

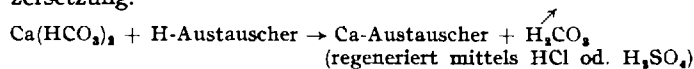
Die Anwendung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis zur Entsalzung von Wässern*)

Von Dr. A. RICHTER, I. G. Farbenindustrie A.-G., Farbenfabrik Wolfen

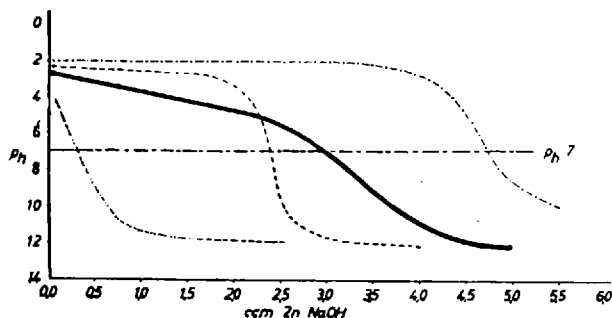
Über die ionenaustauschenden Kunstharze, welche unter dem Namen „Wofatit“ bekannt sind, ist in dieser Zeitschrift bereits berichtet worden¹⁾.

Im folgenden soll die Anwendung dieser Austausch-adsorbentien zur Aufbereitung von Wässern beschrieben werden, u. zw. der kompliziertere Fall der Entsalzung, d. h. der teilweisen und der vollständigen Entfernung der ionogen gelösten Salze.

Die Bicarbonatzersetzung, die als eine Teilentsalzung anzusehen ist, ist technisch erst durch die modernen organischen Austauscher möglich geworden. Silicatische Austauscher können nämlich nur mit schwachen Säuren regeneriert werden²⁾, die Säurestärke derart behandelte Austauscher genügt aber nicht zur Bicarbonatzersetzung.



Die Bicarbonatzersetzung durch Wasserstoffaustauscher spielt namentlich in der Aufbereitung von Wässern zur Speisung von Hochdruckkesseln eine Rolle, da in diesen hohen Alkalitäten, wie sie durch die sog. „Sodaspaltung“ ($2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{NaOH}$) entstehen, vermieden werden müssen. Angeführt sei ferner die Färberei³⁾, für welche insbes. auf dem Gebiete der Wollfärbung Bicarbonate in ihrer Eigenschaft als säureabstumpfende Salze im Wasser unerwünscht sind.



Bezeichnung	Wirksame Gruppe	Bezeichnung	Wirksame Gruppe
K-Harz	SO_3H	O-Harz	$-\text{COOH}$
A-Harz	$-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	B-Harz	$-\text{OH}$

Abb. 1. pH-Pufferungskurven, Kationenharze. (Meßreihen für je 5 g Austauscher)

Eine betrieblich sehr sichere Schaltung ist folgende. Das Wasser wird in zwei Teilströme zerlegt, von denen der eine über ein Wasserstoffwofatitfilter, der andere über ein Natriumwofatitfilter geschickt wird. Das Verhältnis der beiden Teilströme wird dem Verhältnis der im Wasser vorhandenen Bicarbonate zu den Neutralsalzen angepaßt. Bei der Wiedervereinigung der beiden Teilströme bringt der saure Teilstrom neben der in Freiheit gesetzten Kohlensäure so viel freie Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure mit, wie gerade zur Zersetzung des im neutralenthärteten Wasser vorhandenen Natriumbicarbonats erforderlich ist. Durch Regulierung des Verhältnisses der beiden Teilströme unter Kontrolle des Mischwassers ist die Herstellung eines zugleich bicarbonatfreien und mineralsäurefreien Weichwassers ohne Schwierigkeit möglich.

