaustauscherharz adsorbiert ist, kann diese Methode auf einen Fall angewandt werden, wo andere negativ geladene, organische Stoffe im Rohwasser darauf adsorbiert sind. Sie kann ebenfalls auf ähnliche Weise angewandt werden auf einen entgegengesetzten Fall, wo positiv geladener Stoff, der aus einem Anionenaustauscherharz herausgelaugt war, auf einem Kationenaustauscherharz adsorbiert ist bzw. daran geheftet ist, sowie auf einen Fall, wo anderer positiv geladener Stoff im Rohwasser darauf adsorbiert ist.

#### BESTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

**[0024]** Die vorliegende Erfindung wird nun im einzelnen weiter beschrieben. Die nachfolgende Beschreibung erfolgt übrigens bezüglich eines Ionenaustauscherharzes, jedoch versteht es sich von selbst, daß diese auch für andere Ionenaustauscher wie Ionenaustauschermembrane gilt.

**[0025]** Eine Ausführungsform dieser Erfindung ist ein Fall, wo ein in der Leistung vermindertes Ionenaustauscherharz mit derselben elektrischen Ladung wie derjenigen der Ionenaustauschergruppen des Ionenaustauscherharzes versorgt wird. In diesem Fall schließen anwendbare Methoden zum Versehen des Ionenaustauscherharzes mit derselben elektrischen Ladung wie derjenigen der Ionenaustauschergruppen davon eine Methode, bei der das Ionenaustauscherharz in eine chemische Substanz eingetaucht wird, die mit einer elektrischen Ladung geladen ist, die derjenigen der Ionenaustauschergruppen davon entgegengesetzt ist, sowie eine Methode ein, bei der ein chemischer Stoff, der mit einer elektrischen Ladung geladen ist, die derjenigen der Ionenaustauschergruppen des Ionenaustauscherharz entgegengesetzt ist, durch das Ionenaustauscherharz passieren gelassen wird.

**[0026]** Eine andere Ausführungsform dieser Erfindung ist ein Fall, bei dem ein Ionenaustauscherharz, der in der Leistung durch Adsorption, auf Oberflächen davon, einer Substanz mit einer elektrischen Ladung (geladene Substanz) vermindert ist, mit einer Substanz kontaktiert wird, die eine elektrische Ladung aufweist (Gegengladung), die zu derjenigen der auf den Oberflächen des Ionenaustauscherharzes adsorbierten Substanz entgegengesetzt ist. In diesem Fall schließen anwendbare Methoden des Kontaktierens des Ionenaustauscherharzes mit einer Substanz, die eine zu derjenigen der adsorbierten Substanz entgegengesetzte elektrische Ladung aufweist, eine Methode, bei der das Ionenaustauscherharz in einen chemischen Stoff eingetaucht wird, der mit einer elektrischen Ladung geladen ist, die zu derjenigen der adsorbierten Substanz entgegengesetzt ist, und eine Methode ein, bei der eine chemische Substanz, die mit einer elektrischen Ladung geladen ist, die zu derjenigen der adsorbierten Substanz entgegengesetzt ist, durch das Ionenaustauscherharz passieren gelassen wird.

**[0027]** Speziell wenn das Ionenaustauscherharz ein Anionenaustauscherharz ist, welches eine negativ geladene Substanz (z.B. Stoff, welcher aus einem Kationenaustauscherharz herausgelaugt war) auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist, können entweder irgendwelche organischen oder irgendwelche anorganischen Substanzen, unabhängig vom Molekulargewicht, als positiv geladene Substanzen verwendet werden, die mit dem Anionenaustauscherharz zu kontaktieren ist, sofern sie nach Dissoziation in Lösung positiv geladen sind. Von organischen Substanzen wird mindestens eine, die unter den vorangehenden organischen