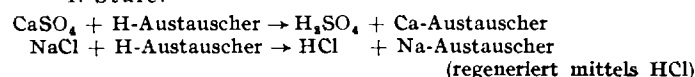
In Fällen, wo das Auftreten eines wenn auch nur schwach mineralsauren Wassers, z. B. bei nicht genügender Überwachung der Filter, vermieden werden muß, kann ein Neutralaustauscherfilter nachgeschaltet werden, in welchem die freien Mineralsäuren, nicht aber die Kohlensäure in die entsprechenden Neutralsalze umge-

wandelt werden. Die Vorgänge in dem nachgeschalteten „Pufferfilter“ entsprechen ganz der Einwirkung z. B. von Schwefelsäure bzw. von Kohlensäure auf das Natriumsalz einer mittelstarken Säure, wie z. B. Natriumacetat. Während sich H_2SO_4 mit $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ zu NaHSO_4 und $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ umsetzt, vermag die wenig dissoziierte Kohlensäure das $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ nicht zu spalten. Das Pufferfilter wird gemäß den angestellten Überlegungen mit einem Austauscher vom C-Harz-Typ beschickt.

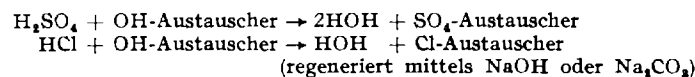
Vollentsalzung.

Die Entsalzung wird als zweistufiges Austauschverfahren durchgeführt:

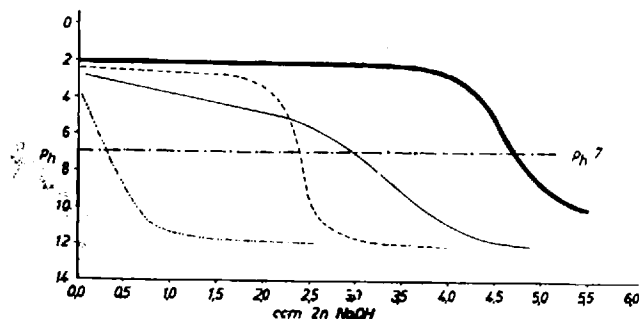
1. Stufe:



2. Stufe:



Eine vollständige Entsalzung kann nur insoweit erzielt werden, als die zu entfernenden Anionen dem zweiten Filter in Form der freien Säure zugeführt werden. Man wählt deshalb für das erste Filter Wasserstoffaustauscher mit sehr hoher und möglichst konstanter Säurestärke. Von den zurzeit vorliegenden Wofatiten eignet sich hierfür am besten das Kernsulfosäureharz, der Wofatit K.



Bezeichnung	Wirksame Gruppe	Bezeichnung	Wirksame Gruppe
K-Harz	SO_3H	O-Harz	$-\text{COOH}$
A-Harz	$-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	B-Harz	$-\text{OH}$

Abb. 2. pH-Pufferungskurven, Kationenharze. (Meßreihen für je 5 g Austauscher)

Bei dem Eintauch der Anionen spielen die besonderen Eigenschaften der Ionen eine Rolle. So wird das zweiwertige SO_4 -Ion besonders leicht und vollständig entfernt, einwertige Ionen wie Cl^- und NO_3^- etwas schwieriger. Kohlensäure wird von dem Hydroxyl-austauscher praktisch nicht eingetauscht, ein Umstand, welcher dieses Filter wesentlich entlastet. Die Kohlensäure kann aus dem entsalzten Wasser durch thermische Entgasung entfernt werden.

Das aus dem Entsalzungsfiltersystem abfließende Wasser zeigt im Verlaufe eines jeden Entsalzungsspiels einen Gang im pH. Wenn das Anionenfilter sich dem Erschöpfungszustand nähert, brechen geringe Mengen freier Mineralsäure durch. Wenn andererseits das Anionenfilter frisch regeneriert ist, enthält das Filtrat infolge der starken Neutralsalzpaltung des Austauschers freie Hydroxylionen (z. B. $\text{NaCl} + \text{OH-Wofatit} \rightarrow \text{NaOH} + \text{Cl-Wofatit}$). Da das entsalzte Wasser praktisch ungepuffert ist, rufen diese an sich

*) Vorgehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDOh in Salzburg.
¹⁾ R. Orzech, diese Ztschr. 52, 215 [1939]; ausführlich im Beiblatt zu der Zeitschrift des VDOh Nr. 31.
²⁾ D. R. P. 224934 (Riedel A.-G.)
³⁾ Vgl. hierzu Richter, Melliand Textilber. 30, 579 [1939].

geringen Mengen Säure bzw. Lauge große Unterschiede im pH hervor. Deshalb wird dem Entsalzungsfilterpaar ein pH -Ausgleichs- oder „Pufferfilter“⁴⁾ nachgeschaltet. Als Pufferharz wird zweckmäßig ein Kationenaustauscher mittlerer Säurestärke (Wofatit C, auch A oder P) verwendet. Spuren freier Mineralsäure im entsalzten Wasser werden unter Umtausch der Wasserstoffionen gegen Natriumionen in Neutralsalz verwandelt. Die in das puffernde Austauscherharz eingetauschten Wasserstoffionen stehen zur Neutralisierung des unmittelbar nach der Regenerierung des Hydroxylwofatits leicht alkalischen Filtrats zur Verfügung. Das Pufferfilter wirkt praktisch selbsttätig, braucht also nicht regeneriert zu werden.

Die Wirksamkeit der Wasserentsalzung in quantitativer Hinsicht sei am Beispiel der Entsalzung eines salzreichen mitteldeutschen Brunnenwassers verfolgt:

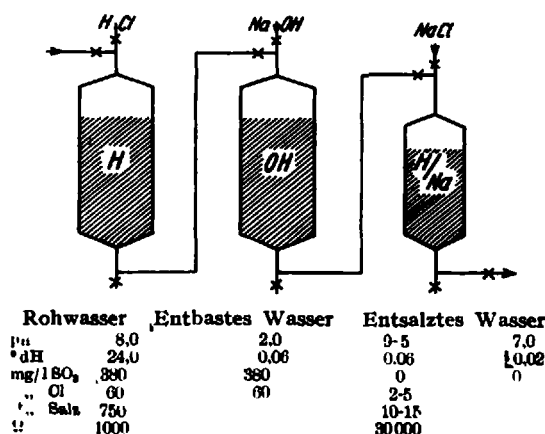


Abb. 3. Wasserentsalzung.

Es handelt sich in diesem Falle um eine kleinere Anlage, wie sie z. B. in Betrieben verwendet wird, welche salzfreies Auswaschwasser zum Waschen chemischer Produkte benötigen. Die Anlage besteht aus drei Filtern, enthaltend 370 l Wofatit K als H-Austauscher, 370 l Wofatit M als Hydroxyl-austauscher und 200 l Wofatit A als Pufferharz und liefert stündlich 2 m³ entsalztes Wasser.

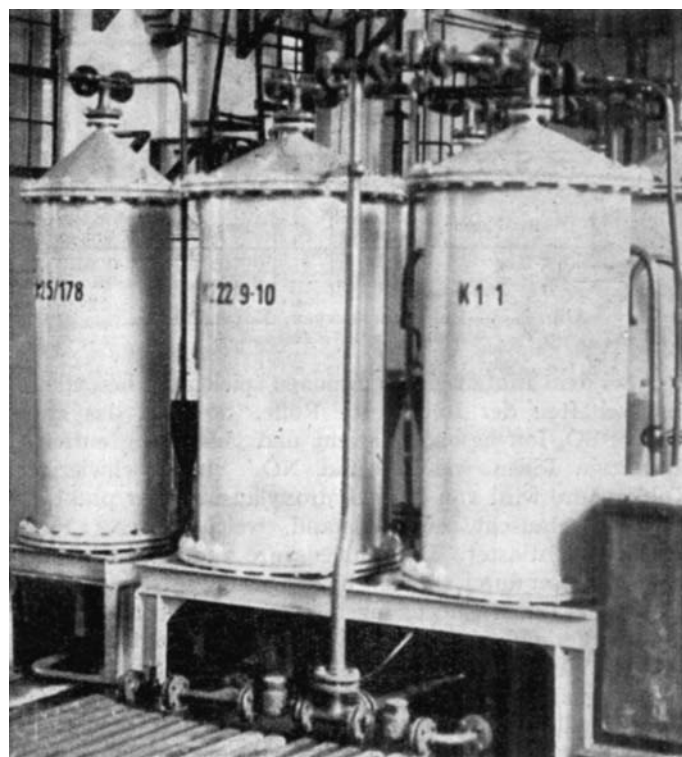


Abb. 4. Anlage mit 3 Filtern.