Aminverbindungen und organischen Ammoniumverbindungen, welche zum Besitz einer elektrischen Ladung durch Dissoziation davon in Lösung befähigt sind, bevorzugt als ein Anionenaustauscherharz-Verjüngungsmittel verwendet. Organische Aminverbindungen schließen primäre bis tertiäre organische Amine ein, deren Beispiele Dimethylamin, Trimethylamin, Propylamin, Butylamin, Triethylamin und Tributylamin einschließen, wobei deren Hydroxide und verschiedene Salze (Aminsalze) davon, einschließlich Halogenide wie Chloride, als organische Ammoniumverbindungen erwähnt werden können. Ferner können Hydroxide und verschiedene Salze, einschließlich Halogenide wie Chloride, von Benzyltrimethylammonium, Tetraethylammonium und Tetraethylammonium als quaternäre organische Ammoniumverbindungen erwähnt werden. Obgleich jeglicher Typ von diesen als wirksam erkannt wird, wird in Bezug auf die chemische Stabilität die Verwendung eines tertiären organischenamins (oder des Hydroxids oder eines Salzes davon) oder eine quaternäre organische Ammoniumverbindung bevorzugt. Eine chemische Substanz mit derselben Komponente wie die im Anionenaustauscherharz Enthaltene, etwa Trimethylamin (oder das Hydroxid oder ein Salz davon) oder eine Benzyltrimethylammoniumverbindung (Hydroxid oder ein Salz davon), können geeigneterweise verwendet werden, da das Anionenaustauscherharz mit dem Verjüngungsmittel nicht kontaminiert werden wird. Ferner werden (Co)Polymere eines (von) Monomers(en) mit einer Aminogruppe oder einer Ammoniumgruppe als organische Aminverbindungen und organische Ammoniumverbindungen bevorzugt, deren Beispiele Polyaminoalkyl(meth)acrylate und die Monomereinheit davon enthaltende Copolymere, etwa das quaternäre Methylchloridsalz von Polydimethylaminoethylmethacrylat, das tertiäre Salzsäuresalz von Polydimethylaminoethylmethacrylat, das quaternäre Benzylchloridsalz von Polydimethylaminoethylmethacrylat, das quaternäre Methylchloridsalz von Polydimethylaminoethylacrylat, das tertiäre Salzsäuresalz von Polydimethylaminoethylacrylat, und das quaternäre Benzylchloridsalz von Polydimethylaminoethylacrylat; Polyaminomethylacrylamid; Polydiallylammonium-Halogenide; Polydimethyldiallylammonium-Halogenide wie Polydimethyldiallylammonium-Chlorid; Polyvinylpyridin-Halogenide; Polyvinylimidazolin; Chitosan; Epoxyamin-Verbindungen; Epichlorhydrin-Dimethylamin-Kondensat; Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensat; sowie Styrol-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere etc. ein, wobei solche in der Salzform ebenso nach Umwandeln in die Hydroxidform verwendet werden können. Ferner schließen positiv geladene Substanzen, die ebenfalls ausreichend wirksam verwendet werden können, kationische oberflächenaktive Mittel wie langkettige Alkylaminsalze und quaternäre Ammoniumsalsalze sowie Lösungen von hoch selektiven anorganischen Kationen wie Bariumionen, Bleiionen oder Strontiumionen etc. ein.

**[0028]** Wenn andererseits das Ionenaustauscherharz ein Kationenaustauscherharz ist, das eine positiv geladene Substanz (z.B. Stoff, der aus einem Anionenaustauscherharz herausgelaugt war) auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist, können entweder irgendwelche organischen oder irgendwelche anorganischen Substanzen, unabhängig vom Molekulargewicht, als negativ geladene Substanzen verwendet werden, die mit dem Kationenaustauscherharz zu kontaktieren sind, sofern sie nach Dissoziation in Lösung negativ geladen sind. Speziell wirksame organische Substanzen schließen Sulfonsäuren wie Dimethylsulfonsäure und Carboxylsäuren wie Salicylsäure, Zitronensäure und Oxalsäure ein. Eine chemische Substanz mit denselben Komponenten, wie sie im Kationenaustauscherharz enthalten sind, etwa Benzolsulfonsäure und Polystyrolsulfonsäure, können geeigneterweise verwendet werden, da das Kationenaustauscherharz mit dem Verjüngungsmittel nicht kontaminiert werden wird. Ferner schließen negativ geladene Substanzen, die ebenfalls ausreichend wirksam verwendet werden können, anionische oberflächenaktive Mittel wie Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Alkyl-naphthalensulfonsäuresalze, Alkylsulfobornsteinsäuresalze und Alkylphosphorsäuresalze; Lösungen von hoch selektiven anorganischen Ionen wie Iodidionen und Bromionen; Metalloxide; Siliconverbindungen etc. ein.