Die charakteristischen Betriebsdaten sind:

Wofatitfilter	K	M
Notabare Volumkapazität des Austauscherharzes.	1,5% CaO	1,2% CaO-Äquivalent (SO_4, Cl)
Regenerierlösung	5%ige HCl	10%ige Na_2CO_3
Regeneriermittelmenge in % des theoretisch Erforderlichen	250	200
Wachwassermenge in % des Wasserentfalls	4	12

Weiter sei das Schema einer großen Wasserentsalzungsanlage mit einer Stundenleistung von 15 m³ entsalztem Wasser gezeigt. Das Ausgangswasser ist in diesem Falle ein mit Eisenchlorid vorgeflocktes Flußwasser von 5–7° dH. Die Filterapparate sind im Hinblick auf die Beanspruchung mit sauren Lösungen gummiert und die Verbindungsleitungen mit einem Chlorkautschuk-Innenanstrich versehen. (Bei anderen Entsalzungsanlagen haben sich mit Igelitfolie ausgekleidete Filter und Igelitverbindungsleitungen bestens bewährt.)

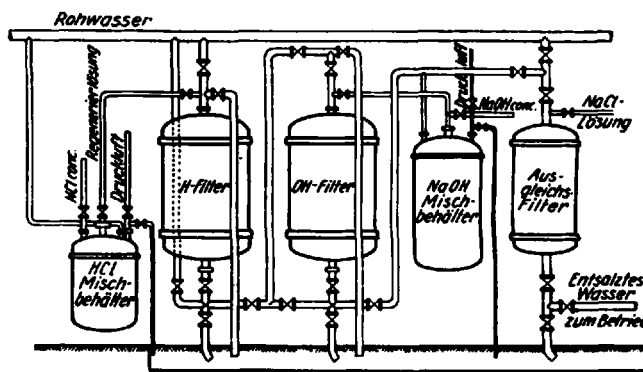


Abb. 5. Schema einer Wasserentsalzungsanlage.

Die Zusammensetzung des rohen, geflockten und entsalzten Wassers ist:

	Rohwasser	Geflocktes Wasser	Entsalztes Wasser
pH	6,5–7	5–5,5	7,5–8
Gesamthärte $^{\circ}dH$	5–7	5–7	0,02
Carbonathärte $^{\circ}dH$	1–1,5	0,3	
Chlorid mg/l Cl	30–40	55–65	3–7
Sulfat mg/l SO_4	60	60	0
$KMnO_4$ -Verbrauch mg/l	40–100	10–20	10–20
Kieselsäure mg/l SiO_2	10	9	9

Dieses entsalzte Wasser wurde bisher als Zusatzwasser zu Kondensat für die Speisung von Mitteldruckkesseln verwendet. Nachdem ein 18monatiger Betrieb das einwandfreie, völlig betriebssichere Arbeiten dieser Entsalzungsanlage erwiesen hat, wird jetzt den Wofatitfiltern eine Entkieselungsanlage vorgeschaltet, damit das entsalzte Wasser als Zusatzwasser für Hochdruckkessel verwendet werden kann. Diese Entkieselung arbeitet mit Natriumaluminat und Magnesiumchlorid in bestimmtem Molverhältnis als Flockungsmittel⁴⁾. Die Kieselsäure wird nach diesem Verfahren, wie Betriebsversuche mit Muldewasser gezeigt haben, auf weniger als 0,5 mg/l entfernt.

Das gleiche Ausgangswasser wird in einer kleineren Anlage mit 2 m³/h Leistung bei 80–85° entsalzt. Die außerordentliche chemische Beständigkeit der Wofatite selbst bei der extremen Beanspruchung dieser Heißwasserentsalzung ist aus den Permanganatverbrauchszahlen des entsalzten Wassers im Vergleich mit dem Ausgangswasser erkennbar:

Temp.	mg/l $KMnO_4$ -Verbrauch			
	Geflocktes Muldewasser	Entbastes Wasser hinter H-Wofatitfilter	Entsalztes Wasser hinter OH-Wofatitfilter	Pufferfilter
83	12	14	11	9
80	14	11	10	9
80	20	17	16	18
80	16	11	11	0
81	16	16	13	16
82	18	11	12	8
83	18	0	10	7
80	25	24	23	24
87	12	12	18	16
87	15	14	11	9

⁴⁾ D. R. P. angemeldet.