## BEISPIELE

**[0029]** Die folgenden Beispiele werden die vorliegende Erfindung speziell veranschaulichen, sollten jedoch nicht zur Begrenzung des Umfangs der Erfindung interpretiert werden. Die Leistungsfähigkeit eines Anionenaustauscherharzes wird herkömmlicherweise durch eine Methode geprüft, bei der der Massetransferkoeffizient "MTC" davon als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit davon gemessen wird. Die MTC-Meßmethode, die in den folgenden Beispielen verwendet wurde, wird zusammengefaßt.

**[0030]** Ein (verjüngtes) Anionenaustauscherharz (Amberlite IRA900, hergestellt durch Rohm und Haas Company) wird mit einem unverbrauchten Kationenaustauscherharz (Amberlite 2000P, hergestellt durch Rohm und Haas Company) in der H-Form bei einem (verjüngten) Anionenaustauscherharz/Kationenaustauscherharz-Volumenverhältnis=1/2 vermischt. Dann werden sie in eine Säule gepackt. Anschließend werden Ammoniumionen (wässriges Ammoniak) und Natriumsulfat in Form einer wässrigen Lösung mit einer vorbestimmten Konzentration, von der Spitze der Säule aus, bei einer Fließrate von 70 L/h passieren gelassen. Während des gesamten Wasserdurchlaufs werden hereinfließendes Wasser sowie herausfließendes Wasser zu bzw. von der

Säule gesammelt, um die Sulfationenkonzentrationen davon zu messen, und die Porosität und der Korndurchmesser des Anionenaustauscherharzes werden nach Abschluß des Wasserdurchlaufs gemessen. Der Massetransferkoeffizient "MTC" wird gemäß der folgenden Formel berechnet. Je höher der Wert, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit des Anionenaustauscherharzes und sozusagen desto gesünder die Leistungsfähigkeit davon. Der MTC-Wert eines noch unverbrauchten Anionenaustauscherharzes liegt gewöhnlicherweise um  $2,0 (\times 10^{-4} \text{m/s})$ .

$$K = \frac{1}{6 (1 - \varepsilon) R} \times \frac{F}{A \times L} \times d (\ln C_0 / C)$$

**[0031]** Worin K=Massetransferkoeffizient "MTC" (m/s),  $\varepsilon$ =Porosität, R=Verhältnis (Volumenverhältnis) des Anionenaustauscherharzes zum Ionenaustauscherharz, F=Fließrate des durchlaufenden Wassers ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), A=Querschnittsfläche des Ionenaustauscherharzbetts ( $\text{m}^2$ ), L=Höhe des Ionenaustauscherharzbetts (m), d=Korndurchmesser des Ionenaustauscherharzes (m),  $C_0$ =Sulfationenkonzentration des hereinfließenden Wassers, und C=Sulfationenkonzentration des herausfließenden Wassers.