⁴⁾ Vgl. Katsling, Arch. Warmewirtsch. Dampfkesselswes. 20, 89 [1939].

Ein weiterer sehr interessanter Sonderfall ist die Entsalzung salzreicher Wässer wie Brackwasser, Meerwasser, Salzsolen.

	Gemisch von 4 Teilen Nordseewasser und 96 Teilen Kondensat	Einfach entsalztes Wasser	Doppelt entsalztes Wasser
Gesamthärte °dH	14,0	0,08	0,08
Na ₂ O mg/l	585		7
HCO ₃ mg/l	44		10
Cl mg/l	760	15–25	2
SO ₄ mg/l	68	0	0
SiO ₂ mg/l	0	0	0
Abdampfdruckstand (bei 101°) mg/l	1400	25–45	13
Glührückstand mg/l	1230	16–37	8

So wurden Entsalzungsversuche mit einem Gemisch von 96 Teilen Kondensat und 4 Teilen Nordseewasser durchgeführt. Durch eine Doppelentsalzung wurde der Salzgehalt bis

auf einen Rest von rd. 10 mg/l heruntergedrückt. Zur Entsalzung dienen zwei hintereinandergeschaltete Aggregate, bestehend aus je einem H- und OH-Austauscherfilter. Das erste Aggregat leistet die Grobarbeit und muß demgemäß öfter regeneriert werden, während das nachgeschaltete Feinreinigungsaggregat eine beträchtliche Laufzeit hat. Über den erzielten Entsalzungsgrad gibt die vorstehende Zusammenstellung Aufschluß.

Das zu mehr als 99 % entsalzte Wasser hat einen fast nur noch aus Natriumbicarbonat bestehenden Abdampfdruckstand. Soweit dieser nicht als Bestandteil des Kesselspeisewassers erwünscht ist, kann auch dieser Restsalzgehalt durch ein kleines nachgeschaltetes Wasserstoffwofatfilter in freie Kohlensäure übergeführt werden.

Die Entsalzung von Brackwasser (z. B. für Viehtränkung) oder von Kondensat, welches durch Seewasser verunreinigt ist, ist somit durchaus möglich. Ausschlaggebend für die Anwendung ist nur die Frage der Regenerierungsmittelkosten. [A. 84.]

(Eingeg. 26. August 1939.)

VERSAMMLUNGSBERICHTE

XVIII. Internationaler Landwirtschaftskongreß.

Dresden, 6.—12. Juni 1939.

Präsident: Marquis de Vogüé.

Mit diesem Kongreß, zu dem sich insgesamt 1670 Teilnehmer aus 55 Staaten eingefunden hatten, feierte der Internationale Verband der Landwirtschaft sein 50jähriges Jubiläum. In der Eröffnungssitzung sprachen der Schirmherr Reichsernährungsminister und Reichsbauernführer Darré, der Präsident des Int. Verbandes der Landwirtschaft Marquis de Vogüé, der Vizepräsident Prof. Laur, Schweiz, sowie Baron Acerbo, der Präsident des Int. Agrarinstituts in Rom. Die Begrüßungsansprache hielt Reichsobmann des Reichsnährstandes Behrens.

Der XIX. Kongreß wird 1942 gleichzeitig mit der Weltausstellung in Rom stattfinden.

Sektion I. Agrarpolitik und Wirtschaftslehre des Landbaues.

Staatssekretär Backe, Berlin: *Die in Deutschland ergriffenen Maßnahmen zur Erhaltung des Bauerntums.*

Vortr. gab eine eingehende Schilderung der deutschen Agrarpolitik seit 1933. Die Grundlage unserer Agrargesetzgebung ist das Reichserbhofgesetz vom 29. September 1933. Zur Ergänzung ist eine Reihe von Maßnahmen getroffen worden: 1. die Neubildung deutschen Bauerntums, 2. die Reichsumlegungsordnung, 3. die Grundstückverkehrsbeamtung, 4. das Landeskulturwerk, durch das seit 1933 rund 755 000 ha Neuland gewonnen wurden. Das zweite grundlegende agrarpolitische Gesetz des Nationalsozialismus ist das Reichsnährstandsgesetz vom 14. September 1933.

Den Erfolg dieser Maßnahmen sollen folgende Ziffern zeigen: Die Ausgaben der Landwirtschaft für Maschinen und Geräte stiegen von 198 Mio. RM. im Durchschnitt der Jahre 1928/1932 auf 463 Mio. RM. im Jahre 1937/38. Der Verbrauch von Mineraldünger erreichte im Jahre 1937/38 nach ständiger Steigerung einen Rekordumfang. Der Stickstoffverbrauch stieg von 376 000 t im Durchschnitt der Jahre 1928/29 bis 1932/33 auf 633 000 t im Jahre 1937/38. Das Jahr 1938/39 bringt wiederum eine erhebliche Steigerung. Der Verbrauch von Phosphorsäure erhöhte sich in der gleichen Zeit von 501 000 auf 690 000 t, der Verbrauch von Kali von 679 000 auf 1 156 000 t. Der Wirtschaftsaufwand der deutschen Landwirtschaft, der nur Ausgaben für Betriebsmittel, aber keine Steuern und Zinsen enthält, stieg von 4,1 Milliarden 1932/33 auf 5,8 Milliarden 1937/38. Eindrucksvoll kennzeichnen auch die seit 1933 erfolgten Anbauflächenveränderungen, in welchem Maße die Marktordnung die Erzeugung steuert. Der Körneranbau wurde ausgedehnt, weil er um 50 % höhere Erträge als Sommergerste oder Hafer bringt, die Hackfrüchterzeugung gefördert, weil die Kartoffeln das Doppelte und die Zuckerrüben sogar bis zum Vierfachen an Nährwerten von der Flächeneinheit liefern als der Roggen oder andere Getreidearten. Darüber hinaus wurde der Anbau neuer Pflanzen oder solcher Pflanzen, die früher zwar in Deutschland angebaut worden waren, im Zuge der Weltwirtschaftsentwicklung aber dann von anderen Ländern übernommen worden waren, planmäßig gefördert.

Diese vielfältigen Anstrengungen blieben nicht ohne Erfolg. Die Gesamtgetreideernte 1938 ist mit 26,4 Mio. t die größte, die Deutschland je zu verzeichnen hatte. Die Kartoffelernte 1938 von 50,9 Mio. t lag um 22 % über dem Durchschnitt der Ernten 1928 bis 1932. Die Zuckerrübenenernte stieg von ihrem Tiefpunkt 1932 von rd. 7,9 Mio. t auf 15,7 Mio. t 1937 und 15,5 Mio. t 1938. Die Raps- und Rübsenernte 1938 liegt mit 128 000 t um 107 % höher als der Durchschnitt des Jahrzehnts 1933/1937. Die Hanfernte 1938 übertrifft mit rd. 60 000 t den Durchschnitt der letzten 3 Jahre um 126 %. Die Fleischerzeugung lag 1938 rd. 500 000 t höher

als im Durchschnitt der Jahre 1928/1932. Die Erzeugung von Schweinefleisch stieg von 418 000 t im Durchschnitt der Jahre 1928/1932 auf rd. 540 000 t 1938. Die Buttererzeugung erreichte 1937 mit 519 000 t gegen 387 000 t im Durchschnitt der Jahre 1928/1932 eine bis dahin in Deutschland noch nie erreichte Höchstziffer. Ein ganz wesentlicher Erfolg liegt auch darin, daß unsere Viehwirtschaft, die vor dem Krieg und vor der Machtübernahme zu verschiedensten Teilen auf Einfuhr ausländischer Futtermittel aufgebaut war, heute im wesentlichen eine wirtschaftseigene Futtergrundlage hat.

Auch außerhalb Deutschlands sind Ertragssteigerungen zu verzeichnen, doch ist die Zunahme der Erträge im übrigen Europa erheblich geringer. So ist z. B. nach Ermittlungen des Statistischen Reichsamts bei Weizen der Hektarertrag im Jahr 1933/1937 in Europa um 3,8 % im Vergleich zum Durchschnitt der Jahre 1928/1932 gestiegen, in Deutschland um 4,7 %. Der Gerstenertrag sank in Europa in der genannten Zeit um 2,8 %, stieg dagegen in Deutschland um 4 %. Bei Hafer ist in Europa eine Steigerung des Hektarertrages um 1,3 % zu verzeichnen, in Deutschland ein Mehrertrag von fast 4 % je Flächeneinheit. Bei Kartoffeln haben die Hektarerträge in Europa im Durchschnitt in dem genannten Zeitraum um 2,5 % zugenommen. In Deutschland ist es gelungen, von 1928/1932 bis 1933/1937 die Flächenerträge um 6,1 % zu erhöhen. Auch bei den Zuckerrüben sind in Europa im Durchschnitt 1933/1937 gegenüber 1928/1932 Mehrerträge, u. zw. von 6 %, erzielt worden. In Deutschland ist es jedoch gelungen, den Hektarertrag in der genannten Zeit um 10 % zu vergrößern. Bei der Beurteilung dieser Ziffern ist außerdem zu berücksichtigen, daß die Erzeugungsschläge infolge der Natur der landwirtschaftlichen Erzeugung eigentlich erst in den Jahren 1936, 1937 und 1938 zur Auswirkung kommen konnte.

Die Ertragssteigerungen hatten zur Folge, daß Deutschland trotz Steigerung des Verbrauchs, trotz Verringerung der landwirtschaftlichen Nutzfläche, trotz des neu hinzugekommenen Zuschußbedarfs der Ostmark und des Sudetenlandes und trotz des Landarbeitermangels ernährungswirtschaftlich in den letzten Jahren freier und unabhängiger geworden ist. Wir versorgten uns im Jahre 1938 zu etwa 83 % aus eigener Erzeugung gegen nur 75 % im Jahre 1932 und sogar nur 65 % im Jahre 1927. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Lebensmittelverbrauch in Deutschland in den letzten Jahren außerordentlich gestiegen ist. Es stieg von 1932 bis 1937 der Verbrauch an Weizenmehl um 25 %, an Zucker um 24 %, an Gemüse um 15 %, an Obst um 34 %, an Butter um 23 %, an Fleisch um 14 %, an Seefischen um 50 % und an Trinkmilch um 12 %. Das Jahr 1938 brachte gegenüber 1937 weitere starke Verbrauchssteigerungen.

Prof. W. Staniewicz, Wilna: *Einfluß der Veränderungen in der Ernährungsweise auf die landwirtschaftliche Erzeugung.*

Die Anzeichen sprechen dafür, daß der Übergang der Landbevölkerung zu einer natürlichen, zweckmäßigen Ernährung auf die landwirtschaftliche Erzeugung einen grundlegenden Einfluß ausübt. Diese Umstellung wird einerseits eine stärkere Berücksichtigung der Produktion von Obst und Gemüse sowie eine Ausweitung der Tierzucht, besonders der Kleintierhaltung, zur Folge haben; andererseits wird dadurch, daß die Lebenskraft der Landbevölkerung wächst, der agrarische Fortschritt gefördert. Darüber hinaus wird sich die Landwirtschaft durch den Einfluß einer derartigen Umstellung ihrer eigenen Ernährung besser den Bedürfnissen des städtischen Marktes anpassen können. Denn auch die Bewohner der Städte nehmen eine Wandlung ihrer Ernährung vor: Der Verbrauch von Getreideerzeugnissen geht zurück zugunsten des Verbrauches von Fleisch, Milcherzeugnissen, Obst und Gemüse. Insbes. auch im Hinblick auf die immer mehr vervollkommnete Gefrier-technik und die besseren Transportmöglichkeiten wird die Landwirtschaft im Zuge dieser Entwicklung den Bedürfnissen des Marktes immer besser gerecht werden können.