#### Beispiel 1

**[0032]** Stoff (Polystyrolsulfonsäure), welcher aus einem Kationenaustauscherharz (Amberlite 2000P, hergestellt durch Rohm und Haas Company) herauslaugte, wurde auf die Oberflächen eines unverbrauchten Anionenaustauscherharzes (Amberlite IRA900, hergestellt durch Rohm und Haas Company) adsorbiert, um die Leistungsfähigkeit des Anionenaustauscherharzes zu erniedrigen. Danach wurde das in der Leistung verminderte Anionenaustauscherharz einer Verjüngungsbehandlung (Leistungswiederherstellungsbehandlung) unterzogen. Eine 0,1 N-wässrige Lösung von Trimethylammonium (TMA) sowie eine 0,1 N-wässrige Lösung von Benzoltrimethylammoniumhydroxid (BTA) wurden als Verjüngungsmittel verwendet. Das Harz wurde in die jeweilige wässrige Lösung im Ruhezustand für 16 Stunden bei Raumtemperatur in einem Volumenverhältnis Harz/wässrige Lösung=1/2 eingetaucht. Nach dem Eintauchen wurde die mit dem Harz zusammen existierende wässrige Lösung mit deionisiertem Wasser ausreichend gewegewaschen. Die Leistungsfähigkeit des Harzes wurde hinsichtlich Massetransferkoeffizient (MTC) geprüft und ist in Tabelle 1 gezeigt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse des unbehandelten Harzes sowie des Harzes, das in ultrareinem Wasser unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben eingetaucht wurde, zum Vergleich ebenfalls gezeigt. Aus Tabelle 1 ist verständlich, daß die Leistungsfähigkeit des in der Leistung verminderten Ionenaustauscherharzes durch einen einfachen Betrieb gemäß der vorliegenden Erfindung wiederhergestellt werden kann.

Tabelle 1

MTC ( $\times 10^{-4}$ m/s)			
Unbehandelt	Ultrareines Wasser	0,1 N-TMA	0,1 N-BTA
1,4	1,5	2,0	2,0

#### Beispiel 2

**[0033]** In diesem Beispiel wurde ein Anionenaustauscherharz, das jeweils in wirklichen Werksanlagen verwendet wurde und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit vermindert war, einer Verjüngungsbehandlung unterzogen. Die folgenden Harze A-E wurden als Harze verwendet.

- Harz A: Anionenaustauscherharz, das im Werk A verwendet wurde und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit vermindert war
- Harz B: Anionenaustauscherharz, das im Werk B verwendet wurde und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit vermindert war
- Harz C: Anionenaustauscherharz, das im Werk C verwendet wurde und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit vermindert war
- Harz D: Anionenaustauscherharz, das im Werk D verwendet wurde und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit vermindert war
- Harz E: Anionenaustauscherharz, das im Werk E verwendet wurde und hinsichtlich der Leistungsfähigkeit vermindert war

**[0034]** Eine 0,1N-Lösung von Trimethylammonium (TMA) wurde als Verjüngungsmittel verwendet. Das Harz

wurde in diese wässrige Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur unter Ruhebedingung bei einem Volumenverhältnis Harz/wässrige Lösung=1/2 eingetaucht.

**[0035]** Nach dem Eintauchen wurde die wässrige Lösung, die zusammen mit dem Harz existierte, mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Leistungsfähigkeit des Harzes wurde in Bezug auf den Massetransferkoeffizienten (MTC) geprüft und ist in Tabelle 2 gezeigt. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der unbehandelten Harze ebenfalls zum Vergleich gezeigt. Es wird aus Tabelle 2 verständlich, daß die Leistungsfähigkeit eines Ionenaustauscherharzes, der hinsichtlich der Leistungsfähigkeit vermindert ist, durch einen einfachen Betrieb gemäß der vorliegenden Erfindung wiederhergestellt werden kann.

Tabelle 2

Verwendetes Harz	MTC ( $\times 10^{-4}$ m/s)	
	Unbehandelt	0,1 N-TMA
Harz A	1,6	2,0
Harz B	0,9	1,6
Harz C	1,4	1,7
Harz D	1,4	2,0
Harz E	0,9	1,8

Beispiel 3

**[0036]** Polystyrolsulfonsäure, die eine Standardsubstanz darstellt, entsprechend einem Stoff, der aus einem Kationenaustauscherharz herauslaugt, wurde auf die Oberflächen eines unverbrauchten Anionenaustauscherharzes (Amberlite IRA900, hergestellt durch Rohm und Haas Company) adsorbiert, um die Leistungsfähigkeit des Anionenaustauscherharzes zu vermindern. Danach wurde das leistungsverminderte Anionenaustauscherharz einer Verjüngungsbehandlung unterzogen. Eine wässrige Polydimethyldiallylammoniumhydroxid (PDMDAA)-Lösung mit einer Konzentration von 50 ppb und eine wässrige Epichlorhydrin-Dimethylamin-Kondensat (EC-DMA)-Lösung mit einer Konzentration von 10 ppb wurden als Verjüngungsmittel verwendet. Das Harz wurde in die jeweilige wässrige Lösung in Ruhe für 16 Stunden bei Raumtemperatur bei einem Volumenverhältnis Harz/wässrige Lösung=1/2 eingetaucht. Nach dem Eintauchen wurde die wässrige Lösung, die zusammen mit dem Harz existierte, mit deionisiertem Wasser ausreichend gewaschen. Die Leistungsfähigkeit des Harzes wurde in Bezug auf den Massetransferkoeffizient (MTC) geprüft und ist in Tabelle 3 gezeigt. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse des unbehandelten Harzes und des Harzes, der in ultrareinem Wasser unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben eingetaucht wurde, ebenfalls zum Vergleich gezeigt. Aus Tabelle 3 wird verständlich, daß die Leistungsfähigkeit des Ionenaustauscherharzes, der hinsichtlich Leistungsfähigkeit vermindert ist, durch eine einfachen Betrieb gemäß der vorliegenden Erfindung wieder hergestellt werden kann.

Tabelle 3

MTC ( $\times 10^{-4}$ m/s)			
Unbehandelt	Ultrareines Wasser	50 ppb PDMDAA	10 ppb EC-DMA
0,7	1,1	1,8	1,7

## INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

**[0037]** Wie zuvor beschrieben kann ein leistungsverminderter Ionenaustauscher, der durch die herkömmliche Regenerierung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit schwierig wiederherzustellen ist, hinsichtlich der Leistungsfähigkeit wirksam gemäß der Ionenaustauscherleistungswiederherstellungsmethode der vorliegenden Erfindung wiederhergestellt werden, ohne den Ionenaustauscher zu schädigen. Deshalb können eine Verlängerung der Lebensdauer eines Ionenaustauschers und eine Verminderung der Abfallmenge gemäß der vorliegenden

Erfindung erzielt werden.

## ZUSAMMENFASSUNG

**[0038]** Ein leistungsverminderter Ionenaustauscher (Ionenaustauscherharz, Ionenaustauschermembran oder dergleichen), der hinsichtlich der Leistung durch herkömmliche Regenerierung schwierig wiederherzustellen ist, wird mit derselben elektrischen Ladung wie der elektrischen Ladung des Ionenaustauschers ausgestattet. Ein leistungsverminderter Ionenaustauscher, der hinsichtlich der Leistungsfähigkeit durch die herkömmliche Regenerierung aufgrund einer Adsorption einer geladenen Substanz darauf schwierig wiederherzustellen ist, wird mit einer elektrischen Ladung ausgestattet, die derjenigen der geladenen Substanz entgegengesetzt ist. Gemäß den vorangehenden Betrieben wird die Leistungsfähigkeit der Ionenaustauscher wiederhergestellt. Mindestens eine Verbindung, ausgewählt unter organischen Aminverbindungen und organischen Ammoniumverbindungen, die die Fähigkeit besitzen, mit einer elektrischen Ladung durch Dissoziation davon in Lösung ausgestattet zu werden, wird bevorzugt als ein Verjüngungsmittel für einen Anionenaustauscher verwendet.

## Patentansprüche

1. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode, **dadurch gekennzeichnet** ist, daß ein Ionenaustauscher, der eine Verschlechterung der Leistung erlitten hat, mit derselben elektrischen Ladung wie der elektrischen Ladung der Ionenaustauschergruppen des besagten Austauschers versorgt wird.

2. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 1 beansprucht, dadurch gekennzeichnet ist, daß der Ionenaustauscher, der eine Verschlechterung der Leistung erlitten hat, ein Anionenaustauscher ist, der eine negativ geladene Substanz auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist.

3. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 2 beansprucht, wobei die auf den Oberflächen des Ionenaustauschers adsorbierte, geladene Substanz ein Stoff ist, der aus einem Kationenaustauscher ausgelaugt wurde.

4. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 1 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauscher mit einer geladenen Substanz kontaktiert wird, um den besagten Ionenaustauscher mit einer elektrischen Ladung zu versorgen.

5. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 4 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem besagten Ionenaustauscher zu kontaktierende, geladene Substanz eine Substanz ist, die mit einer elektrischen Ladung über die Dissoziation davon in Lösung ausgestattet wird.

6. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 5 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte Ionenaustauscher, der eine Verschlechterung der Leistung erlitten hat, ein Anionenaustauscher ist, der eine negativ geladene Substanz auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist, und dass die Substanz, die über die Dissoziation davon in Lösung mit einer elektrischen Ladung ausgestattet wird, mindestens eine Verbindung ist, die unter organischen Aminverbindungen und organischen Ammoniumverbindungen ausgewählt wird.

7. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 6 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung ausgewählt wird unter Trimethylamin und dem Hydroxid und den Salzen davon, sowie dem Hydroxid und den Salzen von Benzyltrimethylammonium.

8. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 1 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauscher ein Ionenaustauscherharz ist.

9. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Ionenaustauscher, der durch Adsorption einer geladenen Substanz darauf eine Verschlechterung der Leistung erlitten hat, mit einer elektrischen Ladung versorgt wird, die der elektrischen Ladung der besagten geladenen Substanz entgegengesetzt ist.

10. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 9 beansprucht, dadurch gekennzeichnet ist, daß der Ionenaustauscher, der eine Verschlechterung der Leistung erlitten hat, ein Anionenaustauscher ist, der eine negativ geladene Substanz auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist.

11. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 9 beansprucht, wobei die auf den Oberflächen des Ionenaustauschers adsorbierte, geladene Substanz ein Stoff ist, der aus einem Kationenaustauscher ausgelaugt wurde.

12. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 9 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauscher mit einer geladenen Substanz kontaktiert wird, um den besagten Ionenaustauscher mit einer elektrischen Ladung zu versorgen.

13. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 12 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem besagten Ionenaustauscher zu kontaktierende, geladene Substanz eine Substanz ist, die mit einer elektrischen Ladung über die Dissoziation davon in Lösung ausgestattet wird.

14. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 13 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der besagte Ionenaustauscher, der eine Verschlechterung der Leistung erlitten hat, ein Anionenaustauscher ist, der eine negativ geladene Substanz auf den Oberflächen davon adsorbiert aufweist, und dass die Substanz, die über die Dissoziation davon in Lösung mit einer elektrischen Ladung ausgestattet wird, mindestens eine Verbindung ist, die unter organischen Aminverbindungen und organischen Ammoniumverbindungen ausgewählt wird.

15. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 14 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung ausgewählt wird unter Trimethylamin und dem Hydroxid und den Salzen davon, sowie dem Hydroxid und den Salzen von Benzyltrimethylammonium.

16. Ionenaustauscher-Verjüngungsmethode wie im Anspruch 9 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauscher ein Ionenaustauscherharz ist.

17. Anionenaustauscher-Verjüngungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung umfasst, die unter organischen Aminverbindungen und organischen Ammoniumverbindungen ausgewählt ist, die dazu in der Lage sind, mit einer elektrischen Ladung durch Dissoziation davon in Lösung ausgestattet zu werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen