

**Untersuchung des CARIX™-Verfahrens zur Entfernung  
anthropogener Sulfat-Emissionen aus einem  
Trinkwasser mit erhöhter NOM-Konzentration**

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation (Monografie)

von  
Paul Benne

aus  
Crivitz

2024

**Gutachter:**

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst
2. Gutachter: Prof. Dr. Aki Sebastian Ruhl

**Vorsitzender des Prüfungsausschusses:**

Prof. Dr.-Ing. Frank Schmidt-Döhl

**Tag der mündlichen Prüfung:**

08. Dezember 2023

**DOI:**

10.15480/882.13613

Der Text steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 (CC BY 4.0). Das bedeutet, dass er vervielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o. g. Lizenz genannt werden.





## Zusammenfassung

Einige Wasserversorgungsunternehmen in Deutschland verzeichnen eine zunehmende Sulfatbelastung ihrer Rohwasserressourcen und sind hinsichtlich des Trinkwasserverordnung-Grenzwertes von 250 mg/L Sulfat gehalten, über Minderungsstrategien nachzudenken. Ein zur Sulfatentfernung geeignetes Verfahren ist das mit CO<sub>2</sub> regenerierte CARIX™-Ionenaustauschverfahren. In dieser Arbeit wurden dessen Leistungsfähigkeit, Einflussfaktoren und Grenzen der Anwendbarkeit sowohl im Pilot- als auch Labormaßstab mit Trinkwässern aus Berlin-Friedrichshagen untersucht. Mit einem Hamburger Trinkwasser wurden weiterhin Laborexperimente zum Verfahren durchgeführt.

Während der zwölfmonatigen Pilotierung des Verfahrens im Wasserwerk Friedrichshagen wurden bei Ausbeuten von 70-84 % ohne Abwasserrückgewinnung rund 60-100 mg/L (34-59 %) Sulfat aus dem Trinkwasser entfernt. Zusätzlich wurden 54-68 % der Wasserhärte, 62-75 % der Säurekapazität und 44-59 % DOC entfernt. Eine Abnahme der Säurekapazität von 3,5 mmol/L auf 2,9 mmol/L verringerte die Sulfatentfernung von 100 mg/L bzw. 59 % auf 60 mg/L bzw. 34 %. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeute zwar die Ablaufwasserqualität beeinflusst, aber die Zulaufwasserqualität und insbesondere die Säurekapazität einen maßgeblichen Einfluss ausüben. Da das Sulfat in Berlin-Friedrichshagen infolge des Tagebaus in der Lausitz chemisch als Schwefelsäure in die Oberflächengewässer eingetragen wird, nimmt hier mit zunehmender Sulfatkonzentration die Säurekapazität ab. Unter diesen Randbedingungen nimmt die Leistungsfähigkeit des CARIX™-Verfahrens mit zunehmender Sulfatkonzentration deutlich ab.

Es wurde eine kontinuierliche Akkumulation von NOM auf dem Anionenaustauscher festgestellt, die zu organischem Fouling des Materials führte. Nach der einjährigen Pilotierung waren infolge knapp 45,6 % der Ionenaustauschkapazität des Anionenaustauschers nicht mehr für Ionenaustauschprozesse verfügbar. In Laborversuchen zeigte sich, dass besonders die Berliner Huminstoffe und die mittels SAK<sub>254</sub> erfassten organischen Fraktionen eine ausgeprägte Affinität gegenüber dem Anionenaustauscher besitzen, wobei Ionenaustausch ihr primärer Adsorptionsmechanismus war. Erstmals konnte eine Verdrängung von Anionen durch Organik am Anionenaustauscher im CARIX™-Verfahren nachgewiesen werden. Kohlensäure erwies sich aufgrund der niedrigen Konzentration und pH-Werte als ungeeignetes Regeneriermittel, um das organische Fouling umzukehren.

Das Betriebsverhalten der Ionenaustauscher in der Pilotanlage konnte mit einem Laborversuchsaufbau erfolgreich reproduziert werden. Mit den Ergebnissen zur Ionenentfernung an der Pilot- und Laboranlage wurde ein empirisches Modell erarbeitet, mit dem sich die CARIX™-Ablaufwasserqualität bei Kenntnis von Säurekapazität und Karbonathärteanteil im Zulauf abschätzen lässt. Laborversuche und das empirische Modell können so zeit- und kostenaufwendige CARIX™-Pilotierungen ergänzen bzw. ersetzen. Die vorliegende Arbeit erweitert das Verständnis der grundlegenden Mechanismen des CARIX™-Prozesses und bietet so Orientierung hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Auslegung des Verfahrens, ohne auf Pilotversuche zurückgreifen zu müssen.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Ingenieur in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Berliner Wasserbetriebe. Die ihr zugrunde liegenden Untersuchungen wurden zwischen 2019 und 2022 im Rahmen des BMWK-Verbundprojektes SULEMAN durchgeführt. Ich möchte an dieser Stelle allen herzlich danken, deren engagierte Mitarbeit und hilfsbereite Unterstützung zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst danke ich herzlich für die kontinuierliche Unterstützung sowie gewährte Freiheit bei der Gestaltung dieser Arbeit. Meinem Betreuer und Kollegen Dr.-Ing. Alexander Sperlich danke ich für die tolle Begleitung, regelmäßigen fachlichen Diskussionen und essenziellen Hilfestellungen. Meiner Vorgesetzten Regina Gnirß danke ich für die wertvollen, besonders aufrichtigen und vertrauensvollen Gespräche, die mir viel Klarheit geschenkt haben. Ich danke Dr. Anke Putschew stellvertretend für das Fachgebiet der Wasserreinhaltung der TU Berlin für den Laborplatz, an dem ein wichtiger Teil meiner Labordaten generiert wurde. Ich danke der Leiterin des Wasserwerks Friedrichshagen Elke Wittstock und ihrem überragenden Team, die mir mit allem weitergeholfen haben, was ich bei der Anlagenpilotierung in ihrem wunderschönen Wasserwerk brauchte. Ebenfalls möchte ich Dr.-Ing. Jakob Kämmler, Thorsten Dorsch, Dorota Bruniecka-Sulewski und Luminita Preda ganz herzlich für die unverzichtbare Unterstützung aus der Ferne am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TU Hamburg danken – ohne sie wären die studentischen Arbeiten in Hamburg für mich kaum umzusetzen gewesen. Ich danke Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Johannsen, Dr. Sebastian Hesse und Dr. Dieter Stetter für ihre Expertenmeinungen und konstruktiven fachlichen Hinweise zu meinen Inhalten.

Den Student\*innen, die durch ihr hohes Engagement während ihrer Praktika und/oder Abschlussarbeiten einen wesentlichen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben, danke ich von ganzem Herzen: Julia Bosse, Sanket Mangale, Lino Vincent Neubert, Janine Köppke, Erik Claus, Zeran Cheng, Dennis Fröhlich und Paula Freitag.

Ein großes Dankeschön richte ich an meine Kolleg\*innen von der Abteilung Forschung und Entwicklung der BWB und des Instituts für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TUHH für das freundschaftliche Miteinander und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Zuletzt danke ich ganz besonders meinen Eltern und meiner Freundin Anna Grimm von Herzen für die grenzenlose Unterstützung und den unerschütterlichen Glauben an mich.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>II</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>XVI</b>
<b>1 Einführung und Ziel der Arbeit</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Sulfatbelastung der Wasserversorgung in Berlin</b> .....	<b>3</b>
2.1 Berliner Trinkwasserressource Uferfiltrat .....	3
2.2 Anthropogene Sulfatbelastung der Spree .....	4
2.3 Risiken für die Trinkwasserversorgung in Berlin Friedrichshagen .....	6
<b>3 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens</b> .....	<b>8</b>
3.1 Zur Sulfatentfernung in der zentralen Trinkwasseraufbereitung zugelassene Verfahren .....	8
3.2 Grundlagen des Ionenaustauschs .....	9
3.2.1 Dissoziationsverhalten und Struktur .....	9
3.2.2 Selektivität .....	11
3.2.3 Ionenaustausch-Isotherme .....	12
3.2.4 Ionenaustausch-Kinetik .....	13
3.2.5 Reaktionsgekoppelter Kationenaustausch .....	16
3.2.6 Durchbruchverhalten eines Ionenaustauschfestbettfilters .....	17
3.3 Nutzbare Volumenkapazität .....	20
3.4 Skalierung eines Festbetts mithilfe geometrischer und hydrodynamischer Ähnlichkeiten .....	21
3.5 CARIX™-Verfahren .....	24
3.5.1 Verfahrensprinzip .....	24
3.5.2 Einsatzbereiche und Grenzen der Anwendbarkeit .....	26
3.5.3 Wesentliche Merkmale einer CARIX™-Regeneration .....	27
3.6 NOM im Berliner Trinkwasser .....	28
3.6.1 Definition und chemische Eigenschaften von Huminstoffen .....	29
3.6.2 Wechselwirkung von NOM und Anionenaustauschern .....	31
<b>4 Material und Methoden</b> .....	<b>33</b>
4.1 Wässer .....	33

4.1.1	Natürliche Wässer.....	33
4.1.2	Reinstwasser .....	33
4.2	Ionenaustauscher.....	34
4.3	Chemikalien.....	35
4.4	Ionenaustauscheranlagen und Versuchsdurchführung.....	35
4.4.1	CARIX™-Pilotanlage.....	35
4.4.2	Laboranlage nach dem CARIX™-Prinzip .....	39
4.5	Weitere Laborversuche mit dem Anionenaustauscher .....	41
4.5.1	Vorbereitung des Anionenaustauschers.....	41
4.5.2	Untersuchung des Sorptionsgleichgewichtszustandes.....	42
4.5.3	Untersuchung der Regeneration mit Cl <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> und SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	42
4.5.4	Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit der Regeneration.....	43
4.5.5	Untersuchung der Anionenaustauschkapazität.....	43
4.6	Analytik .....	44
4.6.1	CARIX™-Pilotanlage.....	45
4.6.2	Laboranlage nach dem CARIX™-Prinzip .....	46
4.6.3	Weitere Laborversuche.....	46
4.7	Methoden zur Datenauswertung.....	47
4.7.1	Datenauswertung und Ergebnisdarstellung .....	47
4.7.2	Wasserchemische Berechnungen .....	47
4.7.3	Ionenfrachten und nutzbare Volumenkapazität.....	47
4.7.4	Auswertung und Darstellung der LC-OCD-Chromatogramme.....	48
4.7.5	Korrelations- und lineare Regressionsanalyse .....	48
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>49</b>
5.1	Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers.....	49
5.2	Entfernung anorganischer Ionen im Pilotmaßstab .....	50
5.2.1	Selektivität der Ionenaustauscher im CARIX™-Verfahren .....	50
5.2.2	Teilphasen der CARIX™-Beladung.....	51
5.2.3	CARIX™-Regeneration .....	52
5.2.4	Einfluss der Ausbeute im Pilotmaßstab .....	54
5.2.5	Einfluss veränderter Zulaufwasserqualität im Pilotmaßstab.....	66
5.2.6	Fazit .....	70
5.3	Reproduktion des CARIX™-Prozesses im Labormaßstab .....	70
5.3.1	Anorganische Ionenentfernung im Pilot- und Labormaßstab .....	72
5.3.2	Anorganische Ionenentfernung aus einem Hamburger Trinkwasser .....	77
5.3.3	Fazit .....	82
5.4	Untersuchung der Beziehungen zwischen Zulauf- und Ablaufwasserqualität sowie Anionen- und Kationenentfernung.....	82
5.4.1	Fazit .....	87
5.5	NOM-Entfernung im CARIX™-Prozess.....	87
5.5.1	NOM-Entfernung im Pilotmaßstab .....	87

5.5.2	NOM-Entfernung im Labormaßstab .....	98
5.5.3	Organisches Fouling des CARIX™-Anionenaustauschers .....	105
5.5.4	Fazit.....	112
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick.....</b>	<b>114</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>118</b>
7.1	Ergänzende Informationen zu Kapitel 4 .....	118
7.1.1	Produktdatenblätter – stark basischer Anionenaustauscher .....	118
7.1.2	Produktdatenblätter – schwach saurer Kationenaustauscher .....	121
7.1.3	Fließschema und Probenahmeregime CARIX™-Pilotierung.....	124
7.1.4	Aufbau der Laborversuchsanlage nach dem CARIX™-Prinzip.....	125
7.2	Ergänzende Informationen zu Kapitel 5 .....	128
7.2.1	Musteruntersuchungsbericht des frischen Kationenaustauschers .....	132
7.2.2	Musteruntersuchungsbericht des frischen Anionenaustauschers .....	134
7.2.3	Musteruntersuchungsbericht des pilotierten Kationenaustauschers .....	136
7.2.4	Musteruntersuchungsbericht des pilotierten Anionenaustauscher .....	138
	<b>Literatur .....</b>	<b>139</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Durch Trinkwasserförderung verursachtes/verstärktes hydraulisches Gefälle, dadurch induzierte Uferfiltration mit dem Resultat der verbesserten Wasserqualität nach Gillefalk et al. (2018) .....	3
Abbildung 2.2: Sulfatkonzentration gemessen zw. 2010 und 2020 in der Müggelspree, dem Spreezufluss zum Müggelsee nach Creutzfeldt, 2021 .....	5
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer dimensionslosen Ionenaustausch-Isotherme für Ion A in einem Zweikomponentensystem .....	12
Abbildung 3.2: Illustration der Ionenaustauschreaktion zwischen dem Gegenion A <sup>+</sup> und B <sup>+</sup> und des Transports der Gegenionen zwischen freier Lösung und Ionenaustauscher nach SenGupta (2017).....	14
Abbildung 3.3: Radiale Konzentrationsprofile eines Ionenaustauschs unter dem geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss der Partikeldiffusion (links) bzw. Filmdiffusion (rechts) nach SenGupta (2017).....	15
Abbildung 3.4: Schema des Shrinking-Core-Mechanismus bei Regeneration mit beliebiger Säure HY (links) und Beladung mit einem einwertigen Kation A <sup>+</sup> (rechts) eines schwach sauren Kationenaustauschers inkl. der beteiligten Coionen; theoretische Konzentrations- und Beladungsprofile über den Partikelradius r <sub>P</sub> und die reagierte Schale der Dicke δ (unten).....	17
Abbildung 3.5: Schematische Durchbruchskurven unter geschwindigkeitsbestimmten Einfluss der Film- oder Partikeldiffusion nach Riegel (2009).....	19
Abbildung 3.6: Ausbreitung von überlappenden MTZ (oben) und daraus resultierende individuelle Durchbruchskurven (unten) bei drei Komponenten im Zulauf nach Worch (2012).....	20
Abbildung 3.7: Schematische Durchbruchskurve eines unvollständig regenerierten Ionenaustauscherfestbetts inklusive nutzbarer Volumenkapazität .....	21
Abbildung 3.8: Hypothetische Molekülstruktur eines Suwannee River Fulvinsäuremoleküls nach MacCarthy (2001a) .....	30
Abbildung 4.1: Vereinfachtes Fließschema der CARIX™-Pilotanlage .....	37
Abbildung 4.2: Fließschema der Laboranlage nach Neubert (2022).....	39
Abbildung 4.3: Versuchsaufbau zur Beaufschlagung mit NaOH und anschließenden Spülung mit Reinstwasser nach Köppke, 2022 .....	44
Abbildung 5.1: Mittlere (n = 3) normierte Kation- (A) und Anionendurchbruchskurven (B) während der Beladung der Versuchsreihe 30-5.....	51
Abbildung 5.2: Säurekapazität und pH während einer Beladung 30-5.....	52
Abbildung 5.3: Mittlere (n = 3) normierte Konzentration der Kationen (A) und Anionen (B) während der Regeneration + Spülung der Versuchsreihe 30-5 .....	53
Abbildung 5.4: Anionen- (A) und Kationendurchbruchskurven (B) und Säurekapazität (C) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4 .....	55
Abbildung 5.5: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4 .....	56
Abbildung 5.6: Nutzbare Volumenkapazität des Anionen- (A) und Kationenaustauschers (B) bestimmt durch die Bilanzierung von Beladung + Vorfiltration (blau) und Regeneration + Spülung (grün) für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4 .....	56

Abbildung 5.7: Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ - und $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4 .....	57
Abbildung 5.8: Anionen- (A) und Kationendurchbruchskurven (B) und Säurekapazität (C) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihen 45-6 und 15-4 im Vergleich zu 30-6.1.....	59
Abbildung 5.9: Mittlere normierte Kation- und Anionendurchbruchskurven während der Beladung der Versuchsreihen 45-6 über 45 BV (A) und 15-4 über 15 BV (B).	60
Abbildung 5.10: NVK der Ionenaustauscher bestimmt durch eine Bilanzierung von Beladung + Vorfiltration (blau) und Regeneration + Spülung (grün) für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6 und 15-4 .....	61
Abbildung 5.11: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6 und 15-4 .....	61
Abbildung 5.12: Schema der Interdependenz zwischen Kationen- und Anionenaustausch .....	62
Abbildung 5.13: Im Eluat gemessene/r Säurekapazität und pH-Wert sowie am Ionenaustauscherbehälter berechnete/r Säurekapazität und pH-Wert für die Versuchsreihe 15-4 .....	64
Abbildung 5.14: Im Eluat gemessene $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration sowie am Ionenaustauscherbehälter berechnete/r Säurekapazität und pH-Wert für die Versuchsreihen 30-6.1 und 45-6 .....	65
Abbildung 5.15: Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ - und $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6 und 15-4 .....	65
Abbildung 5.16: Anionen- (A) und Kationendurchbruchskurven (B) und Säurekapazität (C) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihe 30-6.2 im Vergleich zu 30-6.1 .....	67
Abbildung 5.17: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2 .....	68
Abbildung 5.18: NVK der Ionenaustauscher bestimmt durch eine Bilanzierung von Beladung + Vorfiltration (blau) und Regeneration + Spülung (grün) für die Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2 .....	68
Abbildung 5.19: Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ - und $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2.....	70
Abbildung 5.20: Anionen- (A) und Kationendurchbruchskurven (B), Säurekapazität (C) und pH (D) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1.....	73
Abbildung 5.21: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 .....	74
Abbildung 5.22: NVK der Ionenaustauscher bestimmt anhand der Bilanzierung von Beladungszyklus + Vorfiltration (blau) und Regenerationszyklus + Spülung (grün) für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 .....	75
Abbildung 5.23: Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ - und $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 .....	77

Abbildung 5.24: Anionen- (A) und Kationendurchbruchskurven (B) und Säurekapazität (C) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 .....	79
Abbildung 5.25: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 .....	80
Abbildung 5.26: NVK der Ionenaustauscher bestimmt anhand der Bilanzierung von Beladungszyklus + Vorfiltration (blau) und Regenerationszyklus + Spülung (grün) für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 .....	81
Abbildung 5.27: Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ - und $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 .....	82
Abbildung 5.28: Bei der Beladung in den Pilot- und Laborversuchen eingesetzte $\text{NVK}_{\text{AA}}$ in Abhängigkeit der $\text{NVK}_{\text{KA}}$ inkl. Regressionsgerade für jeweils Pilot- und Labordaten (A) und Pilot- und Labordaten kombiniert (B) .....	84
Abbildung 5.29: Lineare Regressionsanalyse von $\Delta\text{Anionen}$ gegen $\Delta\text{Härte}$ (A); $\Delta\text{K}_{\text{S}4,3}$ gegen $\Delta\text{Härte}$ (B); $\Delta\text{c}(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ gegen $\Delta\text{Härte}$ (C), $\Delta\text{Nichtkarbonathärte}$ gegen $\Delta\text{Härte}$ (D) und $\text{K}_{\text{S}4,3}/\text{Härte}$ im Ablauf gegen $\text{K}_{\text{S}4,3}/\text{Härte}$ im Zulauf .....	85
Abbildung 5.30: Verläufe von DOC und $\text{SAK}_{254}$ während der Beladungs- und Regenerationszyklen für die Pilot-Versuchsreihen 30-6.1, 45-6, 15-4 und 30-6.2 .....	88
Abbildung 5.31: LC-OCD-Chromatogramme einer Zulauf-Stichprobe beim Versuchsstart und einer Ablaufmischprobe für die Versuchsreihe 30-6.1 (OC-Signal (A); UV-Signal (B)) .....	90
Abbildung 5.32: Während der Beladung (+ Vorfiltration) Zulauf-DOC-Konz. (grau), adsorbierte DOC-Konz. (blau) und während der Regeneration (+ Spülung) desorbierte DOC-Konz. (grün) bezogen auf das Beladungsvolumen (A) und bezogen auf das Anionenaustauscherharzvolumen (B) für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6, 15-4 und 30-6.2.....	92
Abbildung 5.33: v.l.n.r. Lichtmikroskopaufnahmen vom Kationenaustauscher, frisch und pilotiert; Anionenaustauscher, frisch und pilotiert.....	93
Abbildung 5.34: Mittlere Durchbruchskurven der Konzentration $\text{c}(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ , des DOC und $\text{SAK}_{254}$ für die Versuchsreihe 30-6.1 .....	96
Abbildung 5.35: Verlauf der DOC-Konzentration während der Beladung 30-6.1 und eine damit theoretisch berechnete $\text{SO}_4^{2-}$ -Verdrängung.....	98
Abbildung 5.36: LC-OCD-UVD-Chromatogramme der Zuläufe Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 (OC-Signal (A); UV-Signal (B)) .....	99
Abbildung 5.37: DOC- und $\text{SAK}_{254}$ -Durchbruchskurven (normal und normiert) während der Beladung + Vorfiltration für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.3 im Vergleich zu Pilot 15-4 .....	101
Abbildung 5.38: DOC-Konzentration (A) und organische Beladung $_{\text{SAK}254}$ (B) bezogen auf das Anionenaustauscherharzvolumen pro Beladung beschickt (grau) und adsorbiert (blau) sowie pro Regeneration desorbiert (grün) für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 im Vergleich zu Pilot 15-4 .....	102
Abbildung 5.39: Einfache schematische Darstellung eines Ablaufs einer NOM-Ad- und Desorption über 39 Beladungs- und Regenerationszyklen bei einem CARIX™-Betrieb mit zwei unterschiedlichen Wässern .....	105

<b>Abbildung 5.40: DOC (A), SAK<sub>25</sub> (B), SAK<sub>436</sub> (C) und pH-Wert (D) im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Gegenion-Beladung und Dosis des Anionenaustauschers .....</b>	<b>107</b>
<b>Abbildung 5.41: Pro Anionenaustauscherharzvolumen mittlere desorbierte DOC-Konzentration (A), organische Beladung<sub>SAK254</sub> (B) und organische Beladung<sub>SAK436</sub> (C) in Abhängigkeit der Anionen-Startkonzentration .....</b>	<b>110</b>
<b>Abbildung 5.42: Pro Anionenaustauscherharzvolumen mittlere desorbierte DOC-Konzentration, organische Beladung<sub>SAK254</sub> und organische Beladung<sub>SAK436</sub> in Abhängigkeit des pH-Wertes der Regenerationslösung mit einer Anionen-Konzentration von 205,34 mEq/L (pH &lt; 2: 10 % NaCl + 2 % NaOH; pH ≈ 6: 12 % NaCl, pH &gt; 12: 10 % NaCl + 2% HCl) (A); mittlere aktive stark basische Kapazität (B) .....</b>	<b>111</b>
<b>Abbildung 5.43: v.l.n.r. Fotografien vom Anionenaustauscher, frisch; pilotiert + ungereinigt; pilotiert + gereinigt .....</b>	<b>112</b>
<b>Abbildung 6.1: Korrelation zwischen Säurekapazität und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration im Friedrichshagener Trinkwasser im Zeitraum 2010 bis 2020 .....</b>	<b>115</b>
<b>Abbildung 7.1: R&amp;I-Fließschema der CARIX™-Pilotanlage im Wasserwerk Friedrichshagen .....</b>	<b>124</b>
<b>Abbildung 7.2: Filterkopf und Filterboden der Laborsäule (links: Filtersäulenkopf- und Boden, rechts: PVC-Gewinde mit PVC-Reduzierstück und eingebohrten Schalldämpfern) .....</b>	<b>125</b>
<b>Abbildung 7.3: Steckverschraubung und Edelstahl-Schalldämpfer für den Filterkopf- und Boden sowie die Probenahmestellen und den Eluat-Auslass .....</b>	<b>125</b>
<b>Abbildung 7.4: Innenansicht des Druckbehälters inklusive zwei Edelstahllanzen zum Wasseraustritt (rechts) und CO<sub>2</sub>-Begasung mit Konstruktion zur feinen Gasverteilung (unten) .....</b>	<b>126</b>
<b>Abbildung 7.5: Laborversuchsaufbau einer Ionenaustauschanlage nach dem CARIX™-Prinzip .....</b>	<b>126</b>
<b>Abbildung 7.6: Verläufe von DOC und SAK<sub>254</sub> während der Beladungs- und Regenerationszyklen für die Pilot-Versuchsreihen 30-5 und 30-4 .....</b>	<b>129</b>
<b>Abbildung 7.7: absoluter (A) und normierter (C) DOC und absoluter (B) und normierter (D) SAK<sub>254</sub> während der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.3 im Vergleich zu Pilot 15-4 .....</b>	<b>130</b>
<b>Abbildung 7.8: Darstellung der in Berlin-Friedrichshagen mithilfe von CARIX™ entfernten organischen Mikroverunreinigungen; doppelt bestimmt während der Versuchsreihe 15-4 anhand von Zulauf-Stichproben, einer Ablauf-Mischproben (Vorfiltration + Beladung) und Eluat-Mischproben (Regeneration + Spülung) .....</b>	<b>131</b>

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1: Bei der Bewertung des Risikos durch Korrosion und Kristallisation in Kumm, 2019 verwendeten Regelwerke .....</b>	<b>7</b>
<b>Tabelle 3.1: Konventionelle Ionenaustauscher mit funktionellen Gruppen und pH-Einsatzbereichen (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004, Sarkar, Greenleaf und Sen-Gupta, 2009).....</b>	<b>11</b>
<b>Tabelle 3.2: Ionenaustauscher und die zugehörigen konventionellen Selektivitätsreihen mit den Hauptionen der Wasseraufbereitung nach Gimbel, Jekel und Ließfeld (2004) .....</b>	<b>12</b>
<b>Tabelle 3.3: Relevante Betriebsparameter, geometrische Verhältnisse, Kennzahlen und einzuhaltende Kriterien nach Inglezakis (2006) .....</b>	<b>24</b>
<b>Tabelle 3.4: Empfohlene Zulaufwasserqualitäten des CARIX™-Verfahrens zur zentralen Enthärtung von Trinkwasser nach DVGW W 235-1:2009 .....</b>	<b>27</b>
<b>Tabelle 4.1: Eigenschaften des stark basischen Anionenaustauscher PWA12 und schwach sauren Kationenaustauscher PWC11 (Rohm and Haas - Lenntech, 2007, Rohm and Haas - Lenntech).....</b>	<b>34</b>
<b>Tabelle 4.2: Übersicht der verwendeten Chemikalien .....</b>	<b>35</b>
<b>Tabelle 4.3: Auslegungs- und Betriebsparameter der CARIX™-Pilotanlage .....</b>	<b>36</b>
<b>Tabelle 4.4: Übersicht der Versuchsreihen der Pilotanlage inkl. der Durchsätze pro Prozessphase und Ausbeute .....</b>	<b>38</b>
<b>Tabelle 4.5: Auslegungs- und Betriebsparameter der Ionenaustauscher-Laboranlage....</b>	<b>40</b>
<b>Tabelle 5.1: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers während der zwölfmonatigen CARIX™-Pilotierung im Wasserwerk .....</b>	<b>49</b>
<b>Tabelle 5.2: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers während der Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2.....</b>	<b>66</b>
<b>Tabelle 5.3: Relevante Betriebsparameter und geometrische Verhältnisse der Labor- und Pilotanlage.....</b>	<b>71</b>
<b>Tabelle 5.4: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers während der Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 .....</b>	<b>72</b>
<b>Tabelle 5.5: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers in den Versuchsreihen Pilot 30-6.1, Pilot 30-6.2 und Lab 15-4.1 sowie des Hamburger Trinkwassers in der Versuchsreihe Lab 15-4.2 .....</b>	<b>78</b>
<b>Tabelle 5.6: Stark basische Anionenaustauscher-Gesamtkapazität in Cl<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup>-Form im frischen und pilotierten Zustand, sowie die prozentuale Veränderung .....</b>	<b>93</b>
<b>Tabelle 5.7: Anionenaustauscher-NVK und Zulaufwasserqualität der Versuchsreihen Pilot 15-4, Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 .....</b>	<b>99</b>
<b>Tabelle 5.8: Zulaufwasserqualität der Laborversuche mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-beladenen Anionenionenaustauscher mit Friedrichshagener Trinkwasser .....</b>	<b>106</b>
<b>Tabelle 7.1: Masse feucht/trocken und Quellwassergehalt des Anionenaustauscherharzes in Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Form .....</b>	<b>127</b>
<b>Tabelle 7.2: Sekundärdatensatz aus großtechnischen Praxisbeispielen (DVGW W 235-3 (A):2012).....</b>	<b>128</b>
<b>Tabelle 7.3: Ergebnisse der stichprobenartigen mikrobiologischen Untersuchungen an der CARIX™-Pilotanlage.....</b>	<b>128</b>



<b>Tabelle 7.4: Quantitative Auswertung der Chromatogramme des Zulaufwassers Friedrichshagen und des Zulaufwassers Hamburg .....</b>	<b>131</b>
--	------------

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AA</b>	Anionenaustauscher
<b>aq</b>	Kurzbeschreibung für „in wässriger Lösung“
<b>AV</b>	Absperrventil
<b>BDOC</b>	Engl. <i>biodegradable dissolved organic carbon</i> – biologisch abbaubarer gelöster organischer Kohlenstoff
<b>BIEX</b>	Engl. <i>biological ion exchange</i> – biologischer Ionenaustausch
<b>BWB</b>	Berliner Wasserbetriebe
<b>CDOC</b>	Engl. <i>chromatographic DOC</i> – chromatographierbarer DOC
<b>DOC</b>	Engl. <i>dissolved organic carbon</i> – gelöster organischer Kohlenstoff
<b>DVB</b>	Divinylbenzol
<b>EBCT</b>	Engl. <i>empty bed contact time</i> – Leerbettverweilzeit
<b>FNU</b>	Engl. <i>Formazine Nephelometric Units</i> – Streulichtmessung (Winkel 90°) gemäß den Vorschriften der Norm ISO 7027
<b>GAK</b>	Granulierte Aktivkohle
<b>GEH</b>	Granuliertes Eisenhydroxid
<b>HOC</b>	Engl. <i>hydrophobic organic carbon</i> – hydrophober organischer Kohlenstoff
<b>HRMS</b>	Engl. <i>high resolution mass spectrometry</i> – hochauflösende Massenspektrometrie
<b>KA</b>	Kationenaustauscher
<b>LC</b>	Engl. <i>liquid chromatography</i> – Flüssigchromatographie
<b>LMW</b>	Engl. <i>low-molecular weight</i> – niedermolekular
<b>LPRO</b>	Engl. <i>low pressure reverse osmosis</i> – Niederdruckumkehrosmose
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>MTZ</b>	Engl. <i>mass transfer zone</i> – Massenübergangszone
<b>n.b.</b>	nicht bestimmt
<b>NDIR</b>	Nichtdispersiver Infrarotsensor
<b>NOM</b>	Engl. <i>natural organic matter</i> – natürliche organische Substanzen
<b>NV</b>	Nadelventil
<b>NVK</b>	Nutzbare Volumenkapazität
<b>OCD</b>	Engl. <i>organic carbon detection</i> – Nachweis von organischem Kohlenstoff
<b>PFAS</b>	Perfluoralkylsäuren
<b>PN</b>	Probenahmestelle
<b>RO</b>	Engl. <i>reverse osmosis</i> – Umkehrosmose
<b>RSSCT</b>	Engl. <i>rapid small scale column test</i> – Säulen-Schnelltest im kleinen Maßstab
<b>TOC</b>	Engl. <i>total organic carbon</i> – organisch gebundener Kohlenstoff
<b>TrinkwV</b>	Trinkwasserverordnung

<b>US EPA</b>	Engl. <i>United States Environmental Protection Agency</i> – amerikanische Umweltbehörde
<b>UV</b>	Ultraviolett(-strahlung)
<b>UVD</b>	UV-Detektion

## Symbolverzeichnis

<b>a</b>	Dissoziationsgrad	-
<b>Bi</b>	Biot-Zahl	-
<b>C</b>	Konzentration	Eq/m <sup>3</sup>
<b>d</b>	Durchmesser	m
<b>D</b>	Diffusionskoeffizient in der Lösung	m <sup>2</sup> /s
<b><math>\bar{D}</math></b>	Diffusionskoeffizient in der Harzphase	m <sup>2</sup> /s
<b>F</b>	Faraday-Konstante (F = 96485,31 C/Eq)	C/Eq
<b>J</b>	Spezifischer Diffusionsfluss	mol/(m <sup>2</sup> ·s)
<b>K</b>	Selektivitätskoeffizient	-
<b>K<sub>B 8,2</sub></b>	Basekapazität bis pH 8,2	Eq/m <sup>3</sup>
<b>K<sub>S 4,3</sub></b>	Säurekapazität bis pH 4,3	Eq/m <sup>3</sup>
<b>log</b>	Logarithmus	-
<b>M</b>	Molare Masse	g/mol
<b>n, p</b>	Anzahl	-
<b>Pe</b>	Peclet-Zahl	-
<b>pH</b>	Negative dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen- konzentration	-
<b>pK<sub>S/B</sub></b>	Negative dekadischer Logarithmus der Dissoziations- konstante K	-
<b>q</b>	Beladungskonzentration	Eq/m <sup>3</sup>
<b>r</b>	Radius	m
<b>R</b>	Allgemeine Gaskonstante (R = 8,3145 J/(mol·K)) oder Io- nenaustauscherpolymerrest oder funktionelle Gruppe oder chemische Reaktion	J/(mol·K)
<b>R<sup>2</sup></b>	Bestimmtheitsmaß	-
<b>R<sup>2</sup><sub>a</sub></b>	Angepasstes Bestimmtheitsmaß	-
<b>Re</b>	Reynolds-Zahl	-
<b>SAK<sub>254</sub></b>	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm	1/m
<b>SAK<sub>436</sub></b>	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm	1/m
<b>T</b>	Temperatur	K
<b>t</b>	Zeit, Verweilzeit	s
<b>V</b>	Volumen oder Volumenstrom-Messung	m <sup>3</sup> oder m <sup>3</sup> /s
<b>v</b>	Geschwindigkeit	m/s
<b><math>\dot{V}</math></b>	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
<b>x</b>	Dimensionslose Gleichgewichtskonzentration	-
<b>y</b>	Dimensionslose Gleichgewichtsbeladung	-

<b>z</b>	Ladungszahl	-
<b>Z</b>	Harzbetthöhe	m
<b><math>\alpha</math></b>	Trennfaktor	-
<b><math>\delta</math></b>	Dicke/Distanz	m
<b><math>\epsilon</math></b>	Bettporosität	-
<b><math>\rho</math></b>	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
<b><math>\phi</math></b>	Elektrisches Potential	V

## Indizes

<b>0</b>	Zustand zum Start, Zeitpunkt $t = 0$
<b>A/B/Y</b>	der Komponente A/B/Y
<b>Bel.</b>	Beladung
<b>E</b>	elektrisch
<b>EB</b>	Engl. <i>empty bed</i> - Leerbett
<b>eq</b>	Im Gleichgewicht
<b>FS</b>	Engl. <i>full scale</i> - Großtechnischer Maßstab
<b>i</b>	Der Komponente i, der chemischen Reaktion i
<b>LS</b>	Engl. <i>laboratory scale</i> - Labormaßstab
<b>P</b>	Partikel
<b>Regen.</b>	Regeneration
<b>S</b>	Engl. <i>surface</i> – Oberfläche



# 1 Einführung und Ziel der Arbeit

Die Sulfatbelastung von Oberflächengewässern und oberflächennahen Grundwässern durch menschliche Aktivitäten ist seit der Industrialisierung eine Herausforderung, welche bisher nicht final gelöst wurde (Kleeberg, 2012, Zak et al., 2021). Da Sulfat direkt und indirekt zahlreiche unerwünschte Effekte auf Mensch und Umwelt haben kann, gilt es nach wie vor, anthropogene Sulfat-Emissionen im Ursprung zu minimieren und am Wirkungsort wenn nötig zu entfernen (Zak et al., 2021). Zur Einhaltung des von der Trinkwasserverordnung vorgeschriebenen Trinkwasser-Grenzwertes von 250 mg/L Sulfat sind in Deutschland zunehmend nicht nur Politik und Verursacher, sondern ebenfalls Wasserversorger zur Evaluation oder sogar zum Einsatz technischer Lösungsansätze gezwungen (Kaltofen et al., 2020). Dabei stehen die Sicherung der Trinkwasserqualität und der Schutz bestehender Infrastrukturen zur Wasserver- und -entsorgung im Vordergrund (Kumm, 2019).

Im konkreten Fall der anthropogenen Sulfatbelastung der Spree vor allem durch die bergbaubedingte Grundwasserabsenkung in der Lausitz ist unter anderem das Wasserwerk Friedrichshagen der Berliner Wasserbetriebe am Müggelsee mit zunehmend höheren Sulfatkonzentrationen konfrontiert (Benthaus und Totsche, 2015, Kaltofen et al., 2020). Um einem potentiellen Überschreiten des Trinkwasser-Grenzwertes in Zukunft begegnen zu können, wurden im Rahmen des BMWK-Verbundvorhabens SULEMAN (Aufbereitung von Grundwässern mit erhöhtem Sulfatgehalt: Innovative Optionen und Grenzen eines ressourcen- und energieeffizienten Trinkwasser-managements; Förderkennzeichen: 03ET1574C) am Standort Friedrichshagen die Niederdruck-Umkehrosmose und das Ionenaustauschverfahren CARIX™ (engl. *carbon dioxide regenerated ion exchange*) mit dem Ziel der energetisch optimierten, nachhaltigen Sulfatentfernung pilotiert.

Trotz des jahrzehntelangen erfolgreichen Einsatzes des CARIX™-Verfahrens in der zentralen Trinkwasseraufbereitung zur Entfernung von vor allem Wasserhärte, Sulfat und Nitrat ist seine Eignung zur Sulfatentfernung am Standort Berlin ohne wissenschaftliche Untersuchungen nicht ersichtlich (Höll und Hagen, 2009). Durch den kombinierten Einsatz eines schwach sauren Kationenaustauschers und eines stark basischen Anionenaustauschers besitzt das Verfahren eine zwar grundsätzlich bekannte, aber in der frei verfügbaren Literatur seit der Entwicklung des Verfahrens nicht mehr diskutierte Abhängigkeit der Verfahrensleistung von der Säurekapazität. Ob und inwieweit sich beim Betrieb zudem Herausforderungen durch hohe DOC- bzw. Huminstoff-Konzentrationen ergeben, ist ebenfalls nicht bekannt. Das Berliner Trinkwasser weicht vor allem im Hinblick auf diese beiden Wasserparameter von den häufig mit dem Verfahren aufbereiteten reduzierten Grundwässern in Süd- und Mitteldeutschland ab (DVGW W 235-3 (A):2012). Es zeichnet sich im Vergleich durch eine geringere Säurekapazität und eine hohe Huminstoff-Konzentration aus.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, das Ionenaustauschverfahren CARIX™ auf seine Eignung zur Entfernung anthropogener Sulfat-Emissionen in einem huminstoffreichen Trinkwasser mit mo-

derater Säurekapazität zu untersuchen. Dabei sollen die den Prozess – allgemein und unter diesen Umständen – beeinflussenden Faktoren identifiziert und ihre zugrunde liegenden Mechanismen besser verstanden werden. Mithilfe der so generierten Erkenntnisse sollen allgemeingültige Empfehlungen zum praktischen Einsatz formuliert werden. Dazu lassen sich vier konkrete Fragestellungen formulieren, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden:

1. Wie leistungsfähig ist das Verfahren bei der in Berlin vorliegenden Rohwasserqualität und welchen Einfluss hat die Variation der Ausbeute auf die Ablaufwasserqualität?
2. Wie dominant ist der Einfluss der Zulaufwasserqualität auf die Verfahrensleistung und lassen sich davon abhängige Grenzen der Anwendbarkeit formulieren und quantifizieren?
3. Lassen sich die Untersuchungsergebnisse einer Pilotanlage an einer im Labormaßstab gebauten Ionenaustauschversuchsanlage reproduzieren und können mit dieser vergleichbare sowie weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden?
4. Beteiligt sich die im Trinkwasser enthaltene Organik am Ionenaustausch und limitiert sie möglicherweise die Verfahrensleistung oder lassen sich andere Wechselwirkungen beobachten?

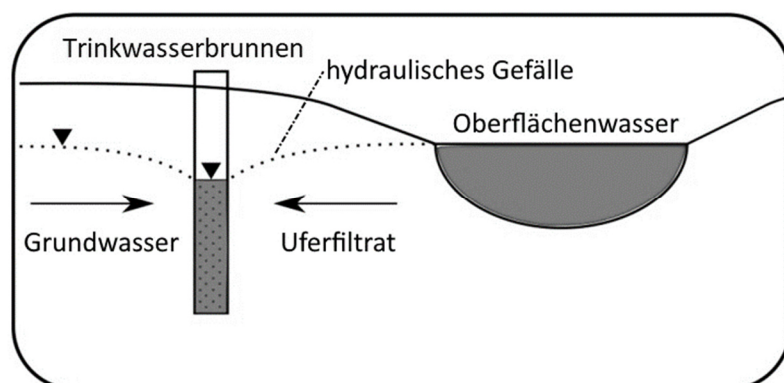
Zur Untersuchung dieser Fragestellungen werden die im CARIX™-Verfahren ablaufenden Prozesse sowohl mithilfe von Grundlagenversuchen im Labor als auch an Ionenaustauschanlagen im Labor- und Pilotmaßstab untersucht.



## 2 Sulfatbelastung der Wasserversorgung in Berlin

### 2.1 Berliner Trinkwasserressource Uferfiltrat

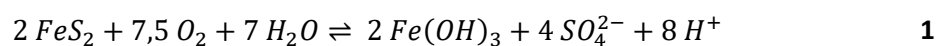
Ungefähr 70 % des Trinkwassers für knapp 3,6 Millionen Berliner\*innen wird mittels Uferfiltration gewonnen (Grünheid, Amy und Jekel, 2005, Möller und Burgschweiger, 2008, Bayarsaikhan, Ruhl und Jekel, 2016). Dieses naturnahe Verfahren der Trinkwassergewinnung wird in Berlin seit über 100 Jahren praktiziert (Massmann et al., 2007) und beschreibt die durch die ufernahe Entnahme von Grundwasser verstärkte Infiltration von Oberflächenwasser in den Aquifer (siehe **Abbildung 2.1**) (Handl, Mayr und Perfler, 2017, Handl, Schmoller und Perfler, 2020). Während der Untergrundpassage des Oberflächenwassers laufen chemische, physikalische und biologische Reinigungsvorgänge sowie eine Mischung mit landseitigem Grundwasser ab, die die Trinkwasserqualität und chemische Stabilität des am Brunnen geförderten Trinkwassers sicherstellen (Ahmed und Marhaba, 2017, Handl, Schmoller und Perfler, 2020, Abdelrady et al., 2020). Durch die Anreicherung des Aquifers mit Uferfiltrat können Grundwasserbestände erhalten bzw. erneuert werden (Gillefalk et al., 2018). Gewöhnlich gilt, je länger der Fließweg sowie die Verweilzeit im Untergrund, desto besser ist die Wasserqualität bei der Entnahme und desto geringer ist der Aufwand bzw. die Kosten der dann noch notwendigen Aufbereitung (Grünheid, Amy und Jekel, 2005, Kumar et al., 2017). Die Nutzung von Uferfiltrat als Trinkwasserressource sichert in Berlin einerseits die Trinkwasserversorgung, andererseits hat die Oberflächenwasserqualität einen – wenn auch durch Mischung mit Grundwasser und Reinigungsprozesse abgeschwächten – Einfluss auf die Trinkwasserqualität (Grünheid, Amy und Jekel, 2005, Bayarsaikhan, Ruhl und Jekel, 2016).



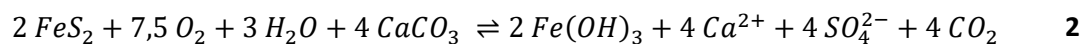
**Abbildung 2.1:** Durch Trinkwasserförderung verursachtes/verstärktes hydraulisches Gefälle, dadurch induzierte Uferfiltration mit dem Resultat der verbesserten Wasserqualität nach Gillefalk et al. (2018)

## 2.2 Anthropogene Sulfatbelastung der Spree

Seit Mitte des neunzehnten Jahrhunderts wird im Lausitzer Revier Braunkohlentagebau im industriellen Maßstab im Tagebau betrieben (Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, 2012, Benthous und Totsche, 2015). Zur Förderung der Braunkohle aus rund 50 m Tiefe ist es notwendig, darüber liegende Bodenbereiche durch Absenkung des Grundwasserspiegels zu entwässern (Benthous und Totsche, 2015, Gelbrecht et al., 2016). Zuvor wassergesättigte und sauerstofffreie Schichten wurden so bis zu einer Tiefe von mehr als 100 Metern belüftet und die dort vorliegenden Eisensulfide Pyrit und Markasit nach folgender chemischer Gleichung zu Eisen(III)-hydroxid und Schwefelsäure oxidiert (Akcil und Koldas, 2006, Kleeberg, 2012, Gelbrecht et al., 2016, Zak et al., 2021):



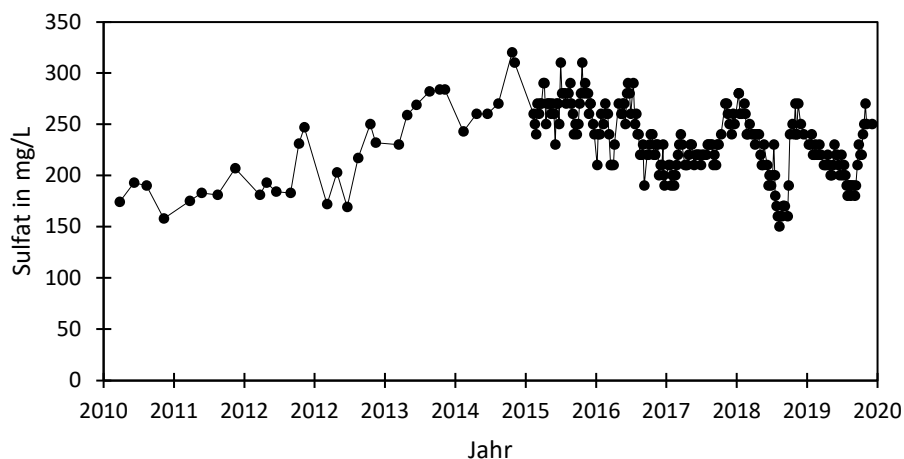
Mit dem Wiederanstieg des Grundwassers nach Stilllegung zahlreicher Tagebaue werden diese in Wasser gelösten Stoffe besonders stark seit 1990 in Oberflächengewässer eingetragen (Benthous und Totsche, 2015, Gelbrecht et al., 2016). Sofern ausreichende Mengen an neutralisierenden Mineralien – hauptsächlich Calcit, in geringem Umfang aber auch Silikate – in den Böden enthalten sind, kann die Schwefelsäure durch Kontakt mit diesen Puffern neutralisiert werden (Bilek, 2004, Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, 2012, Zak et al., 2021):



Aufgrund einer äußerst heterogenen Verteilung der Calcitmenge im Lausitzer Revier fehlt eine ausreichende natürliche Pufferung und es kann in den durch Grundwasseranstieg entstandenen Seen und bei Eintrag in Fließgewässer lokal zu massiven Versauerung der Wasserkörper kommen (Bilek, 2004, Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, 2012, Gelbrecht et al., 2016). Wird zudem durch natürliche Prozesse oder künstliche Maßnahmen, wie z.B. die Zugabe von Kalk, ein Großteil des in den sogenannten sauren Grubenwässern enthaltenen Eisens vor dem Zulauf in Ökosysteme natürlicher Gewässer nicht ausreichend gefällt, können dort durch eine sauerstoffaufzehrende Eisenfällung (sog. Verockerung) große Schäden an Flora und Fauna entstehen (Benthous und Totsche, 2015, Gelbrecht et al., 2016). Mit zur erhöhten Sulfatkonzentration in der Spree sowie den mit ihr verbundenen Oberflächengewässern und Grundwasserzuflüssen tragen nach wie vor großflächige Entwässerungen von Bodenschichten ehemaliger Moore bei (Zak et al., 2009, Kleeberg, 2012). Ähnlich wie bei der bergbaubedingten Grundwasserabsenkung werden dabei zuvor sauerstofffreie Bodenschichten belüftet, Eisensulfide infolge oxidiert und die Reaktionsprodukte Eisen und Schwefel werden so wieder freigesetzt (Zak et al., 2021). Der Einsatz von mineralischen Düngern in der Landwirtschaft erhöht die Sulfatkonzentration ebenfalls, da sie einerseits sulfathaltig sind, andererseits aber auch nitrathaltig, wobei dieses Nitrat beim Düngen von Mineralböden wiederum vorhandene Eisensulfide oxidieren kann (Kleeberg, 2012, Gelbrecht et al., 2016). Die atmosphärische Schwefeldisposition durch

die Verbrennung fossiler Brennstoffe ist ebenfalls als anthropogene Sulfatquelle für Oberflächengewässer und oberflächennahen Grundwässer bekannt, wobei diese schwer quantifizierbar ist und in Europa durch Rauchgasentschwefelungsanlagen erheblich reduziert wurde (Gelbrecht et al., 2016). Als weniger relevant eingestuft für den Sulfateintrag in die Spree werden Quellen wie Deponiesickerwässer, Gipsproduktion, -verarbeitung und -entsorgung, Abwasserversickerungen sowie Straßenoberflächenwässer und Verbringung von Bauschutt (Kleeberg, 2012).

Die anthropogene Sulfatbelastung der Spree hat zur Folge, dass z.B. im Juni 2015 in ihren Zuflüssen in den bergbaubeeinflussten Flussabschnitten ab etwa der Stadt Spremberg flussabwärts bis zur Mündung in die Havel Sulfatkonzentrationen von knapp 1000 mg/L gemessen wurden (Gelbrecht et al., 2016). 2019 und 2020 wurde am Pegel Neubrück ein erst 2019 in einem Bewirtschaftungserlass für Sulfat festgelegten Immissionsrichtwert von 280 mg/L wiederholt überschritten, womit das Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe Brandenburg zur Prüfung von Maßnahmen zur Vermeidung einer Beeinträchtigung der Trinkwasserversorgung im Raum Frankfurt (Oder) verpflichtet wurde (Landesamt für Umwelt Brandenburg, 2020, Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Energie Brandenburg, 12. September 2020).



**Abbildung 2.2: Sulfatkonzentration gemessen zw. 2010 und 2020 in der Müggelspree, dem Spreezufluss zum Müggelsee nach Creutzfeldt, 2021**

Das Sulfat wird mit dem Wasser der Spree bis nach Berlin transportiert. Die natürliche Sulfatkonzentration ohne anthropogenen Einfluss wird dabei auf ca. 70 mg/L geschätzt (Kaltoven et al., 2020). Im Zufluss zum Müggelsee – der Müggelspree – ließen sich jedoch zwischen 2010 und 2020 Sulfatkonzentrationen von 150 – 320 mg/L messen (siehe **Abbildung 2.2**). Zwischen 2000 und 2010 lag die Konzentration im Mittel zwischen 150 und 200 mg/L (Creutzfeldt, 2021). Der Müggelsee stellt eine wichtige Wasserressource für die Berliner Trinkwasserversorgung dar, da das Wasserwerk Friedrichshagen mit einer maximalen Tageskapazität von 230.000 m<sup>3</sup>/Tag als eines von drei Schwerpunktwerken der Berliner Wasserbetriebe (BWB) einen hohen Teil seines Rohwasserbedarfs mit Uferfiltrat aus dem See deckt.

Messungen der BWB dokumentieren, dass im gleichen Zeitraum im Mittel ungefähr 60-75 % der im Oberflächenwasser gemessenen Sulfatkonzentrationen im Trinkwasser des Wasserwerks Friedrichshagen vorlagen.

## 2.3 Risiken für die Trinkwasserversorgung in Berlin Friedrichshagen

Erhöhte Sulfatkonzentrationen in der Spree als langfristige Folge des Bergbaus in der Lausitz stellen eine Gefährdung für die Trinkwasserqualität im Wasserwerk Friedrichshagen durch Überschreitung des von der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vorgeschriebenen Sulfatgrenzwertes von 250 mg/L dar (TrinkwV, 2023). Die TrinkwV schreibt in Anlehnung an die Leitlinien der Weltgesundheitsorganisation (engl. *World Health Organization* – WHO) für die Qualität von Trinkwasser diesen Wert vor, wobei die WHO Sulfat aktuell bei den im Trinkwasser vorliegenden Konzentrationen als gesundheitlich unbedenklich einstuft, jedoch 250 mg/L als Limit für einen Verzehr ohne Geschmacksbeeinträchtigung empfiehlt (WHO, 2011, Călinescu et al., 2016). Die amerikanische Umweltbehörde (engl. *United States Environmental Protection Agency* – US EPA) empfiehlt eine Sulfatkonzentration < 500 mg/L, um eine leicht abführende Wirkung aufgrund von osmotischer Aktivität zu vermeiden, wobei dieser Wert in Abhängigkeit der Konzentration anderer osmotisch aktiver Wasserinhaltsstoffe auch kleiner oder größer ausfallen kann (US EPA und Office of Water, 2003). Ein Risiko für die Gesundheit durch den Verzehr von Trinkwasser mit Sulfatkonzentrationen < 1000 mg/L ist nach aktuellem Stand der Forschung als sehr gering einzustufen (Backer, 2000, Gelbrecht et al., 2016).

Für das rund 7818 km lange Trinkwassernetz der Stadt Berlin, welches mit Wässern aus insgesamt neun Wasserwerken in unterschiedlichsten Mischungsverhältnissen in Kontakt kommt, stellt eine Veränderung der Qualität eines Wassers ein Risiko für Schäden an der Infrastruktur dar. Allgemein ist besonders Beton betroffen, da es hier zu einer unerwünschten Ettringitbildung von Betonbestandteilen mit dem Sulfat kommen kann (Weidle, 2019). Das großvolumige kristalline Reaktionsprodukt kann zur Zerstörung des Betongefüges führen (Gelbrecht et al., 2016, Weidle, 2019). Eine Bewertung dieses Risikos durch Korrosion und/oder Kristallisation für die im Berliner Trinkwassernetz verwendeten Werkstoffe erfolgte 2019 im Rahmen der Masterarbeit von Kumm (2019) unter Einbezug in **Tabelle 2.1** aufgeführter Regelwerke. Das Ergebnis ist unter anderem, dass bei ansonsten unveränderten mittleren Wasserqualitäten in den anderen acht Wasserwerken im Wasserwerk Friedrichshagen eine Sulfatkonzentration von 49 mg/L nicht unterschritten werden, eine Sulfatkonzentration von 317 mg/L nicht überschritten werden und der Anionenquotient nach **Gleichung 3**

$$\frac{c(Cl^-) + 2 \cdot c(SO_4^{2-})}{K_{S\ 4,3}} \quad 3$$

nicht größer als 1,83 sein dürfe (Kumm, 2019). Wie groß das Korrosionsrisiko z.B. durch biogene Schwefelsäurekorrosion auf der Abwasserseite durch die Zunahme der Sulfatbelastung der Spree werden könnte, ist nicht quantifiziert.

**Tabelle 2.1: Bei der Bewertung des Risikos durch Korrosion und Kristallisation in Kumm, 2019 verwendete Regelwerke**

<b>Regelwerk</b>	<b>Titel</b>
<b>DVGW W 216</b>	Versorgung mit unterschiedlichen Trinkwässern
<b>DIN EN 12502-3</b>	Korrosion metallischer Werkstoffe im Innern
<b>DIN EN 12502-4</b>	Hinweise zur Abschätzung der Korrosionswahrscheinlichkeit in
<b>DIN EN 12502-5</b>	Wasserverteilungs- und speichersysteme
<b>DIN 4030-1: 2008-06</b>	Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase

Die BWB sind als Wasserversorger zur Einhaltung des Sulfatgrenzwertes der TrinkwV verpflichtet. Laut einer von Kaltoven et al. (2020) zitierten internen BWB-Szenarioanalyse der Mischungsbilanz des Uferfiltrats und natürlich gebildeten Grundwassers aus dem Jahr 2019 müssten bei einer Konzentration von 300 mg/L Sulfat in der Müggelspree im Jahresmittel zur Einhaltung des Trinkwassergrenzwertes Fördereinschränkungen umgesetzt und Ausgleichskapazitäten an anderen Standorten geschaffen werden. Ab 400 mg/L Sulfat im Jahresmittel wäre die Fortsetzung der Trinkwasserversorgung nur mit einer zusätzlichen Verfahrensstufe zur Sulfatentfernung möglich (Kaltoven et al., 2020). Belastbare Angaben zur Realisierbarkeit und Kosten einer solchen Verfahrensstufe existieren zum Zeitpunkt der Veröffentlichung von Kaltoven et al. (2020) nicht.

## 3 Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

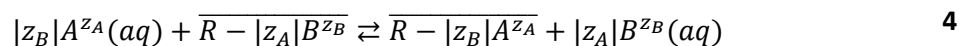
### 3.1 Zur Sulfatentfernung in der zentralen Trinkwasseraufbereitung zugelassene Verfahren

Aktuell gibt es drei kommerziell verfügbare Verfahren, die zur Sulfatentfernung in der zentralen Trinkwasseraufbereitung in Deutschland in Frage kommen. Die ersten beiden sind die Membranverfahren Umkehrosmose (RO – engl. *reverse osmosis*) und Nanofiltration bzw. Niederdruckumkehrosmose (LPRO – engl. *low pressure reverse osmosis*), die an dieser Stelle erwähnt aber nicht genauer betrachtet werden (Darbi et al., 2003). Beim dritten Verfahren handelt es sich um das in dieser Arbeit ausführlich untersuchte Ionenaustauschverfahren CARIX™. Das Verfahren ist nach § 11 der TrinkwV das einzige derzeit in Deutschland zur zentralen Aufbereitung von Trinkwasser zugelassene Ionenaustauschverfahren. Zum Einsatz kommt ein Mischbett aus einem schwach sauren Kationenaustauscher und einem stark basischen Anionenaustauscher, das mit einer aus Wasser und CO<sub>2</sub> hergestellten Kohlensäurelösung regeneriert wird (Höll und Kiehling, 1982b). Es verfügt über ein eigenes als Weißdruck veröffentlichtes DVGW-Arbeitsblatt (DVGW W 235-3 (A):2012). Darüber hinaus hat es eine Zulassung gemäß der Leitlinie zur hygienischen Beurteilung von organischen Materialien im Kontakt mit Trinkwasser (KTW-Leitlinie) des Umweltbundesamtes und der einzige beim Verfahren verwendete Zusatzstoff CO<sub>2</sub> ist nach der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der TrinkwV vom Umweltbundesamt ein zur zentralen Trinkwasseraufbereitung zugelassener Stoff (Krüger, 2016, Umweltbundesamt, 2020). CO<sub>2</sub> als Regeneriermittel sorgt dafür, dass anders als bei einer konventionellen Ionenaustauscherregeneration mit Salz-, Säure- oder Laugenlösung keine zusätzliche Aufsalzung des Abwassers durch unverbrauchtes Regeneriermittel stattfindet (Höll, 1985). Patentiert wurde eine Verfahrensvariante erstmals 1984 als „Verfahren zur Teilentsalzung von Wässern mit einer Kombination von schwach saurem und basischem Ionenaustauschermaterial und anschließender Regeneration des Ionenaustauschermaterials“ (Kiehling und Höll, 4. November 1981). 1999 wurde das Patent mit dem Titel „Verfahren zur Teilentsalzung von Wasser“ veröffentlicht, in dem sich die CO<sub>2</sub>-Regeneration eines Ionenaustauschermischbetts ebenfalls in den Patentansprüchen wiederfindet (Hagen et al., 15. Januar 1998). Ein weiteres Patent mit dem Titel „Verfahren zur Reduktion von Spurenelementen in Wasser durch Ionenaustauschfilter“ wurde 2015 angemeldet und beinhaltet ebenfalls die Regenerierbarkeit der Ionenaustauscherkombination mit CO<sub>2</sub> (Sauer, Seyfferth und Hagen, 23. Oktober 2015). Zuletzt wurden zwei Gebrauchsmusterschriften veröffentlicht, die den CARIX™-Verfahrensansatz beinhalten (Veolia Water Technologies Deutschland GmbH, 5. Juli 2021a, Veolia Water Technologies Deutschland GmbH, 5. Juli 2021b).

## 3.2 Grundlagen des Ionenaustauschs

Bei den im Folgenden beschriebenen theoretischen Grundlagen handelt es sich um die zum Verständnis des untersuchten Prozesses wichtigsten erforderlichen. Für eine ausführliche Auseinandersetzung mit den allgemeinen Grundlagen der Synthese und Struktur, der Eigenschaften sowie der Mechanismen und den Einsatzmöglichkeiten von Ionenaustauschern sei auf Slater (1991), Helfferich (1995), Crittenden (2012) und SenGupta (2017) verwiesen. Für eine exzellente theoretische Beschreibung des CARIX™-Prozesses wird Höll (1985) empfohlen.

Ionenaustausch bezeichnet den Prozess, bei dem aus einer wässrigen Lösung Kationen und/oder Anionen gegen eine äquivalente Menge Kationen bzw. Anionen getauscht werden. Zum Ionenaustausch befähigt sind Feststoffe, deren Struktur eine Überschussladung besitzen. Bei Ionenaustauscharzen ist diese Überschussladung durch funktionelle Gruppen in die Polymerstruktur fest eingebracht und muss zur Erhaltung der Elektroneutralität durch die passende Menge mobiler Gegenionen – Ionen mit entgegengesetztem Ladungsvorzeichen – kompensiert werden. Ein Reaktionsschema des Ionenaustauschs unter der Annahme, dass es sich um eine stöchiometrische Reaktion zweier Reaktionspartner handelt, ist



mit Ionen A und B mit gleichem Ladungsvorzeichen und ihrer jeweiligen Ladungszahl  $\pm z$ . R repräsentiert die Polymermatrix mit einer funktionellen Gruppe. Die Überstreichung kennzeichnet die Feststoffphase inklusive gebundener Ionen, (aq) die in Wasser gelösten Ionen (Crittenden, 2012).

Als chemische Gleichgewichtsreaktion verstanden, folgt Ionenaustausch dem Prinzip des kleinsten Zwangs. Das bedeutet, dass der Prozess in der Regel reversibel ist und mit dem Erreichen eines Gleichgewichtszustandes zwischen Ionenaustauscher und Lösung zum Erliegen kommt. Die Hin- und Rückreaktionen in **Gleichung 4** laufen in diesem Zustand gleich schnell ab. Eine Umkehrung des Prozesses wird für gewöhnlich dadurch erreicht, dass der Ionenaustauscher mit einer hochkonzentrierten Ionenlösung in Kontakt gebracht wird und daraufhin die bereits gebundenen Ionen gegen die im Überschuss vorhandenen getauscht werden.

### 3.2.1 Dissoziationsverhalten und Struktur

Kommerziell erhältliche Ionenaustauscher werden anhand des Dissoziationsverhaltens ihrer funktionellen Gruppen in stark oder schwach sauer bzw. basisch unterteilt (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004). Für einen Kationenaustauscher, dessen Dissoziation sich formal als Reaktion



darstellen lässt, folgt aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes der negative dekadische Logarithmus der Dissoziationskonstante  $K_s$

$$K_S = -\log K_S = -\log \frac{[R^-][H^+]}{[R-H]} \quad 6$$

und der Dissoziationsgrad

$$a = \frac{[R^-]}{[R^-] + [R-H]} \quad 7$$

(Sarkar, Greenleaf und SenGupta, 2009, Inamuddin und Luqman, 2012, SenGupta, 2017). Es gilt, dass bei einem pH-Wert im Ionenaustauscher gleich seinem  $pK_S$ -Wert seine funktionellen Gruppen zu 50 % dissoziiert vorliegen, d.h. der Dissoziationsgrad ist  $a = 0,5$  (Sarkar, Greenleaf und SenGupta, 2009, Inamuddin und Luqman, 2012):

$$\overline{pH} = pK_S \Rightarrow a = 0,5 \quad 8$$

Stark saure Kationenaustauscher mit  $pK_S$ -Werten  $\leq 1$  und stark basische Anionenaustauscher mit  $pK_B$ -Werten  $\geq 13$  sind über den gesamten pH-Bereich vollständig dissoziiert und zum Ionenaustausch fähig (Helfferich, 1995, SenGupta, 2017). Schwach saure ( $pK_S = 4-6$ ) und basische ( $pK_B = 4-8$ ) Ionenaustauscher verhalten sich hingegen wie schwache Säuren bzw. Basen, sodass sie nur über bzw. unter bestimmten pH-Werten überwiegend dissoziiert und für Ionenaustausch befähigt vorliegen (**Tabelle 3.1**) (Inamuddin und Luqman, 2012).

Die funktionellen Gruppen sind an Polymermatrizen verankert. Weit verbreitet sind Ionenaustauscher mit Polymermatrizen auf Styrol-, Acrylsäure- und Methacrylsäurebasis, hergestellt durch Perlpolymerisation unter Zugabe des Vernetzungsmittels Divinylbenzol (DVB) (Dorfner, 1991, Crittenden, 2012, Dardel und Arden, 2012, SenGupta, 2017). Polykondensationsharze aus Phenol-Formaldehyd und Polyalkylamin werden vergleichsweise selten eingesetzt (Sarkar, Greenleaf und SenGupta, 2009, Dardel und Arden, 2012). In Abhängigkeit des DVB-Vernetzungsgrads unterscheidet sich die Porenstruktur von Ionenaustauschern zwischen mikroporös bzw. gelartig und makroporös (Crittenden, 2012). Mit einem typischen DVB-Vernetzungsgrad von 2-12 % verfügten gelartige Ionenaustauscher über eine lichtdurchlässige Struktur mit Porengrößen von 5-200 Å (Angström) (Dorfner, 1991, Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004, Crittenden, 2012, Dardel und Arden, 2012). Bei makroporösen Ionenaustauscher resultiert aus einem DVB-Vernetzungsgrad von 20-25 % eine lichtundurchlässige Struktur mit größeren Poren von bis zu 2000 Å (Sarkar, Greenleaf und SenGupta, 2009, Crittenden, 2012).



**Tabelle 3.1: Konventionelle Ionenaustauscher mit funktionellen Gruppen und pH-Einsatzbereichen (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004, Sarkar, Greenleaf und SenGupta, 2009)**

Typ	Funktionelle Gruppe	Einsatzbereich	
<b>Stark sauer</b>	Sulfonsäure	$-SO_3^-$ , $-CH_2CH_2SO_3^-$	$0 \leq \text{pH} \leq 14$
<b>Schwach sauer</b>	Carbonsäure	$-COO^-$ , $-CH_2COO^-$	$\text{pH} \geq 4-6$
<b>Stark basisch</b>	quartäres Amin	$-[N(CH_3)_3]^+$ , $-[N(CH_3)_2CH_2CH_2OH]^+$	$0 \leq \text{pH} \leq 14$
<b>Schwach basisch</b>	Primäres, sekundäres & tertiäres Amin	$-NH_3^+$ , $-RNH_2^+$ , $-R_1R_2NH^+$	$\text{pH} \leq 4-8$

### 3.2.2 Selektivität

Dass schwache Ionenaustauscher nur in bestimmten pH-Bereichen einsetzbar sind, liegt an der starken Präferenz schwach saurer Kationenaustauscher für  $H^+$  und schwach basischer Anionenaustauscher für  $OH^-$ . Diese Präferenz von Ionenaustauschern für unterschiedliche Ionen wird Selektivität genannt (Crittenden, 2012). Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf **Gleichung 4** und Idealität vorausgesetzt lässt sich der Selektivitätskoeffizient  $K$  herleiten (Crittenden, 2012):

$$K_B^A = \frac{C_B^{z_A} q_A^{z_B}}{q_B^{z_A} C_A^{z_B}} \quad 9$$

Je größer der Selektivitätskoeffizient  $K_B^A$ , desto höher ist die Präferenz eines Ionenaustauschers für das Ion A gegenüber dem Ion B. Einen grundsätzlich positiven Einfluss auf die Selektivität haben folgende Eigenschaften von Ionen (Crittenden, 2012, Inamuddin und Luqman, 2012, SenGupta, 2017):

- hohe Ladungszahl,
- kleiner Ionenradius in hydratisierter Form,
- ausgeprägte Fähigkeit zur Polarisierbarkeit,
- keine oder schwache Komplexbildungsfähigkeit in der Lösung,
- spezifische Wechselwirkungen mit einem Ionenaustauscher.

Der letzte Punkt umfasst Wechselwirkungen, die ebenfalls von Ionenaustauschereigenschaften abhängig sind (Sarkar, Greenleaf und SenGupta, 2009, Crittenden, 2012):

- Säure-Base-Reaktionen nach Brønsted und Lowry, z.B. zwischen  $H^+$  und  $R-COO^-$ ,
- Größenausschlusseffekt aufgrund der Porengröße von Ionenaustauschern,
- hydrophobe Interaktionen zwischen Polymermatrix und Gegenionen,

- Ausschluss von Coionen mit gleichem Ladungsvorzeichen wie die fixierten Ionen bzw. die funktionellen Gruppen – der/die sogenannte Donnan-Ausschluss bzw. –Abschirmung – in Abhängigkeit des Dissoziationsgrads, aber auch durch Synthese hybrider Ionenaustauscher,
- Sterische Effekte, z.B. verbessert eine hohe Dichte funktioneller Gruppen die Selektivität bivalenter Ionen gegenüber monovalenter, wiederum verbessert eine sterische Hinderung durch Strukturelemente wiederum die Selektivität monovalenter Ionen.

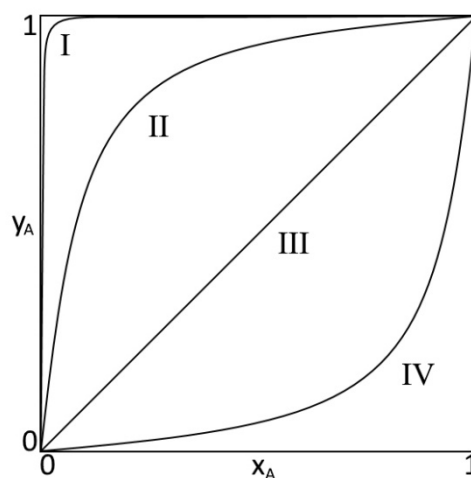
Anhand dieser theoretisch beschriebenen Eigenschaften sowie zahlreicher an verschiedenen Ionenaustauschern praktisch durchgeführter Untersuchungen leiten sich die Selektivitätsreihen in **Tabelle 3.2** mit den in der konventionellen Wasseraufbereitung wichtigsten anorganischen Ionen ab.

**Tabelle 3.2: Ionenaustauscher und die zugehörigen konventionellen Selektivitätsreihen mit den Hauptionen der Wasseraufbereitung nach Gimbel, Jekel und Ließfeld (2004)**

Ionenaustauschertyp	Selektivitätsreihe
Stark saurer Kationenaustauscher	$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{H}^+$
Schwach saurer Kationenaustauscher	$\text{H}^+ \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$
Stark basischer Anionenaustauscher	$\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$
Schwach basischer Anionenaustauscher	$\text{OH}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

### 3.2.3 Ionenaustausch-Isotherme

Die Gleichgewichtslage eines Zweikomponentensystems nach **Gleichung 4** zwischen einem Ionenaustauscher und einer flüssiger Phase lässt sich graphisch in Form einer Isotherme wie in **Abbildung 3.1** darstellen.



**Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer dimensionslosen Ionenaustausch-Isotherme für Ion A in einem Zweikomponentensystem**

Auf der Abszisse ist die dimensionslose Gleichgewichtskonzentration des Ions A in der Lösung  $x_A$  dargestellt (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004):

$$x_A = \frac{z_A C_A}{\sum z_i C_i} \quad 10$$

Auf der Ordinaten ist die dimensionslose Gleichgewichtsbeladung des Ionenaustauschers mit dem Ion A dargestellt (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004):

$$y_A = \frac{z_A q_A}{\sum z_i q_i} \quad 11$$

Der sogenannte Trennfaktor  $\alpha$  ist definiert als:

$$\alpha_B^A = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad 12$$

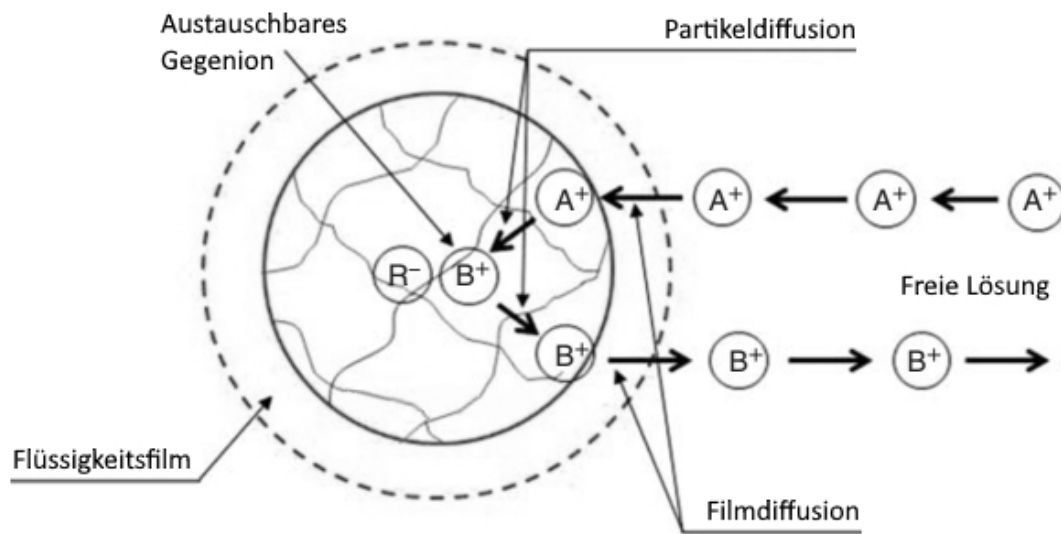
Er lässt sich aus den Koordinaten eines jeden Punktes auf einer dimensionslosen Isotherme in **Abbildung 3.1** berechnen. Ein Verlauf oberhalb der Diagonalen in **Abbildung 3.1** für **Isotherme II** bedeutet eine Bevorzugung des Ions A gegenüber des Ions B und resultiert in einem Trennfaktor  $\alpha_B^A > 1$ , ein Verlauf unter der Diagonalen wie **Isotherme IV** das Gegenteil ( $\alpha_B^A < 1$ ). Bei einem diagonalen Verlauf wie **Isotherme III** wird kein Ion bevorzugt ( $\alpha_B^A = 1$ ). Je stärker ein Ion gegenüber dem anderen bevorzugt wird, desto weiter entfernt von der Diagonalen verläuft eine Isotherme. Die **Isotherme I** hat einen typischen beinahe rechteckigen Verlauf für schwach saure Kationenaustauscher für  $H^+$  als Ion A mit z.B.  $Ca^{2+}$  als Ion B ( $\alpha_B^A \gg 1$ ) (siehe **Tabelle 3.2**). Die besonders hohe Selektivität von  $H^+$  sorgt bereits bei relativ niedrigen Säurekonzentrationen für eine vollständige Konvertierung in  $H^+$ -Form (Höll, 1984b, SenGupta, 2017).

### 3.2.4 Ionenaustausch-Kinetik

Der zeitliche Ablauf einer Ionenaustauschreaktion zwischen beiden Phasen nach **Gleichung 4** ist als Kinetik definiert (Dorfner, 1991). Der kinetische Prozess des Ionenaustauschs lässt sich grundsätzlich in fünf Teilschritte aufteilen (Stetter, 2004, SenGupta, 2017):

1. Filmdiffusion des Gegenions  $A^+$  durch den Flüssigkeitsfilm an die Harzoberfläche
2. Partikeldiffusion des Gegenions  $A^+$  zur funktionellen Gruppe  $R^-$
3. Ionenaustauschreaktion der Gegenionen an der funktionellen Gruppe
4. Partikeldiffusion des Gegenions  $B^+$  an die Harzoberfläche
5. Filmdiffusion des Gegenions  $B^+$  durch den Flüssigkeitsfilm in die freie Lösung

Sobald also ein Ionenaustauscher mit einer wässrigen Lösung in Kontakt kommt, sinkt die Konzentration an Gegenionen A in der Lösung, da diese aus der freien Lösung in die Ionenaustauscherkugel wandern. Im Gegenzug nimmt die Konzentration der bis dahin im Harzinneren an die funktionellen Gruppen gebundenen Gegenionen B in der Lösung zu (**Abbildung 3.2**).



**Abbildung 3.2:** Illustration der Ionenaustauschreaktion zwischen dem Gegenion  $A^+$  und  $B^+$  und des Transports der Gegenionen zwischen freier Lösung und Ionenaustauscher nach SenGupta (2017)

Beeinflusst wird der Diffusionsfluss eines Ions durch den Gradienten seiner Konzentration und des elektrischen Potentials (Crittenden, 2012). Der spezifische Diffusionsfluss in Abhängigkeit des Konzentrationsgradienten wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$J_{i,D} = -D_i \nabla C_i \quad 13$$

Die Abhängigkeit des spezifischen Diffusionsflusses eines Ions vom Gradienten des elektrischen Potentials wird beschrieben durch:

$$J_{i,E} = -D_i \left[ z_i C_i \frac{F}{RT} \nabla \Phi_i \right] \quad 14$$

Summiert ergeben **Gleichung 13** und **14** die Nernst-Planck-Gleichung, die für alle beteiligten Ionen gilt:

$$J_i = -D_i \left[ \nabla C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \nabla \Phi_i \right] \quad 15$$

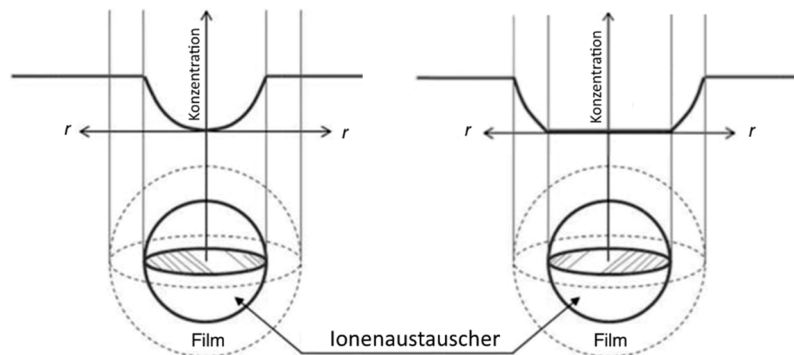
Aus der Nernst-Planck-Gleichung folgt unter den Bedingungen des Erhalts der Elektroneutralität und keines elektrischen Stromflusses für einen binären Ionenaustausch von Ionen gleicher Ladungszahl in einem idealen System wie in **Abbildung 3.2**, dass die Diffusionsflüsse beider Gegenionen im Inneren des Ionenaustauschers gleich sein müssen (Helfferich, 1956, Helfferich, 1965, Liberti und Helfferich, 1983):

$$\bar{J}_i = -\bar{D}_{AB} \nabla q_i \quad 16$$

Hier mit dem effektiven Interdiffusionskoeffizienten (Dorfner, 1991, SenGupta, 2017):

$$\bar{D}_{AB} = \frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 q_A + z_B^2 q_B)}{z_A^2 q_A \bar{D}_A + z_B^2 q_B \bar{D}_B} \quad 17$$

$\bar{D}_{AB}$  wird für  $q_A \ll q_B$  zu  $\bar{D}_A$  und  $q_B \ll q_A$  zu  $\bar{D}_B$ , was die Kontrolle des Diffusionsvorgangs durch die in der Minderheit vorliegenden am Ionenaustausch beteiligten Ionen verdeutlicht (Liberti und Helfferich, 1983).



**Abbildung 3.3: Radiale Konzentrationsprofile eines Ionenaustauschs unter dem geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss der Partikeldiffusion (links) bzw. Filmdiffusion (rechts) nach SenGupta (2017)**

Die Gesamtgeschwindigkeit der Interdiffusion der Ionen ist immer sowohl von der Filmdiffusion als auch der Partikeldiffusion der beteiligten Ionen abhängig und für gewöhnlich unabhängig von der Ionenaustauschreaktion an der funktionellen Gruppe, da diese im Vergleich zu den Diffusionsvorgängen sehr schnell ist (Höll, 1985, SenGupta, 2017). Ist einer der beiden Diffusionsvorgänge im Vergleich zum anderen besonders langsam, ist dieser der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Damit kann der schnellere Diffusionsvorgang bei einer Betrachtung der Gesamtgeschwindigkeit vernachlässigt werden und mathematische Beschreibungen vereinfachen sich. Verdeutlichen lässt sich das anhand der in **Abbildung 3.3** schematischen Darstellung der radialen Ionenkonzentrationsprofile eines Ionenaustauschers unter dem geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss eines einzelnen Diffusionsvorgangs. Eine Vernachlässigung des schnelleren Diffusionsvorgangs bedeutet, dass sein Konzentrationsgradient über die Distanz  $x \frac{dc_i}{dx}$  als konstant null angenommen werden kann. Ob eine solche Vereinfachung gegeben ist, lässt sich unter anderem mit der dimensionslosen Biot-Zahl abschätzen (Crittenden, 2012):

$$Bi = \frac{D_i C_{0,i} r_p}{\bar{D}_i \rho_p q_{eq,i}} = \frac{\text{Filmdiffusionsgeschwindigkeit}}{\text{Partikeldiffusionsgeschwindigkeit}} \quad 18$$

Bei Biot-Zahlen  $Bi < 1$  ist die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend (Crittenden, 2012, SenGupta, 2017). Bei  $Bi > 30-50$  gilt, dass allein die Partikeldiffusion die Diffusionsgeschwindigkeit kontrolliert (Riegel, 2009, SenGupta, 2017). Für Biot-Zahlen in der Größenordnung  $1 < Bi < 30-50$  ist von einer Abhängigkeit der Geschwindigkeit von beiden Diffusionsvorgängen auszugehen (Crittenden, 2012).

### 3.2.5 Reaktionsgekoppelter Kationenaustausch

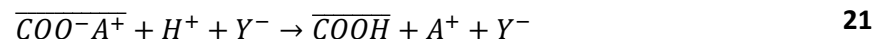
Der Anionenaustausch an einem stark basischen Anionenaustauscher gilt als reiner Ionenaustausch ohne Begleitung chemischer Reaktionen (Höll, 1985). Für diesen lautet die Kontinuitätsgleichung (Liberti und Helfferich, 1983):

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = -\nabla \cdot J_i \quad 19$$

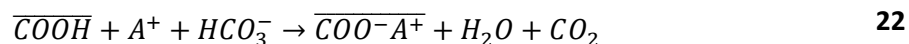
Für einen schwach sauren Kationenaustauscher in  $H^+$ -Form erweitert sich die Kontinuitätsgleichung um die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen  $R_i$ , die den Ionenaustausch begleiten (Liberti und Helfferich, 1983):

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = -\nabla \cdot J_i + R_i \quad 20$$

Bei der Regeneration des mit einem beliebigen Gegenion  $A^+$  beladenen Kationenaustauschers mit einer Säure  $HY$  handelt es sich bei der chemischen Reaktion um eine Assoziationsreaktion mit dem aus der Lösung stammenden  $H^+$  in der Form (Helfferich, 1965, Höll und Kirch, 1978, Höll, 1985):



Die Beladung mit einem beliebigen Gegenion  $A^+$  wird hingegen durch die Dissoziation der funktionellen Gruppe und Neutralisation von  $H^+$  mit einem aus der Lösung stammenden Coion – in der zentralen Trinkwasseraufbereitung häufig  $HCO_3^-$  – begleitet (Helfferich, 1965, Höll, 1985):



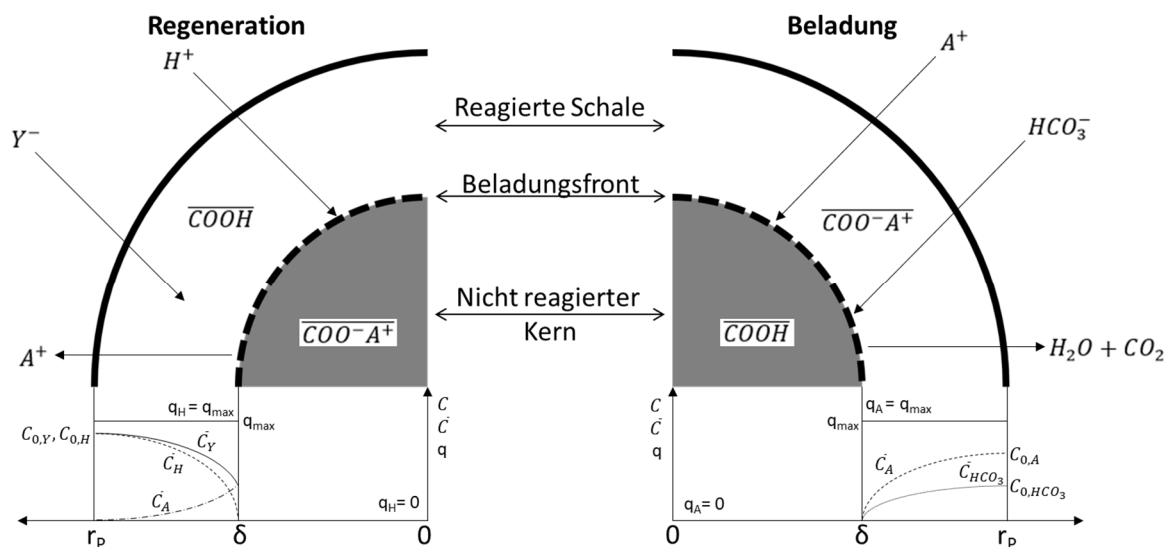
Die Assoziations- und Dissoziationsreaktionen laufen spontan an den funktionellen Carboxylgruppen ab und lassen sich auf ihre besonders hohe Affinität für  $H^+$  zurückführen (Helfferich, 1965, Höll und Sontheimer, 1975, Höll und Geiselhart, 1978). Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist vernachlässigbar schnell. Die an der Reaktion ebenfalls beteiligten Coionen diffundieren im Kationenaustauscher allerdings besonders langsam (Liberti und Helfferich, 1983). Durch ihre Beteiligung kann ein sogenannter *Shrinking-Core*-Mechanismus auftreten, bei dem sich während des Ionenaustausches eine scharfe Reaktionsfront im Ionenaustauscher zwischen einem nicht reagierten Kern und einer bereits reagierten Schale ausbildet (siehe **Abbildung 3.4**) (Höll, 1984b, Helfferich, 1995, SenGupta, 2017).

Bei der Regeneration liegt wegen der Assoziation der Carboxylgruppen in der reagierten Schale eine besonders geringe Donnan-Abschirmung gegenüber Coionen mit gleichem Ladungsvorzeichen wie die funktionellen Gruppen vor, die somit unter Erhalt der Elektroneutralität zusammen mit  $H^+$  in den Ionenaustauscher eindringen (Höll, 1985). Hohe Konzentrationen an Coionen können den Interdiffusionskoeffizienten und somit die Diffusionsgeschwindigkeit von  $H^+$  erhöhen (Höll, 1985). Während der Beladung läuft die Dissoziationsreaktion nur in Kombination mit einer Neutralisationsreaktion ab (Helfferich, 1965). Diese kann den Ionenaustausch auf zwei grund-

sätzlich unterschiedliche Arten begleiten – entweder im Ionenaustauscher lokal an den funktionellen Gruppen oder an der Ionenaustauscheroberfläche. Da in der reagierten Schale nur dissoziierte funktionelle Gruppen vorliegen, muss  $\text{HCO}_3^-$  in einer ausreichenden Konzentration in der Lösung vorliegen, um hier die Donnan-Abschirmung überwinden zu können (Helfferich, 1965, Höll, 1985). Ist die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration zu niedrig dafür, läuft die Neutralisationsreaktion nur an der Ionenaustauscheroberfläche ab und die Kinetik des Beladungsvorgangs unterscheidet sich im Grunde nicht von einer gewöhnlichen Partikeldiffusion (Helfferich, 1965, Höll und Geiselhart, 1978). Bei höheren  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen kann die Neutralisationsreaktion im Harzinneren ablaufen und die Beladungsfront schärft sich. Der Übergang zwischen beiden Abläufen liegt laut Helfferich (1965) im Konzentrationsbereich von 1-10 mEq/L. Bei Konzentrationen kleiner 1 mEq/L ist die Geschwindigkeit des Beladungsvorgangs unabhängig von der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration und besonders langsam (Helfferich, 1965, SenGupta, 2017). Bei höheren  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen wird der Diffusionsfluss von  $\text{A}^+$  durch die Partikeldiffusion von  $\text{HCO}_3^-$  bestimmt und verbessert sich mit zunehmender  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration (Helfferich, 1965, Liberti und Helfferich, 1983, Slater, 1991):

$$\bar{J}_{\text{A}^+} = -\bar{D}_{\text{HCO}_3^-} \nabla \bar{C}_{\text{A}^+} \quad 23$$

In allen Fällen eines reaktionsgekoppelten Kationenaustauschs kann die Film-Diffusion als einziger geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschlossen werden (Helfferich, 1965).



**Abbildung 3.4:** Schema des Shrinking-Core-Mechanismus bei Regeneration mit beliebiger Säure HY (links) und Beladung mit einem einwertigen Kation  $\text{A}^+$  (rechts) eines schwach sauren Kationenaustauschers inkl. der beteiligten Coionen; theoretische Konzentrations- und Beladungsprofile über den Partikelradius  $r_p$  und die reagierte Schale der Dicke  $\delta$  (unten)

### 3.2.6 Durchbruchverhalten eines Ionenaustauschfestbettfilters

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Ionenaustauschverfahren liegt das Ionenaustauschermaterial in einer immobilen Schüttung – dem Festbett – vor und wird während der Beladung von

dem zu behandelnden Wasser vertikal von oben durchströmt. Bei der anschließenden Gegenstrom-Regeneration wird das Festbett in umgekehrter Fließrichtung von dem Regeneriermittel durchströmt. Während der Beladung können Ionen im Wasser durch eine äquivalente Menge vom Ionenaustauscher stammender Ionen getauscht werden, bis das Festbett mit dem Zulauf im Gleichgewicht steht, d.h.  $C = C_0$ . Die Veränderung der Ionenkonzentration in der Lösung und der Ionenbeladung auf dem Ionenaustauscher führen zur Ausbildung axialer Konzentrations- und Beladungsprofile, die in Durchströmungsrichtung durch das Festbett wandern. Das axiale Konzentrationsprofil wird Massenübergangszone (engl. *Mass Transfer Zone* – MTZ) genannt und bezeichnet den Übergangsbereich zwischen vollständig beladenem und noch regeneriertem Festbettbereich (Crittenden, 2012). Bei der MTZ handelt es sich somit um die zum Ionenaustausch zwischen Lösung und Ionenaustauscher notwendige Festbettlänge (Crittenden, 2012). Erreicht eine MTZ den Filterablauf, steigt die Ablaufkonzentration an. Der Konzentrationsverlauf im Ablauf über die Zeit oder das durchgesetzte Lösungsvolumen wird als Durchbruchkurve bezeichnet (Worch, 2012). Überschreitet die Ablaufkonzentration einen festgelegten Zielwert oder ist sie gleich der Zulaufkonzentration, wird von einem Durchbruch gesprochen. Das Durchbruchverhalten eines Ionenaustauscherfestbetts wird von dem Austauschgleichgewicht und der Kinetik beeinflusst (Liberti und Helfferich, 1983).

### 3.2.6.1 Einfluss des Austauschgleichgewichts

Die Geschwindigkeit, mit der sich eine MTZ bzw. Konzentrationsfront in einem Festbett ausbreitet, ist definiert als Konzentrationsgeschwindigkeit  $v_{C_i}$  und wird durch eine Wellengleichung beschrieben (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004). Die Wellengleichung ist eine Funktion der reziproken Steigung  $\frac{\delta y}{\delta x}$  der dimensionslosen Ionenaustausch-Isothermen (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004):

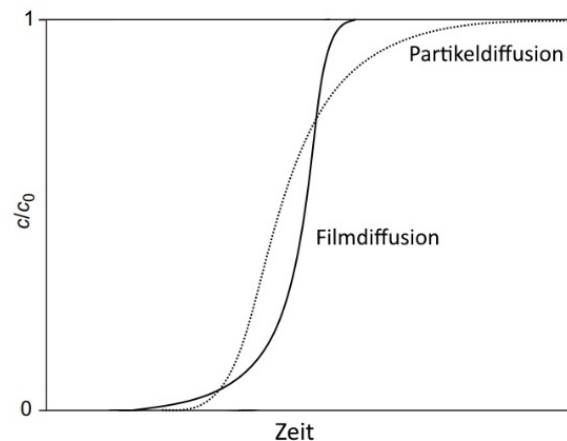
$$v_{C_i} = f\left(\frac{1}{\frac{\delta y}{\delta x}}\right) \quad 24$$

Daraus resultiert für eine konvexe Isotherme eines günstigen Gleichgewichts mit einem Trennfaktor  $\alpha > 1$ , dass bei großen Lösungskonzentrationen eines Ions A  $x_A$  mit kleiner Isothermensteigung  $\left(\frac{\delta y_A}{\delta x_A} < 1\right)$  die Konzentrationsgeschwindigkeit hoch ist. Umgekehrt haben kleine Lösungskonzentrationen  $x_A$  eine große Isothermensteigung  $\left(\frac{\delta y_A}{\delta x_A} > 1\right)$  und daher eine niedrige Konzentrationsgeschwindigkeit. Das Konzentrationsprofil schärft sich selbst und verschiebt sich so als konstantes Muster während seiner Ausbreitung über die Filterlänge (Slater, 1991). Für konkave Isothermen ungünstiger Gleichgewichte ( $\alpha < 1$ ) breiten sich kleine Konzentrationen hingegen schneller als hohe Konzentrationen aus – das Resultat ist während der Ausbreitung ein sich streuendes Konzentrationsprofil bzw. eine MTZ, die in ihrer Länge zunimmt. Es wird proportionales Muster genannt, da ohne kinetische Einflüsse die Länge der MTZ proportional zum von seinem Schwerpunkt zurückgelegten Weg im Filter ist (Worch, 2012).



### 3.2.6.2 Einfluss der Kinetik

Ob die Film- oder Partikeldiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, hat ebenfalls einen Einfluss auf das Durchbruchverhalten (Slater, 1991). Ist die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend, kommt es früh zu einem langsamen Konzentrationsanstieg im Ablauf. Die Durchbruchskurve richtet sich anschließend zunehmend steiler auf und erreicht schnell die Zulaufkonzentration. Ist die Partikeldiffusion geschwindigkeitsbestimmend, kommt es zu einem späten aber schnelleren Konzentrationsanstieg, der anschließend abflacht, sodass die Ablaufkonzentration sich immer langsamer dem Zulaufniveau annähert (**Abbildung 3.5**). Dieser Einfluss der Kinetik zeigt sich bei Durchbruchskurven mit konstantem Muster (Slater, 1991). Bei Durchbruchskurven mit proportionalem Muster verstärkt ein Einfluss der Kinetik die Streuung des Profils für gewöhnlich – wenn sich überhaupt ein Einfluss feststellen lässt (Slater, 1991, Stetter, 2004). Unter Einfluss sowohl der Film- als aus der Partikeldiffusion ergeben sich Durchbruchskurven mit nahezu sigmoiden, punktsymmetrischen Formen (Riegel, 2009).

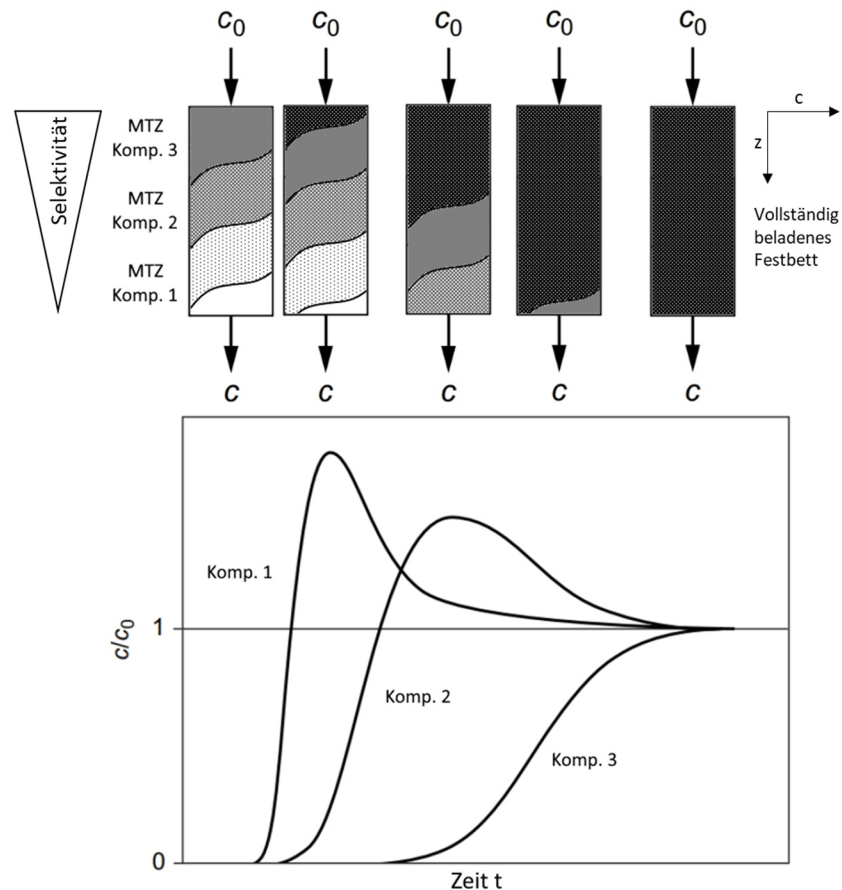


**Abbildung 3.5: Schematische Durchbruchskurven unter geschwindigkeitsbestimmten Einfluss der Film- oder Partikeldiffusion nach Riegel (2009)**

### 3.2.6.3 Durchbruchverhalten bei Mehrkomponentengemischen

Wird ein Ionenaustauscherfestbett mit einem Mehrkomponentengemisch beschickt, kann ein sogenannter chromatographischer Verdrängungseffekt auftreten, bei dem die Ablaufkonzentration einzelner Komponenten ihre Zulaufkonzentration übertrifft (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004, Worch, 2012). Der Grund ist die unterschiedliche Affinität einzelner Komponenten zum Ionenaustauscher. Jede am Ionenaustauscher adsorbierbare Komponente bildet eine MTZ aus, die sich in Abhängigkeit der Affinität gegenüber dem Ionenaustauscher mit einer individuellen Konzentrationsgeschwindigkeit im Festbett ausbreitet. Je größer die Affinität, desto langsamer breitet sich eine MTZ aus. Eine Komponente mit kleiner Affinität und daraus folgend hoher Konzentrationsgeschwindigkeit erreicht frisch regenerierte Festbettregionen früher, wo sie zunächst konkurrenzfrei adsorbiert. Erreicht die MTZ einer Komponente größerer Affinität dieselbe Festbettregion, stellt sich dort ein neuer Gleichgewichtszustand am Ionenaustauscher ein,

bei dem die Komponente mit großer Affinität die Komponente mit kleiner Affinität (teilweise) verdrängt. Hat die MTZ der Komponente kleiner Affinität das Ende des Festbetts bereits erreicht, erhöht sich die bereits zunehmende Ablaufkonzentration durch den Verdrängungseffekt weiter – eine Konzentrationsüberhöhung ( $C_i > C_{i,0}$ ) kann auftreten (siehe **Abbildung 3.6**). Häufig überlappen sich die MTZ einzelner Komponenten (Worch, 2012).



**Abbildung 3.6: Ausbreitung von überlappenden MTZ (oben) und daraus resultierende individuelle Durchbruchkurven (unten) bei drei Komponenten im Zulauf nach Worch (2012)**

Chromatographische Verdrängungseffekte setzen sich überschneidende Bindungsmechanismen zwischen Komponenten und Ionenaustauscher voraus. D.h. zwei Komponenten, die mit einem grundsätzlich anderen Bindungsmechanismus mit einem Ionenaustauscher wechselwirken – z.B. nur Ionenaustausch an funktionellen Gruppen vs. nur Van-der-Waals-Bindung an der Polymermatrix, werden sich gegenseitig nicht verdrängen.

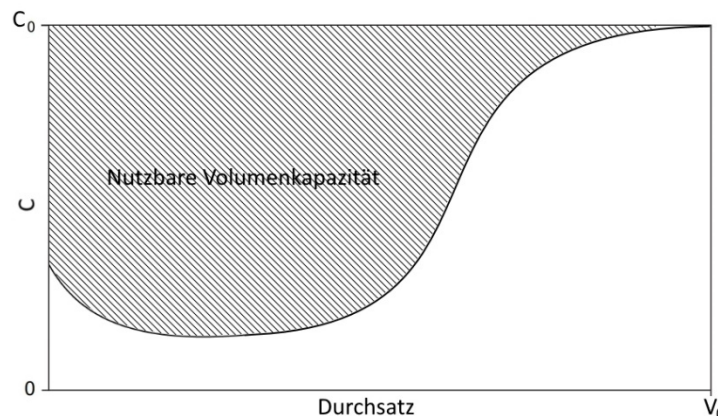
### 3.3 Nutzbare Volumenkapazität

Bei der Untersuchung eines Ionenaustauscherfestbettfilters werden Datensätze anhand von Durchbruchkurven und Regenerationskurven zur Auswertung erstellt (Crittenden, 2012). So wie ein Konzentrationsverlauf am Ablauf während einer Beladung als Durchbruchkurve bezeichnet wird, wird der Konzentrationsverlauf am Eluatausgang während einer Regeneration

Regenerationskurve genannt (Slater, 1991, Crittenden, 2012). Durch ihre Auswertung lassen sich Massen bilanzieren, Erkenntnisse zur Reversibilität der stattgefunden Ionenaustausch- bzw. Adsorptionsprozesse gewinnen und wie im letzten Kapitel beschrieben, Aussagen zu Austauschgleichgewichten und Kinetik treffen (Slater, 1991). Wird eine vom Ionenaustauscher bei der Beladung aufgenommene oder bei der Regeneration abgegebene Ionenmenge auf das Bettvolumen des Ionenaustauscherharzes bezogen, entspricht dies der Definition der nutzbaren Volumenkapazität (NVK) (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004, Inamuddin und Luqman, 2012):

$$NVK = \frac{C_0 V_{Bel.} - \int_0^{V_{Bel.}} C \, dV}{V_{Harzbett}} = \frac{\int_0^{V_{Regen.}} C \, dV - C_0 V_{Regen.}}{V_{Harzbett}} \quad 25$$

Der erste Term entspricht einer Berechnung anhand einer Durchbruchskurve wie in **Abbildung 3.7**, der zweite Teil anhand einer Regenerationskurve, bei der Konzentrationen deutlich größer als  $C_0$  auftreten. Die nutzbare Volumenkapazität fällt beeinflusst durch Betriebsbedingungen eines Ionenaustauschprozesses immer kleiner als die Gesamtkapazität aus (Gimbel, Jekel und Ließfeld, 2004). Aus diesem Grund wird sie zur Bewertung der Effizienz gewählter Betriebsbedingungen genutzt. In **Abbildung 3.7** ist eine schematische Durchbruchskurve abgebildet, bei der aufgrund einer unvollständigen Ionenaustauscherregeneration die Ablaufkonzentration von  $C = 0$  nicht erreicht wird.



**Abbildung 3.7:** Schematische Durchbruchskurve eines unvollständig regenerierten Ionenaustauscherfestbetts inklusive nutzbarer Volumenkapazität

### 3.4 Skalierung eines Festbetts mithilfe geometrischer und hydrodynamischer Ähnlichkeiten

Während mithilfe von Anlagen im großtechnischen Maßstab gewünschte Produkte oder im Falle der Wasseraufbereitung gewünschte Produktqualitäten erzeugt werden, dienen Anlagen in einem kleineren Labor- oder Pilotmaßstab der Untersuchung der Einflüsse von Betriebsparametern (Pell, 1990). Studien mit Ionenaustauscherfestbettfiltern in diesen Maßstäben werden zur

Bewertung und Prognose der Ionenentfernung genutzt, wenn eine ausschließlich mathematische Modellierung des Prozesses praktisch nicht durchführbar ist oder Modellparameter durch Experimente zu ermitteln sind (Inglezakis, 2010b, Crittenden, 2012). Eine gelungene Anlagenskalisierung erlaubt eine Übertragung der Labor- und Pilotergebnisse auf den großtechnischen Maßstab (Inglezakis, 2010b). Dabei haben Anlagen kleinen Maßstabs den Vorteil geringer Investitions- und Betriebskosten sowie einer hohen Flexibilität bei den Untersuchungen durch einen kleineren Material- und/oder Zeitaufwand.

Bei der Skalierung eines Festbetts ist die Vergleichbarkeit des Stoffübergangs, der nutzbaren Volumenkapazität und der Durchbruchkurven am wichtigsten (Inamuddin und Luqman, 2012, Crittenden, 2012). Um diese Vergleichbarkeit bei einer Skalierung zu gewährleisten, gelten laut Inglezakis (2006) zwei grundlegende Regeln zwischen großtechnischen Maßstab (engl. *full scale* – FS) und Labormaßstab (engl. *laboratory scale* – LS):

$$\bar{t}_{FS} = \bar{t}_{LS} \quad \mathbf{26}$$

$$d_{p,FS} = d_{p,LS} \quad \mathbf{27}$$

Neben der mittleren Verweilzeit  $\bar{t}$  und dem Partikeldurchmesser  $d_p$  ist ebenfalls die Oberflächenfließgeschwindigkeit  $v_s$  einzubeziehen (Inglezakis, 2006, Crittenden, 2012, Kannan, Pal und Banat, 2020):

$$v_{s,FS} = \frac{\dot{V}_{FS}}{\frac{\pi}{4} d_{Harzbett,FS}^2 \varepsilon} = v_{s,LS} = \frac{\dot{V}_{LS}}{\frac{\pi}{4} d_{Harzbett,LS}^2 \varepsilon} \quad \mathbf{28}$$

Bleibt die Festbetthöhe bei der Skalierung konstant, können kleinmaßstäbliche Festbettfilter unter Einhaltung der **Gleichungen 26, 27** und **28** auf einen großen Maßstab hochskaliert werden (Crittenden, 2012). Wenn die räumlichen Dimensionen des Festbetts bei einer Skalierung jedoch verändert werden, können Verweilzeit und Fließgeschwindigkeit nicht konstant gehalten werden und das Durchbruchverhalten ändert sich, da sich zwangsläufig die hydrodynamischen Bedingungen und der Stoffübergang verändern (Inglezakis, 2010b, Crittenden, 2012). Eine Methode, dieses Problem zu lösen, ist ein Rapid Small Scale Column Test (RSSCT), bei dem Skalierungsbeziehungen durch Gleichsetzung dimensionsloser Parameter der klein- und großmaßstäblichen Festbettfilter formuliert werden (Crittenden, Berrigan und Hand, 1986, Kannan, Pal und Banat, 2020). So kann für viele Adsorptionsprozesse in Festbetten aus z.B. granulierter Aktivkohle (GAK) oder granuliertem Eisenhydroxid (GEH) perfekte Ähnlichkeit zwischen kleinem und großem Anlagenmaßstab erreicht werden (Sperlich, 2010, Poddar, 2013). Zum Erhalt dieser Ähnlichkeit müssen jedoch unterschiedliche Partikeldurchmesser für das Adsorptionsmittel in beiden Maßstäben vorliegen (Crittenden, Berrigan und Hand, 1986). Bei kugelförmigen Ionenaustauschern gilt, dass der Partikeldurchmesser nicht verkleinert werden kann, ohne die Form, die spezifische Oberfläche sowie die Strömungsbedingungen an dieser Oberfläche zu verändern. Dies kann sowohl den Stoffübergang als auch den Druckverlust über die Bettlänge stark beeinflussen (Inglezakis, 2006). Zwar kommen etwa Schäfer, Kemtchou und Peuker (2016) in ihren Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass die Kapazität eines Ionenaustauschers durch Mahlen des

Materials nicht abnimmt. Laut Schaefer et al. (2019) gilt dies jedoch wiederum nicht für die Entfernung von Perfluoralkylsäuren (PFAS). Die Autoren setzen allerdings RSSCTs erfolgreich mit einem gemahlene Anionenaustauscher um und erarbeiten eine mathematische Beziehung, um die Veränderung der Ionenaustauschkapazität in Bezug auf PFAS als Folge des Mahlens vorherzusagen. Ob eine Vergleichbarkeit zwischen Experimenten mit gemahlene und normalem Ionenaustauscherharz existiert und wie zufriedenstellend diese ausfällt, ist nicht eindeutig und Gegenstand aktueller Forschung (Schäfer, Kemtchou und Peuker, 2016, Schaefer et al., 2019). In der Regel wird bei der Skalierung von Ionenaustauscherfestbettfiltern die Größe der Ionenaustauscher nicht verändert und **Gleichung 27** somit eingehalten, um betriebliche und hydrodynamische Herausforderungen zu minimieren (Kannan, Pal und Banat, 2020). Beeinflusst die Partikeldiffusion die Gesamtgeschwindigkeit eines Ionenaustauschs maßgeblich, ist mit dem Partikeldurchmesser  $d_p$  die mittlere Verweilzeit  $\bar{t}$  bzw. Leerbettverweilzeit (engl. *empty bed contact time* – EBCT) bevorzugt konstant zu halten (Inglezakis, 2006, Crittenden, 2012). Die Fließgeschwindigkeit  $v$  übt in dem Fall einen eingeschränkten Einfluss auf Stoffübergang durch Veränderung der Filmdiffusion aus und es ist plausibel, diese mit den räumlichen Dimensionen des Festbetts zu skalieren, sodass die **Gleichungen 26 und 27** unter Vernachlässigung der **Gleichung 28** eingehalten werden.

Die mittlere Verweilzeit  $\bar{t}$  und die mit ihr verwandte Leerbettverweilzeit EBCT werden berechnet nach (Inglezakis, 2006):

$$EBCT = \frac{V_{Harzbett}}{\dot{V}} = \frac{Z}{v_{EB}} \quad 29$$

$$\bar{t} = \frac{\varepsilon V_{Harzbett}}{\dot{V}} = \frac{\varepsilon Z}{v_{EB}} = \frac{Z}{v} = \varepsilon EBCT \quad 30$$

Zur Vermeidung von Randeckten und Kurzschlussströmungen bei der Skalierung eines Festbetts wurden geometrische Mindestverhältnisse und Bedingungen für die dimensionslosen Kennzahlen Peclet und Reynolds definiert, die zusammen mit den zuvor beschriebenen kritischen Parametern aus **Gleichung 26 und 27** in **Tabelle 3.3** vorzufinden sind.

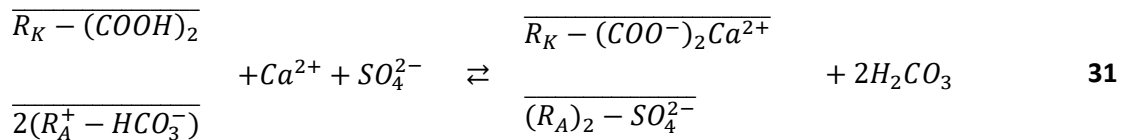
**Tabelle 3.3: Relevante Betriebsparameter, geometrische Verhältnisse, Kennzahlen und einzuhaltende Kriterien nach Inglezakis (2006)**

Parameter	Kriterium	Einfluss
$\bar{t}$	Konstant (Inglezakis, 2006)	Kritisch
$d_p$	Konstant (Inglezakis, 2006)	Kritisch
$\frac{d_{Harzbett}}{d_p}$	$\geq 7$ (Arbuckle und Ho, 1990) $\geq 10$ (Hayes, Afacan und Boulanger, 1995) $\geq 25$ (Crittenden, 2012) $\geq 30$ (Inglezakis, 2010b)	Minimal
$\frac{Z}{d_{Harzbett}}$	$\geq 5$ (Inglezakis, 2010a)	Minimal
$\frac{d_{Harzbett,FS}}{d_{Harzbett,LS}}$	$\leq 10$ (Inamuddin und Luqman, 2012)	Minimal
$\varepsilon$	$\frac{d_{Harzbett}}{d_p} \geq 10$ (Beavers, Sparrow und Rodenz, 1973, Benyahia und O'Neill, 2005, Inglezakis, 2010b)	Minimal
$v$	Geschwindigkeitsbestimmung durch Partikeldiffusion (Inglezakis, 2010b)	Minimal
$Pe_L$	$\frac{Z}{d_p} \geq 150$ (Inglezakis, 2010b)	Minimal
$Re_p$	$\frac{Z}{d_p} \geq 150$ oder bei Geschwindigkeitsbestimmung durch Partikeldiffusion inkl. Propfenströmung (Inglezakis, 2010b)	Minimal

## 3.5 CARIX™-Verfahren

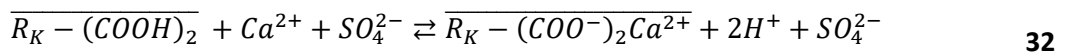
### 3.5.1 Verfahrensprinzip

Wie bereits in **Kapitel 3.1** kurz dargestellt handelt es sich bei dem CARIX™-Verfahren um ein Ionenaustauschverfahren, welches zur Teilentsalzung vor allem in der zentralen Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird. Die kombinierte Verminderung von hauptsächlich Härte sowie den Neutralsalzanionen  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  und  $Cl^-$  wird durch Einsatz eines schwach sauren Kationenaustauschers in  $H^+$ -Form und stark basischen Anionenaustauscher in  $HCO_3^-$ -Form in einem Mischbett erreicht. Während der Teilentsalzung werden in Wasser gelöste Ionen durch an den Ionenaustauschern adsorbierten Kohlensäurespezies ersetzt. Diese reagieren anschließend zu  $CO_2$  und  $H_2O$ .

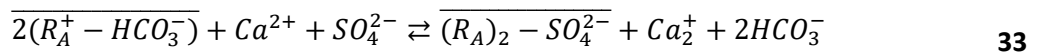


Die Triebkraft des CARIX™-Verfahrens ist dabei die CO<sub>2</sub>-Konzentration bzw. der CO<sub>2</sub>-Partialdruck. Ist diese niedrig, werden die Ionenaustauscher entsprechend der **Gleichung 31** von links nach rechts beladen. Bei einer hohen CO<sub>2</sub>-Konzentration kehrt sich die Reaktion dem Prinzip des kleinsten Zwangs folgend um.

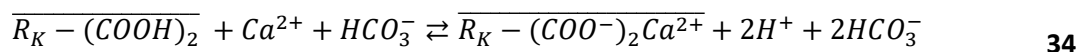
Der schwach saure Kationenaustauscher kann aufgrund seiner schwachen Dissoziation nur mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> assoziierte Härte – sogenannte Karbonathärte oder auch temporäre Härte – tauschen. Ohne die Neutralisation mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> käme es zur Bildung starker Säuren nach **Gleichung 32** und in der Folge zur Abnahme des pH-Wertes und des Dissoziationsgrads des Kationenaustauschers (Greenleaf und SenGupta, 2012).



Durch den Ionenaustausch von Neutralsalzanionen gegen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> am stark basischen Anionenaustauscher wird Nichtkarbonathärte in Karbonathärte umgewandelt. Im Mischbett mit dem Anionenaustauscher verbessert sich so die Kationenentfernung durch den höheren Anteil der für den Kationenaustauscher verfügbaren Härte. Da am Kationenaustauscher freigesetztes H<sup>+</sup> nicht spontan und vollständig mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> reagiert, liegt bei der Beladung wiederum ein leicht saurer und damit für den Anionenaustausch günstiger pH-Wert vor (Höll, 1985).



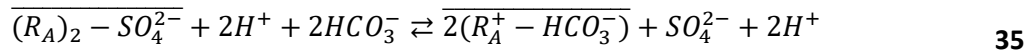
Aus den **Gleichungen 31-33** folgt so, dass die Beladungen der einzelnen Ionenaustauscher sich gegenseitig begünstigen. Anders als die **Gleichung 31** jedoch vermuten lässt, liegt keine streng stöchiometrische Kopplung zwischen Anionen- und Kationenaustausch vor. In der Regel ist die nutzbare Kapazität des Kationenaustauschers aufgrund der unterschiedlichen Dissoziationseigenschaften größer als die des Anionenaustauschers (Höll und Kiehling, 1982a). Als Folge läuft am Kationenaustauscher eine Entcarbonisierung – die Verminderung der Karbonathärte – ab, nachdem die Phase der Teilentsalzung mit der Erschöpfung des Anionenaustauschers stoppt (Höll und Kiehling, 1982a, Höll und Kiehling, 1982b):



Aufgrund der hohen Affinität des schwach sauren Kationenaustauschers gegenüber H<sup>+</sup> lässt sich dieser mit Säuren geringer Konzentration sowie Reinheit und schwachem Dissoziationsverhalten regenerieren (Höll und Kiehling, 1983). Bei einer Regeneration in Abwesenheit eines stark basischen Anionenaustauschers nach **Gleichung 34** von rechts nach links steigen die Ca<sup>2+</sup>-Konzentration und der pH-Wert der Lösung durch die Aufnahme von H<sup>+</sup>. Bei konstantem CO<sub>2</sub>-Druck führt

dies zu einer für die Regenerationseffizienz nachteiligen Verschiebung des chemischen Gleichgewichts (Höll und Kiehling, 1982a).

Bei der Regeneration des Anionenaustauschers ohne Kationenaustauscher kommt es zu einer starken Selbsthemmung durch die Bildung starker Säuren nach **Gleichung 35**. Infolge einer Absenkung des pH-Wertes kommt es zu keiner weiteren Dissoziation der Kohlensäure und es findet keine nennenswerte Regeneration statt (Höll und Kiehling, 1981).



Durch die Kombination beider Ionenaustauscher verlagert sich die Gleichgewichtslage des Gesamtsystems in einen für beide Regenerationen günstigeren Bereich. Die Regeneration des Kationenaustauschers puffert den pH-Wert ab, sodass  $HCO_3^-$  in einer für die Anionenaustauscherregeneration notwendigen Konzentration vorliegt. Die Bildung starker Säuren bei der Anionenaustauscherregeneration senkt den pH-Wert und steigert wiederum die Regenerationseffizienz des Kationenaustauschers.

### 3.5.2 Einsatzbereiche und Grenzen der Anwendbarkeit

Das CARIX™-Verfahren wird hauptsächlich in der zentralen Trinkwasseraufbereitung in Deutschland zur kombinierten Enthärtung/Entcarbonisierung und Neutralsalzanionenentfernung – vor allem  $SO_4^{2-}$  und/oder  $NO_3^-$  – eingesetzt (DVGW W 235-3 (A):2012, Höll und Hagen, 2002, Höll und Hagen, 2009). Der Einsatz eines mit  $CO_2$  regenerierten Kationenaustauschers allein zur Entcarbonisierung ist möglich, aber selten (Höll, 1995, DVGW W 235-3 (A):2012). Eine reine Neutralsalzanionenelimination durch einen mit  $CO_2$  und  $CaCO_3/Ca(OH)_2/CaCO_3 \cdot MgCO_3$  regenerierten Anionenaustauscher wurde während der Verfahrensentwicklung im Labor- und Pilotmaßstab getestet, jedoch nicht großtechnisch umgesetzt (Höll und Kiehling, 1981, Höll, 1984a, Höll, 1985, Höll, 1995). In großtechnischen Anlagen werden aktuell keine weiteren Chemikalien außer  $CO_2$  zur regelmäßigen Regeneration eines Ionenaustauschermischbetts eingesetzt (DVGW W 235-3 (A):2012, Sauer und Gruber, 2019).

Laut Greenleaf und SenGupta (2012) ist ein effektiver und kosteneffizienter Verfahrenseinsatz möglich, wenn der Zulauf über hohe Konzentrationen an  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  sowie  $HCO_3^-$  verfügt.

Laut der Patentierung durch Sauer, Seyfferth und Hagen (2015) als  $CO_2$ -regeneriertes Ionenaustauschverfahren zur Verringerung von Chromat, Eisen, Mangan, Aluminium, Arsen, Fluorid, Ammonium, Phosphat und Uran in einem Konzentrationsbereich kleiner 1 mg/L ist eine solche Verringerung ein mögliches Aufbereitungsziel.

Im DVGW-Arbeitsblatt DVGW W 235-3 (A):2012 werden für einen wirtschaftlichen Einsatz des CARIX™-Verfahrens zur zentralen Enthärtung von Trinkwasser folgende Zulaufwasserparameter begrenzt:

- Härte bis ca. 14 mEq/L (ca. 40°dH)
- $c(SO_4^{2-})$  bis 8,32 mEq/L (ca. 400 mg/L)



- $c(\text{NO}_3^-)$  bis 1,61 mEq/L (ca. 100 mg/L; abhängig vom Aufbereitungsziel und  $c(\text{SO}_4^{2-})$ )

Zusätzlich werden im DVGW W 235-1:2009 weitere Anforderungen an die Zulaufwasserqualität gestellt (siehe **Tabelle 3.4**).

**Tabelle 3.4: Empfohlene Zulaufwasserqualitäten des CARIX™-Verfahrens zur zentralen Enthärtung von Trinkwasser nach DVGW W 235-1:2009**

Wasserparameter	Empfehlung
$c(\text{Fe}^{2+})$	< 0,1 mg/L
$c(\text{Fe}^{3+})$	< 0,1 mg/L
$c(\text{Mn}^{2+})$	< 0,1 mg/L
$c(\text{PO}_4^{3-})$	< 1,0 mg/L
Trübung	< 5 FNU
Organisch gebundener Kohlenstoff	< 3 mg/L
$c(\text{Al}^{3+})$	möglichst gering

### 3.5.3 Wesentliche Merkmale einer CARIX™-Regeneration

Bei einer CARIX™-Regeneration wird Rohwasser in einem separaten Regenerierspeicher zunächst bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck von 8-12 bar mit  $\text{CO}_2$  angereichert (DVGW W 235-3 (A):2012). Anschließend wird das so erzeugte Regenerierwasser bei einem im Ionenaustauscherbehälter vorliegenden  $\text{CO}_2$ -Druck von 5-6 bar im Aufstrom durch das Ionenaustauschermischbett gefördert (Höll und Hagen, 1992, Fritz und Leiber, 1994, DVGW W 235-3 (A):2012, Sauer, 2016).

Durch die Wiederverwendung von Abwasseranteilen beträgt die Ausbeute großtechnischer Anlagen nach **Gleichung 36** in der Regel 85-95 %, wobei die Ausbeute vor allem von der Zulaufwasserqualität sowie vorgegebener maximalen Ablaufkonzentrationen abhängig ist (Höll, 1985, Ruhland, 2004, DVGW W 235-3 (A):2012, Krüger, 2016, Sauer und Gruber, 2019). Bei der Abwasserrückgewinnung wird in existierenden großtechnischen Anlagen zumeist das Abwasser der Spülung (1-2 BV) und Vorfiltration (ca. 1 BV) sowie die letzten 1-2 BV Abwasser der Regeneration wiederverwendet. Dabei wird das Abwasser (Eluat) in einem Eluatspeicher bis zur nächsten Regeneration aufgefangen und dann als Rohwasser zur Herstellung des Regenerierwassers in den Regenerierspeicher eingespeist (Sauer, 2016). Durch eine solche Abwasserrückgewinnung kann sich neben der Ausbeute auch die Ionenentfernung verbessern. So kam es laut Hagen (1984) durch die Wiederverwendung von 1 BV Spülabwasser sowie der letzten 1,5 BV der Regeneration zu einer stärkeren Anionenentfernung. Begründet wurde dies mit einer höheren Konzentration an  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  im Regenerierwasser (Hagen, 1984). Die gesteigerte Anionenentfernung resultierte dabei in einer stärkeren Abnahme der mittleren Trinkwasser-Säurekapazität.

Eine Bettfluidisation durch einen intermittierenden Gaseintrag im Aufstrom wird zur Homogenisierung und Auflockerung des Ionenaustauschermischbetts während der Regeneration empfohlen (Fritz und Leiber, 1994, DVGW W 235-3 (A):2012). Laut Höll (1985) kann dadurch die aus möglichen Ausfällungen resultierende Verbackung von Ionenaustauschermaterial vermieden werden. Ob bei großtechnischen Anlagen überhaupt noch Ausfällungen auftreten, ist unklar. So schreibt Höll (1995) etwa, dass bei Pilotversuchen in Bad Rappenau im Jahr 1986 aufgrund von ausbleibenden Ausfällungen auf einen CO<sub>2</sub>-Gaseintrag komplett verzichtet werden konnte. Eine Homogenisierung und Auflockerung des Ionenaustauschermischbetts mittels Spülluftgebläse ist laut den neusten Gebrauchsmusterschriften beim Verfahren jedoch nach wie vor vorgesehen (Veolia Water Technologies Deutschland GmbH, 5. Juli 2021a, Veolia Water Technologies Deutschland GmbH, 5. Juli 2021b).

Bis zu 98 % des während der Regeneration nicht genutzten CO<sub>2</sub> kann mittels Eluatentgasung bei Atmosphären- oder Unterdruck zurückgewonnen und wiederverwendet werden (Sauer, 2016, Veolia Water Technologies Deutschland GmbH, 5. Juli 2021a). Durch CO<sub>2</sub> als Regeneriermittel kommt es so zu keiner zusätzlichen Abwasseraufsalzung aufgrund eines überstöchiometrischen Regeneriermitteleinsatzes. Zudem ist aufgrund der chemisch schonenden Regeneration mit CO<sub>2</sub> laut Hersteller in der Regel auch über mehrere Jahrzehnte nur ein minimaler Abrieb des Ionenaustauschermaterials festzustellen, weshalb aus diesem Grund kein Material erneuert bzw. ausgetauscht werden muss (Sauer, 2016).

Laut den Gebrauchsmusterschriften Veolia Water Technologies Deutschland GmbH (2021a) und Veolia Water Technologies Deutschland GmbH (2021b) können bei neusten CARIX™-Anlagen mit zusätzlichen Trinkwasser- und/oder Eluatmembranentsalzungsanlagen die Abwasservolumenströme sowie der Energie- und CO<sub>2</sub>-Verbrauch verringert werden. Damit sollen im Vergleich zur bestehenden CARIX™-Regeneration bis zu 70 % weniger Abwasser entstehen, bis zu 30 % weniger CO<sub>2</sub> sowie 40 % weniger Energie nötig sein.

Auf eine detaillierte Darstellung der Anlagentechnik sowie des Verfahrensablaufs bei großtechnischen CARIX™-Anlagen wird hier verzichtet, da im Zuge dieser Arbeit lediglich der CARIX™-Kernprozess, d.h. ein mit CO<sub>2</sub> regeneriertes Ionenaustauschermischbett, ohne die oben aufgeführten technischen Maßnahmen zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit bzw. der Verfahrensleistung untersucht wurde (siehe **Kapitel 4.4**).

### **3.6 NOM im Berliner Trinkwasser**

Zur Trinkwassergewinnung in Berlin wird häufig eine Uferfiltration angewendet. Diese bewirkt Verweilzeiten in Porengrundwasserleitern von einigen Wochen bis Jahren und somit eine Elimination von biologisch abbaubaren gelöstem organischen Kohlenstoff (engl. biodegradable dissolved organic carbon – BDOC), Viren, Bakterien und abbaubaren organischen Spurenstoffen aus dem Oberflächenwasser. So wird ein biostabiles, qualitativ hochwertiges Wasser erzeugt, das nach einer geringen zusätzlichen zentralen Behandlung im Trinkwassernetz verteilt werden

kann (Grünheid, Amy und Jekel, 2005, Handl, Schmoller und Perfler, 2020). Die im aufbereiteten Trinkwasser verbleibenden natürlichen organischen Substanzen (engl. *natural organic matter* – NOM), die per Definition einen natürlichen Ursprung haben, bestehen nach Huber et al. (2011) aus den Fraktionen der Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks, niedermolekularen Säuren und niedermolekularen Neutralstoffe. NOM können mithilfe des organisch gebundenen Kohlenstoffs (engl. *total organic carbon* – TOC) quantitativ charakterisiert werden, wobei sie in Grundwasser nahezu vollständig als gelöster organischer Kohlenstoff (engl. *dissolved organic carbon* – DOC) vorliegen (Kölle, 2012, Bayarsaikhan, Ruhl und Jekel, 2016, Regan, Hynds und Flynn, 2017). Per Definition handelt es sich beim DOC um die TOC-Fraktion, welche einen 0,45 µm-Filter passieren kann (Filella, 2009, Sillanpää, 2014, Regan, Hynds und Flynn, 2017). Huminstoff- bzw. DOC-Konzentrationen in deutschen Grundwässern liegen laut einer von Kölle (2012) durchgeführten Umfrage bei deutschen Grundwasserwerken zwischen 0,1 und 20,0 mg/. International können diese Konzentrationen noch größer ausfallen, wobei hier ein häufig anzutreffender Konzentrationsbereich für Grundwässer 0,1-4,0 mg/L ist (Aiken, 1985, Leenheer und Croué, 2003, Steinberg, 2003, Regan, Hynds und Flynn, 2017). Aufgrund des hohen Anteils an Uferfiltrat verfügt das Berliner Trinkwasser mit  $3,9 \pm 0,9$  mg/L über eine vergleichsweise hohe mittlere DOC-Konzentration, das Wasserwerk Friedrichshagen liegt mit 3,6 mg/L DOC knapp darunter (BWB, 2021).

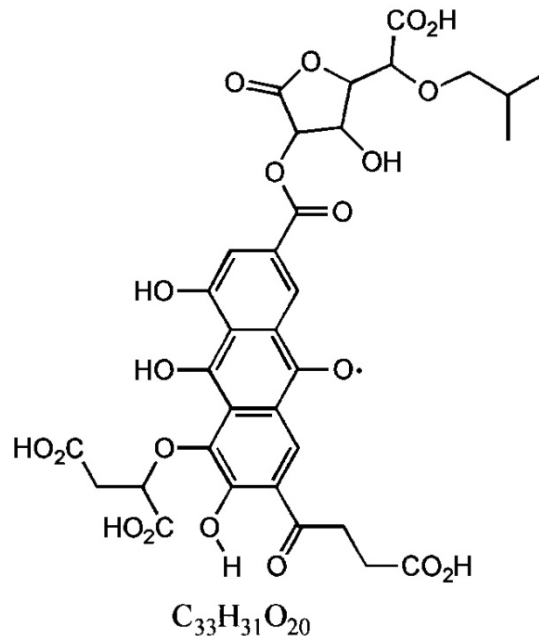
### 3.6.1 Definition und chemische Eigenschaften von Huminstoffen

Huminstoffe sind eine refraktäre organische Substanzklasse der in Wasser enthaltenen NOM, die sich mit dem „ersten Prinzip der Huminstoffe“ nach MacCarthy (2001b) beschreiben lässt:

„Huminstoffe sind ein außerordentlich komplexes, amorphes Gemisch hochgradig heterogener, chemisch reaktiver und dennoch hitzebeständiger Moleküle, die während der frühen Diagenese beim Zerfall von Biomaterie entstehen und in der Umwelt ubiquitär durch Prozesse gebildet werden, die eine chemische Reaktion von zufällig aus einem Pool verschiedener Moleküle ausgewählten Arten und eine zufällige chemische Veränderung von Vorläufermolekülen beinhalten.“

Aufgrund der Komplexität und Uneinheitlichkeit ihrer Molekülstruktur und ihrer chemischen Reaktivität stehen Huminstoffe im – zuletzt zunehmenden – Fokus intensiver Forschung, dank dem inzwischen zahlreiche Strukturfragmente und Bindungstypen dieser Substanzklasse identifiziert werden konnten (Filella, 2009, Huber et al., 2011, Kölle, 2012, Sillanpää, 2014). Ihre Elementzusammensetzung beträgt in etwa 40-60 % Kohlenstoff, 30-50 % Sauerstoff, 4-5 % Wasserstoff, 1-4 % Stickstoff, 1-2 % Schwefel und 0-0,3 % Phosphor (Thurman, 1985, Worch, 1997, Sutzkover-Gutman, Hasson und Semiat, 2010). Die Moleküle setzen sich aus aromatischen und aliphatischen Segmenten zusammen, besonders aus Hexose- und Pentoseeinheiten sowie Aminosäuren (Davies et al., 2001). Entsprechend kommen funktionelle Gruppen wie hauptsächlich Phenole und Carbonyle, aber auch Alkohole, Methylalkohole, Amine und Ketone sowie Bindungen wie Ether und Ester vor (MacCarthy, 2001a, Davies et al., 2001, Frimmel, 2002, Bolto, Dixon und

Eldridge, 2004, Shoba und Chudnenko, 2014, Schulz, 2020). Mit der Kenntnis dieser Strukturfragmente, funktioneller Gruppen und Bindungen lassen sich statistisch wahrscheinliche Molekülstrukturmodelle entwerfen, mit denen beobachtete Interaktionen erklärt und vorhergesagt werden können (MacCarthy, 2001a, Shoba und Chudnenko, 2014).



**Abbildung 3.8: Hypothetische Molekülstruktur eines Suwannee River Fulvinsäuremoleküls nach MacCarthy (2001a)**

Huminstoffe sind polydispers – ihre molekulare Masse kann zwischen wenigen hundert und mehreren hunderttausend Gramm pro Mol liegen und sie werden häufig in die Fraktionen *Humine*, *Huminsäuren* und *Fulvinsäuren* entsprechend ihrer pH-abhängigen Löslichkeit unterteilt (Bolto, Dixon und Eldridge, 2004). Während *Humine* gar nicht in Wasser löslich sind, weisen *Huminsäuren* im sauren Milieu eine sehr geringe Löslichkeit auf und können durch pH-Werte < 2 gefällt werden (Eifler, 2005). Die Fraktion der *Fulvinsäuren* bleibt über den gesamten pH-Bereich in Wasser gelöst. Die Huminstoffe sind durch ihre Molekülstruktur zu einer ganzen Reihe chemischer Reaktionen befähigt. Durch Dissoziation von häufig vorhandenen schwach sauren Carboxyl-Gruppen, aber auch Phenyl-Gruppen verhalten sie sich im neutralen pH-Bereich als Kolloide mit negativer Nettoladung bzw. Polyelektrolyte mit anionischem Charakter und verfügen über Pufferkapazitäten (Worch, 1997, Bolto, Dixon und Eldridge, 2004, Shoba und Chudnenko, 2014). Mit ihren zur Dissoziation fähigen Gruppen können sie zudem Wasserstoffbrückenbindungen formen sowie an Komplexbildungs- und Ionenaustauschreaktionen teilnehmen (Theng, 2012). Polarisierbare Gruppen sind zu Ion-Dipol-, Dipol-Dipol- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen in der Lage (Croué et al., 1999, Pürschel, 2014). Zusätzlich sind durch ihre ungeladenen aromatischen Molekülanteile auch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und hydrophobe Interaktionen möglich (Pürschel, 2014).

Basierend auf der hier aufgeführten chemischen Reaktivität von Huminstoffen existieren heute zahlreiche Methoden zu ihrer Charakterisierung, Quantifizierung und Fraktionierung. Für ausführliche Erläuterungen wird hier auf Aiken (1985), Frimmel (2002), Filella (2009), Matilainen et al. (2011), Theng (2012) und Sillanpää (2014) verwiesen.

### 3.6.2 Wechselwirkung von NOM und Anionenaustauschern

Auf Basis der im letzten Kapitel umrissenen Wechselwirkungen und Reaktionen sind im Trinkwasser enthaltene NOM zu Interaktionen mit Anionenaustauschern befähigt. Daher eignen sich diese einerseits zur NOM-Entfernung. Andererseits können Anionenaustauscher aber auch durch NOM-Adsorption negativ beeinflusst werden. Wenn in Folge einer kaum oder nicht umkehrbaren NOM-Adsorption die Ionenentfernung abnimmt, wird von organischem Fouling eines Anionenaustauschers gesprochen. Symptome eines solchen Foulings können ein erhöhter Bedarf an Regeneriermittel und/oder Spülwasser, eine erhöhte Durchfluss- und/oder Temperaturempfindlichkeit sowie eine Verschlechterung der Ablaufwasserqualität und Abnahme der Ionenaustauschkapazität sein (Abrams, 1982). Verursacht werden diese Symptome durch die direkte und indirekte Blockierung funktioneller Gruppen – im ersten Fall werden sie direkt durch organische Moleküle belegt und im zweiten Fall wird durch die Blockierung der Porenstruktur der Zugang zu ihnen erschwert oder gar unmöglich.

Ob ein Anionenaustauscher zur NOM-Entfernung geeignet und ob er resistent gegenüber organischem Fouling ist, hängt vom Zusammenspiel seiner Eigenschaften sowie der Beschaffenheit der vorliegenden NOM und Lösung ab. Dabei lassen sich die Wechselwirkungen zwischen NOM und Anionenaustauscher anhand der chemischen Struktur eines Anionenaustauschers auf zwei wesentliche Interaktionsbereiche reduzieren: die funktionellen Gruppen und die Polymermatrix.

Mit den stark basischen funktionellen Gruppen eines Anionenaustauschers wie im CARIX™-Verfahren, die über den gesamten pH-Bereich dissoziiert vorliegen, können elektrostatische Wechselwirkungen, d.h. vor allem Ionenaustauschreaktionen oder Ion-Dipol-Wechselwirkungen auftreten (Pürschel, 2014, SenGupta, 2017). Unpolare NOM-Molekülanteile können sich wiederum mittels nichtelektrostatischer  $\pi$ - $\pi$ - und hydrophoben Wechselwirkungen an die unpolare und hydrophobe Polymermatrix des Anionenaustauschers binden (Pürschel, 2014, Rahmani, 2017). Welcher Adsorptionsmechanismus in welchem Ausmaß abläuft, hängt vor allem von der Ladungsdichte und den unpolaren Molekülanteilen der organischen Moleküle selbst ab (Symons, Fu und Kim, 1995, Boyer und Singer, 2008, Pürschel, 2014, SenGupta, 2017). Dabei sind Moleküleigenschaften wie die Ladungsdichte oder räumliche Ausdehnung wiederum von der Beschaffenheit der vorliegenden Lösung abhängig, wie zum Beispiel pH-Wert, Konzentration zur Komplexbildungsreaktionen fähiger Kationen und Ionenstärke (Römken, Bril und Salomons, 1996, Croué et al., 1999, Boyer, Singer und Aiken, 2008, Comstock und Boyer, 2014).

Anionenaustauscher mit einer Polyacrylpolymermatrix wie der im CARIX™-Verfahren eingesetzte Amberlite™ PWA12 gelten aufgrund der ausgeprägten Hydrophilie ihrer Polymermatrix

als resistenter gegen organisches Fouling als Anionenaustauscher mit hydrophoberer Polystyrolpolymermatrix. Der Grund ist die Verringerung von nichtelektrostatischen, hydrophoben Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und der Polymerstruktur des Anionenaustauschers (Symons, Fu und Kim, 1995, Boyer und Singer, 2008, Dardel und Arden, 2012). So sorgt die Polyacrylpolymermatrix für elektrostatische Wechselwirkungen als primäre Adsorptionsmechanismen sowie eine daraus resultierende gesteigerte Reversibilität der NOM-Adsorption mithilfe hochkonzentrierter Ionenlösungen als Regeneriermittel. Hauptsächlich auf Basis nichtelektrostatischer Wechselwirkungen adsorbierende NOM werden infolge häufig ineffizienter entfernt und tragen weniger zur Verschmutzung des Anionenaustauschers bei. Wie Shuang et al. (2015) in ihrer Studie mit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von an Anionenaustauschern beider Polymermatrizen adsorbierten Huminstoffmolekülen zeigen können, sorgt die Hydrophilie der Polyacrylpolymermatrix dafür, dass NOM-Moleküle mit ihren unpolaren Anteilen weniger über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und hydrophobe Interaktionen mit einer Polyacrylpolymermatrix interagieren können. Das Resultat ist eine mittels Ionenaustausch ablaufende eher clusterartige Adsorption, bei der sich unpolare Moleküleanteile gebündelt von der Polymermatrix wegrichten. Im Vergleich dazu kommt es bei einem Anionenaustauscher mit Polystyrolpolymermatrix zu einer schichtartigen Adsorption über sowohl elektrostatische als auch nichtelektrostatische Wechselwirkungen (Shuang et al., 2015).

Neben der chemischen Struktur – Polymermatrix und funktionelle Gruppen – können anhand der Ergebnisse von Symons, Fu und Kim (1995), Bolto et al. (2002), Boyer und Singer (2008) und Cornelissen et al. (2008) Quellwassergehalt – die Fähigkeit eines Ionenaustauschers, Wasser aufzunehmen und zu binden – sowie Porenstruktur und Durchmesser eines Anionenaustauschers als wichtige Einflussfaktoren auf die NOM-Ad- und Desorption identifiziert werden. Dies wird sowohl auf das Größenausschlussprinzip als auch die Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Kinetik von Ad- und Desorption zurückgeführt.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Wässer

#### 4.1.1 Natürliche Wässer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Trinkwässer als Zulaufwasser für CARIX™-Versuchsanlagen verwendet. Bei dem einen handelte es sich um das Trinkwasser des BWB-Wasserwerks Berlin-Friedrichshagen, welches zunächst während der zwölfmonatigen Pilotierung des CARIX™-Verfahrens im Wasserwerk verwendet wurde. Darüber hinaus wurde dieses Trinkwasser ebenfalls bei den Schüttelversuchen zur NOM-Adsorption an frischem Anionenaustauscher eingesetzt. Bei den Versuchen mit einer Laboranlage, deren Funktionsprinzip am CARIX™-Verfahren anlehnt, wurde neben dem Berliner Trinkwasser zusätzlich ein aufbereitetes Hamburger Grundwasser verwendet.

In Laborversuchen verwendete Wässer wurden bis zur Verwendung bei den Versuchen in 30 L Kunststoffkanister (HD-PE; lebensmittelzugelassen) bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht gelagert.

Tabellarische Auführungen der mittleren chemischen und organischen Zusammensetzung der in den jeweiligen Versuchen verwendeten Wässer finden sich im entsprechenden Ergebnisteil in **Kapitel 5**.

#### 4.1.2 Reinstwasser

Zur Herstellung aller Salz- und chemischer Reinigungslösungen sowie zum Spülen des im Labor untersuchten Anionenaustauschers wurde Reinstwasser verwendet. Dieses wurde durch eine Millipore Direct-Q5 UV-R Anlage (Merck Millipore, DE) aus vollentsalztem Wasser erzeugt und zeichnet sich laut Hersteller durch eine TOC-Konz. < 0,005 mg/L und einen elektrischer Widerstand  $R > 18,2 \text{ M}\Omega$  bei 25°C aus.

## 4.2 Ionenaustauscher

In dieser Arbeit wurden der stark basische Anionenaustauscher Amberlite™ PWA12 und der schwach saure Kationenaustauscher Amberlite™ PWC11 der Firma DuPont (USA) verwendet. Eine Übersicht der Eigenschaften beider Ionenaustauscher findet sich in **Tabelle 4.1**.

**Tabelle 4.1: Eigenschaften des stark basischen Anionenaustauscher PWA12 und schwach sauren Kationenaustauscher PWC11 (Rohm and Haas - Lenntech, 2007, Rohm and Haas - Lenntech)**

Eigenschaften	PWA12	PWC11
<b>Matrix</b>	Vernetzte Acrylgelstruktur	Makroporöses Methacrylat-Copolymer
<b>Funktionelle Gruppen</b>	Quaternäres Ammonium	Carboxylgruppe
<b>Ionenform</b>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
<b>Gesamtkapazität</b>	≥ 1,25 Eq/L <sub>Harz</sub> (Cl <sup>-</sup> -Form)	≥ 3,9 Eq/L <sub>Harz</sub> (H <sup>+</sup> -Form)
<b>Quellwassergehalt</b>	57-64 %	46-55 % (H <sup>+</sup> -Form)
<b>Dichte bzw. Versandgewicht</b>	720 g/L	690 g/L
<b>Partikelgröße</b>	0,3-1,2 mm	0,3-1,2 mm
<b>Harmonisches Mittel der Partikelgröße</b>	0,6-0,9 mm	0,750 mm



## 4.3 Chemikalien

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in der **Tabelle 4.2** aufgelistet.

**Tabelle 4.2: Übersicht der verwendeten Chemikalien**

Stoff	Summenformel	Art.-Nr.	CAS-Nr.	Hersteller
Natriumchlorid	NaCl	3957.1	7647-14-5	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO <sub>3</sub>	1.06329	144-55-8	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8560.1	7757-82-6	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Natriumhydroxid	NaOH	6771.1	1310-73-2	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Salzsäure 0,1 mol/L	HCl	1.09973	7647-01-0	Carl Roth GmbH (Karlsruhe, DE)
Kohlendioxid 10 kg lang	CO <sub>2</sub>	3700110		Linde Aktiengesellschaft (Pullach, DE)
Kohlendioxid flüssig 3.0	CO <sub>2</sub>	3700901		Linde Aktiengesellschaft (Pullach, DE)

## 4.4 Ionenaustauscheranlagen und Versuchsdurchführung

In dieser Arbeit wurde eine CARIX™-Pilotanlage im Wasserwerk Friedrichshagen für zwölf Monate betrieben. Zusätzlich wurde eine Ionenaustauscherlaboranlage, deren Funktionsprinzip auf dem CARIX™-Verfahren basiert, konzipiert und aufgebaut. Anschließend wurde sie für sechs Monate in einem Labor am Institut für technologischen Umweltschutz, Fachgebiet der Wasserreinhaltung der TU Berlin betrieben.

### 4.4.1 CARIX™-Pilotanlage

#### *Aufbau und Funktionsweise der Pilotanlage*

Die CARIX™-Pilotanlage der Veolia Water Technologies Deutschland GmbH (DE) bestand im Wesentlichen aus einem Ionenaustauscherbehälter mit dem Mischbett aus Kationen- und Anionenaustauscher sowie einem Regenerierspeicher, in dem Kohlensäure zur Regeneration des Mischbetts hergestellt wurden. Die Pilotanlage wurde durch eine vakuumisolierte CO<sub>2</sub>-Anlage der Linde Aktiengesellschaft (DE) mit CO<sub>2</sub> versorgt. Ein R&I-Fließschema der Pilotanlage findet sich im **Anhang, Abbildung 7.1**. Alle relevanten Auslegungs- und Betriebsparameter der Pilotanlage sind der **Tabelle 4.3** zu entnehmen. Das 400 L Festbettvolumen bestand auf Empfehlung des Herstellers zu 225 L aus Anionenaustauscher und 175 L Kationenaustauscher. Als Vorfiltration wurde in dieser Arbeit das Wasservolumen definiert, welches zu Beginn einer Beladung aufbereitet wurde und in großtechnischen Anlagen zur Herstellung des Regenerierwassers wiederverwendet wird. Die Vorfiltration lief entsprechend mit dem Volumenstrom und der EBCT der Beladung. Die Spülung entsprach dem der Regeneration folgende Wasservolumen, welches zum Ausspülen von Regenerierwasser aus dem Ionenaustauscherbett eingesetzt wurde. Die Spülung lief wie die Regeneration im Gegenstrom mit identischer EBCT und Leerbettgeschwindigkeit. Die Anlage wurde automatisiert betrieben und lief insgesamt über 487 Beladungs- und Regenerationszyklen. In allen Prozessphasen war eine Versorgung mit Wasser durch eine ständig unter 5-6 bar Druck stehende Trinkwasserleitung sichergestellt.

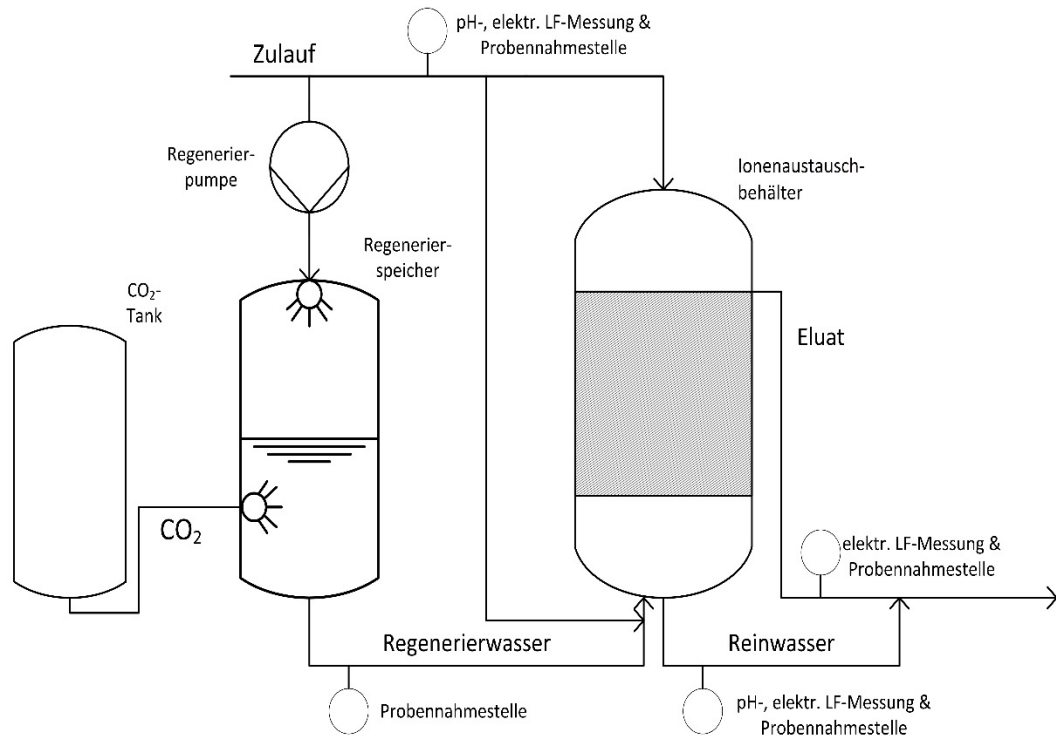
**Tabelle 4.3: Auslegungs- und Betriebsparameter der CARIX™-Pilotanlage**

Parameter	CARIX™-Pilotanlage	
	Bel.	Regen.
<b>Bettvolumen</b>	400 L	
<b>Betthöhe</b>	2,00 m	
<b>Anionenaustauscher/Kationenaustauscher-Volumenverhältnis</b>	1,29 m <sup>3</sup> / 1 m <sup>3</sup> *	
<b>Filterdurchmesser</b>	0,5 m	
<b>Mittlerer Volumenstrom</b>	1,0 m <sup>3</sup> /h	0,8 m <sup>3</sup> /h
<b>Mittlere Leerbettgeschw.</b>	5,1 m/h	4,1 m/h
<b>EBCT – Leerbettverweilzeit</b>	24 min	30 min
<b>CO<sub>2</sub>-Druck bei Regen.</b>	6 bar	

\* Empfehlung des CARIX™-Anlagenbauers

Die Pilotanlage verfügte weder über eine bei großtechnischen Anlagen übliche Abwasserrückgewinnung noch über eine Eluatentgasung zur Rückgewinnung unverbrauchten CO<sub>2</sub>, wie sie etwa im DVGW W 235-3 (A):2012 sowie von Fritz und Leiber (1994) beschrieben werden. Ohne Abwasserrückgewinnung fällt die Ausbeute bei der Pilotanlage kleiner als bei großtechnischen

Anlagen aus. In **Abbildung 4.1** ist ein einfaches Fließschema der Pilotanlage dargestellt. Neben den in der Abbildung enthaltenen Mess- und Probenahmestellen zur wasserchemischen Analyse verfügte die Anlage über Durchfluss-, Druck- sowie Wasserstandssensoren zum automatischen Betrieb der Anlage (siehe **Anhang, Abbildung 7.1**).



**Abbildung 4.1: Vereinfachtes Fließschema der CARIX™-Pilotanlage**

### **Versuchsdurchführung**

Während der zwölfmonatigen Pilotierung im Wasserwerk Friedrichshagen wurden sechs Versuchsreihen durchgeführt. Dabei unterschieden sich die ersten fünf Versuchsreihen anhand ihrer Ausbeute, die nach **Gleichung 36** berechnet wird.

$$\eta = \frac{BV_{Bel.}}{BV_{Bel.} + BV_{Regen.} + BV_{Spülung} + BV_{Vorfiltration}} \cdot 100 \%$$

**36**

Die Versuchsreihe 30-6.2 entsprach einer Wiederholung der ersten Versuchsreihe 30-6.1 mit veränderter Zulaufwasserqualität. Eine Übersicht der Versuchsreihen zeigt **Tabelle 4.4**.

**Tabelle 4.4: Übersicht der Versuchsreihen der Pilotanlage inkl. der Durchsätze pro Prozessphase und Ausbeute**

		<b>30-6.1</b>	<b>30-5</b>	<b>30-4</b>	<b>45-6</b>	<b>15-4</b>	<b>30-6.2</b>
<b>Beladung</b>	in m <sup>3</sup> ; BV	12; 30	12; 30	12; 30	18; 45	6; 15	12; 30
<b>Regeneration</b>	in m <sup>3</sup> ; BV	2,4; 6	2,0; 5	1,6; 4	2,4; 6	1,6; 4	2,4; 6
<b>Spülung</b>	in m <sup>3</sup> ; BV			0,6; 1,5			
<b>Vorfiltration</b>	in m <sup>3</sup> ;BV			0,4; 1			
<b>Ausbeute</b>	in %	78	80	82	84	70	78

Nachdem ein Beladungszyklus mit vorangehender Vorfiltration beendet war, wurde der Wasserstand im Ionenaustauscherbehälter unter den Eluatausgang gesenkt und der Druck durch CO<sub>2</sub>-Eintrag von 0,2 bar auf 6 bar angehoben. Im Regenerierspeicher wurde Wasser mit einem Druck von 8 bar mit CO<sub>2</sub> angereichert. Die Druckdifferenz von 2 bar zwischen Regenerierspeicher und Ionenaustauscherbehälter wurde zur Förderung des Regenerierwassers durch den Behälter genutzt. Dabei sorgte ein ausreichend großer konstanter Regenerierwasservolumenstrom für eine über die gesamte Regeneration anhaltende Bettfluidisation, wobei ein optionaler CO<sub>2</sub>-Gaseintrag aus dem Regenerierspeicher technisch möglich war, allerdings nicht eingesetzt wurde (siehe **Anhang, Abbildung 7.1**). Zum Ende der Regeneration wurde der Druck wieder auf 0,2 bar gesenkt und die Spülung im Aufstrom durchgeführt. Anschließend wurde der Wasserstand wieder über den Eluatausgang erhöht und die Vorfiltration im Abstrom wurde gestartet. Alle Schritte erfolgten automatisch.

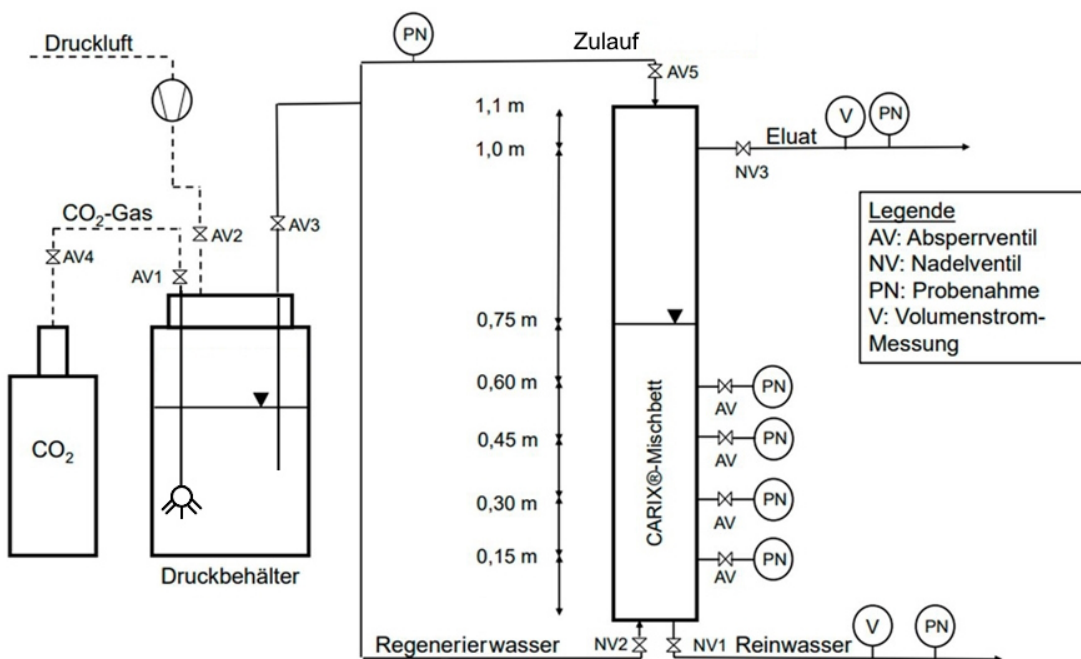
Vor der Beprobung einer Versuchsreihe wurde die Anlage zunächst für zwölf Zyklen eingefahren. Damit wurde sichergestellt, dass der Prozess sich mit den gewählten Betriebsparametern stabilisiert und das darauffolgende Probenahme-Verfahren repräsentativ sowie seine Reproduzierbarkeit sichergestellt ist. Das Probenahme-Verfahren bestand aus einer Kombination von Stichproben und Mischproben, wobei bei der Versuchsreihen 30-6.1 und 30-5 der gesamte Prozesszyklus dreimal jeweils mit Stichproben sowie Mischproben – eine Mischung aus Vorfiltration und Beladung sowie Regeneration und Spülung – beprobt wurde. Zu Beginn der Vorfiltration bzw. der Regeneration wurden zudem einzelne Stichproben des Zulaufs bzw. des Regenerierwassers genommen. Zum Ende der Beladung bzw. Spülung wurde dies wiederholt. Ab der Versuchsreihe 30-4 wurde lediglich ein Stichprobenverlauf aufgenommen und mindestens drei Mischproben genommen. Einzelne Stichproben des Zulaufs bzw. des Regenerierwassers wurden nur noch zu Beginn der Vorfiltration und Regeneration genommen. Mischproben wurden aus der Regeneration und Spülung sowie Vorfiltration und Beladung erstellt. Sie bestanden zu gleichen Teilen aus Proben, die im Abstand von zehn Minuten über die Gesamtdauer der zu beprobenden Prozessphasen genommen wurden. Alle Proben wurden hauptsächlich mithilfe eines stationären Probenehmers WS 316 (WaterSam™, DE) genommen, vereinzelt wurden Proben manuell genommen.

## 4.4.2 Laboranlage nach dem CARIX™-Prinzip

### Aufbau und Funktionsweise der Laboranlage

Die Laboranlage bestand wie die Pilotanlage aus einem Ionenaustauscherbehälter und einem Regenerierspeicher. Das Festbett der Laboranlage wurde entsprechend der in Kapitel 3.4 beschriebenen geometrischen und hydrodynamischen Ähnlichkeiten vom Pilot- in den Labormaßstab skaliert. Eine Diskussion des Ansatzes erfolgt im Ergebnisteil. Ein Volumen von rund 680 mL der Harzmischung, welche zuvor während der CARIX™-Pilotierung in Friedrichshagen zum Einsatz kam, wurde ebenfalls als Laborharzbett eingesetzt. Die Filtersäule wurde aus einem bis 16 bar druckfesten transparenten PVC-Rohr mit einem Innendurchmesser von 34 mm (KWERK GmbH, DE) gebaut. Das darin enthaltene Festbett hatte eine Betthöhe von knapp 75 cm. Ein 20 L Druckbehälter mit einer Druckfestigkeit bis 6,9 bar der Firma Merck Millipore (DE) wurde zur Herstellung des Regenerierwassers verwendet. Der Behälter verfügte über eine Edelstahllanze, mit der CO<sub>2</sub> unterhalb der Wasseroberfläche in das System eingebracht werden konnte. Weitere Details können der **Abbildung 4.2** und

**Tabelle 4.5** entnommen werden. Weitere Daten und Bilder der Anlage finden sich im **Anhang, Kapitel 7.1.4**. Das CO<sub>2</sub> stammte aus einer 10 kg Gasflasche (Linde Aktiengesellschaft, DE), die mit einem einstufigen Druckminderer reguliert wurde. Während der Vorfiltration, Beladung und Spülung wurde das Wasser mit Druck befördert.



**Abbildung 4.2: Fließschema der Laboranlage nach Neubert (2022)**

Um den Fluss der Versuchswässer zu steuern, wurden manuell verstellbare Kunststoffabsperrentile (Festo SE & Co. KG, DE) mit 8 mm Schlauchanschluss verwendet. Zur präzisen Regulierung des Volumenstroms wurden insgesamt drei manuell verstellbare Messing-Nadelventile (Ar-

maturen Arndt GmbH, DE) im Trinkwasserausgang, im Regenerierwasserzugang und im Eluat-  
ausgang eingebaut (siehe **Abbildung 4.2**). Die Bestimmung des Volumenstroms erfolgte mittels  
Auffangbehälter, Waage (Kern & Sohn GmbH, DE) und der dazugehörigen Software Kern Balan-  
ceConnection (Kern & Sohn GmbH, DE). Die Gewichtszunahme wurde im Abstand von  $t = 30$  s  
aufgezeichnet.

**Tabelle 4.5: Auslegungs- und Betriebsparameter der Ionenaustauscher-Laboranlage**

Parameter	Laboranlage	
	Bel.	Regen.
<b>Bettvolumen</b>	0,681 L	
<b>Betthöhe</b>	0,75 m	
<b>Anionenaustauscher/Kationenaus- tauscher-Volumenverhältnis</b>	1,29 m <sup>3</sup> / 1 m <sup>3</sup>	
<b>Filterdurchmesser</b>	0,034 m	
<b>Mittlerer Volumenstrom</b>	1,7 L/h	1,36 L/h
<b>Mittlere Leerbettgeschw.</b>	1,9 m/h	1,5 m/h
<b>Mittlere Leerbettverweilzeit EBCT</b>	24 min	30 min
<b>CO<sub>2</sub>-Druck bei Regen.</b>	6 bar	

### **Versuchsdurchführung**

An der Laboranlage wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Aufgrund des manuellen Be-  
triebs wurde der Zyklus aus vier Prozessphasen auf zwei Tage aufgeteilt: an einem Tag fanden  
die Vorfiltration und Beladung statt, an einem anderen die Regeneration und Spülung. Das un-  
tersuchte Förderregime entsprach der Pilot-Versuchsreihe 15-4, d.h. 15 BV wurden bei der Be-  
ladung durchgesetzt, 4 BV bei der Regeneration. Der spezifische Durchsatz von 1 BV Vorfiltration  
und 1,5 BV Spülung wurden ebenfalls übernommen. In der ersten Versuchsreihe wurde Trink-  
wasser aus dem Wasserwerk Friedrichshagen eingesetzt. Die zweite Versuchsreihe wurde mit  
Trinkwasser aus Hamburg durchgeführt.

Für die Vorfiltration und Beladung wurden 12 L Versuchswasser in den Druckbehälter überführt.  
In diesem wurde mit noch geschlossenem Ventil AV3 (siehe **Abbildung 4.2**) der Druck mittels  
Druckluft auf 6 bar erhöht. Im Anschluss wurden die Ventile AV3 und AV5 und das Nadelventil  
NV1 geöffnet und das Ionenaustauschermischbett wurde mit dem Versuchswasser beschickt.  
Am Anlagenauslauf wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit, sowie der Volumenstrom  
durch Gewichtsbestimmung des Trinkwasservolumens überwacht. Durch regelmäßiges Einstel-

len des Ventils AV2 und des Nadelventils NV1 wurden der Druck konstant bei 6 bar und der Volumenstrom bei 1,7 L/h gehalten. Zum Ende der Beladung wurde das Ionenaustauschermischbett vollständig mit Wasser bedeckt und anschließend wurden alle offenen Ventile geschlossen.

Zu Beginn der Regeneration wurde Regenerierwasser aus 5 L Versuchswasser und CO<sub>2</sub> im gespülten und frisch befüllten Druckbehälter hergestellt. Aufgrund einer begrenzten Druckfestigkeit des Druckbehälters wurde das Versuchswasser lediglich bei 6 bar und nicht wie in der Pilotanlage bei 8 bar mit CO<sub>2</sub> angereichert. Nachdem der erhöhte Druck erreicht worden war, wurde das oberhalb der Wasseroberfläche noch vorliegende Gasgemisch aus Umgebungsluft und CO<sub>2</sub> über das mehrere Sekunden geöffnete Sicherheitsventil abgelassen. Sobald sich ein CO<sub>2</sub>-Druck von 6 bar wieder aufgebaut hatte, wurde das Versuchswasser von der Beladung vom Vortag im Ionenaustauscherbehälter abgelassen und dieser anschließend im Abstrom mit Regenerierwasser befüllt (kurzfristiges Öffnen der Ventile AV1, AV3, AV4 und AV5). Die Regeneration wurde danach mit Öffnen der Nadelventile NV2 und NV3 gestartet. Da eine Fluidisation des Harzbetts wie bei der Pilotanlage bei einem Volumenstrom von 1,36 L/h nicht umgesetzt werden konnte sowie dieser sich aufgrund von ausgasendem CO<sub>2</sub> nicht konstant halten ließ, wurde die Regeneration diskontinuierlich betrieben. Dies wurde durch eine Variation des Volumenstroms über regelmäßiges Öffnen und Schließen der Ventile AV1, AV4 und NV3 bei geöffneten Ventilen AV3 und NV2 erreicht. Mit diesem Vorgehen wurde das Ionenaustauschermaterial fluidisiert und eine mittlere Leerbettverweilzeit von 30 min pro 15 min Regenerationsbetrieb umgesetzt.

Während der Vorfiltration und Beladung wurden am Anlagenablauf alle 30 min elektrische Leitfähigkeit und pH bestimmt und anschließend 100-200 mL Stichproben genommen. Bei der Regeneration erfolgte selbiges am Eluatausgang alle 15 min. Zur Erstellung von Mischproben wurde das gesamte Volumen jeder einzelnen Prozessphase separat aufgefangen und daraus 100-200 mL Probevolumen entnommen. Bei der ersten Versuchsreihe wurden drei Stichprobenverläufe und drei Mischproben sowie bei der zweiten Versuchsreihe ein Stichprobenverlauf und drei Mischproben erstellt.

## **4.5 Weitere Laborversuche mit dem Anionenaustauscher**

Neben den Versuchen an der Pilot- und Laboranlage wurden weitere Laborversuche mit dem Anionenaustauscherharz Amberlite™ PWA12 durchgeführt. Dabei wurde sowohl frisches als auch über zwölf Monate in der Pilotanlage benutztes Harz untersucht.

### **4.5.1 Vorbereitung des Anionenaustauschers**

#### ***Frisches Anionenaustauscherharz***

Zur Entfernung eventueller Produktionsrückstände wurde das frische Anionenaustauscherharz zunächst intensiv mit Reinstwasser gespült. Anschließend wurde es dreimal abwechselnd mit OH<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> durch Beaufschlagung mit jeweils NaOH (1 mol/L) und HCl (1 mol/L) beladen. Zwischen jeder Beladung erfolgte eine Spülung mit Reinstwasser. Nach der finalen Spülung mit

Reinstwasser wurde das Harz mittels Vakuumfiltration getrocknet. Das nun in OH<sup>-</sup>-Form vorliegende Harz wurde anschließend durch Kontakt mit einer hochkonzentrierten NaCl-, NaHCO<sub>3</sub>- oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung in die entsprechende Beladungsform gebracht. Dafür wurde anhand der vom Hersteller angegebenen Gesamtkapazität die Stoffmenge der funktionellen Gruppen des eingewogenen Harzes berechnet. Die Salzlösungen wurden so angesetzt, dass ihre Anionenkonzentration die berechnete Stoffmenge der zu beladenen Harzmasse um den Faktor 25 überstieg. Nach 72 h Kontaktzeit zwischen Harz und Lösung auf einem Schütteltisch bei 250 min<sup>-1</sup> wurde der Überstand der Lösung dekantiert und das Harz in einer Laborfiltersäule mit Reinstwasser bis zum Erreichen einer elektrischen Leitfähigkeit von 3 μS/cm am Säulenauslauf gespült. Anschließend wurde das Harz durch 30 s Vakuumfiltration in einen definierten Grundzustand mit reproduzierbarem Quellwassergehalt bzw. Trockensubstanzanteil gebracht.

Um bei den Untersuchungen des frischen Anionenaustauscherharzes eine Veränderung des Quellwassergehalts auszuschließen, wurden diese im Duplikat bestimmt, indem zweimal 4 g vakuumfiltriertes Anionenaustauscherharz in jeder Anionenaustauscherform/Gegenion-Beladung für 6 h bei 105°C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Harz erneut gewogen. Die Ergebnisse sind im **Anhang, Tabelle 7.1** zu finden.

#### **Benutztes Harz**

In der Pilotanlage benutztes Harz wurde im regenerierten Zustand aus der Anlage entnommen, intensiv mit Reinstwasser gespült und anschließend in diesem dunkel bei Raumtemperatur bis zur Untersuchung gelagert. Zur Vorbereitung für Laborversuche erfolgte eine erneute intensive Spülung mit Reinstwasser und anschließende Vakuumfiltration.

### **4.5.2 Untersuchung des Sorptionsgleichgewichtszustandes**

Die im Gleichgewichtszustand adsorbierten NOM in Abhängigkeit der Anionenaustauscherform (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) wurden durch Schüttelversuche mit frischem Harz und Friedrichhagener Trinkwasser untersucht. Jeder Versuch wurde bei einer Raumtemperatur von 20 ± 2°C und mindestens im Duplikat durchgeführt. Für die Versuche wurden 200 mL Trinkwasser mit 0,02/0,04/0,06/0,08/0,10 g Harz für 72 h in einer 250 mL Schottflasche auf einem Schütteltisch bei 250 min<sup>-1</sup> in Kontakt gebracht. Nachdem sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, wurden Lösung und Harz voneinander getrennt und die Lösungen analysiert.

### **4.5.3 Untersuchung der Regeneration mit Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**

Gleichgewichtsversuche mit benutztem Harz und reinen NaCl-, NaHCO<sub>3</sub>- und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen dienten einer genaueren Untersuchung der Regenerierfähigkeit des Harzes hinsichtlich der auf dem Harz akkumulierten NOM. Dafür wurden die angesetzten Lösungskonzentrationen in Abhängigkeit der Stoffmenge der funktionellen Gruppen, die mit der theoretisch verfügbaren Gesamtkapazität der pro Versuch eingewogenen Harzmasse berechnet wurde, gewählt. Bei einer Harzmasse von 4,0 g pro Versuch wurde eine maximale Stoffmenge der funktionellen Gruppen



von  $n \approx 0,694$  mEq angenommen. Diese wurde durch die Zugabe der entsprechenden Salzmassen in 200 mL Reinstwasser um den Faktor 2/6/10 übertroffen – die Anionen-Startkonzentration war entsprechend 13,9/41,7/69,4 mEq/L. Das Gemisch aus Salzlösung und Harz wurde für 72 h auf einen Schütteltisch bei  $250 \text{ min}^{-1}$  und Raumtemperatur geschüttelt. Alle Versuche wurden im Duplikat durchgeführt.

#### 4.5.4 Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit der Regeneration

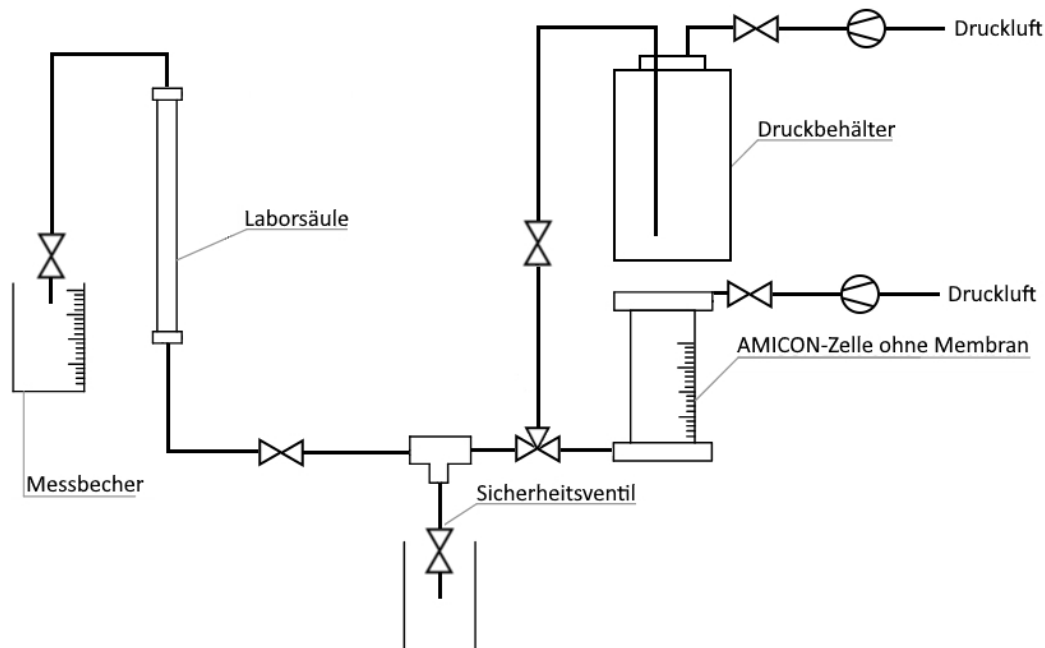
Nach der im vorherigen **Kapitel 4.5.3** beschriebenen Untersuchung der Regenerierfähigkeit des benutzten Harzes wurde untersucht, wie sehr sich die Desorption der am Harz akkumulierten NOM durch eine Veränderung des pH-Wertes beeinflussen lässt. Dafür wurde angelehnt an Standardmethoden eine Reinigung im Batch mit einer Lösung aus 10 % NaCl und 2 % NaOH durchgeführt (Kus, Kunesova und Slouf, 2014, Puro-lite, 2022, Veolia, 2022). Der Reinigungseffekt dieser Lösung wurde mit dem einer 12 % NaCl-Lösung sowie einer 10 % NaCl + 2 % HCl-Lösung verglichen. Das Gemisch aus 200 mL Lösung und 4,0 g Harz wurde für 24 h auf einen Magnetrührer mit Heizplatte bei  $500 \text{ min}^{-1}$  und  $50^\circ\text{C}$  Temperatur gestellt. Alle Versuche wurden im Triplikat durchgeführt.

#### 4.5.5 Untersuchung der Anionenaustauschkapazität

Die aktive stark basische Ionenaustauschkapazität in Anlehnung an DIN 54402:2009-04:2009 von dem frischen, benutzten/nicht regenerierten und benutzten/mit NaCl/NaOH regenerierten (siehe **Kapitel 4.5.4**) Anionenaustauscherharz wurde im Labor des TUHH-Instituts für Wasserressourcen und Wasserversorgung mittels Titration ermittelt. Die drei Sorten Anionenaustauscher wurden zunächst für 48 h in Reinstwasser gelagert. Anschließend wurden jeweils 15 mL Anionenaustauscher mit 1,5 L 4 % NaOH in einer Laborsäule mit einem Durchfluss von 10 mL/min im Aufstrom beaufschlagt. Dafür wurde der in **Abbildung 4.3** abgebildete Versuchsaufbau verwendet.

Die NaOH-Lösung wurde aus einem Druckbehälter durch das Festbett in der Laborsäule befördert (siehe **Abbildung 4.3**). Die Förderung erfolgte durch Druck erzeugt mit synthetischer Druckluft. Als Druckbehälter diente eine 200 mL Amicon™ Rührzelle, Modell 8200, (Merck Millipore, DE) ohne eingesetzte Membran. Nach diesem Schritt wurde das Festbett mit Reinstwasser aus einem 5 L Druckbehälter (Merck Millipore, DE) gespült, bis am Ablauf eine elektrische Leitfähigkeit von  $1,5 \mu\text{S/cm}$  und ein neutraler pH-Wert gemessen wurden. Im nächsten Schritt wurden aus 15 mL vier 3 g Harzproben abgewogen. Verbliebenes Harz wurde verworfen und die 3 g Harzproben wurden mit jeweils 500 mL 10 % NaCl-Lösung auf einem Schütteltisch bei  $300 \text{ min}^{-1}$  gemischt. Durch die Beladung des Harzes in  $\text{OH}^-$ -Form mit  $\text{Cl}^-$  stieg der pH-Wert an. Nach einer Stunde stabilisierte sich der pH-Wert und die Proben wurden vom Schütteltisch genommen. Nun erfolgte eine Titration des Überstands inkl. der enthaltenen Harzprobe unter ständigem Rühren mit Salzsäure (0,1 mol/L) schrittweise bis zu pH 4,3. Bei jedem Schritt wurde bei einem gewünschten pH-Wert mindestens 30 s zur Überprüfung der Stabilität des Wertes gewartet, bevor

dieser notiert und weiter titriert wurde. Nach Erreichen des pH-Wertes 4,3 wurde nach dem gleichen Vorgehen schrittweise mit 0,1 mol/L NaOH-Lösung wieder bis pH 8,2 gegentitriert. Anhand des Verlaufs des pH-Wertes und der titrierten Säure- und Basenvolumen wurde die aktive stark basische Kapazität des Harzes berechnet. Die Methode orientiert sich an der DIN 54402:2009-04:2009 „Prüfung von Ionenaustauschern - Bestimmung der Totalen Kapazität von Anionenaustauschern“ mit dem Unterschied, dass der Überstand und Harz nach der Stabilisierung des pH-Wertes des Überstands zusammen titriert werden. Ein solches Vorgehen wird etwa von Halim und Islam, 2002 beschrieben.



**Abbildung 4.3: Versuchsaufbau zur Beaufschlagung mit NaOH und anschließenden Spülung mit Reinstwasser nach Köppke, 2022**

Es handelt sich bei der aktiven stark basischen Kapazität um einen Anteil der stark basischen Gesamtkapazität. Ihre Ermittlung ist einfacher und sie wurde als ausreichend eingestuft, um die Folgen eines organischen Foulings des Anionenaustauschermaterials sowie seiner Reinigung abzuschätzen.

Zusätzlich wurden im Auftrag der BWB durch die Firma MionTec GmbH (DE) die Gesamtkapazitäten des frischen sowie benutzten Anionen- und Kationenaustauschers ermittelt. Für die Proben des Anionenaustauschers umfasste dies die stark basischen und schwach basischen Gesamtkapazitäten. Die Musteruntersuchungsberichte sind im **Anhang, Kapitel 7.2** zu finden.

## 4.6 Analytik

Die CARIX™-Pilotanlagenversuche fanden in Berlin Friedrichshagen statt. Alle Analysen wurden im akkreditierten Labor der BWB durchgeführt. Die Versuche mit der Laboranlage nach dem

CARIX™-Prinzip fanden an der TU Berlin statt. Dort wurde ebenfalls der Großteil der Probeanalysen durchgeführt, ausgewählte Probeparameter wurden im BWB-Labor bestimmt. Weitere Laborversuche inklusive der Analyse der zugehörigen Proben wurden an der TU Hamburg durchgeführt.

#### 4.6.1 CARIX™-Pilotanlage

Bei jeder Probenahme wurden mit einem MultiLine™ Multi 3630 IDS Multiparameter-Messgerät mit einer digitalen pH-Elektrode SenTix™ 940 und digitaler Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon™ 925 (WTW, DE) Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und pH bestimmt. Zusätzlich erfolgte eine vollautomatische In-situ-Messung und Dokumentation von pH, elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur bei der Beladung und Vorfiltration sowie von elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur bei der Regeneration und Spülung.

Anionen außer  $\text{PO}_4^{3-}$  wurden nach DIN EN ISO 10304-1 (D 20) 2009-07 analysiert, Kationen nach DIN EN ISO 11885 (E 22) 2009-09. Orthophosphat wurde nach DIN ISO 15923-1: 2014-07 (D 49) und Gesamtphosphor nach DIN EN ISO 6878: 2004-09 (D 11) analysiert. (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, 2020)

Die Molekulargewichtsverteilung des gelösten organischen Kohlenstoffs wurde mittels Größenausschlusschromatographie mit Detektion von organischem Kohlenstoff und UV-Detektion (LC-OCD-UVD, Säule HW-50S, DOC Labor Dr. Huber, DE) bestimmt (Huber et al., 2011).

TOC und DOC wurden mittels katalytischer Verbrennungsoxidation bei 680 °C in Verbindung mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR) quantifiziert (Modell TOC-L, Shimadzu Corp., Japan) nach DIN EN 1484: 1997-08 bestimmt (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, 2020).

Die Bestimmung der UV-Absorption bei 254 nm ( $\text{SAK}_{254}$ ) erfolgte nach DIN 38404-C 3: 2005-07 (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, 2020).

Die Säurekapazität  $K_{S4,3}$  wurde nach DIN 38409-H 7 2005-12 bestimmt (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, 2020).

Organische Einzelsubstanzen wurden mittels Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (LC-MS/MS, LC-HRMS) nach DIN 38407-F 36 2014-09, DIN ISO 16308 (F 45) 2017-09 und DIN 38407-F 47 2017-07 analysiert (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, 2020).

Bei mikrobiologischen Untersuchungen wurde die Koloniezahl bei 22°C und 36°C nach DIN EN ISO 6222: 1999-07 (K 5) gemessen. Außerdem wurde die Gesamt-Coliformenzahl nach DIN EN ISO 9308-2: 2014-09 (K 6-1) bestimmt. Die Bestimmung der Gesamt- und Lebendzellzahl erfolgte mittels Durchflusszytometrie nach BWB 01-18 2018-01. (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, 2020)

Alle Proben wurden vorgefiltert (0,45 µm) und, falls entsprechend der Kalibrierung eines Analysegeräts erforderlich, mit Reinstwasser verdünnt. Alle Analysen mit Ausnahme der LC-OCD-UVD

sowie pH, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit wurden im akkreditierten Labor der Berliner Wasserbetriebe durchgeführt.

#### 4.6.2 Laboranlage nach dem CARIX™-Prinzip

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei den Laborversuchen mit einer Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon™ LF 323 (WTW, DE) gemessen, der pH-Wert mit pH-Einstabmesskette pH 340 (WTW, DE).

Zur Bestimmung der Anionen wurde eine Ionenchromatographie des Typs 930 Compact IC Flex mit einem Leitfähigkeitsdetektor (Metrohm Prozessanalytik GmbH & Co. KG, DE) verwendet. Als Laufmittel diente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit einer Konzentration von 3,6 mmol/L. Kationen wurden nach DIN EN ISO 11885 (E 22) 2009-09 im Labor der Berliner Wasserbetriebe analysiert (Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, 2020).

Die Säurekapazität wurde mit einem Titrationsautomaten 702 SM Titrino (Metrohm Prozessanalytik GmbH & Co. KG, DE) automatisch ermittelt (Titriermittel: 0,1 mol/L HCl).

Der DOC wurde mit einem Vario TOC Cube (Elementar Analysensysteme, DE) mittels CO<sub>2</sub>-Infra-rot-detektion quantifiziert. Die katalytische Verbrennungsoxidation lief bei 850°C ab. Vor einer Messung wurde jede Probe manuell mit 80 µL 10 %iger HCl-Lösung angesäuert. Die Bestimmung erfolgte automatisch im Triplikat.

Die UV-Absorption bei 254 nm (SAK<sub>254</sub>) und bei 436 nm (SAK<sub>436</sub>) wurde mithilfe eines Lambda 12 UV-VIS-Spectrophotometers (Perkin Elmer, USA) und einer 10 mm Quartzküvette gemessen.

#### 4.6.3 Weitere Laborversuche

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes wurde ebenfalls das in **Kapitel 4.6.1** genannte MultiLine™ Multi 3630 IDS Multiparameter-Messgerät mit der gleichen Ausstattung verwendet.

Zur Bestimmung der Anionen wurde eine Eco Ionenchromatographie (Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, Filderstadt, Deutschland) mit einer Metrosep A Supp 5 - 150/4.0 Säule mit Leitfähigkeitsdetektor, sowie UV-Detektion bei einer Wellenlänge von 205 nm verwendet. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus 3,2 mmol/L Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> und 1 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> verwendet. Bei Bedarf wurden hochkonzentrierte Proben verdünnt.

TOC und DOC wurden mittels katalytischer Verbrennungsoxidation bei 680 °C in Verbindung mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR) quantifiziert (Modelle TOC-V und TOC-L, Shimadzu Corp., Japan) nach DIN EN 1484: 1997-08 bestimmt.

Die UV-Absorption bei 254 nm (SAK<sub>254</sub>) und bei 436 nm (SAK<sub>436</sub>) wurde mithilfe eines DR 5000 UV-VIS-Spectrophotometers (Hach Lange, DE) und einer 50 mm Quartzküvette gemessen (DIN 38404-3 und DIN EN ISO 7887).

## 4.7 Methoden zur Datenauswertung

### 4.7.1 Datenauswertung und Ergebnisdarstellung

Für alle Berechnungen und grafischen Darstellungen wurde Microsoft Excel in den Versionen 2013 und 2016 (Microsoft, USA) benutzt.

### 4.7.2 Wasserchemische Berechnungen

Zur Prüfung von Wasseranalysen und Abschätzung der Löslichkeitsprodukte von Mineralphasen wurde das kostenlose Hydrochemie-Programm aqion ([www.aqion.de](http://www.aqion.de); Deutschland) verwendet. Dieses verwendet den numerischen Solver des Programms PhreeqC (U.S. Geological Survey, USA).

### 4.7.3 Ionenfrachten und nutzbare Volumenkapazität

Die Berechnung der ad- und desorbierten Ionenfrachten sowie der nutzbaren Volumenkapazität erfolgte näherungsweise nach **Gleichung 37** und **Gleichung 38**. Dafür wurden die Vorfiltration und die Beladung sowie die Regeneration und die Spülung jeweils zusammen bilanziert. Die zusammengelegten Prozessphasen liefen in die gleiche Fließrichtung. Die aus dem Zulauf entfernten Ionenfrachten wurden nach **Gleichung 37** berechnet.

$$\text{entf. Fracht } n_i = C_{0,i}V_{\text{Bel.}+\text{Vorfiltr.}} - \int_0^V C_i dV = \int_0^V C_i dV - C_{0,i}V_{\text{Regen.}+\text{Spül.}} \quad 37$$

Zur Berechnung wurde angenommen, dass die Konzentration bei 0 BV immer der Zulaufkonzentration entspricht ( $C_{i,0\text{BV}} = C_{i,0}$ ). Aufgrund eines graduellen Übergangs zwischen Ad- und Desorption innerhalb der Prozessphasen und der Standzeiten sowie dem Wechsel der Fließrichtung beim Umschalten zwischen ihnen entspricht dies lediglich einer Näherung. Das Integral der Konzentration über das Wasservolumen zwischen zwei Stichproben wurde näherungsweise mit dem Mittelwert beider gemessenen Konzentrationen nach **Gleichung 38** berechnet. Der Integration der Konzentration über das gesamte durchgesetzte Wasservolumen in **Gleichung 37** erfolgte näherungsweise durch Aufsummierung aller mittleren Konzentrationen.

$$\int_{BV_x}^{BV_{x+1}} C_i dV \approx \frac{C_{i,BV_x} + C_{i,BV_{x+1}}}{2} \cdot (BV_{x+1} - BV_x) \quad 38$$

Mit den ermittelten Ionenfrachten wurde nach **Gleichung 25** die NVK berechnet. In der Regel wird mit der Berechnung einer NVK nur die Anzahl der während der Beladung am Ionenaustausch beteiligten funktionellen Gruppen ermittelt. Mit dem hier gewählten Vorgehen, die anderen drei Prozessphasen bei der Berechnung miteinzubeziehen, entspricht die NVK

näherungsweise der Anzahl der insgesamt am Ionenaustausch beteiligten funktionellen Gruppen.

#### **4.7.4 Auswertung und Darstellung der LC-OCD-Chromatogramme**

Zur grafischen Darstellung der LC-OCD-Chromatogramme diente Microsoft Excel 2013. Hierbei erfolgte zunächst immer eine Basislinienkorrektur um den Mittelwert des Signals in den ersten 20 min Retentionszeit. Mithilfe des Programmes ChromCALC (DOC-Labor Dr. Huber, DE) wurden anhand der Chromatogramme auf Grundlage einer Flächenintegration DOC, CDOC sowie die Fraktionen der Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks sowie niedermolekulare Säuren und Neutralstoffe quantifiziert.

#### **4.7.5 Korrelations- und lineare Regressionsanalyse**

Korrelations- und lineare Regressionsanalysen wurden mit dem Analysis ToolPak in Microsoft Excel 2013 durchgeführt. Zur Einschätzung der statistischen Signifikanz wurden bei der Regressionsanalyse ein Konfidenzniveau von 95 % und ein p-Wert von 5 % ( $p < 0,05$ ) festgelegt. Lag eine statistische Signifikanz vor, wurde anschließend zur Bewertung der Güte der berechneten Regressionsmodelle das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  und das angepasste (korrigierte) Bestimmtheitsmaß  $R_a^2$  herangezogen (Wolf und Best, 2010). Zweites wurde hier eingesetzt, um einem geringen Stichprobenumfang Rechnung zu tragen und berechnet sich aus  $R^2$  nach folgender Gleichung mit n Beobachtungen und p unabhängigen Variablen:

$$R_a^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{n - 1}{n - p - 1}$$

39

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers

Beim Friedrichshagener Trinkwasser handelt es sich mit einer Gesamthärte von rund 19 °dH um ein hartes Wasser, was in **Tabelle 5.1** anhand der aufgeführten Werte deutlich wird. Dort sind die mittleren Konzentrationen des Friedrichshagener Trinkwassers während der jeweiligen Pilot-Versuche dargestellt. Die hohe elektrische Leitfähigkeit deutet den hohen Ionengehalt bereits an, wobei sich dieser hauptsächlich aus Gesamthärte ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ) sowie  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  ergibt.  $\text{NO}_3^-$  spielt hingegen nur eine geringe Rolle. Die hohen  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen sind unter anderem auf einen anthropogenen Einfluss zurückzuführen (siehe **Kapitel 2.2**) (Birner et al., 2015). Mit 3-4 mmol/L liegt die Säurekapazität in einem moderaten Bereich. Sie resultiert aus dem Kontakt mit kalkarmen Sand- und Kiesböden als hauptsächliche Grundwasserleitermaterialien in Berlin und Brandenburg (Kunkel, 2004, Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz, 2007, Birner et al., 2015).

**Tabelle 5.1: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers während der zwölfmonatigen CARIX™-Pilotierung im Wasserwerk**

Versuchsreihe	pH-Wert	Elektr. LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{K}_{\text{S}4,3}$ in mmol/L	Gesamthärte in °dH	Karbonathärte in °dH	$\text{SO}_4^{2-}$ in mg/L	$\text{Cl}^-$ in mg/L	$\text{NO}_3^-$ in mg/L	TOC in mg/L	DOC in mg/L	$\text{SAK}_{\text{S}4}$ in 1/m
30-6.1	7,4 $\pm 0,1$	845 $\pm 5$	3,5 $\pm 0,1$	19,2 $\pm 0,1$	9,7 $\pm 0,2$	168,3 $\pm 1,7$	66,9 $\pm 1,2$	5,2 $\pm 0,2$	3,6 $\pm 0,1$	3,6 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,1$
30-5	7,5 $\pm 0,1$	875 $\pm 25$	3,5 $\pm 0,1$	19,0 $\pm 0,2$	9,7 $\pm 0,1$	159,5 $\pm 7,5$	62,5 $\pm 2,5$	4,9 $\pm 0,5$	3,9 $\pm 0,1$	3,7 $\pm 0,1$	8,3 $\pm 0,1$
30-4	7,4 $\pm 0,1$	875 $\pm 9,5$	3,4 $\pm 0,1$	19,2 $\pm 0,1$	9,5 $\pm 0,2$	169,3 $\pm 10,3$	66,8 $\pm 5,1$	4,8 $\pm 0,5$	n.b.	4,1 $\pm 0,6$	8,4 $\pm 0,2$
45-6	7,3 $\pm 0,1$	893 $\pm 4,7$	3,4 $\pm 0,1$	19,4 $\pm 0,1$	9,4 $\pm 0,3$	162,3 $\pm 2,1$	68,0 $\pm 1,4$	5,3 $\pm 0,4$	n.b.	3,4 $\pm 0,1$	8,3 $\pm 0,1$
15-4	7,4 $\pm 0,1$	918 $\pm 19$	3,4 $\pm 0,1$	18,8 $\pm 0,1$	9,6 $\pm 0,1$	166,0 $\pm 1,4$	71,3 $\pm 3,4$	5,2 $\pm 0,5$	n.b.	3,6 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,3$
30-6.2	7,5 $\pm 0,1$	912 $\pm 16$	2,9 $\pm 0,1$	18,7 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,1$	181,2 $\pm 1,5$	75,4 $\pm 1,4$	2,3 $\pm 0,1$	n.b.	4,3 $\pm 0,4$	9,1 $\pm 0,2$

n.b. = nicht bestimmt

Von einer Bestimmung des TOC wird nach der Versuchsreihe 30-5 abgesehen, da der gesamte organische Kohlenstoff mit einer Differenz  $\Delta\text{TOC} < 0,2 \text{ mg/L}$  zwischen TOC und DOC nahezu komplett gelöst vorliegt. Gründe für diese kleine Differenz sind vor allem die Untergrundpassage sowie Filtration des Wassers während der Aufbereitung. Der  $\text{SAK}_{436}$  wird in die Auswertung der Pilotierungsergebnisse nicht miteinbezogen, da der Zulaufwert mit  $\text{SAK}_{436} \approx 0,2 \text{ l/m}$  an der Bestimmungsgrenze liegt. Der **Tabelle 5.1** lässt sich außerdem entnehmen, dass die Wasserqualität während der Pilotierung überwiegend konstant ist. Während der Versuchsreihe 30-6.2 werden zwei Brunnergalerien stillgelegt, wodurch sich vor allem die Konzentration an  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und DOC sowie die Säurekapazität deutlich verändert. Weitere Parameter zur erweiterten Charakterisierung der Wasserqualität folgen im **Kapitel 5.5**.

## 5.2 Entfernung anorganischer Ionen im Pilotmaßstab

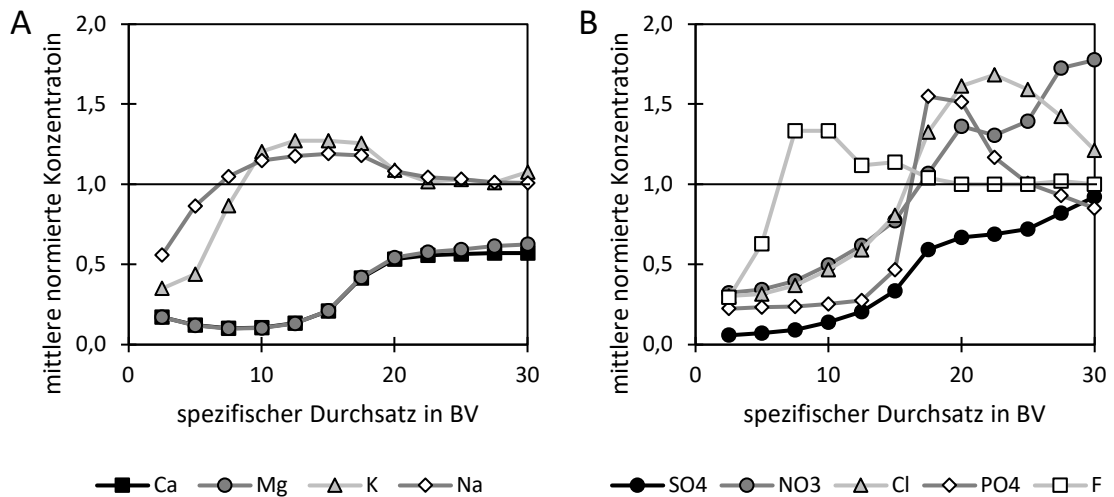
In diesem Kapitel wird die Entfernung der im Friedrichshagener Trinkwasser enthaltenen anorganischen Ionen mithilfe des CARIX™-Verfahrens untersucht. Dabei werden erst Ionenaustauscherelektivität sowie die bei der Beladung zu beobachtenden Teilphasen analysiert. Anschließend wird jeweils der Einfluss einer Veränderung der Ausbeute sowie der Zulaufwasserqualität auf die Leistung der CARIX™-Pilotanlage betrachtet. Diese Versuchsergebnisse werden zur Analyse von Abhängigkeiten der Ionenentfernung genutzt. Anschließend werden Untersuchungen mit einer Laboranlage, deren Funktionsprinzip an das CARIX™-Verfahren angelehnt ist, beschrieben. Bei dieser werden unter gleichen Versuchsbedingungen zwei unterschiedliche Reinwässer verwendet. Ergebnisse im Pilot- und Labormaßstab werden verglichen und anschließend zusammen mit Literaturdaten mittels Regressionsanalyse ausgewertet. Die Ionenkonzentrationen werden in diesem Kapitel zur Vergleichbarkeit und Diskussion in Milliäquivalent pro Liter (mEq/L) angegeben.

### 5.2.1 Selektivität der Ionenaustauscher im CARIX™-Verfahren

Zur Untersuchung der Selektivität der Ionenaustauscher werden die normierten Durchbruchkurven der Beladung der Versuchsreihe 30-5 ausgewertet. In dieser Versuchsreihe werden neben den Hauptanionen zusätzlich Fluorid ( $\text{F}^-$ ) und gelöster anorganischer Phosphor bzw.  $\text{PO}_4^{3-}$  gemessen. Wie in **Kapitel 3.2.6.3** erläutert, übertreffen Ablaufkonzentrationen einzelner Ionen aufgrund von chromatographischen Verdrängungseffekten häufig ihre jeweilige Zulaufkonzentration. Anhand dieser lässt sich die Selektivitätsreihe eines Ionenaustauschers überprüfen und gegebenenfalls erweitern. Die in **Tabelle 3.2** gelistete Selektivitätsreihe eines schwach sauren Kationenaustauschers gilt nach **Abbildung 5.1 A** ebenfalls für den im CARIX™-Verfahren eingesetzten Amberlite™ PWC 11:  $\text{H}^+ \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Zuvor entfernte einwertige Kationen werden bis zu einem spezifischen Durchsatz von 22,5 BV durch  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  wieder vom Kationenaustauscher verdrängt und anschließend nicht mehr entfernt. Die Selektivitätsreihe des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite™ PWA 12 ist nach **Abbildung 5.1 B**  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^-$ .  $\text{PO}_4^{3-}$  liegt bei pH 3-6 und damit im pH-Bereich des



CARIX™-Verfahrens (siehe **Abbildung 5.2**) nahezu vollständig als Dihydrogenphosphat  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vor (Benjamin, 2015). Auffällig ist die Unterschreitung der Zulaufkonzentration des  $\text{PO}_4^{3-}$  im Ablauf nach der aus der Verdrängung resultierenden Konzentrationsüberhöhung bis 25 BV. Dieses Verhalten ist untypisch, aber wiederholt sich in mehreren Versuchsreihen. Zum Ende der Beladung fällt die Ablaufkonzentration in den Versuchsreihen 30-6.1, 30-4, 45-6 und 15-4 zwischen 2 % und 15 % bzw. 1-8  $\mu\text{g/L}$  kleiner als die mittlere Zulaufkonzentration von  $55,2 \pm 2,5 \mu\text{g/L}$  aus. Für die Versuchsreihe 30-6.2 unterschreitet die Ablaufkonzentration die Zulaufkonzentration von 112  $\mu\text{g/L}$  ebenfalls um 12 % bzw. 13,6  $\mu\text{g/L}$ .



**Abbildung 5.1: Mittlere (n = 3) normierte Kation- (A) und Aniondurchbruchkurven (B) während der Beladung der Versuchsreihe 30-5**

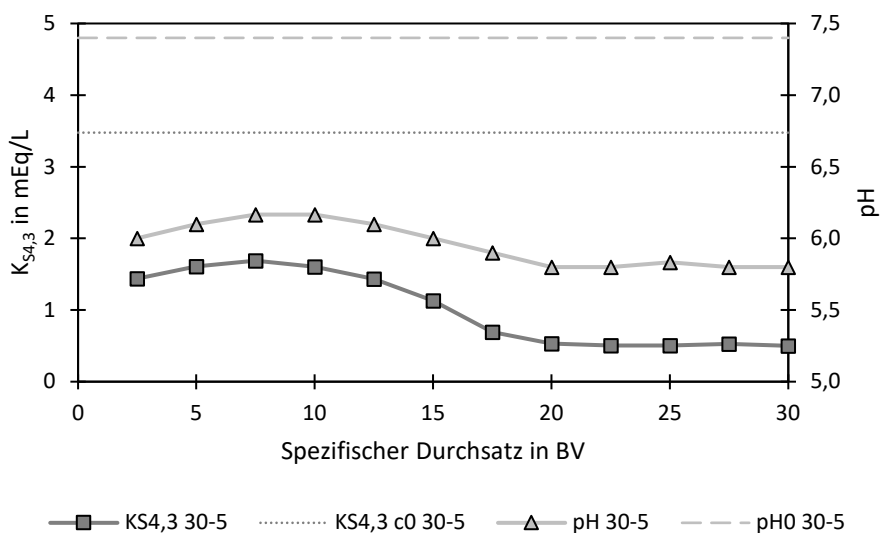
## 5.2.2 Teilphasen der CARIX™-Beladung

Die CARIX™-Beladung setzt sich in der Regel aus zwei Teilphasen zusammen (Höll, 1985, Höll und Feuerstein, 1986, Höll, 1995, DVGW W 235-3 (A):2012):

1. Teilentsalzung, d.h. gleichzeitige Enthärtung/Entcarbonisierung und Entfernung von Neutralsalzanionen durch Kombination von Anionen- und Kationenaustausch
2. Enthärtung/Entcarbonisierung durch alleinigen Kationenaustausch nach Erschöpfung der nutzbaren Volumenkapazität des Anionenaustauschers

Sowohl der **Abbildung 5.1** als auch **Abbildung 5.2** lässt sich entnehmen, dass über die ersten 20 BV die Teilentsalzung nach den **Gleichungen 31-33** läuft. In dieser Phase wird vom Anionenaustauscher  $\text{HCO}_3^-$  abgegeben. Ab einem spezifischen Durchsatz von 20 BV fallen sowohl der pH als auch die Säurekapazität auf ungefähr 6 und 1,44 mEq/L (siehe **Abbildung 5.2**). Während der Teilentsalzung durchlaufen wegen der zu- und abnehmenden Anionenentfernung pH und Säurekapazität ein lokales Maximum zwischen 7,5 und 10 BV. Mit der bereits angesprochenen sinkenden Freisetzung von  $\text{HCO}_3^-$  durch den Anionenaustausch beginnt der Übergang zur zweiten Teilphase, während beide Parameter ab 10 BV zunächst fallen. Ab 20 BV stabilisieren sie sich und bleiben bis zum Ende der Beladung nahezu konstant. Vom

Kationenaustauscher wird unter der Bildung von Kohlensäure entsprechend der **Gleichung 34** verfügbare Karbonathärte weiterhin entfernt. Da durch Anionenaustausch von Neutralsalzanionen gegen  $\text{HCO}_3^-$  jedoch immer weniger Gesamthärte in Karbonathärte umgewandelt wird, nimmt die damit korrelierende Enthärtung zwischen 10 und 20 BV entsprechend ab. Nach der vollständigen Erschöpfung der mit  $\text{HCO}_3^-$  beladenen Anionenaustauschkapazität stabilisiert sich die im Ablauf gemessene Gesamthärte bis zum Ende der Beladung bei ungefähr 60-65 % der Zulaufgesamthärte (siehe **Abbildung 5.1 A**). In der **Abbildung 5.1 B** ist zu erkennen, dass mit dem abnehmenden Anionenaustausch gegen  $\text{HCO}_3^-$  entsprechend der Selektivität des Anionenaustauschers weiterhin Anionen mit hoher Affinität Anionen mit geringer Affinität verdrängen. So werden für alle Anionen außer  $\text{SO}_4^{2-}$  Ablaufkonzentrationen gemessen, die die Zulaufkonzentration übersteigen. Zum Ende der Beladung 30-5 werden so immer noch 5 %  $\text{SO}_4^{2-}$  entfernt und sowohl die  $\text{Cl}^-$  als auch  $\text{NO}_3^-$  Ablaufkonzentration überschreiten zum Beladungsende noch die jeweilige Zulaufkonzentration. In **Abbildung 5.1 A** ist eine fortschreitende Beladung und damit einhergehende Erschöpfung des Kationenaustauschers ab 25 BV an einer abnehmenden Entfernung von  $\text{Mg}^{2+}$  zu erkennen.  $\text{Ca}^{2+}$  wird ab etwa 20 BV bis zum Beladungsende zu rund 40 % entfernt.



**Abbildung 5.2: Säurekapazität und pH während einer Beladung 30-5**

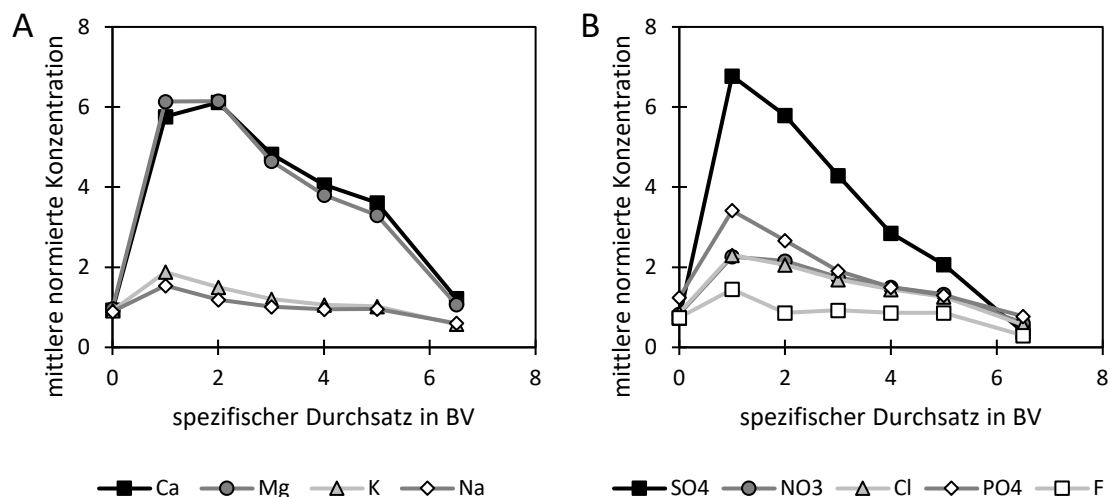
Die zuvor exemplarisch dargestellten Durchbruchkurven und Verläufe des pH und der Säurekapazität der Versuchsreihe 30-5 belegen, dass beim Einsatz des CARIX™-Verfahrens im Wasserwerk Friedrichshagen qualitativ das typische Verhalten zu beobachten ist, das seit der Entwicklung des Verfahrens unter anderem Höll und Feuerstein (1986), Steeb (1988), Höll (1995) und Greenleaf und SenGupta (2012) erläutert und diskutiert haben.

### 5.2.3 CARIX™-Regeneration

Nach der Beladung folgt die Regeneration des Ionenaustauschermischbetts. Die mittleren auf die Zulaufkonzentration normierten Regenerationskurven für die einzelnen Kationen und Anionen im Eluat während der Regeneration und der anschließenden Spülung der Versuchsreihe 30-

5 gehen aus der **Abbildung 5.3** hervor. Entsprechend der in **Kapitel 5.2.1** diskutierten Selektivität weisen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  die höchsten Konzentrationsmaxima auf. Die Konzentration weniger stark präferierten Ionen erhöht sich deutlich weniger. Auffällig ist beim Anionenaustausch in **Abbildung 5.3 B**, dass  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$  unabhängig der unterschiedlichen Selektivität und der sich stark unterscheidenden Zulaufkonzentrationen eine nahezu identische normierte Regenerationskurve aufweisen. Darüber hinaus weist  $\text{PO}_4^{3-}$  die zweitgrößte normierte Konzentration nach  $\text{SO}_4^{2-}$  auf. Aufgrund der schnelleren Kinetik des Anionenaustauschers nimmt die Konzentration an Anionen schneller als die der Kationen zu und wieder ab (siehe **Abbildung 5.3**). Zum Abschluss der Regeneration liegt die Konzentration von  $\text{SO}_4^{2-}$  im Eluat bei der knapp 2-fachen Regenerierwasserkonzentration. In den anderen Versuchsreihen bewegt sich die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration zum Ende der Regeneration unabhängig der eingesetzten Regenerierwassermenge in der gleichen Größenordnung (min:  $c(\text{SO}_4^{2-})_{30-6.2} = 1,48 \cdot C_0$ ; max:  $c(\text{SO}_4^{2-})_{30-4} = 3,04 \cdot C_0$ ). Anhand der **Abbildung 5.3** wird deutlich, dass weder die Regeneration des Kationenaustauschers noch die des Anionenaustauschers nach 6 BV vollständig abgeschlossen ist. Nach einem Maximum zwischen 1 BV und 2 BV in **Abbildung 5.3 A** flacht der Konzentrationsverlauf von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  zunehmend ab. Zum Ende der Regeneration liegen die Konzentrationen bei dem 3,3- bis 3,6-fachen der Regenerierwasserkonzentration bzw. Zulaufkonzentration. Zum Ende der Regeneration liegen beide Ionenaustauscher wie beim CARIX™-Verfahren üblich unvollständig regeneriert vor. Eine nahezu vollständige Regeneration ist aufgrund der Verwendung von  $\text{CO}_2$  als Regeneriermittel für den Anionenaustauscher nicht möglich und für den Kationenaustauscher nicht wirtschaftlich (Höll, 1985).

Welchen Einfluss die Ausbeute auf den Prozess hat, wird im folgenden Kapitel untersucht.



**Abbildung 5.3: Mittlere (n = 3) normierte Konzentration der Kationen (A) und Anionen (B) während der Regeneration + Spülung der Versuchsreihe 30-5**

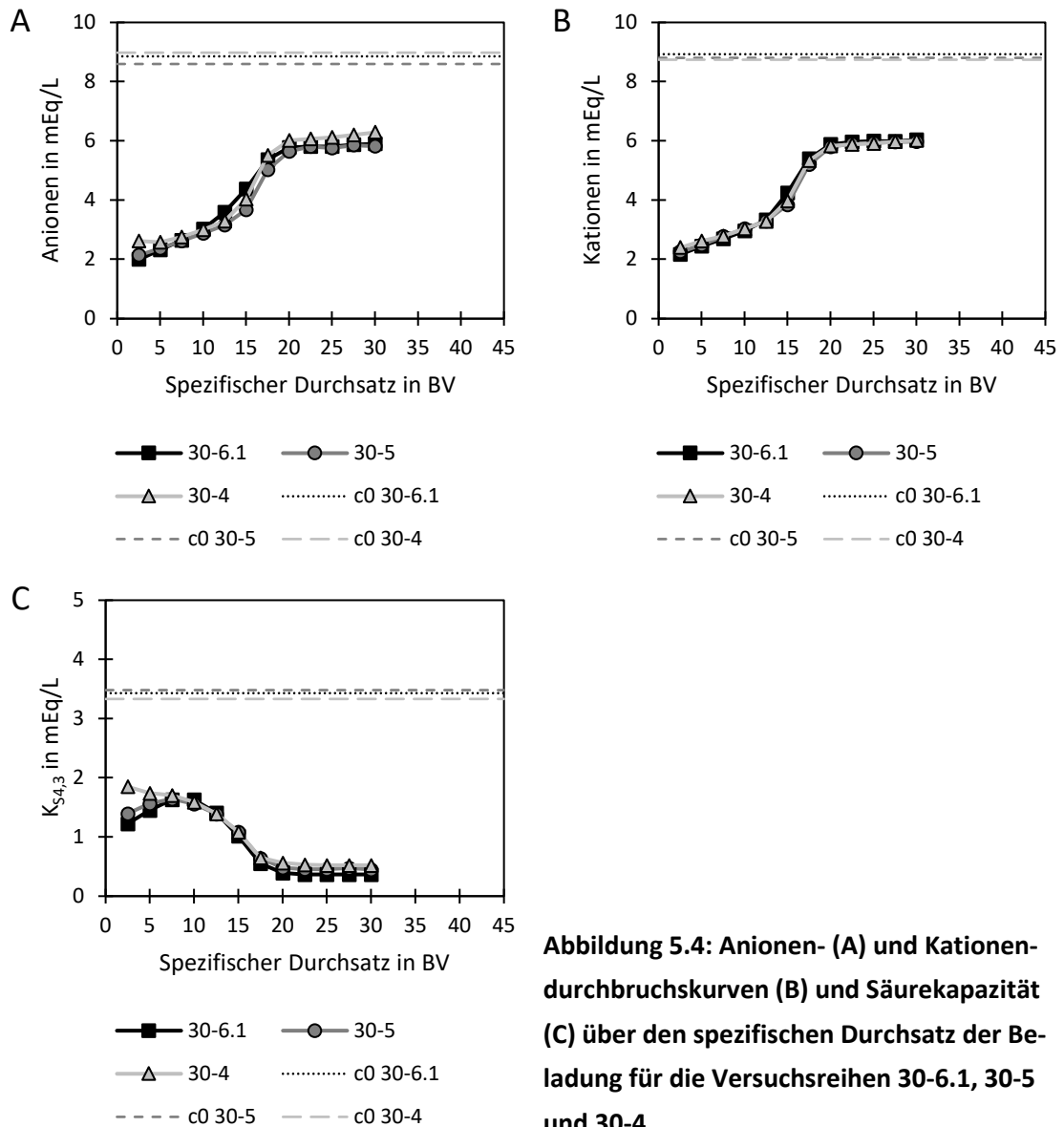
## 5.2.4 Einfluss der Ausbeute im Pilotmaßstab

Zur Untersuchung des Einflusses der Ausbeute auf die Entfernung anorganischer Ionen werden zunächst die jeweilige Gesamtkonzentration der Hauptanionen und -kationen, sowie die Säurekapazität über den spezifischen Durchsatz der Beladung herangezogen. Zusätzlich werden die Summen der desorbierten Anionen und Kationen während der Regeneration und Spülung ausgewertet. Eine Darstellung der Durchbruchskurven erfolgt ab einem spezifischen Durchsatz von 2,5 BV. Eine Auswertung der Versuchsreihen erfolgt im Vergleich zur ersten Versuchsreihe 30-6.1.

### 5.2.4.1 Versuchsreihe 30-6.1, 30-5 und 30-4

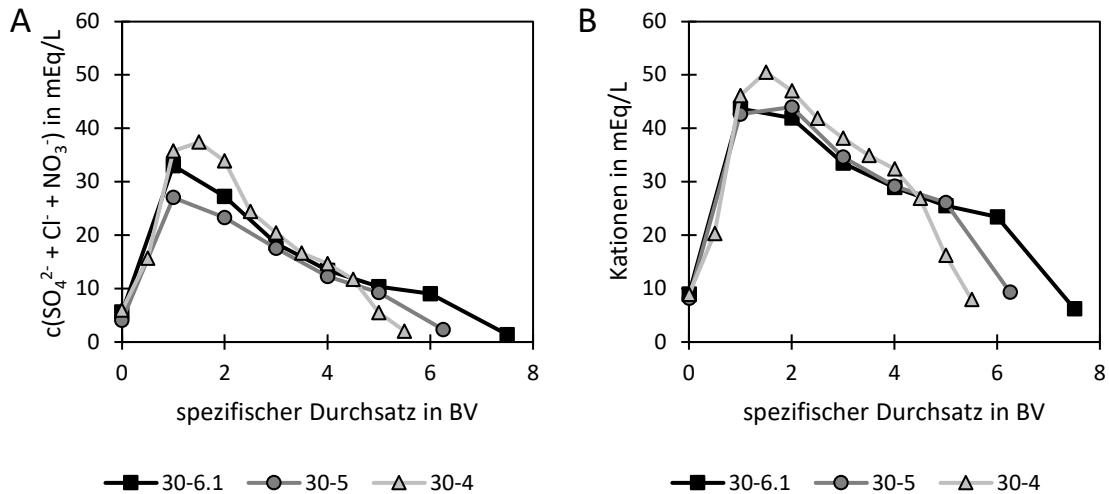
Die Versuchsreihe 30-6.1 entspricht mit einer Ausbeute von rund 78 % im Vergleich mit in der Literatur beschriebenen großtechnischen Anlagen einer konservativen Betriebseinstellung. Je nach Wasserqualität des Zulaufs können in großtechnischen Anlagen bei Regenerationsdurchsätzen von 4-6 BV zwischen 40 und 50 BV Trinkwasser behandelt werden (Steeb, 1988, Höll, 1995, DVGW W 235-3 (A):2012).

Durch die Reduzierung der Regenerierwassermenge von 6 BV auf 5 BV bzw. 4 BV wird die Ausbeute von 78 % auf 80 % bzw. 82 % gesteigert. Die Veränderung zeigt beim Vergleich der Durchbruchskurven aufgrund kaum voneinander abweichender Kurvenverläufe mit teilweise vollständiger Überlagerung kaum einen Einfluss. Auf der Seite der Kationen in **Abbildung 5.4 B** spricht die nahezu vollständige Überlagerung der Kurven für eine ähnliche Enthärtung, während bei der **Abbildung 5.4 A** und **C** Veränderungen – jedoch ohne klaren Trend – zu erkennen sind. Auffällig ist in **Abbildung 5.4 C** bei der Versuchsreihe 30-4 die zu Beginn deutlich höhere Säurekapazität, sodass zwischen 7,5 BV und 10 BV kein Maximum durchlaufen wird. Stattdessen wird in dieser Versuchsreihe eine kontinuierliche Abnahme der Säurekapazität gemessen. Der Ursprung der höheren Ablauf-Säurekapazität während der ersten Teilphase des CARIX™-Prozesses ist der Anionenaustausch gegen  $\text{HCO}_3^-$ . Bei 0 BV der Beladung (nicht in **Abbildung 5.4** dargestellt) übersteigt die Säurekapazität in der Versuchsreihe 30-4 mit einer Äquivalenzkonzentration von 4,54 mEq/L die Zulauf-Säurekapazität 3,33 mEq/L deutlich. Für die Versuchsreihen 30-6.1 ( $C = 2,05$  mEq/L;  $C_0 = 3,43$  mEq/L) und 30-5 ( $C = 3,05$  mEq/L;  $C_0 = 3,48$  mEq/L) ist das nicht der Fall. Zeitgleich fällt die Anionenentfernung 30-4 bei 2,5 BV mit einer Anionenkonzentration von 2,6 mEq/L gegenüber 2,1 mEq/L (30-5) und 2,0 mEq/L (30-6.1) kleiner aus. Diese Messwerte weisen darauf hin, dass möglicherweise Spülung und Vorfiltration nicht effizient waren oder aber eine Standzeit zwischen beiden Prozessschritten zu einer anfänglichen Veränderung der initialen Ablaufwasserqualität bei der einmaligen Ermittlung der Durchbruchkurve geführt hat.



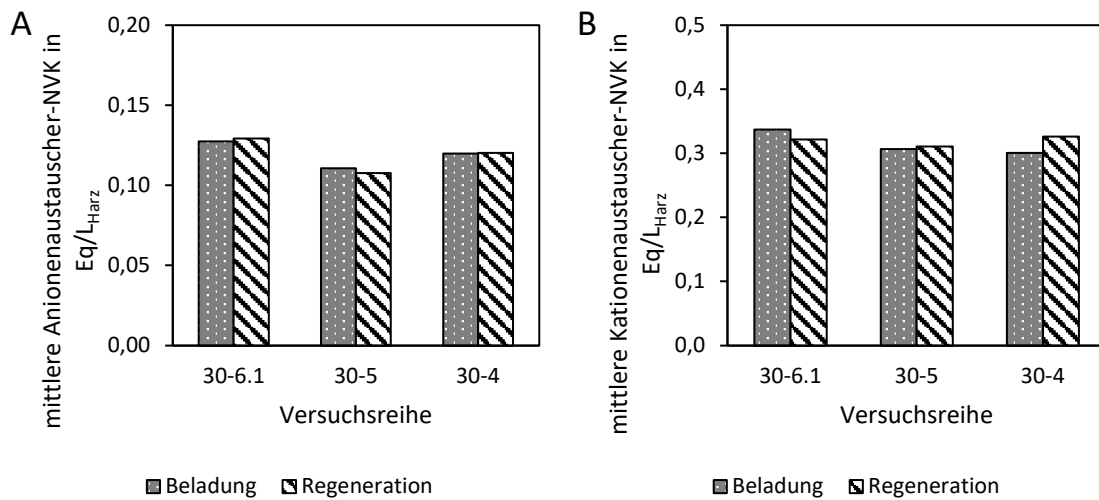
**Abbildung 5.4: Anionen- (A) und Kationen-  
durchbruchkurven (B) und Säurekapazität  
(C) über den spezifischen Durchsatz der Be-  
ladung für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5  
und 30-4**

Anhand **Abbildung 5.5 A** und **B** ist erkennbar, dass in der Versuchsreihe 30-5 weniger Anionen während der Regeneration desorbieren als in der Versuchsreihe 30-6.1, jedoch nur geringe Unterschiede bei der Regeneration des Kationenaustauschers festzustellen sind. Bei der Versuchsreihe 30-4 werden während der Regeneration ab 1 BV bis 4 BV höhere Elutionenkonzentrationen gemessen als bei den anderen beiden Versuchsreihen. Die Ursache für diese starke Desorption könnte eine gesteigerte Regenerationseffizienz sein. Ein Effekt ist die Umkehrung des schwachen Trends zwischen 30-6.1 und 30-5, nach dem eine Steigerung der Ausbeute mit einer Abnahme der Ablaufwasserqualität einhergeht.



**Abbildung 5.5: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4**

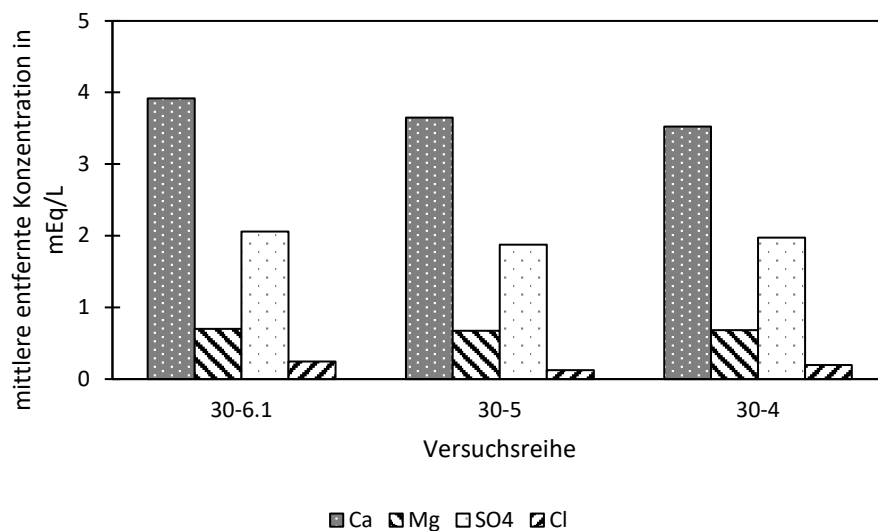
Bei der Regeneration und Spülung der Versuchsreihe 30-4 wurden doppelt so viele Stichproben im Vergleich zu den Versuchsreihen 30-6.1 und 30-5 genommen, wodurch sich eine höhere Auflösung der Kurven (**Abbildung 5.5**) ergibt.



**Abbildung 5.6: Nutzbare Volumenkapazität des Anionen- (A) und Kationenaustauschers (B) bestimmt durch die Bilanzierung von Beladung + Vorfiltration (punktiert) und Regeneration + Spülung (schraffiert) für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4**

In der **Abbildung 5.6** werden die bei der Beladung inkl. Vorfiltration eingesetzten  $\text{NVK}_{\text{Bel.}}$  sowie bei der Regeneration inkl. Spülung erzeugten  $\text{NVK}_{\text{Regen.}}$  der Ionenaustauscher miteinander verglichen. Es wird deutlich, dass die nach der Methode in **Kapitel 4.7.3** berechneten  $\text{NVK}_{\text{Bel.}}$  und  $\text{NVK}_{\text{Regen.}}$  innerhalb jeder Versuchsreihe eine zufriedenstellende Vergleichbarkeit aufweisen, wobei beim Kationenaustauscher die Differenzen größer ausfallen als beim Anionenaustauscher. Für den Kationenaustauscher entspricht die  $\text{NVK}_{\text{Bel.}}$  versuchsreihenübergreifend mit 0,30-0,34  $\text{Eq/L-Harz}$  ungefähr 7,7-8,6 % der Gesamtkapazität

( $\geq 3,9 \text{ Eq/L}_{\text{Harz}}$  in  $\text{H}^+$ -Form) (siehe **Abbildung 5.6**). Die  $\text{NVK}_{\text{Bel.}}$  des Anionenaustauschers entspricht mit  $0,11\text{-}0,13 \text{ Eq/L}_{\text{Harz}}$  etwa  $8,8\text{-}10,2 \%$  der Gesamtkapazität ( $\geq 1,25 \text{ Eq/L}_{\text{Harz}}$  in  $\text{Cl}^-$ -Form) (siehe **Abbildung 5.6**). Damit liegen die nutzbaren Volumenkapazitäten in einer für den CARIX™-Prozess charakteristischen Größenordnung. Laut dem Arbeitsblatt DVGW W 235-3 (A):2012 liegt sie in der Regel für den Kationenaustauscher unter  $40 \%$  und für den Anionenaustauscher unter  $20 \%$  der Gesamtkapazität. Bei  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  sowie  $\text{SO}_4^{2-}$  in **Abbildung 5.7** tritt eine leichte Abnahme der entfernten Konzentration auf. Die entfernte  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration nimmt in den Versuchsreihen 30-5 und 30-4 mit  $0,67 \text{ mEq/L}$  und  $0,68 \text{ mEq/L}$  kaum gegenüber 30-6.1 mit  $0,70 \text{ mEq/L}$  ab. Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration für die Versuchsreihe 30-4 fällt mit knapp  $1,97 \text{ mEq/L}$  kleiner als bei 30-6.1 ( $2,06 \text{ mEq/L}$ ) aber größer als bei 30-5 ( $1,88 \text{ mEq/L}$ ) aus. Bei  $\text{Cl}^-$  ist der gleiche Trend mit  $0,24 \text{ mEq/L}$  (30-6.1),  $0,12 \text{ mEq/L}$  (30-5) und  $0,19 \text{ mEq/L}$  (30-4) zu beobachten. Einwertige Kationen werden in dieser Darstellung wegen ihrer geringen Entfernung – sie machen weniger als  $5\%$  der entfernten Kationen aus – nicht diskutiert.



**Abbildung 5.7: Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4**

Anhand der **Abbildung 5.5** und **Abbildung 5.6** wird deutlich, dass sowohl der Kationen- als auch Anionenaustauscher trotz Veränderung der Ausbeute ähnlich effizient regeneriert wird. Dass in der Regeneration in der Versuchsreihe 30-4 die höchsten Eluatkonzentrationen gemessen werden, ist unerwartet. Dabei kann es sich um einen Effekt von Ausfällungen handeln, jedoch ist auch eine Abhängigkeit von der Zulaufwasserqualität nicht vollständig auszuschließen. Der Haupteinfluss der Zulaufwasserqualität wird in **Kapitel 5.2.5** im Detail diskutiert. Ausfällungen von Calciumcarbonat und Gips, wie sie etwa von Höll und Kiehling (1982a), Höll und Kiehling (1982b), Hagen (1984) und Höll und Feuerstein (1986) festgestellt werden, verschieben das angestrebte chemische Gleichgewicht und beeinflussen dadurch die Regenerationseffizienz. Aufgrund der hohen Konzentrationen zweiwertiger Ionen können vor allem  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  theoretisch während der Regeneration ausfallen, wobei in der Praxis aufgrund der

langsamen Reaktionskinetiken auch starke Übersättigungen ohne Ausfällung von Mineralphasen auftreten können (Höll, 1985). Laut Höll (1985) neigt besonders  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zur Übersättigung, wohingegen  $\text{CaCO}_3$  deutlich schneller ausfällt. Eine Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  begünstigt die Kationenaustauscherregeneration. Eine Ausfällung von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wirkt sich hingegen auf die Regenerationseffizienz beider Ionenaustauscher positiv aus. Von Höll (1985) wird  $\text{CaCO}_3$  als das hauptsächlich ausfallende Mineral im CARIX™-Prozess identifiziert.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird ebenfalls identifiziert, jedoch aufgrund der oben genannten möglichen Übersättigung in häufig deutlich niedrigeren Mengen als  $\text{CaCO}_3$ .

Da bei allen Versuchen keine Ausfällungen beobachtet werden können, werden zusätzlich die Sättigungsindizes der Eluat-Stichproben für  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ermittelt. Bei allen Stichproben der Versuchsreihen 30-6.1 und 30-5 waren die Sättigungsindizes beider Mineralphasen  $< 0$  und lagen damit im ungesättigten Bereich. Lediglich bei der Regeneration 30-4 ergibt sich für  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ein Sättigungsindex  $> 0$ , womit eine Ausfällung theoretisch möglich ist und für eine effizientere Regeneration verantwortlich sein kann.

#### 5.2.4.2 Versuchsreihe 30-6.1, 45-6 und 15-4

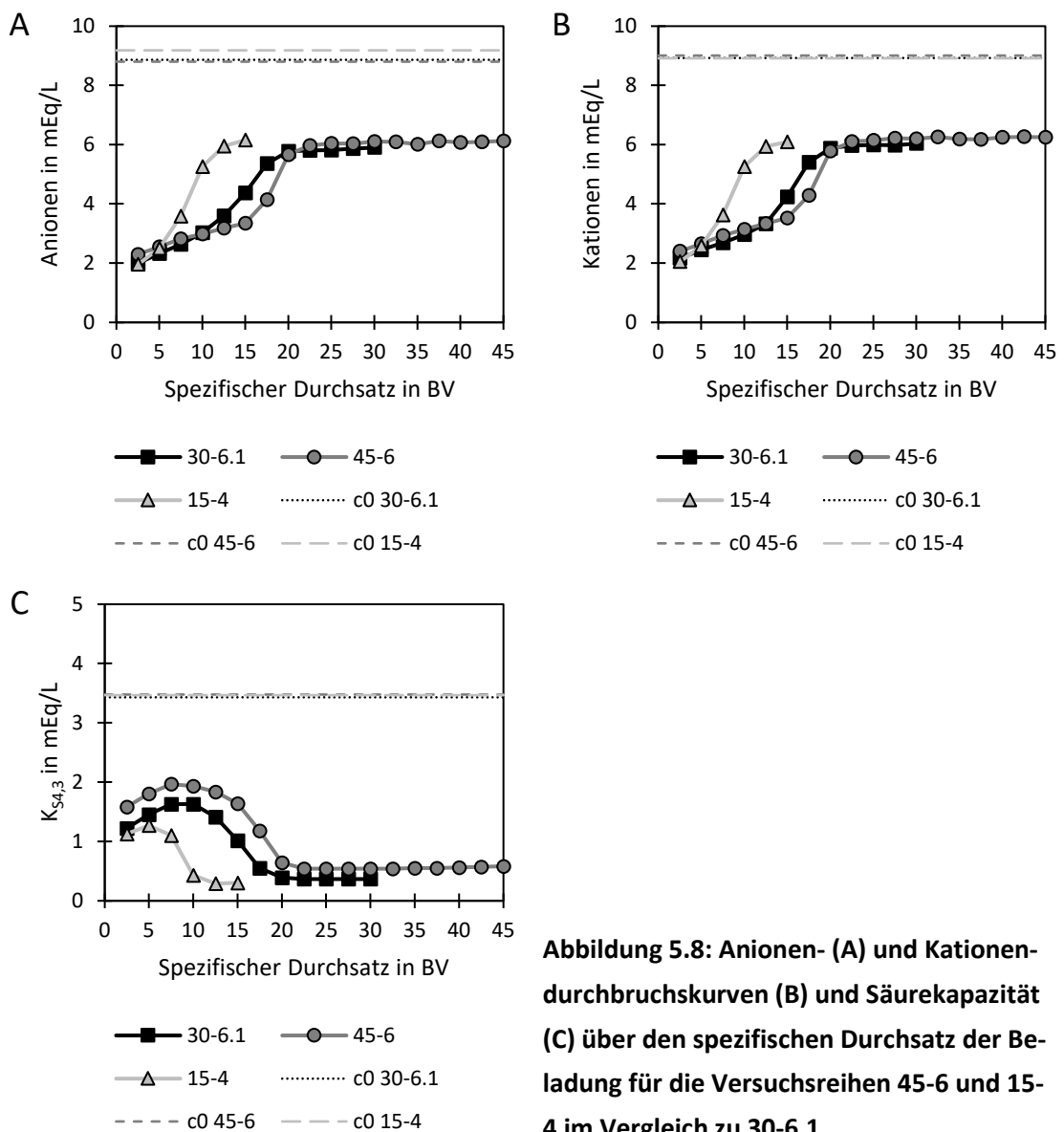
Die Versuchsreihen 45-6 und 15-4 entsprechen einer Ausbeute nach der **Gleichung 35** von 84 % bzw. 70 %. Dabei wird für 45-6 eine sechsprozentige Steigerung gegenüber 30-6.1 (Ausbeute: 78 %) umgesetzt, indem 45 BV Trinkwasser bei einer Regeneration mit 6 BV erzeugt werden. Bei der Versuchsreihe 15-4 werden sowohl die Beladung um 15 BV als auch die Regeneration um 2 BV verkürzt. Der **Abbildung 5.8** lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den Kurven der beiden Versuchsreihen im Vergleich zu 30-6.1 entnehmen.

Während der Versuchsreihe 45-6 läuft die Beladung in den ersten 10 BV ähnlich wie bei 30-6.1 ab, bevor es in der Übergangsphase von Teilentsalzung zu Entcarbonisierung zwischen 10 BV und 25 BV mit der Erschöpfung der  $\text{HCO}_3^-$ -Kapazität des Anionenaustauschers zu einer verzögerten Abnahme der Ionenentfernung kommt. In der Versuchsreihe 45-6 steigt die Ionenkonzentration gegenüber 30-6.1 ungefähr 5 BV später an. Dies ist auf einen NVK-Gewinn sowohl für den Anionen- als auch Kationenaustauscher zurückzuführen. Bestätigt wird dies durch die **Abbildung 5.8 C**, wo vom Anionenaustauscher zu jedem Zeitpunkt während der Teilentsalzung mehr Säurekapazität freigesetzt wird als in der Versuchsreihe 30-6.1. Die niedrigste Säurekapazität nach der Erschöpfung des Anionenaustauschers ist mit 0,54 mEq/L rund 46 % größer als der Wert 0,37 mEq/L bei 30-6.1. Dies erklärt sich dadurch, dass der Kationenaustauscher aufgrund der stärkeren Ionenentfernung während der Teilentsalzung nun in der Entcarbonisierung bereits stärker mit Kationen beladen ist. Somit werden in Abhängigkeit des näher am chemischen Gleichgewichtszustand befindlichen Kationenaustauschers eine kleinere Kationenkonzentrationen entfernt und als Folge weniger Säurekapazität verbraucht. Bis zum Ende der Entcarbonisierung kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg der Säurekapazität auf 0,58 mEq/L. Dabei nimmt die  $\text{Mg}^{2+}$ -Entfernung aufgrund der im Vergleich zu  $\text{Ca}^{2+}$  kleineren Selektivität des Kations als erstes ab (siehe **Abbildung 5.9 A**). Beim Anionenaustausch ist ein vollständiger  $\text{SO}_4^{2-}$ -Durchbruch bei 42,5 BV zu beobachten. Die Ablaufkonzentrationen der Ionen  $\text{Cl}^-$



und  $\text{NO}_3^-$  entspricht nach der Verdrängung dieser Ionen durch  $\text{SO}_4^{2-}$  bis zum Ende der Beladung ungefähr der jeweiligen Zulaufkonzentration (siehe **Abbildung 5.9 A**).

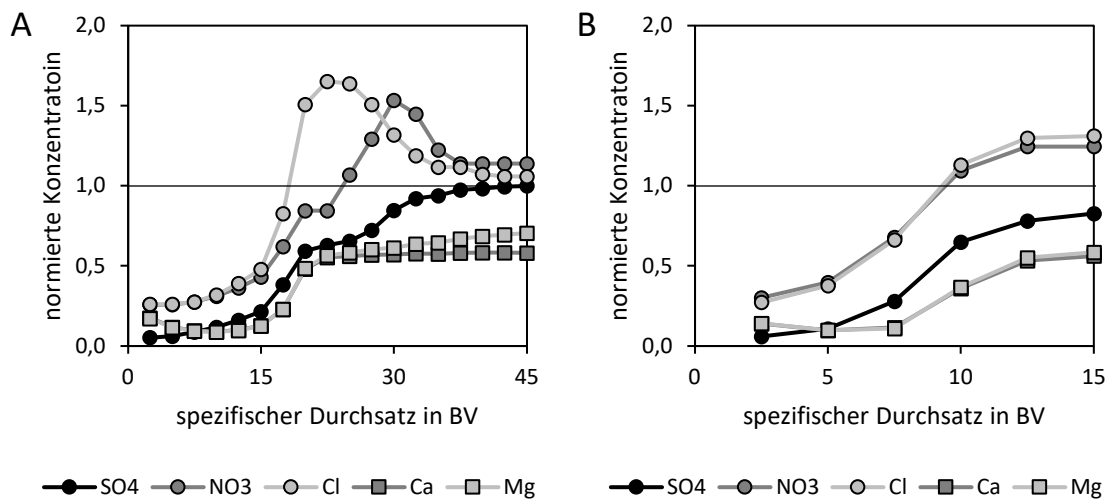
Durch die Steigerung der Ausbeute nimmt die während der Beladung eingesetzte NVK des Kationenaustauschers rund 27 % von 0,337 mEq/L auf 0,429 mEq/L zu. Anhand der Regeneration berechnet fallen die Werte der NVK mit 0,322 Eq/L<sub>Harz</sub> (30-6.1) und 0,413 Eq/L<sub>Harz</sub> (45-6) (45-6) etwas kleiner aus, die Zunahme von Versuchsreihe 30-6.1 auf 45-6 ist mit etwa 28 % leicht größer. Die NVK des Anionenaustauschers steigt rund 12 % auf 0,142 mEq/L (45-6) gegenüber der Versuchsreihe 30-6.1 (0,127 mEq/L) an. Ein Vergleich der in der Regeneration wiederhergestellten Anionenaustauscher-NVK zeigt lediglich eine 1%ige Zunahme von mittleren 0,129 Eq/L<sub>Harz</sub> auf 0,130 Eq/L<sub>Harz</sub>. Dargestellt sind diese Werte in **Abbildung 5.10**.



**Abbildung 5.8: Anionen- (A) und Kationen-durchbruchskurven (B) und Säurekapazität (C) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihen 45-6 und 15-4 im Vergleich zu 30-6.1**

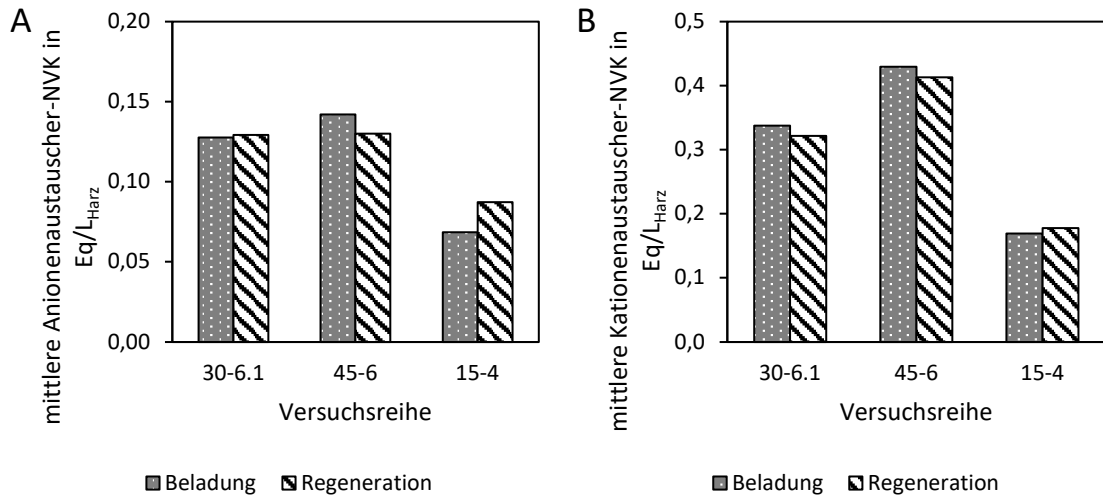
In der Versuchsreihe 15-4 büßen durch die verringerte Ausbeute beide Ionenaustauscher fast die Hälfte ihrer NVK gegenüber 30-6.1 ein. Daraus resultieren sowohl für Kationen als auch

Anionen ein deutlich früherer Durchbruch sowie eine kürzere und schwächere Anionenaustauscheraktivität (siehe **Abbildung 5.8**). Zusätzlich gleichen sich die normierten Durchbruchkurven von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  an, da zusammen mit der NVK die Selektivitätsunterschiede beider Anionen gegenüber dem Ionenaustauscher unabhängig ihrer Konzentrationsunterschiede ( $C_0(\text{Cl}^-) = 2,17 \text{ mEq/L}$  und  $C_0(\text{NO}_3^-) = 0,09 \text{ mEq/L}$ ) abnehmen (siehe **Abbildung 5.9 B**). Nachdem der Anionenaustauscher bei ungefähr 12,5 BV kein  $\text{HCO}_3^-$  mehr freisetzt, wird die Gesamthärte zu Beginn der 2. Teilphase mit knapp 45 % ähnlich stark entfernt wie in den Versuchsreihen 45-6 (43 % bei 22,5 BV) und 30-6.1 (46 % bei 20 BV). Durch Verdrängungseffekte wird zum Ende der Beladung noch 17 %  $\text{SO}_4^{2-}$  entfernt.



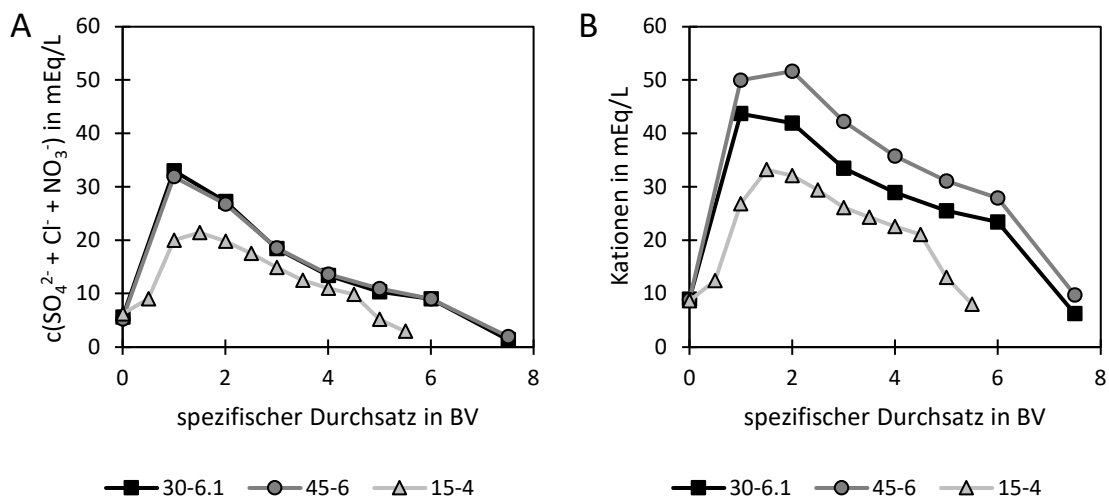
**Abbildung 5.9: Mittlere normierte Kation- und Aniondurchbruchkurven während der Beladung der Versuchsreihen 45-6 über 45 BV (A) und 15-4 über 15 BV (B)**

In der Versuchsreihe 15-4 treten beim Anionenaustauscher deutliche Unterschiede zwischen den unterschiedlich ermittelten NVK auf. Zusätzlich schwanken die Ergebnisse hier für die anhand der Regeneration berechneten mittleren NVK am stärksten, weshalb die Standardabweichung mit 0,023 Eq/L im Vergleich zu allen weiteren Pilot-Versuchsreihen am größten ist. Dem gegenüber stehen jedoch die sehr genau reproduzierbaren Ergebnissen für den Kationenaustausch während der Beladung und Regeneration sowie für den Anionenaustausch während der Beladung.



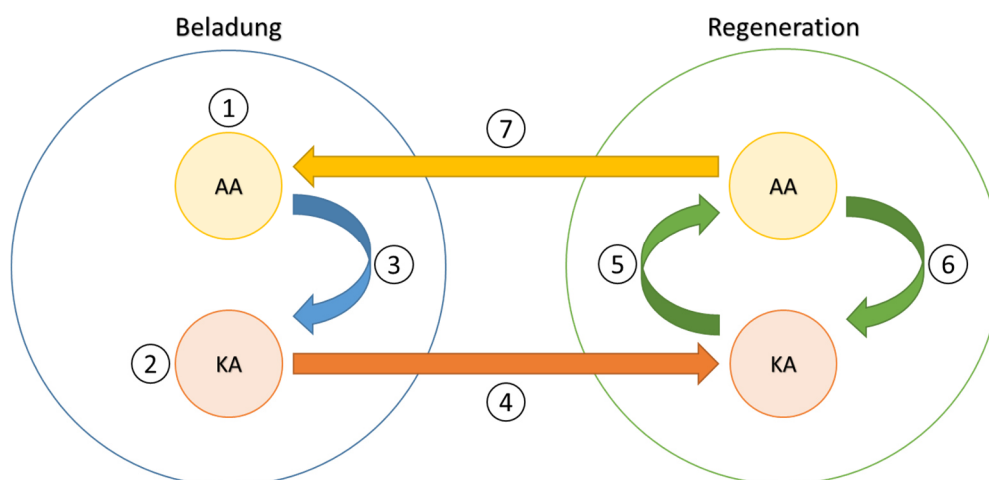
**Abbildung 5.10: NVK der Ionenaustauscher bestimmt durch eine Bilanzierung von Beladung + Vorfiltration (punktiert) und Regeneration + Spülung (schraffiert) für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6 und 15-4**

Wie bereits im **Kapitel 3.5.1** erläutert, funktioniert die Regeneration des Kationenaustauschers mit der Regeneration des Anionenaustauschers effizienter als für sich allein und vice versa. Dadurch ergeben sich die größeren NVK in der Versuchsreihe 45-6 gegenüber 30-6.1 resultierend aus der gesteigerten Ausbeute. Während die Kationenaustauscher-NVK aufgrund der längeren Beladung deutlich zunimmt und daraus die in **Abbildung 5.15 B** ebenfalls größere desorbierte Gesamtkonzentration an Kationen resultiert, fällt dieser Effekt für den Anionenaustauscher schwächer aus. Zwar ergeben sich in der mit Stichproben beprobten Regeneration in **Abbildung 5.15 A** keine klaren Unterschiede bei der desorbierten Gesamtanionenkonzentration, jedoch wird im Mittel in der Beladung 45-6 eine Anionenfracht von  $32,0 \pm 1,4$  Eq gegenüber  $28,7 \pm 1,5$  Eq (30-6.1) entfernt.



**Abbildung 5.11: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6 und 15-4**

Der Vergleich der Versuchsreihen 45-6 und 30-6.1 zeigt, dass die NVK und die entfernten Ionenfrachten in eingeschränktem Maße durch eine Steigerung der Ausbeute erhöht werden können (siehe **Abbildung 5.10** und **Abbildung 5.15**). Der Grund hierfür ist der indirekte Einfluss der Gleichgewichtslage des Kationenaustauschs auf die Kinetik beider stattfindenden Ionenaustauschprozesse. Höll (1985) betonte bereits, dass der Anionenaustausch immer der schnellere Teilvorgang ist und seine Geschwindigkeit entsprechend vom langsameren reaktionsgekoppelten Kationenaustausch bestimmt wird (siehe **Kapitel 3.2.5**). Da der Kationenaustauscher in keiner Versuchsreihe vollständig durchbricht, erlaubt eine längere Beladung die Einstellung einer neuen Gleichgewichtslage am geschwindigkeitsbestimmenden Kationenaustauscher, die eine höhere Regenerationsgeschwindigkeit in der Regeneration 45-6 gegenüber 30-6.1 favorisiert und so die Regenerationseffizienz steigert. Durch den Einfluss des Kationenaustauschs auf den Anionenaustausch verschiebt sich mit dieser gesteigerten Effizienz ebenfalls die Gleichgewichtslage des Anionenaustauschers, sodass diesem während der Beladung eine größere NVK zur Verfügung steht. Durch den bestehenden Einfluss des Anionenaustauschers auf den Kationenaustausch trägt die Zunahme der Anionenaustauscher-NVK ebenfalls zum in 45-6 eingefahrenen Zustand des Gesamtprozesses bei. Zur Veranschaulichung dieser ausformulierten Wechselwirkungen zwischen Kationenaustauscher (KA) und Anionenaustauscher (AA) sei auf **Abbildung 5.12** verwiesen:



**Abbildung 5.12: Schema der Interdependenz zwischen Kationen- und Anionenaustausch**

Die schematischen Prozessschritte einer beispielhaften Entfernung von  $\text{SO}_4^{2-}$  und Wasserhärte sind dabei die folgenden:

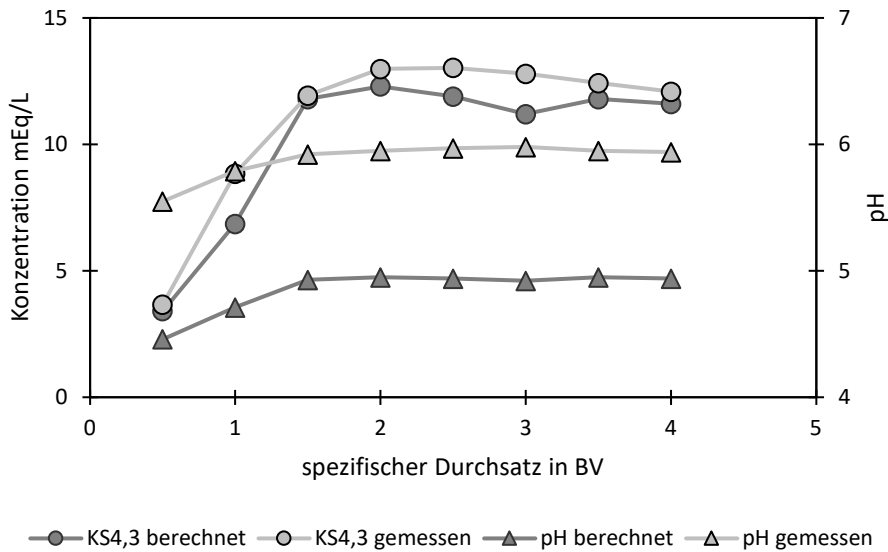
1.  $\text{SO}_4^{2-}$  wird aus dem Zulauf entfernt und  $\text{HCO}_3^-$  wird durch den AA freigesetzt.
2. Mit  $\text{HCO}_3^-$  assoziierte Wasserhärte (Karbonathärte) wird durch den KA entfernt.
3. Der Karbonathärteanteil an der Gesamthärte im Zulauf vergrößert sich durch den Anionenaustausch und steigert die Kationenentfernung, da mehr Härte für diesen verfügbar ist und infolge nimmt seine Reaktionsgeschwindigkeit zu.

4. In der Regeneration wird die in der Beladung entfernte Wasserhärte durch den KA gegen  $H^+$  getauscht.
5. Die Regeneration des KA entzieht der Lösung  $H^+$  und erhöht so den pH-Wert sowie die  $HCO_3^-$ -Konzentration des Regenerierwassers. Die Regenerationseffizienz des AA nimmt so zu.
6. Der Anionenaustausch von  $SO_4^{2-}$  gegen  $HCO_3^-$  senkt den pH-Wert durch formale Bildung von Schwefelsäure, d.h. der Assoziation von  $2 H^+$  mit  $SO_4^{2-}$ . Die Regenerationseffizienz des KA wird so gesteigert.
7. Der regenerierte AA ist wieder bereit,  $SO_4^{2-}$  zu entfernen und so den Kationenaustausch während der Beladung zu unterstützen.

In der Versuchsreihe 15-4 kommt es zur Verkleinerung beider NVK, da aufgrund der Interdependenz von Kationen- und Anionenaustausch die verringerte Ausbeute für eine für die Regenerationseffizienz beider Ionenaustauscher nachteilige Verschiebung der Gleichgewichtslage sorgt.

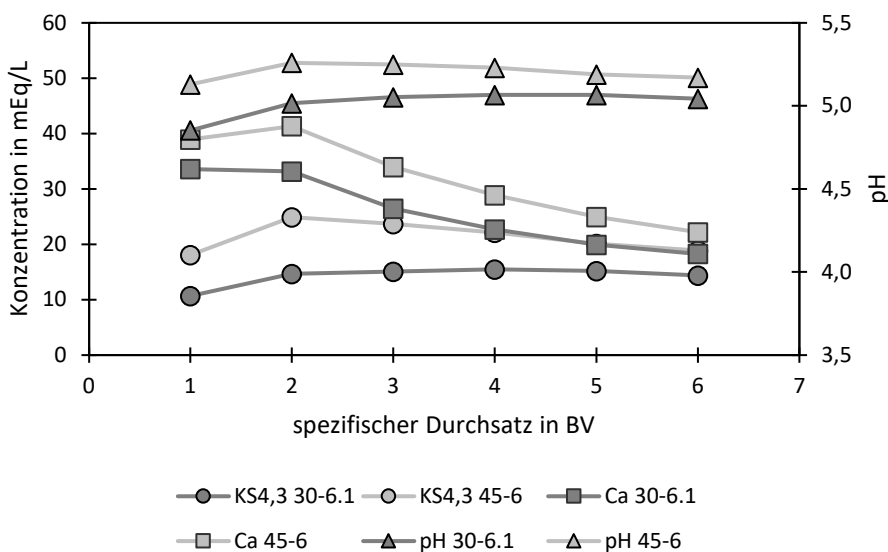
Während der Regeneration konnten keine in-situ pH-Messungen im Eluat erfolgen. Da das Eluat am Eluatausgang unter ungefähr 6 bar Druck steht, ist der bei der Probenahme unter Atmosphärendruck gemessene pH-Wert durch  $CO_2$ -Ausgasen nicht gleich dem am Eluatausgang vorliegenden pH-Wert. Deshalb wird mit dem Programm Aqion der pH-Wert des Eluats am Eluatausgang abgeschätzt. Dafür wird angenommen, dass die Lösung mit bekannter Säurekapazität im thermodynamischen Gleichgewicht mit der im Behälter vorliegenden Gasphase mit einem  $CO_2$ -Partialdruck von 6 bar steht. Da bei der Regeneration  $< 5\%$  des eingespeisten  $CO_2$  verbraucht wird, wird eine  $CO_2$ -Partialdruckminderung als Folge des  $CO_2$ -Verbrauchs hierbei vernachlässigt.

In der Versuchsreihe 15-4 wird unmittelbar nach der Probenahme der pH-Wert und innerhalb der nächsten 24 h die Säurekapazität im Eluat gemessen. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Werte in **Abbildung 5.13** zeigt, dass die berechnete Säurekapazität näherungsweise der gemessenen Säurekapazität entspricht. Bei den pH-Werten ergibt sich ein paralleler Verlauf, wobei mit einer Differenz von ungefähr  $\Delta pH = 1$  die gemessene  $H^+$ -Konzentration etwa zehnmal kleiner ausfällt als die berechnete. Der Grund hierfür ist sehr wahrscheinlich ein unvermeidbares  $CO_2$ -Ausgasen unter Umgebungsdruck und ein daraus resultierender pH-Anstieg bei der Probenahme. Die berechneten Werte in **Abbildung 5.13** sind plausibel und werden zur Diskussion der veränderten NVK herangezogen.



**Abbildung 5.13:** Im Eluat gemessene/r Säurekapazität und pH-Wert sowie am Ionenaustauscherbehälter berechnete/r Säurekapazität und pH-Wert für die Versuchsreihe 15-4

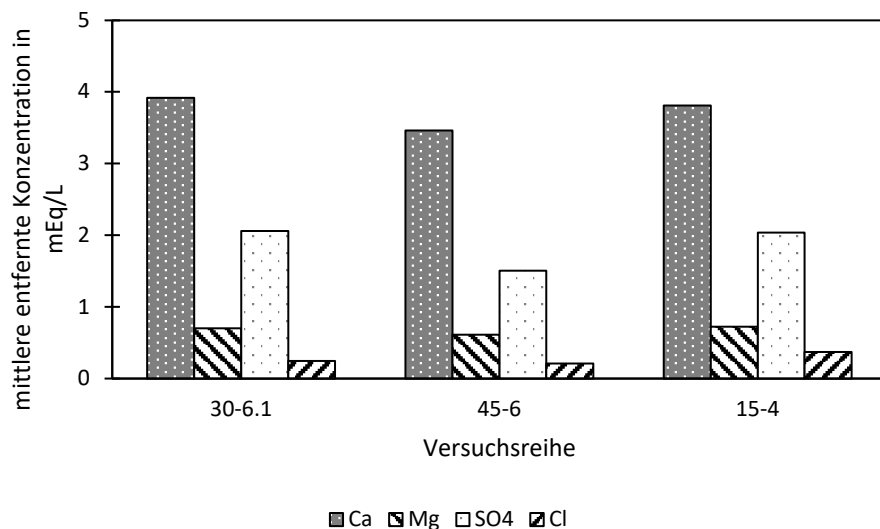
Die **Abbildung 5.14** zeigt, dass mit der deutlich größeren  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der Regeneration 45-6 gegenüber 30-6.1 ebenfalls die Säurekapazität und pH-Wert größer ausfällt. Die Zunahme der Werte belegt, dass mit der Steigerung der Ausbeute die Regenerationseffizienz beider Ionenaustauscher ebenfalls zunimmt. Gleichzeitig kommt das Verfahren offensichtlich auf der Seite des Anionenaustauschers unter den gegebenen Bedingungen an seine physikalisch-chemischen Grenzen. Zwar können wegen der gesteigerten Pufferreaktion des Kationenaustauschers nach der Rückreaktion von **Gleichung 34** bis zu 80 % größere  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration im Eluat gemessen werden. Vermutlich verschiebt sich wegen der großen Selektivität des Anionenaustauschers für  $\text{SO}_4^{2-}$  die Gleichgewichtslage aber nur geringfügig (Höll und Kiehling, 1982a).



**Abbildung 5.14:** Im Eluat gemessene  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration sowie am Ionenaustauscherbehälter berechnete/r Säurekapazität und pH-Wert für die Versuchsreihen 30-6.1 und 45-6

In **Abbildung 5.15** ist zu erkennen, dass sich in der Versuchsreihe 45-6 trotz der größeren NVK die Ablaufwasserqualität verschlechtert, da der Zugewinn der NVK die Steigerung der Ausbeute nicht ausgleichen kann. Da die Beladung vor allem deutlich über den vollständigen Durchbruch des Anionenaustauschers hinaus fortgesetzt wird, bricht die Entfernung von  $\text{SO}_4^{2-}$  als Folge um 27 % und von  $\text{Cl}^-$  um 12,5 % gegenüber 30-6.1 ein. Für die Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  fällt die mittlere Entfernung rund 11,7 % bzw. 12,8 % kleiner aus.

In der Versuchsreihe 15-4 lässt sich durch eine kleinere Ausbeute gegenüber 30-6.1 keine Verbesserung der Ablaufwasserqualität erzielen, da mit der Ausbeute ebenfalls die NVK verkleinert wird. Der Vergleich der in **Abbildung 5.13** und **Abbildung 5.14** dargestellten Konzentrationen zeigt, dass in der Regeneration 15-4 die Säurekapazität am niedrigsten ausfällt. Die für die NVK nachteilige Verschiebung der Gleichgewichtslage lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass der Kationenaustauscher bei der vorliegenden Zulaufwasserqualität mehr Zeit, d.h. eine längere Beladung benötigt, um mit ausreichend Wasserhärte für eine effizientere Pufferwirkung gegenüber dem Anionenaustauscher während der Regeneration beladen zu sein. Das Verfahren wird somit primär durch die Kinetik des Kationenaustauschs begrenzt. Die mittleren entfernten Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sind für 15-4 gegenüber 30-6.1 mit Veränderungen von -2,8 %, +2,8 % und -1,5 % nahezu konstant. Für  $\text{Cl}^-$  ergibt sich aufgrund schwächerer Verdrängungseffekte primär durch  $\text{SO}_4^{2-}$  eine um 54 % gesteigerte mittlere entfernte Konzentration.



**Abbildung 5.15: Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6 und 15-4**

Der Vergleich der Versuchsreihen 45-6 und 15-4 mit 30-6.1 verdeutlichen die für das CARIX™-Verfahren typische aber bei anderen Verfahren eher ungewöhnliche Wechselwirkung zwischen der Ausbeute und der Ablaufwasserqualität: eine Verringerung der Ausbeute führt nicht zur Verbesserung der Ablaufwasserqualität und eine Steigerung der Ausbeute nicht automatisch zur Abnahme derselben. Diese resultiert aus der gekoppelten Beladung und Regeneration mit dem

Effekt, dass durch eine Steigerung der Ausbeute die Regenerationseffizienz mit Einschränkung gesteigert werden kann und umgekehrt durch eine Verringerung der Ausbeute die Regenerationseffizienz abnimmt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe 45-6 erlauben die Vermutung, dass eine Optimierung der Ablaufwasserqualität und/oder des erzeugten Wasservolumens durch eine kleinere Steigerung der Ausbeute bzw. des durchgesetzten Beladungsvolumens gegenüber 30-6.1 möglich ist. Die Ergebnisse der Versuchsreihe 15-4 widersprechen der im Umgang mit anderen Adsorptions- und Membranverfahren angeeigneten Intuition, dass sich einer nicht ausreichenden Ablaufwasserqualität mit einer Verringerung der Ausbeute begegnen lässt. Diese Herangehensweise ist grundsätzlich für diese Wasseraufbereitungsverfahren gültig, da ihre Regenerationseffizienz bzw. die Qualität des Regeneriermittels nicht direkt von der Beladung abhängig ist.

### 5.2.5 Einfluss veränderter Zulaufwasserqualität im Pilotmaßstab

Die Untersuchung des Einflusses der Zulaufwasserqualität auf die Entfernung anorganischer Ionen wird mit identischem Vorgehen wie im vorherigen Kapitel durchgeführt. Dafür werden die Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2 ausgewertet. Die Versuchsreihe 30-6.2 entspricht einer Wiederholung der Versuchsreihe 30-6.1 mit denselben Betriebsparametern. Die hingegen unterschiedlichen Zulaufwasserqualitäten finden sich nochmals in **Tabelle 5.2**.

**Tabelle 5.2: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers während der Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2**

Versuchsreihe	pH-Wert	Elektr. LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{K}_{\text{S4,3}}$ in $\text{mEq}/\text{L}$	Gesamthärte in $^{\circ}\text{dH}$	Karbonathärte in $^{\circ}\text{dH}$	$\text{SO}_4^{2-}$ in $\text{mg}/\text{L}$	Cl in $\text{mg}/\text{L}$	$\text{NO}_3^-$ in $\text{mg}/\text{L}$	TOC in $\text{mg}/\text{L}$	DOC in $\text{mg}/\text{L}$	$\text{SAK}_{\text{ZS4}}$ in $\text{L}/\text{m}$
30-6.1	7,4 $\pm 0,1$	845 $\pm 5$	3,5 $\pm 0,1$	19,2 $\pm 0,1$	9,7 $\pm 0,2$	168,3 $\pm 1,7$	66,9 $\pm 1,2$	5,2 $\pm 0,2$	3,6 $\pm 0,1$	3,6 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,1$
30-6.2	7,5 $\pm 0,1$	912 $\pm 16$	2,9 $\pm 0,1$	18,7 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,1$	181,2 $\pm 1,5$	75,4 $\pm 1,4$	2,3 $\pm 0,1$	n.b.	4,3 $\pm 0,4$	9,1 $\pm 0,2$

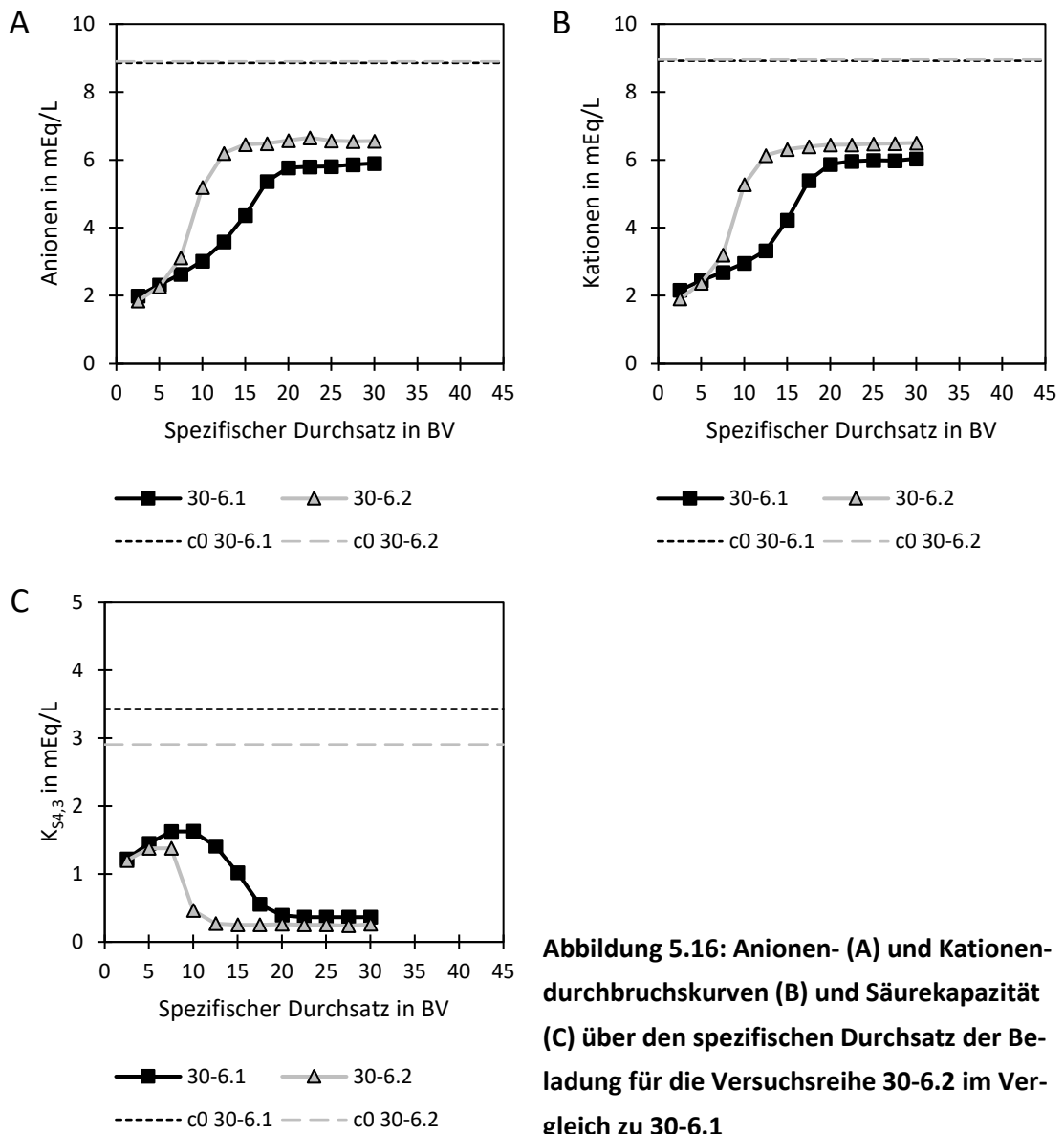
n.b. = nicht bestimmt

#### 5.2.5.1 Versuchsreihe 30-6.1 und 30-6.2

Die Anionen- und Kationendurchbruchkurven sowie die Säurekapazität während der Beladung 30-6.2 im Vergleich zur Beladung 30-6.1 werden in der **Abbildung 5.16** gezeigt. In der Versuchsreihe 30-6.2 kommt es zu einem deutlich früheren und steileren Durchbruch aller Ionen zwischen 5 und 15 BV. Die Säurekapazität erreicht ein Plateau bereits zwischen 5 und 7,5 BV bevor auch hier eine Erschöpfung des Anionenaustauschers durch einen Einbruch in den folgenden

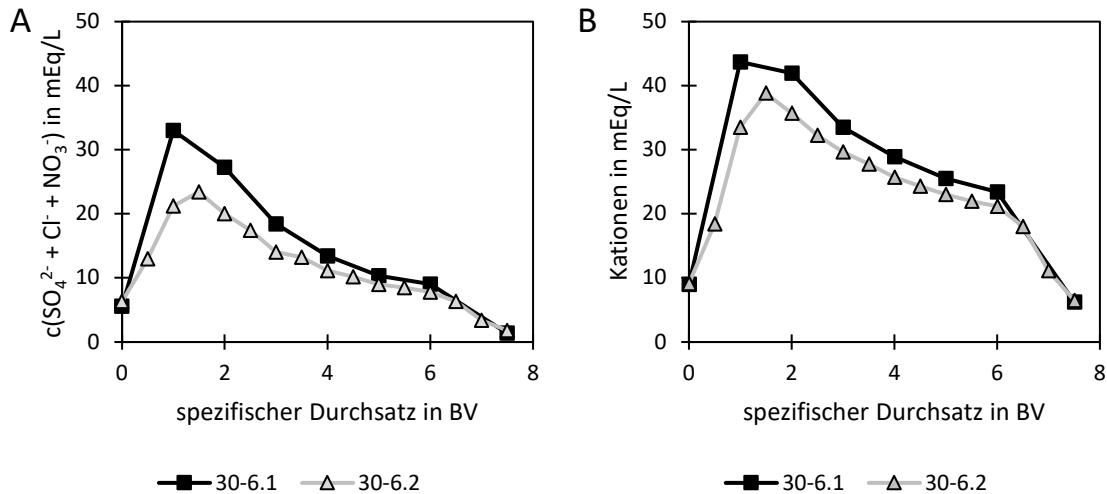


2,5 BV zu beobachten ist. Damit beginnt die Teilentcarbonisierung bereits zwischen 12,5 und 15 BV. Während dieser werden für den Rest der Beladung nur rund 27,8 % statt 33,3 % (30-6.1) der Gesamtkationenkonzentration entfernt.



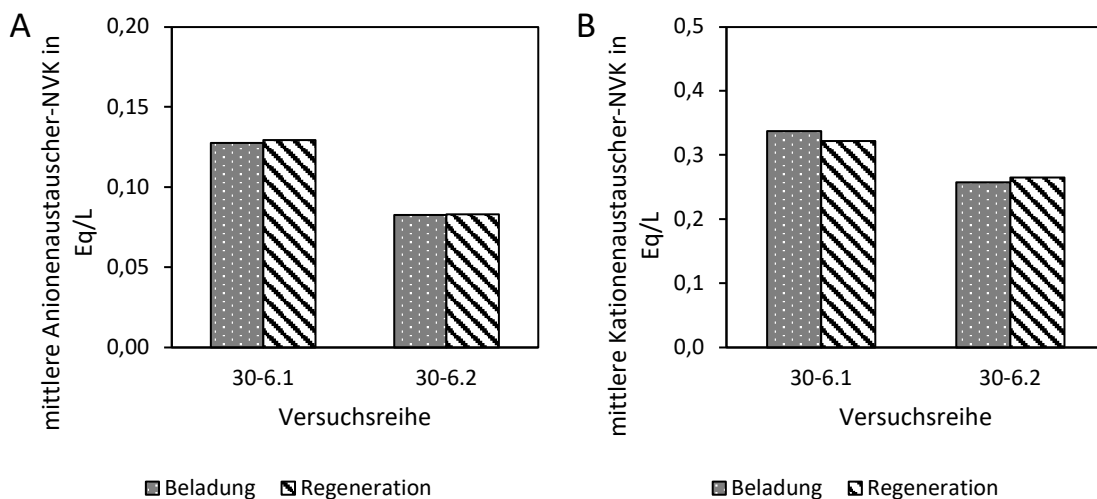
**Abbildung 5.16: Anionen- (A) und Kationen-durchbruchskurven (B) und Säurekapazität (C) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihe 30-6.2 im Vergleich zu 30-6.1**

Die niedrigeren Ablauf- und Eluatkonzentrationen in der **Abbildung 5.16** und der **Abbildung 5.17** belegen, dass durch die Veränderung der Zulaufwasserqualität die CARIX™-Ionenentfernung abnimmt. In der **Abbildung 5.17** ist sowohl auf der Seite des Anionen- wie auch Kationenaustauschers eine ineffizientere Regeneration anhand der gemessenen niedrigeren Regenerationskurven zu erkennen. Erst in der abschließenden Spülung ab 6 BV gleichen sich die Kurven beider Versuchsreihen an.



**Abbildung 5.17: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2**

Die NVK des Anionenaustauschers in **Abbildung 5.18 A** zeigt auch in der Versuchsreihe 30-6.2 eine hohe Übereinstimmung zwischen Beladung und Regeneration, während die Unterschiede für den Kationenaustauscher in **Abbildung 5.18 B** größer sind. Die Anionenaustauscher-NVK fällt in der Beladung 30-6.2 mit 0,086 Eq/L 34,5 % kleiner aus als in der Beladung 30-6.1 (0,127 Eq/L) (siehe **Abbildung 5.18**). Für den Kationenaustauscher fällt die Abnahme während der Beladung mit ungefähr 23,7 % von 0,337 Eq/L auf 0,257 Eq/L weniger drastisch aus.



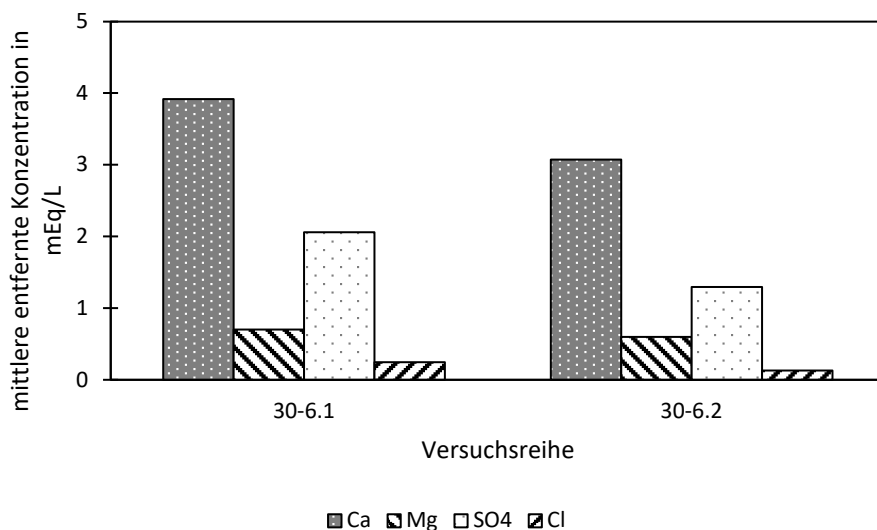
**Abbildung 5.18: NVK der Ionenaustauscher bestimmt durch eine Bilanzierung von Beladung + Vorfiltration (punktiert) und Regeneration + Spülung (schraffiert) für die Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2**

Die Veränderung der Ionenentfernung in der Versuchsreihe 30-6.2 kann auf die Veränderung zweier Zulaufwasserparameter zurückgeführt werden: Die Säurekapazität und die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration.

Die im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen höhere  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration kann mit der bereits im vorherigen Kapitel angesprochenen großen Selektivität für das Ion dafür sorgen, dass die Regeneration des Anionenaustauschers schwieriger wird. Eine Überprüfung des Verhältnisses der am Anionenaustauscher adsorbierten Ionen zeigt jedoch, dass trotz der kleineren NVK und daraus resultierenden verstärkten Konkurrenz sich die genutzte Kapazität in der Beladung 30-6.2 genauso wie bei 30-6.1 zu rund 91 % aus  $\text{SO}_4^{2-}$  zusammensetzt. Der Einfluss erscheint in Anbetracht dieser Verhältnisse zumindest nur sekundär relevant.

Der Einfluss der Zulauf-Säurekapazität auf die Verfahrensleistung wird in der Literatur für einen effektiven Verfahrenseinsatz nicht beschrieben. Im DVGW-Arbeitsblatt DVGW W 235-3 (A):2012 wird z.B. keine untere Grenzkonzentration für  $\text{HCO}_3^-$  definiert. Zwar ist allgemein bekannt, dass schwach saure Kationenaustauscher in der Wasseraufbereitung aufgrund ihres Dissoziationsverhaltens eine hohe Abhängigkeit von diesem Parameter aufweisen (siehe **Kapitel 3.2.5**), jedoch schreibt Höll (1985) zu den Grenzen der Anwendbarkeit des CARIX™-Verfahrens, dass bei einem hauptsächlich mit  $\text{Ca}^{2+}$  beladenen Kationenaustauscher aufgrund von  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen während der Mischbett-Regeneration kaum eine Abhängigkeit von der Zulaufwasserqualität besteht. Jedoch treten mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Ausfällungen bei den hier durchgeführten Untersuchungen auf. Inwieweit dies überhaupt noch zum derzeitigen technischen Stand des CARIX™-Verfahrens der Fall ist, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft. Jedoch erklärt Höll (1985) ebenfalls, dass die Geschwindigkeit einer Kationenaustauscher-Beladung stark abhängig von der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration bzw. besonders von der Geschwindigkeit der intrapartikulären Diffusionsvorgänge ist. Die Abhängigkeit von der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration lässt sich qualitativ am Schema in **Abbildung 5.12** bzw. quantitativ in **Kapitel 5.4** nachvollziehen.

Die um etwa 15 % verringerte Säurekapazität kann in der Versuchsreihe 30-6.2 damit als Hauptursache für die in **Abbildung 5.19** dargestellte Abnahme der Ionenentfernung angenommen werden. Die aus der Abnahme der Säurekapazität folgende Verlangsamung des Kationenaustauschs im CARIX™-Verfahren sorgt dafür, dass die mittlere Entfernung von  $\text{Ca}^{2+}$  um 21,7 %,  $\text{Mg}^{2+}$  um 14,3 % sowie  $\text{Cl}^-$  um 45,8 % und  $\text{SO}_4^{2-}$  um 37,4 % fällt. Da die Regenerationseffizienz des Anionenaustauschers stärker vom Kationenaustauscher abhängig ist als andersherum, erscheint die hier beobachtete größere Veränderung auf Seite der Anionen plausibel. Eine Fortführung der Untersuchung des Einflusses der Zulaufwasserqualität findet sich in **Kapitel 5.3** und **Kapitel 5.4**.



**Abbildung 5.19:** Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2

## 5.2.6 Fazit

Der Einfluss der Ausbeute folgt beim CARIX™-Verfahren nicht dem konventionellen Trend von Membran- und Adsorptionsverfahren, nach dem mit zunehmender Ausbeute eine abnehmende Ablaufwasserqualität und umgekehrt zu erwarten ist. Anhand der Pilotergebnisse der Versuchsreihen 30-6.2, 15-4 und 45-6 und der in **Abbildung 5.12** dargestellten Interdependenz der Ionenaustauschprozesse lässt sich nachvollziehen, dass

1. mit einer Steigerung der Ausbeute die entfernten Ionenfrachten größer werden, aber damit nicht zwangsläufig die Ablaufwasserqualität verbessert wird (siehe Versuchsreihe 45-6, **Kapitel 5.2.4.2**),
2. die Zulaufwasserqualität – insbesondere die Säurekapazität – einen maßgeblichen Einfluss auf die Verfahrensleistung ausübt (siehe Versuchsreihe 30-6.2, **Kapitel 5.2.5.1**) und
3. einer Veränderung der Säurekapazität im Zulauf mit negativen Folgen für die Ablaufwasserqualität nicht mit einer Anpassung der Ausbeute begegnet werden kann (siehe Versuchsreihe 15-4, **Kapitel 5.2.4.2**).

## 5.3 Reproduktion des CARIX™-Prozesses im Labormaßstab

Zur Fortsetzung der Untersuchungen wird basierend auf der CARIX™-Pilotanlage eine Laboranlage konzipiert und aufgebaut, deren Funktionsprinzip sich am CARIX™-Verfahren orientiert (siehe **Kapitel 4.4.2**). Dabei wird eine Skalierung des Festbetts mithilfe geometrischer und hydrodynamischer Ähnlichkeiten nach dem in **Kapitel 3.4** beschriebenen Ansatz vorgenommen. Wie von Inglezakis (2006) vorgeschlagen, werden die Leerbettverweilzeit EBCT und der Partikeldurchmesser  $d_p$  als kritische Betriebs- und Auslegungsparameter konstant gehalten

(siehe **Tabelle 3.3** und **Tabelle 5.3**), da die Partikeldiffusion als geschwindigkeitsbestimmend für beide Ionenaustauscher beim CARIX™-Verfahren gilt (Höll, 1985). Alle geometrischen Verhältnisse liegen sowohl für die Pilot- wie auch Laboranlage in den von der Literatur vorgeschlagenen Größenordnungen, wobei das Verhältnis der Laboranlage von Säulendurchmesser  $D$  zu Partikeldurchmesser  $d_p$  mit 28,3 knapp unter dem von Inglezakis (2010b) empfohlenen Minimum von 30 aber über dem von Crittenden (2012) genannten Minimum von 25 liegt. Mit  $d_{\text{Harzbett}}/d_p > 10$  kann die Bettporosität  $\varepsilon$  für beide Anlagenmaßstäbe mit ungefähr 0,4 angenommen werden (Beavers, Sparrow und Rodenz, 1973, Benyahia und O'Neill, 2005). Bei einer Geschwindigkeitsbestimmung durch Partikeldiffusion hat die Fließgeschwindigkeit  $v$  einen minimalen Einfluss auf den Stoffübergang (siehe **Kapitel 3.4**). Durch die Abnahme der Fließgeschwindigkeit infolge einer Verkleinerung des Anlagenmaßstabs nimmt der Diffusionswiderstand der Filmdiffusion durch die Geschwindigkeitsabnahme zu. Die Folge ist in der Regel eine Verlangsamung der Diffusionsvorgänge und daraus folgende Leistungsabnahme der kleineren Anlage. Dies kann bei einem gewöhnlichen Scale-Up als unkritisch betrachtet werden, da im Umkehrschluss die Ionentfernung bei einer Anlage größeren Maßstabs effizienter ausfällt.

**Tabelle 5.3: Relevante Betriebsparameter und geometrische Verhältnisse der Labor- und Pilotanlage**

Parameter	Laboranlage	Pilotanlage
$EBCT_{\text{Beladung}}$	24 min = 0,4 h	24 min = 0,4 h
$EBCT_{\text{Regeneration}}$	30 min = 0,5 h	30 min = 0,5 h
$d_p$	1,2 mm	1,2 mm
$\frac{Z}{d_p}$	$\frac{750 \text{ mm}}{1,2 \text{ mm}} = 625$	$\frac{2000 \text{ mm}}{1,2 \text{ mm}} = 1666,7$
$\frac{d_{\text{Harzbett}}}{d_p}$	$\frac{34 \text{ mm}}{1,2 \text{ mm}} = 28,3$	$\frac{500 \text{ mm}}{1,2 \text{ mm}} = 416,7$
$\frac{Z}{d_{\text{Harzbett}}}$	$\frac{750 \text{ mm}}{34 \text{ mm}} = 22,1$	$\frac{2000 \text{ mm}}{500 \text{ mm}} = 4$
$\frac{d_{\text{Harzbett,FS}}}{d_{\text{Harzbett,LS}}}$		$\frac{500 \text{ mm}}{34 \text{ mm}} = 14,7$
$\bar{v}_{\text{Beladung}}$	$\frac{0,75 \text{ m}}{0,4 \text{ h}} = 1,88 \frac{\text{m}}{\text{h}}$	$\frac{2 \text{ m}}{0,4 \text{ h}} = 5 \frac{\text{m}}{\text{h}}$
$\bar{v}_{\text{Regeneration}}$	$\frac{0,75 \text{ m}}{0,5 \text{ h}} = 1,5 \frac{\text{m}}{\text{h}}$	$\frac{2 \text{ m}}{0,4 \text{ h}} = 4 \frac{\text{m}}{\text{h}}$
$\varepsilon$	$\approx 0,4$	$\approx 0,4$

### 5.3.1 Anorganische Ionenentfernung im Pilot- und Labormaßstab

Bevor die anorganische Ionenentfernung der Ionenaustauschanlage im Labormaßstab mit der CARIX™-Pilotanlage verglichen wird, ist zuvor die mittlere Wasserqualität beider Zuläufe in **Tabelle 5.4** zu finden. Mit Ausnahme der elektrischen Leitfähigkeit, der Cl<sup>-</sup>-Konzentration und dem DOC liegen die Pilot- und Laboranlagenwerte mit Differenzen < 5 % sehr nah beieinander. Der Einfluss der unterschiedlichen Wasserqualität auf die Entfernung anorganischer Ionen wird als vernachlässigbar klein eingeschätzt.

Zur erleichterten Unterscheidung der Versuchsreihen wird die in den vorherigen Kapiteln als Versuchsreihe „15-4“ bezeichnete Pilot-Versuchsreihe nun als „Pilot 15-4“ im Kontrast zu den Labor-Versuchsreihen „Lab 15-4.1“ und „Lab 15-4.2“ bezeichnet.

**Tabelle 5.4: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers während der Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1**

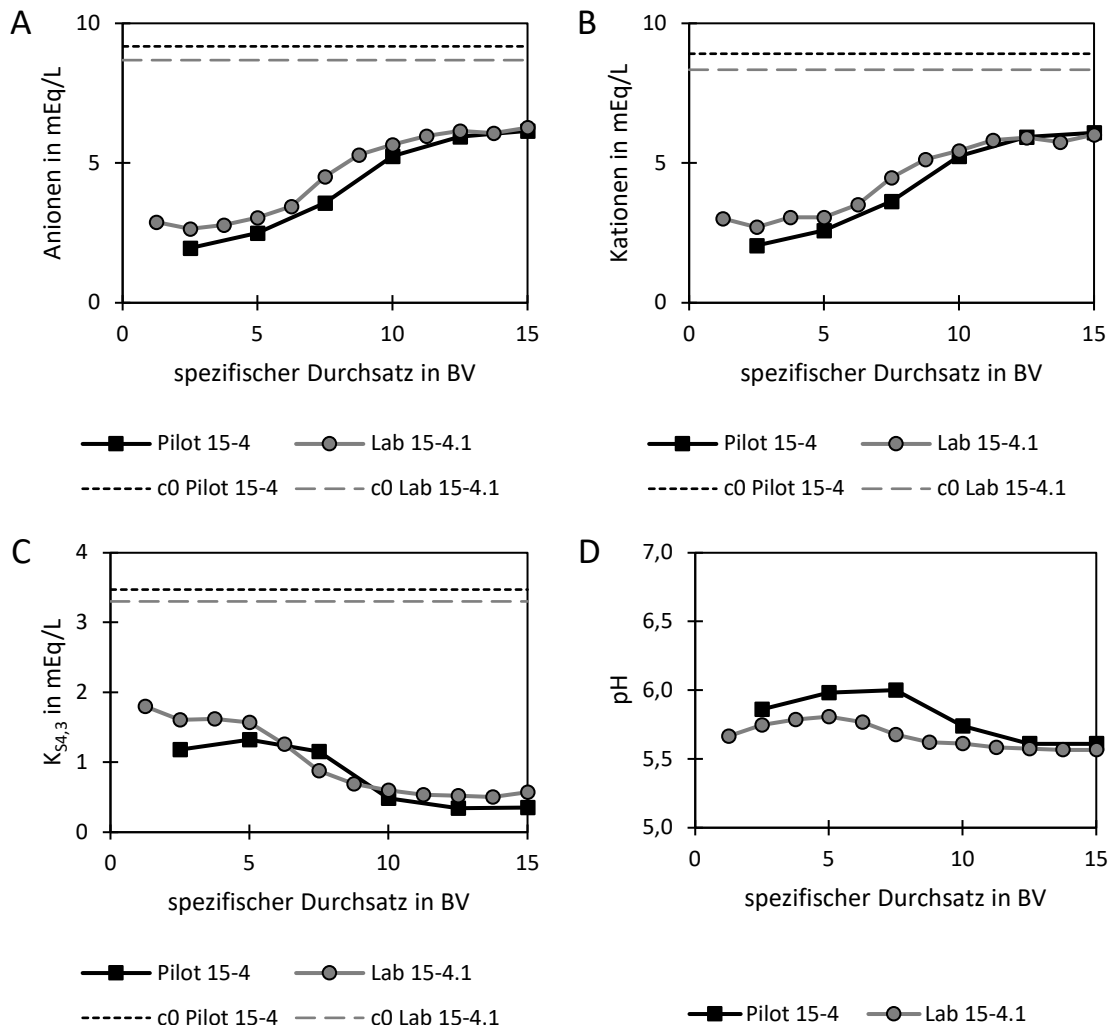
Versuchsreihe	pH-Wert	Elektr. LF in µS/cm	K <sub>54,3</sub> in mEq/L	Gesamthärte in °dH	Karbonathärte in °dH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in mg/L	Cl <sup>-</sup> in mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/L	TOC in mg/L	DOC in mg/L	SAK <sub>54</sub> in 1/m
<b>Pilot</b>	7,4	918	3,4	18,8	9,6	166,0	71,3	5,2	n.b.	3,6	8,2
<b>15-4</b>	±0,1	±19	±0,1	±0,1	±0,1	±1,4	±3,4	±0,5		±0,1	±0,3
<b>Lab</b>	7,6	848	3,3	18,2	9,3	175,3	60,3	4,8	n.b.	4,4	8,6
<b>15-4.1</b>	±0,1	±46	±0,1	±0,2	±0,1	±3,6	±1,9	±0,4		±0,3	±0,3

**n.b. = nicht bestimmt**

Die Anionen- und Kationendurchbruchskurven in **Abbildung 5.20 A** und **B** stellen den gemittelten Verlauf über drei Versuche in der Versuchsreihe Lab 15-4.1 dar, stimmen miteinander sehr gut überein und weisen mit einer größtenteils geringen Standardabweichung eine befriedigende Reproduzierbarkeit auf. Gleiches gilt für die Säurekapazität in **Abbildung 5.20 C**. Die Durchbruchskurven Lab 15-4.1 und Pilot 15-4 zeigen vergleichbare Verläufe. Die höheren Ablaufkonzentrationen bei gleichzeitig etwas geringerer Zulaufkonzentration – 8,7 mEq/L gegenüber 9,2 mEq/L – deuten eine ineffizientere Ionenentfernung im kleineren Maßstab an.

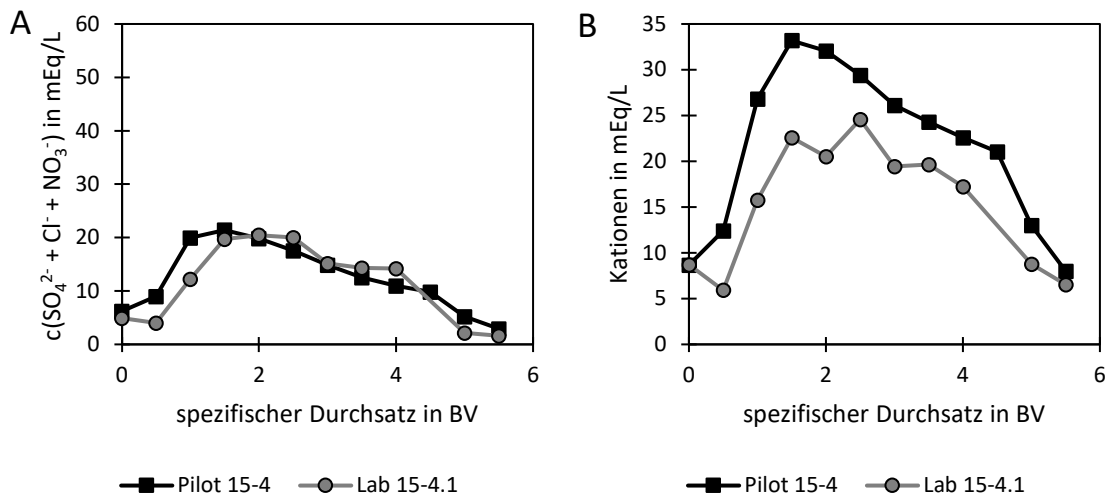
Der **Abbildung 5.20 C** lässt sich entnehmen, dass das lokale Maximum der Säurekapazität Lab 15-4.1 größer als in der Versuchsreihe Pilot 15-4 ausfällt. Dieses gemessene Maximum von rund 1,60 mEq/L bei 2,5 BV tritt gegenüber dem Maximum der Pilotversuchsreihe von 1,32 mEq/L bei 5 BV zudem früher auf. Die Säurekapazität Pilot 15-4 unterschreitet zwischen 8,75 BV und 10 BV bis zum Versuchsende die Säurekapazität Lab 15-4.1. Diese Beobachtung kann mit einer langsameren Ionenentfernung infolge eines größeren Diffusionswiderstandes erklärt werden.

Der pH-Wert Lab 15-4.1 in **Abbildung 5.20 D** liegt ebenfalls knapp unter 6, wobei bis 12,5 BV die Differenz zu Pilot 15-4  $0,10 \leq \Delta\text{pH} \leq 0,32$  groß ist. Zum Ende der Beladung gleichen sich beide pH-Werte auf bis zu  $\Delta\text{pH} \approx 0,06$  an. Der kleinere pH-Wert während der Teilentsalzung im ersten Teil der Beladung spricht zunächst für eine geringere Anionenentfernung relativ zur Kationenentfernung.



**Abbildung 5.20: Anionen- (A) und Kationendurchbruchskurven (B), Säurekapazität (C) und pH (D) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1**

Während der Regeneration (**Abbildung 5.21 A und B**) liegen die Regenerationskurven der Anionen nah beieinander, während sich für die Kationen während Lab 15-4.1 kontinuierlich niedrigere und stark schwankende Eluatkonzentrationen ergeben. Auf der Seite der Anionen steigt die summierte Eluatkonzentration von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in **Abbildung 5.21 A** während der Versuchsreihe Lab 15-4.1 zwar langsamer aber ähnlich stark wie bei Pilot 15-4 und fällt dann in der Spülphase auf ein niedrigeres Niveau.

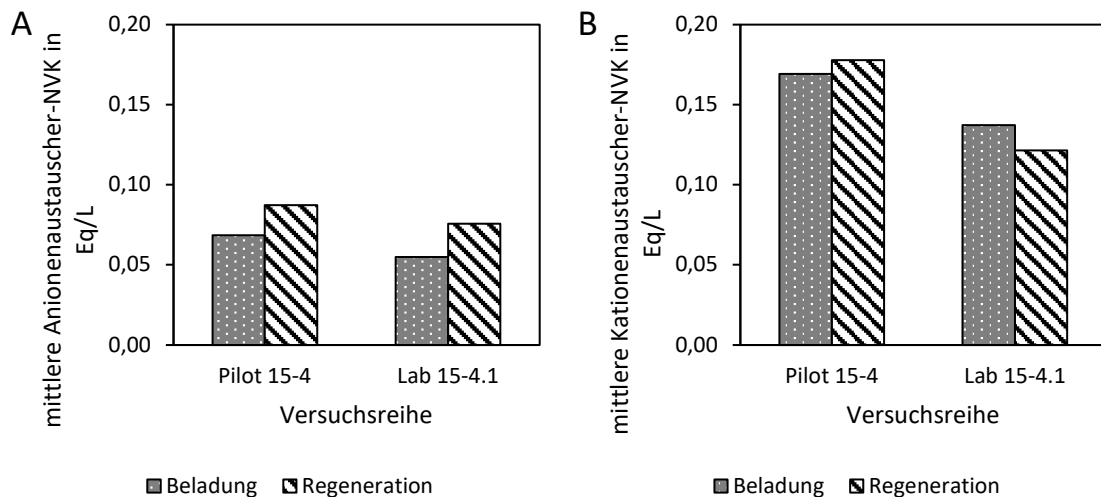


**Abbildung 5.21: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1**

Die **Abbildung 5.24** zeigt, dass die NVK beider Ionenaustauscher in den Laborversuchen kleiner ist. Die Anionenaustauscher-NVK fällt mit mittleren 0,055 Eq/L (Regeneration: 0,076 Eq/L) gegenüber 0,068 Eq/L (Regeneration: 0,087 Eq/L) 19,1 % kleiner aus als bei den Pilotversuchen. Bei der anhand der Regeneration berechneten NVK liegt die Abnahme bei 12,6 %. Mit 0,137 Eq/L (Beladung) und 0,121 Eq/L (Regeneration) gegenüber 0,169 Eq/L und 0,178 Eq/L fällt die Kationenaustauscher-NVK 18,9 % (Beladung) bzw. 32,0 % (Regeneration) kleiner aus. Die Unterschiede zwischen der aus der Beladung und Regeneration ermittelten NVK fallen ähnlich groß wie an der Pilotanlage aus.

Zwar nimmt die Ionenentfernung in den Laborversuchen gegenüber den Pilotversuchen ab, anhand der sehr ähnlichen und für CARIX™ typischen (siehe **Kapitel 5.2.2**) Verläufe der Regenerations- und Durchbruchkurven in der **Abbildung 5.20** und **Abbildung 5.21** lässt sich nachvollziehen, dass das Verfahren hinsichtlich des Verhaltens der Ionenaustauscher befriedigend reproduziert werden kann.





**Abbildung 5.22: NVK der Ionenaustauscher bestimmt anhand der Bilanzierung von Beladungszyklus + Vorfiltration (punktiert) und Regenerationszyklus + Spülung (schraffiert) für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1**

Die geringere Ionenentfernung im Labormaßstab resultiert aus dem gewählten Skalierungsansatz als auch aus dem vereinfachten manuellen Anlagenbetrieb.

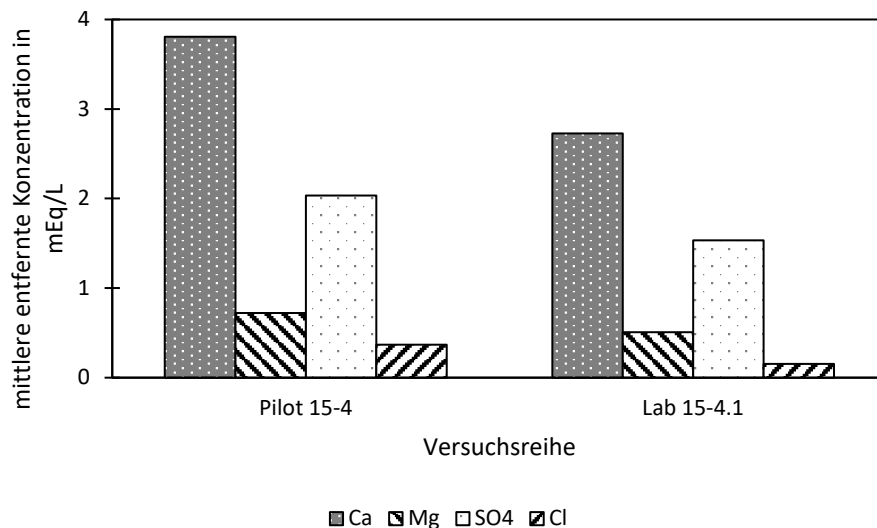
Die Allgemeingültigkeit der geometrischen Mindestverhältnisse in **Tabelle 3.3** und **Tabelle 5.3** zur Vermeidung von Randeffekten und Kurzschlussströmungen legt nahe, dass diese vor allem für Festbetten mit kontinuierlichem Durchfluss während des Betriebs ihre Gültigkeit haben. Bereits im **Kapitel 4.4.2** wird beschrieben, wie bei der Regeneration ein diskontinuierlicher Betrieb mit abwechselnd sehr viel höherem Volumenstrom als in **Tabelle 4.5** und stehendem Wasservolumen gewählt wird. Dies ist notwendig um unter Einhaltung einer mittleren EBCT über 1,25 BV Durchsatz eine zeitweilige Bettfluidisation zu erreichen. Während des Betriebs kommt es zudem zur Bildung von CO<sub>2</sub>-Blasen, die sich teilweise über den gesamten Säulendurchmesser strecken und so Störungen des Volumenstroms verursachen. Die Notwendigkeit dieses diskontinuierlichen Betriebs zeigte sich in Vorversuchen, bei denen auf eine kontinuierliche Einhaltung der EBCT zugunsten der Bettfluidisation verzichtet wird. Das Resultat ist hier eine teilweise bis zu 30 % höhere elektrische Leitfähigkeiten im Eluat und ein niedrigere Leitfähigkeit während der Beladung. Da sich das Ionenaustauscher-Mischbett während des Betriebs immer wieder stark auftrennte, wirkt sich die Fluidisation positiv auf den gleichmäßigen Kontakt beider Ionenaustauscher und/oder die Durchmischung der Lösung – besonders bei langsamen Fließgeschwindigkeiten – aus. Darüber hinaus beschreibt SenGupta (2017), dass eine Erhöhung der NVK bei unvollständig regenerierten und partikeldiffusionskontrollierten Ionenaustauschern möglich ist, indem ein diskontinuierlicher Betrieb mit Unterbrechungen umgesetzt wird. Dabei wird zwar von der Beladung gesprochen, jedoch ist der für diesen Effekt verantwortliche Konzentrationsungleich im Partikel während einer Regeneration ebenfalls möglich.

Es kann angenommen werden, dass mit einem kontinuierlichen Volumenstrom in einem optimierten Versuchsaufbau die Ionenentfernung der Pilot-Ionenentfernung näher kommt. Dies ließe sich beispielsweise durch einen größeren Festbettdurchmesser zur weiteren Verringerung

von Randeffekten und Kurzschlussströmungen und/oder eine bei CARIX™ bereits umgesetzte direkte Gaseinspeisung zur Bettfluidisation umsetzen.

Durch die insgesamt langsameren Fließgeschwindigkeiten nimmt der Einfluss der Filmdiffusion auf die kinetischen Abläufe beider Ionenaustauscher zu. Eine quantitative Abschätzung dieses Effekts ist mithilfe der Biot-Zahlen nach **Gleichung 18** aufgrund unbekannter Gleichgewichtsbeladungen  $q_{eq,i}$  und Diffusionskoeffizienten in der Lösung  $D_i$  sowie in der Harzphase  $\bar{D}_i$  bei den Versuchsbedingungen im Pilot- als auch Labormaßstab nicht möglich. In **Kapitel 3.2.5** wird bereits beschrieben, dass beim reaktionsgekoppelten Kationenaustausch eine alleinige Geschwindigkeitsbestimmung durch die Filmdiffusion ausgeschlossen ist. Zusätzlich weist Höll (1985) darauf hin, dass das CARIX™-Verfahren durch Partikeldiffusion limitiert ist, dies jedoch bei den Ionenaustauschern unterschiedlich ausgeprägt ist. So ist der Einfluss der Filmdiffusion am Kationenaustauscher anhand der von ihm ermittelten Biot-Zahlen im Bereich  $10^0$  bis  $10^1$  groß, während am Anionenaustauscher mit Biot-Zahlen zwischen  $10^3$  bis  $10^4$  der Einfluss vernachlässigt werden kann (Höll, 1985). Zusätzlich sei hier auf die Publikationen Dongs verwiesen, in dessen Untersuchungen ein schwach saurer Kationenaustauscher mit verkürzter intrapartikulärer Diffusionspfadlänge zusammen mit einem stark basischen und ebenfalls modifizierten Anionenaustauscher in einem dem CARIX™-Verfahren ähnlichen CO<sub>2</sub>-regenerierten Ionenaustauschverfahren eingesetzt wird (Dong et al., 2018, Dong, 2019, Dong, Lin und SenGupta, 2020, Dong et al., 2020, Dong, Chen und SenGupta, 2021, Dong et al., 2021). Dong (2019) steigerte die Regenerationseffizienz des Kationenaustauschers mithilfe eines inerten Kationenaustauscherkerns. Da dieser keine funktionellen Gruppen besitzt, adsorbieren Kationen lediglich nahe der Oberfläche, wo sie vom Regeneriermittel unabhängiger vom Schwellzustand des Ionenaustauschers und folglich vom Regenerationsfortschritt und so insgesamt leichter desorbiert werden können (Dong et al., 2021). Höll (1985) weiß um eine solche kinetische Verbesserung, nennt seinerzeit allerdings lediglich die Verkleinerung des Partikeldurchmessers als einzige Möglichkeit hierfür. Greenleaf und SenGupta (2009) experimentieren diesbezüglich erfolgreich mit Ionenaustauschfasern, die keine poröse Struktur und so mit ihren funktionellen Gruppen direkt an der Faseroberfläche ebenfalls keine intrapartikuläre Diffusionspfadlängen besitzen. Neben der intrapartikulären Diffusionspfadlänge identifizieren Dong et al. (2021) den effektiven Interdiffusionskoeffizienten in der Harzphase nach **Gleichung 17** als zweite wichtige Einflussgröße auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Dieser weist im Falle des reaktionsgekoppelten Kationenaustauschs während der Beladung eine starke Abhängigkeit von der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration auf (siehe **Gleichung 23**). Die höhere Säurekapazität in **Abbildung 5.20 C** zusammen mit dem niedrigeren pH in **Abbildung 5.20 D** während der Beladung könnten somit auf den verstärkten Einfluss der Filmdiffusion auf den Kationenaustauscher als Konsequenz der langsameren Fließgeschwindigkeit zurückzuführen sein. Zu erklären ist dies mit dem Einfluss, den die Filmdiffusion auf die HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration an der Kationenaustauscheroberfläche haben muss. Sofern aus der verlangsamten Filmdiffusion eine geringere Konzentration an der Oberfläche resultiert, ist eine Überwindung der Donnan-Abschirmung unwahrscheinlicher. Daraus kann

eine niedrigere intrapartikuläre  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration resultieren, mit der sich der Gesamtprozess verlangsamt und infolge sowohl die Anionen- als auch Kationenentfernung abnimmt. Für die jeweiligen entfernten Ionenkonzentrationen in **Abbildung 5.23** bedeutet dies eine Abnahme der Entfernung von 28,3 % ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 29,2 % ( $\text{Mg}^{2+}$ ), 24,6 % ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und 59,5 % ( $\text{Cl}^-$ ). Während die Entfernung von  $\text{SO}_4^{2-}$  in einer ähnlichen Größenordnung wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  abnimmt, folgt für  $\text{Cl}^-$  aus dem wegen der kleineren NVK zunehmenden Konkurrenz mit  $\text{SO}_4^{2-}$  eine deutlich stärkere prozentuale Abnahme.



**Abbildung 5.23:** Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1

Zuletzt soll noch erwähnt werden, dass eine im Mittel um 0,2 mEq/L kleinere Säurekapazität im Zulauf ebenfalls für eine verringerte Ionenentfernung mitverantwortlich sein kann.

Die Diskussion, inwieweit die Reproduktion des CARIX™-Verfahrens mithilfe der Laboranlage gelungen ist, wird in **Kapitel 5.5.2** fortgeführt. Zunächst sollen nun die Ergebnisse des Betriebs der Laboranlage mit einem Hamburger Trinkwasser als Zulauf vorgestellt und diskutiert werden.

### 5.3.2 Anorganische Ionenentfernung aus einem Hamburger Trinkwasser

Für die Laboruntersuchung eines weiteren Wassers wird ein Hamburger Trinkwasser gewählt, das gegenüber den Pilot- und Laborversuchen Pilot 30-6.1 bis Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 mit Friedrichshagener Trinkwasser eine vergleichbare Zusammensetzung aufweist wie der Zulauf der Versuchsreihe Pilot 30-6.2. Zur Nachvollziehbarkeit ist in **Tabelle 5.5** die Qualität Pilot 30-6.1 und 30-6.2 sowie Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 aufgeführt. Lab 15-4.2 verfügt ebenfalls gegenüber Lab 15-4.1 über eine geringere Säurekapazität und höhere  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration, wobei die Veränderungen mit ungefähr -18,1 % und +49,7 % stärker ausfallen als bei Pilot 30-6.2 gegenüber Pilot 30-6.1. Zusätzlich fällt die Gesamthärte größer aus sowie die  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration und Organik deutlich kleiner. Insgesamt wird angenommen, dass aufgrund dieser Zulaufwasserqualität die Ionenentfernung in der Versuchsreihe Lab 15-4.2 abnimmt bzw. sich

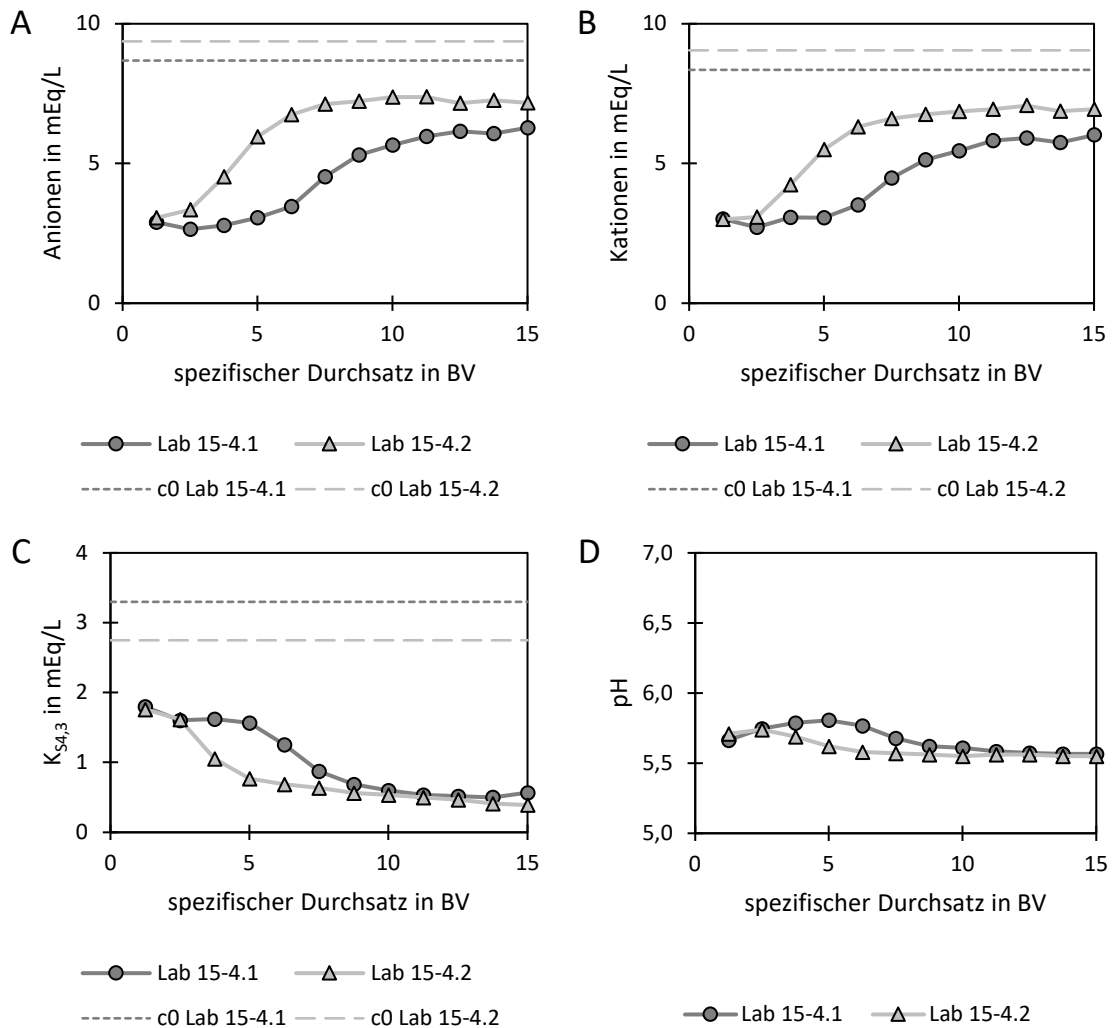
der Ergebnistrend der Pilotversuche aus **Kapitel 5.2.5.1** an der Laboranlage reproduzieren lässt. Dabei wird angenommen, dass vor allem die Säurekapazität relevant ist. Die Anionenkonzentrationen sollten aufgrund der Tatsache, dass in allen vorherigen Versuchen bereits 86-92 % der NVK mit  $\text{SO}_4^{2-}$  belegt sind, vernachlässigbar sein. Zur Organik folgt eine separate Auswertung und Diskussion in **Kapitel 5.5**.

**Tabelle 5.5: Qualität des Friedrichshagener Trinkwassers in den Versuchsreihen Pilot 30-6.1, Pilot 30-6.2 und Lab 15-4.1 sowie des Hamburger Trinkwassers in der Versuchsreihe Lab 15-4.2**

Versuchsreihe	pH-Wert	Elektr. LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{K}_{\text{Sd},3}$ in $\text{mEq}/\text{L}$	Gesamthärte in $^\circ\text{dH}$	Karbonathärte in $^\circ\text{dH}$	$\text{SO}_4^{2-}$ in $\text{mg}/\text{L}$	Cl <sup>-</sup> in $\text{mg}/\text{L}$	$\text{NO}_3^-$ in $\text{mg}/\text{L}$	TOC in $\text{mg}/\text{L}$	DOC in $\text{mg}/\text{L}$	$\text{SAK}_{254}$ in $1/\text{m}$
<b>Pilot 30-6.1</b>	7,4 $\pm 0,1$	845 $\pm 5$	3,5 $\pm 0,1$	19,2 $\pm 0,1$	9,7 $\pm 0,2$	168,3 $\pm 1,7$	66,9 $\pm 1,2$	5,2 $\pm 0,2$	3,6 $\pm 0,1$	3,6 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,1$
<b>Pilot 30-6.2</b>	7,5 $\pm 0,1$	912 $\pm 16$	2,9 $\pm 0,1$	18,7 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,1$	181,2 $\pm 1,5$	75,4 $\pm 1,4$	2,3 $\pm 0,1$	n.b.	4,3 $\pm 0,4$	9,1 $\pm 0,2$
<b>Lab 15-4.1</b>	7,6 $\pm 0,1$	848 $\pm 46$	3,3 $\pm 0,1$	18,2 $\pm 0,2$	9,3 $\pm 0,1$	175,3 $\pm 3,6$	60,3 $\pm 1,9$	4,8 $\pm 0,4$	n.b.	4,4 $\pm 0,3$	8,6 $\pm 0,3$
<b>Lab 15-4.2</b>	7,3 $\pm 0,1$	840 $\pm 36$	2,7 $\pm 0,2$	22,2 $\pm 0,3$	7,5 $\pm 0,7$	262,5 $\pm 5,8$	47,1 $\pm 1,5$	0,8 $\pm 0,1$	n.b.	1,8 $\pm 0,2$	2,2 $\pm 0,3$

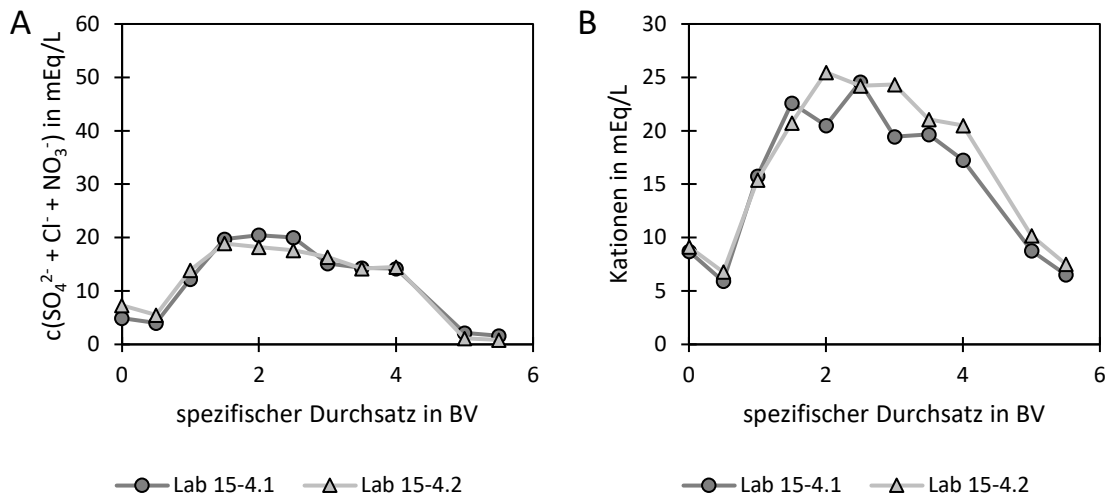
Durch die Veränderung der Zulaufwasserqualität zeigen alle Kurven für Lab 15-4.2 in **Abbildung 5.24** einen deutlich früheren Durchbruch als bei Lab 15-4.1. Die Abnahme der Anionenentfernung beginnt mit stark zunehmenden Ionenablaufkonzentrationen bereits ab 2,5 BV. Während in **Abbildung 5.24 A** und **B** für Lab 15-4.1 zwischen 1,25 und 2,5 BV ein leichtes Absinken bzw. Plateau und bis 6,25 BV ein sehr langsamer Anstieg der Durchbruchkurven zu beobachten ist, kommt es für Lab 15-4.2 bis dahin zur schnellsten Veränderung der Ionenentfernung. Ab 6,25 BV flachen die Kurven dann ab. Säurekapazität und pH in **Abbildung 5.24 C** und **D** zeigen das Gleiche – die Säurekapazität nimmt bei 1,25-2,5 BV leicht und danach stark bis 5 BV ab, der pH nimmt von 1,25 BV nach 2,5 BV von 5,71 auf 5,74 sehr leicht zu und fällt danach bis zur Stabilisierung ab 6,25 BV mit Beginn der Entcarbonisierung. In dieser Phase stabilisiert sich aufgrund der größeren Zulaufgesamthärte mit einem niedrigeren Karbonathärteanteil die Ionenkonzentrationen bei ungefähr 7  $\text{mEq}/\text{L}$  statt 5,9  $\text{mEq}/\text{L}$  – mit  $\text{C}_0\text{-C} \approx 2,1$   $\text{mEq}/\text{L}$  (Lab 15-4.2) gegenüber  $\text{C}_0$

$C \approx 2,4 \text{ mEq/L}$  (Lab 15-4.1) wird in dieser Phase allerdings nur etwa 15 % weniger Wasserhärte pro Volumen entfernt.



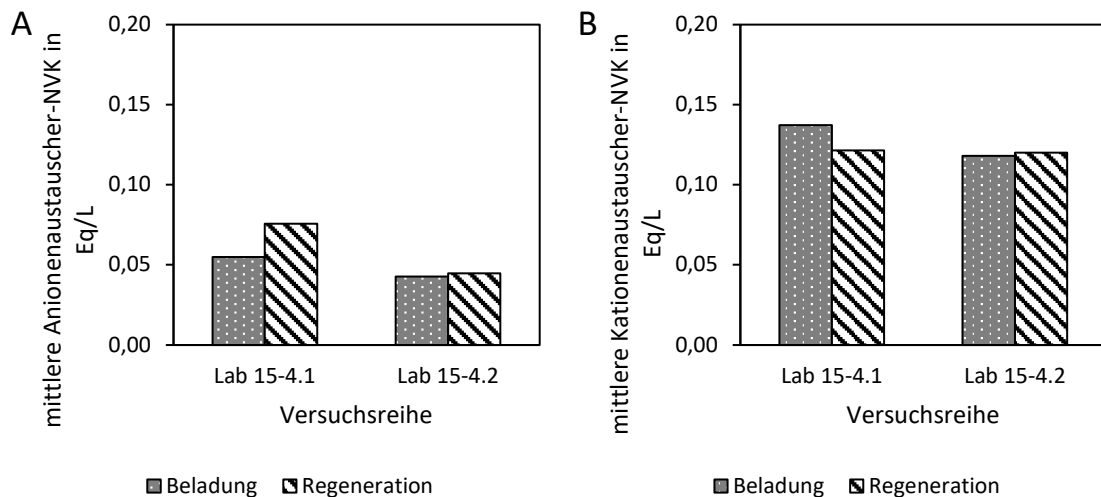
**Abbildung 5.24: Anionen- (A) und Kationendurchbruchskurven (B) und Säurekapazität (C) über den spezifischen Durchsatz der Beladung für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2**

Die Regenerationskurven der Anionen beider Versuchsreihen in **Abbildung 5.25 A** liegen für die gesamte Regeneration inkl. Spülung sehr nah beieinander – die größten Unterschiede ergeben sich zu Beginn der Regeneration mit höherer Eluatkonzentration in der Versuchsreihe Lab 15-4.2 und zwischen 2 und 2,5 BV mit einer bei Lab 15-4.1 ungefähr 2,5 mEq/L größeren Eluatkonzentration. Ein nennenswerter Unterschied ist hier nicht erkennbar. In **Abbildung 5.25 B** fällt die die Eluatkonzentration der Kationen in Lab 15-4.2 ab 2,0 BV größer aus als in Lab 15-4.1. Anhand dieser Regenerationskurve lässt sich keine eindeutige Abnahme der Ionenentfernung, wie bei der Beladung beobachtet, identifizieren. Auf der Seite der Kationen spricht die höhere Eluatkonzentration sogar für eine leicht verstärkte Desorption und damit größere NVK.



**Abbildung 5.25: Konzentration der desorbierten Anionen (A) und Kationen (B) über den spezifischen Durchsatz der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2**

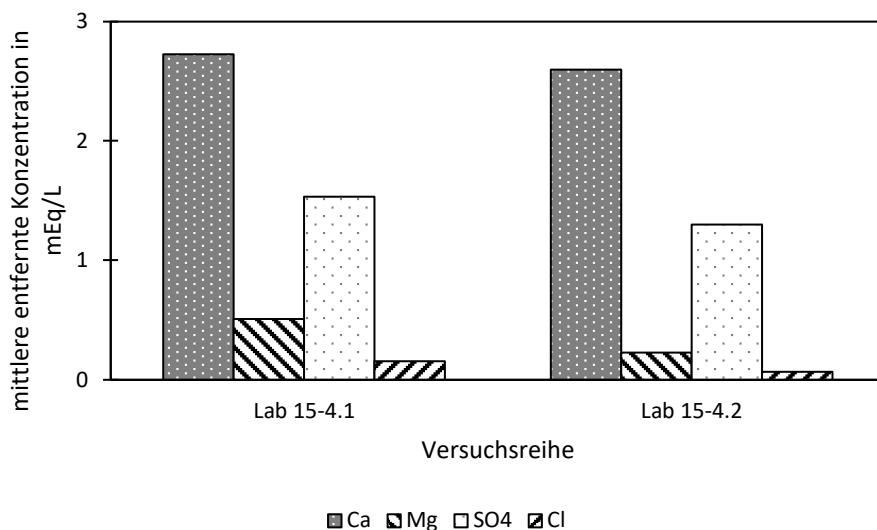
Die NVK der Ionenaustauscher in **Abbildung 5.26** bestätigen die Ergebnisse der Beladung. Mit Blick auf die Beladung ergibt sich bei den Anionen eine 21,8 % kleinere NVK (0,043 Eq/L gegenüber 0,055 Eq/L), wohingegen die anhand der Regeneration ermittelte NVK um 40,7 % gegenüber der Versuchsreihe Lab 15-4.1 abnimmt (0,045 Eq/L gegenüber 0,074 Eq/L). Diese Differenz ist auf die schwankenden desorbierenden Anionenfrachten während der Regeneration Lab 15-4.1 zurückzuführen. In den Versuchsreihe Pilot 15-4 werden auf Seite der Anionen ähnliche Beobachtungen gemacht (siehe **Kapitel 5.2.4.2**). Möglicherweise ist hier ein Einfluss der Ausbeute oder anderer Betriebsparameter auf die Anionendesorption zu beobachten. Über die Bettlänge lokal auftretende Konzentrationsunterschiede am Ionenaustauscher und/oder in der Lösung könnten ebenfalls einen Einfluss ausüben, der jedoch anhand von Daten nicht belegt werden kann. Ein fehlerhafter Betrieb erscheint implausibel, da diese Beobachtungen sowohl an der automatisierten Pilotanlage als auch manuell betriebenen Laboranlage während der gleichen Versuchsdurchführung mit 15 BV Beladung und 4 BV Regeneration gemacht werden. In der Versuchsreihe Lab 15-4.1 auftretende Kationenkonzentrationen mit hoher Standardabweichung (siehe **Abbildung 5.25 B**) und eine 12% kleinere NVK während der Regeneration als während der Beladung (siehe **Abbildung 5.26 B**) sind mit unerwünschten Ausfällungen in den Proben zu erklären.



**Abbildung 5.26: NVK der Ionenaustauscher bestimmt anhand der Bilanzierung von Beladungszyklus + Vorfiltration (punktiert) und Regenerationszyklus + Spülung (schraffiert) für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2**

In der Beladung Lab 15-4.2 wird mit 0,118 Eq/L eine runde 13,8 % kleinere NVK für den Kationenaustausch genutzt als in Lab 15-4.1. (0,137 Eq/L) (siehe **Abbildung 5.26 B**), wohingegen der Unterschied laut während der Regeneration ermittelter Ergebnisse weniger als 1 % beträgt (0,120 Eq/L zu 0,121 Eq/L). Bei den in der Beladung aus dem Zulauf entfernten Ionenkonzentrationen in **Abbildung 5.27** zeigt sich ebenfalls, dass die Entfernung in Lab 15-4.2 für alle Ionen kleiner ausfällt: -4,8 % von 2,73 mEq/L zu 2,60 mEq/L ( $\text{Ca}^{2+}$ ), -54,9 % von 0,51 mEq/L zu 0,23 mEq/L ( $\text{Mg}^{2+}$ ), -15,0 % von 1,51 mEq/L zu 1,30 mEq/L ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und -60,0 % von 0,15 mEq/L zu 0,06 mEq/L ( $\text{Cl}^-$ ). Die deutlichen Unterschiede lassen sich wieder darauf zurückführen, dass die Ionen mit einer größeren Selektivität –  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  – mit abnehmender NVK stärker dominieren. Dieser Effekt verstärkt sich zusätzlich aufgrund der Tatsache, dass im Zulauf  $\text{Mg}^{2+}$  nur etwa 9,2 % der Gesamthärte ausmacht und  $\text{Cl}^-$  in einer 75,6 % kleineren Konzentration als  $\text{SO}_4^{2-}$  vorliegt.

Der Vergleich mit den Ergebnissen an der Pilotanlage aus **Kapitel 5.2.5.1**, wo aus einer Abnahme der Säurekapazität von 3,5 mEq/L auf 2,9 mEq/L eine Verringerung der NVK des Kationenaustauschers um 23,7 % von 0,337 Eq/L auf 0,257 Eq/L und des Anionenaustauschers um 34,5 % von 0,127 Eq/L auf 0,086 Eq/L resultierte, zeigt eine zufriedenstellende Reproduktion dieser Ergebnisse. Auch wenn die Abnahme der NVK trotz der gleichen Differenz der Säurekapazität von 0,6 mEq/L geringer ausfällt, kann der Trend an der Laboranlage unter Verwendung eines anderen Wassers bestätigt werden. Dass die NVK beider Ionenaustauscher weniger deutlich abnimmt, kann möglicherweise auf einen verstärkten Einfluss der Filmdiffusion in der Laboranlage zurückgeführt werden.



**Abbildung 5.27:** Bei der Beladung + Vorfiltration von den Ionenaustauschern aus dem Wasser entfernte  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1

### 5.3.3 Fazit

Das CARIX™-Verfahren lässt sich mit dem Skalierungsansatz mithilfe geometrischer und hydrodynamischer Ähnlichkeiten aus **Kapitel 3.4** erfolgreich vom Pilot- und in den Labormaßstab skalieren. Trotz der zu erwartenden Abnahme der Verfahrensleistung zeigt sich eine zufriedenstellende Vergleichbarkeit zwischen Pilot- und Laborergebnissen, die eine weiterführende Untersuchung mit einem weiteren Wasser und Übertragbarkeit der daraus gewonnenen Ergebnisse erlaubt. Die Säurekapazität kann als wichtiger Einflussfaktor der Zulaufwasserqualität auf die Kationen- aber eben auch Anionenentfernung identifiziert werden.

## 5.4 Untersuchung der Beziehungen zwischen Zulauf- und Ablaufwasserqualität sowie Anionen- und Kationenentfernung

Die Untersuchungsergebnisse in den **Kapiteln 5.2** und **5.3** belegen eine eindeutige Beziehung zwischen der Ionenentfernung und Ausbeute sowie der Zulaufwasserqualität, insbesondere hinsichtlich der Säurekapazität. Um empirische Zusammenhänge zwischen Zulauf- und Ablaufwasserqualität bzw. der Anionen- und Kationenentfernung zu untersuchen, wird eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Dazu werden neben den Primärdaten dieser Arbeit zudem Sekundärdaten von großtechnischen CARIX™-Anlagen aus dem DVGW-Arbeitsblatt DVGW W 235-3 (A):2012 ausgewertet. Die Literaturquelle enthält unter anderem die mittleren Ionenkonzentrationen im Zu- und Ablauf, sowie Betriebsparameter und Auslegungsdaten von zehn großtechnischen Praxisbeispielen. Aus dieser Datensammlung werden zwei Datensätze

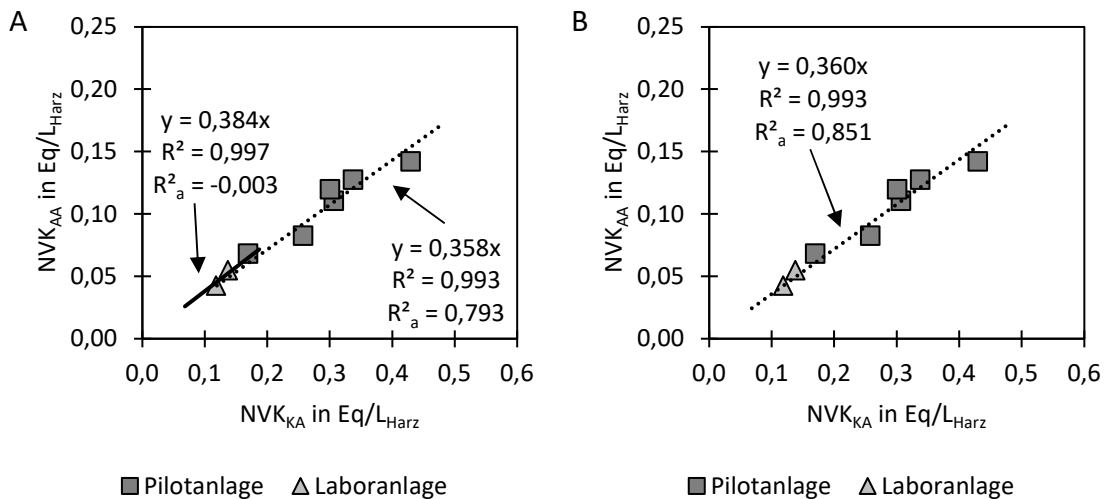


ausgeschlossen, weil dort statt eines Mischbetts ein reines Kationenaustauscherfestbett verwendet wird. Drei weitere Datensätze werden ausgeschlossen, weil die Bilanzierung zu- und abfließender Ionenkonzentrationen unter Einbezug der Vermischung mit einem Bypass fehlerhaft ist. Das bedeutet, dass die Konzentrationsdifferenz der Ionen die jeweilige Zulaufkonzentration übersteigt. Die vollständige Datensammlung mit Hinweisen, welcher Datensatz verwendet wird und welcher nicht, findet sich im **Anhang, Tabelle 7.2**. Da die Ergebnisse in **Kapitel 5.2.4.2** belegen, dass keine lineare Beziehung zwischen Ausbeute und Ablaufwasserqualität besteht, wird hier von einer linearen Regressionsanalyse abgesehen.

Die Vergleichbarkeit der mithilfe der Pilot- und Laboranlage generierten Daten legt nahe, diese bei der Regressionsanalyse zu einem Primärdatensatz zu kombinieren. Um die Zulässigkeit dieses Schrittes sicherzustellen, wird anhand der während der Beladung genutzten Volumenkapazitäten beider Ionenaustauscher eine erste Regressionsanalyse durchgeführt. Dabei wird basierend auf Höll und Kiehling (1981) die Annahme getroffen, dass eine Anionenaustauscherregeneration ohne Kationenaustauscher allein mit Kohlensäure nicht möglich ist. Aufgrund dieser Annahme muss eine Regressionsgerade in **Abbildung 5.28 A** die Abszisse bei  $x \leq 0$  schneiden. Es wird der Schnittpunkt bei  $(0|0)$  festgelegt, da angenommen wird, dass mit einer nutzbaren Volumenkapazität des Kationenaustauschers  $NVK_{KA} > 0$  die nutzbare Volumenkapazität des Anionenaustauschers ebenfalls  $NVK_{AA} > 0$  ist.

Um bei allen Regressionsanalysen die Verzerrung von  $R^2$  aufgrund eines kleinen Datenumfangs einzubeziehen, wird in allen Fällen neben dem  $R^2$  das angepasste  $R^2_a$  nach **Gleichung 39** angegeben.

Anhand der **Abbildung 5.28 A** lässt sich erkennen, dass  $NVK_{KA}$  und  $NVK_{AA}$  im Pilotmaßstab eindeutig einen linearen Zusammenhang aufweisen. Mit einem großen angepassten Bestimmtheitsmaß von  $R^2_a = 0,793$  kann dieser Zusammenhang als sehr gut mit der Regressionsgeraden  $y = 0,358x$  beschrieben werden. Eine mit den gleichen Randbedingungen erstellte Regressionsgerade für die Labordaten weist mit einer Formel von  $y = 0,384x$  nur eine knapp 7,3 % höhere Steigung auf. Die Ähnlichkeit der Regressionsgeraden bestätigt die Einschätzung der gelungenen Reproduktion des CARIX™-Prozesses im Labormaßstab aus **Kapitel 5.3**. Die Ionenentfernung der Laboranlage ist zwar kleiner, jedoch scheint die Kopplung von Kationen- und Anionenaustauscher nach **Abbildung 5.12** erfolgreich reproduziert zu werden. Das negative angepasste Bestimmtheitsmaß von  $R^2_a = -0,003$  der Regressionsgeraden der Labordaten ist das Ergebnis des sehr kleinen Datenumfangs mit lediglich zwei Datenpunkten. Da an dieser Stelle jedoch nicht für oder gegen die Verwendung des auf den Labordaten fußenden Regressionsmodells argumentiert wird, sondern lediglich die Zulässigkeit der Kombination der Labor- und Pilotdaten zu einem Primärdatensatz überprüft werden soll, kann dies – zudem mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,997$  – vernachlässigt werden. Die Verwendung eines Primärdatensatzes aus Pilot- und Labordaten bei weiteren Regressionsanalysen wird somit als zulässig eingestuft. Eine Regressionsgerade für diesen Primärdatensatz ( $y = 0,360x$ ;  $R^2_a = 0,851$ ) ist in **Abbildung 5.28 B** zu sehen.



**Abbildung 5.28:** Bei der Beladung in den Pilot- und Laborversuchen eingesetzte NVK<sub>AA</sub> in Abhängigkeit der NVK<sub>KA</sub> inkl. Regressionsgerade für jeweils Pilot- und Labordaten (A) und einen gemeinsamen Pilot- und Labordatensatz (B)

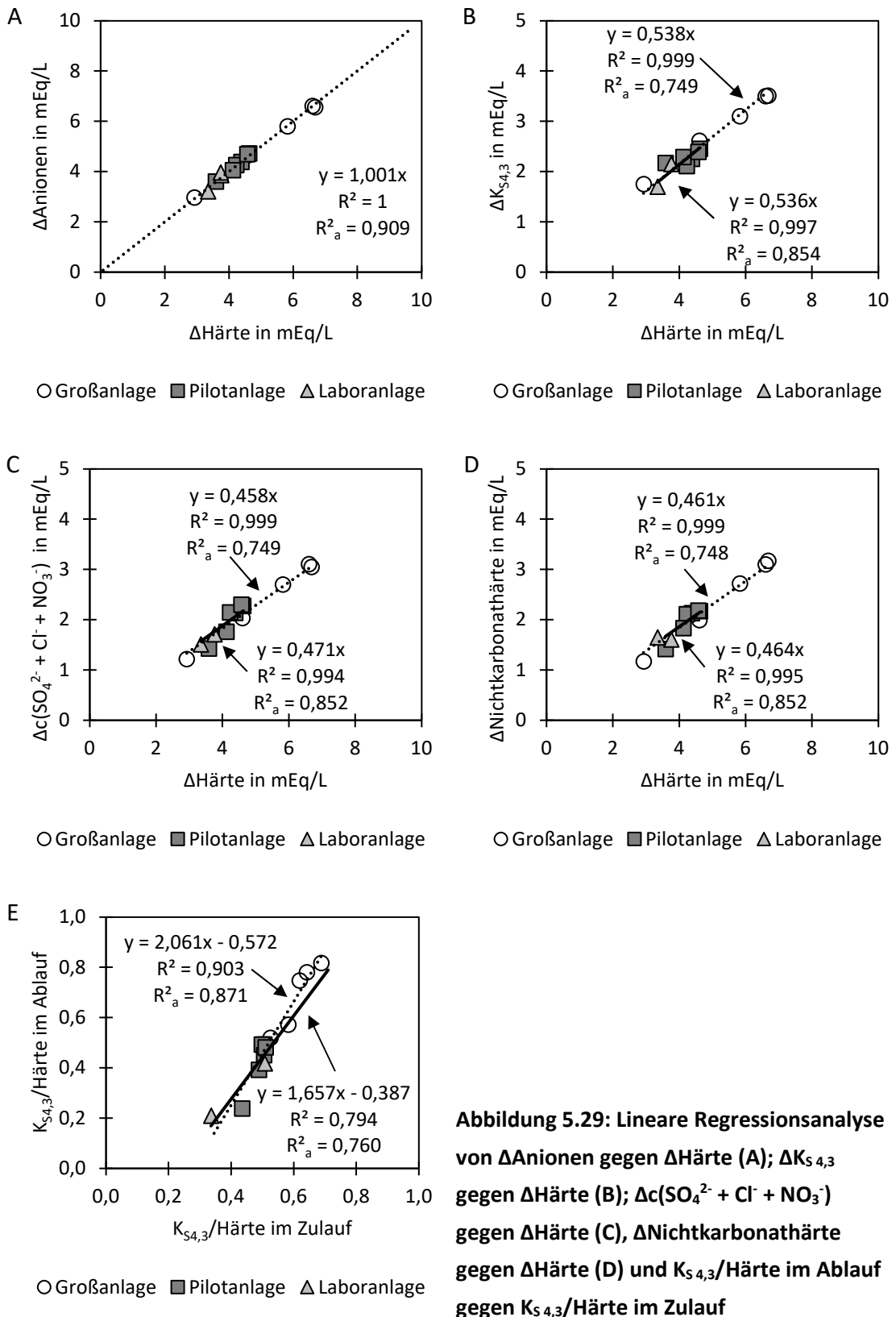
Bei dem verwendeten Sekundärdatensatz großtechnischer Praxisbeispiele sowie dem Primärdaten der Pilot- und Laboranlage wird zunächst die Elektroneutralität mittels Regressionsanalyse zwischen entfernter Gesamtanionenkonzentration  $\Delta$ Anionen und Gesamtkationenkonzentration  $\Delta$ Kationen überprüft (siehe **Abbildung 5.29 A**). Bei allen Daten wird diese zufriedenstellend gewahrt, womit eine grundsätzliche Plausibilität gewährleistet ist.

Bei der linearen Regressionsanalyse in **Abbildung 5.29 B-D** bildet die Konzentration entfernter Anionen  $\Delta c(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-)$  eine einzelne Variable. Die Differenz der Säurekapazität zwischen Zu- und Ablauf „ $\Delta K_{S4,3}$ “, die Konzentration entfernter Härte-Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  „ $\Delta$ Härte“ sowie die aus Härte und Säurekapazität berechnete Konzentrationsdifferenz an Nichtkarbonathärte zwischen Zu- und Ablauf „ $\Delta$ Nichtkarbonathärte“ stellen ebenfalls jeweils eine Variable dar. In **Abbildung 5.29 E** wird die Beziehung zwischen dem Verhältnis von Säurekapazität und Härte im Ablauf und dem Verhältnis im Zulauf dargestellt – es handelt sich hierbei um den Karbonathärteanteil. Dem Prinzip der Elektroneutralität folgend und basierend auf der Einschränkung des CARIX™-Prozesses, dass praktisch keine Anionenaustauscherregeneration ohne Kationenaustausch möglich ist, wird für alle Regressionslinien in **Abbildung 5.29 B-D** wieder ein Schnittpunkt im Ursprung angenommen.

Entgegen der Erwartung findet der Anionen- und Kationenaustausch in **Gleichung 31** nicht stöchiometrisch statt. Deshalb werden die folgenden Gleichungen für die Veränderung der Säurekapazität während der Beladung aufgestellt (Benne et al., 2023):

$$K_{S\ 4,3;Ablauf} \approx K_{S\ 4,3;Zulauf} + \Delta K_{S\ 4,3;AA;Desorbiert} - \Delta K_{S\ 4,3;KA;Verbrauch} \quad 40$$

$$\Delta K_{S\ 4,3;AA;Desorbiert} \approx \Delta c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)_{AA;Adsorbiert} \quad 41$$



**Abbildung 5.29: Lineare Regressionsanalyse von  $\Delta$ Anionen gegen  $\Delta$ Härte (A);  $\Delta K_{S\ 4,3}$  gegen  $\Delta$ Härte (B);  $\Delta c(SO_4^{2-} + Cl^- + NO_3^-)$  gegen  $\Delta$ Härte (C),  $\Delta$ Nichtkarbonathärte gegen  $\Delta$ Härte (D) und  $K_{S\ 4,3}/H\ddot{a}rte$  im Ablauf gegen  $K_{S\ 4,3}/H\ddot{a}rte$  im Zulauf**

In **Abbildung 5.29 B** kann sowohl anhand des Primärdatensatzes mit  $y = 0,536x$  ( $R^2_a = 0,854$ ) als auch Sekundärdatensatzes mit  $y = 0,538x$  ( $R^2_a = 0,749$ ) zwischen der entfernten Säurekapazität „ $\Delta K_{S4,3}$ “ und der entfernten Härte „ $\Delta$ Härte“ ein linearer Zusammenhang hergestellt werden. Da mithilfe beider Datensätze eine ähnliche Regressionsgerade ermittelt wird, lässt sich anhand dieser Geraden und **Gleichung 42** die folgende Aussage deduzieren.

*Unabhängig der Auslegungs- und Betriebsparameter der Anlagen resultiert der Kationenaustausch von 1 mEq/L Härte gegen  $H^+$  in einer Abnahme der Säurekapazität um 0,54 mEq/L durch die Reaktion mit  $H^+$  zu  $CO_2$ .*

Aus den ebenfalls sehr ähnlichen linearen Beziehungen zwischen der Anionenentfernung  $\Delta c(SO_4^{2-} + Cl^- + NO_3^-)$  und entfernten Härte „ $\Delta$ Härte“ in **Abbildung 5.29 C** lässt sich schlussfolgern, dass die Anionenentfernung ungefähr 46 % der Kationenentfernung ausmacht. Das bedeutet, die Entfernung von 1 mEq/L Härte resultiert in einer Freisetzung von 0,46 mEq/L Säurekapazität durch den Anionenaustausch nach **Gleichung 41**. Zusammen mit dem Ergebnis aus **Abbildung 5.29 B** folgt so, dass die Säurekapazität, die mit gegen Härte getauschtem  $H^+$  zu  $CO_2$  reagiert, zu 54 % vom Zulauf und zu 46 % vom Anionenaustauscher zur Verfügung gestellt wird.

In **Abbildung 5.29 D** werden die beiden vorherigen Ergebnisse überprüft. Durch den Anionenaustausch von  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  und  $NO_3^-$  gegen  $HCO_3^-$  wird mit diesen Ionen assoziierte Härte von Nichtkarbonathärte zu Karbonathärte umgewandelt. Unter Erhalt der Elektroneutralität muss anhand der Konzentrationsdifferenzen der Härte und Säurekapazität zwischen Zu- und Ablauf eine Veränderung dieser Nichtkarbonathärte in Abhängigkeit der entfernten Härte zu dem gleichen Ergebnis bzw. Verhältnis wie in **Abbildung 5.29 C** führen. Der **Abbildung 5.29 D** lässt sich entnehmen, dass dies sowohl für den Primär- als auch Sekundärdatensatz der Fall ist. Der lineare Zusammenhang zwischen der „ $\Delta$ Nichtkarbonathärte“ und „ $\Delta$ Härte“ ist zufriedenstellend vergleichbar mit  $\Delta c(SO_4^{2-} + Cl^- + NO_3^-)$  als lineare Funktion von „ $\Delta$ Härte“.

In **Abbildung 5.29 E** wird der Karbonathärteanteil im Ablauf in Abhängigkeit desselben im Zulauf dargestellt. Hierbei wird von einem Schnittpunkt mit der Abszisse im Ursprung abgesehen. Die anhand des Primär- und Sekundärdatensatzes hergeleiteten linearen Beziehungen weisen eine ebenfalls gute Ähnlichkeit, aber gleichzeitig auch die deutlichsten Unterschiede im Vergleich mit den vorherigen Ergebnissen in **Abbildung 5.29 B-D** auf. Unabhängig davon ist hier festzustellen, dass Unterschiede der Zulaufwasserqualität, der Auslegungsparameter (z.B. Anlagenmaßstab, Abwasserrückgewinnungssysteme) oder der Betriebsparameter (z.B. Ausbeute) diese linearen Beziehungen zwischen Anionen- und Kationenaustausch beeinträchtigen. Dabei ist gleichermaßen hier deutlich auf die Einschränkung hinzuweisen, dass aufgrund der kleinen Datensätze die hier empirisch hergeleiteten Regressionsmodelle nur für die Konzentrationsbereiche gültig sind, innerhalb der sie ermittelt werden. Aufgrund der guten bis sehr guten Ähnlichkeit der Ergebnisse von Primär- und Sekundärdatensatz erscheint eine Kombination dieser Daten für eine noch bessere Anpassung sinnvoll. Darüber hinaus zeigt der Vergleich zwischen Groß-, Pilot- und Laboranlage, dass der hier beschriebene einfache Laborversuchsaufbau gut geeignet ist, um neue CARIX™-Daten zu generieren und mit deren Hilfe

die Ionenentfernung größerer Anlagen abzuschätzen. Für letztes lässt sich mithilfe der Ergebnisse der Regressionsanalyse das folgende einfache lineare Gleichungssystem aufstellen:

$$\frac{K_{S4,3;Zulauf}}{Härte_{Zulauf}} = 1,594 \cdot \frac{K_{S4,3;Ablauf}}{Härte_{Ablauf}} - 0,363 \quad 43$$

$$\Delta K_{S4,3} = 0,54 \cdot \Delta Härte \quad 44$$

$$\Delta c(SO_4^{2-} + Cl^- + NO_3^-) = 0,46 \cdot \Delta Härte \quad 45$$

Dabei gelten die Bedingungen, dass die Ablaufkonzentration stets kleiner der Zulaufkonzentration und die Elektroneutralität gewahrt ist.

### 5.4.1 Fazit

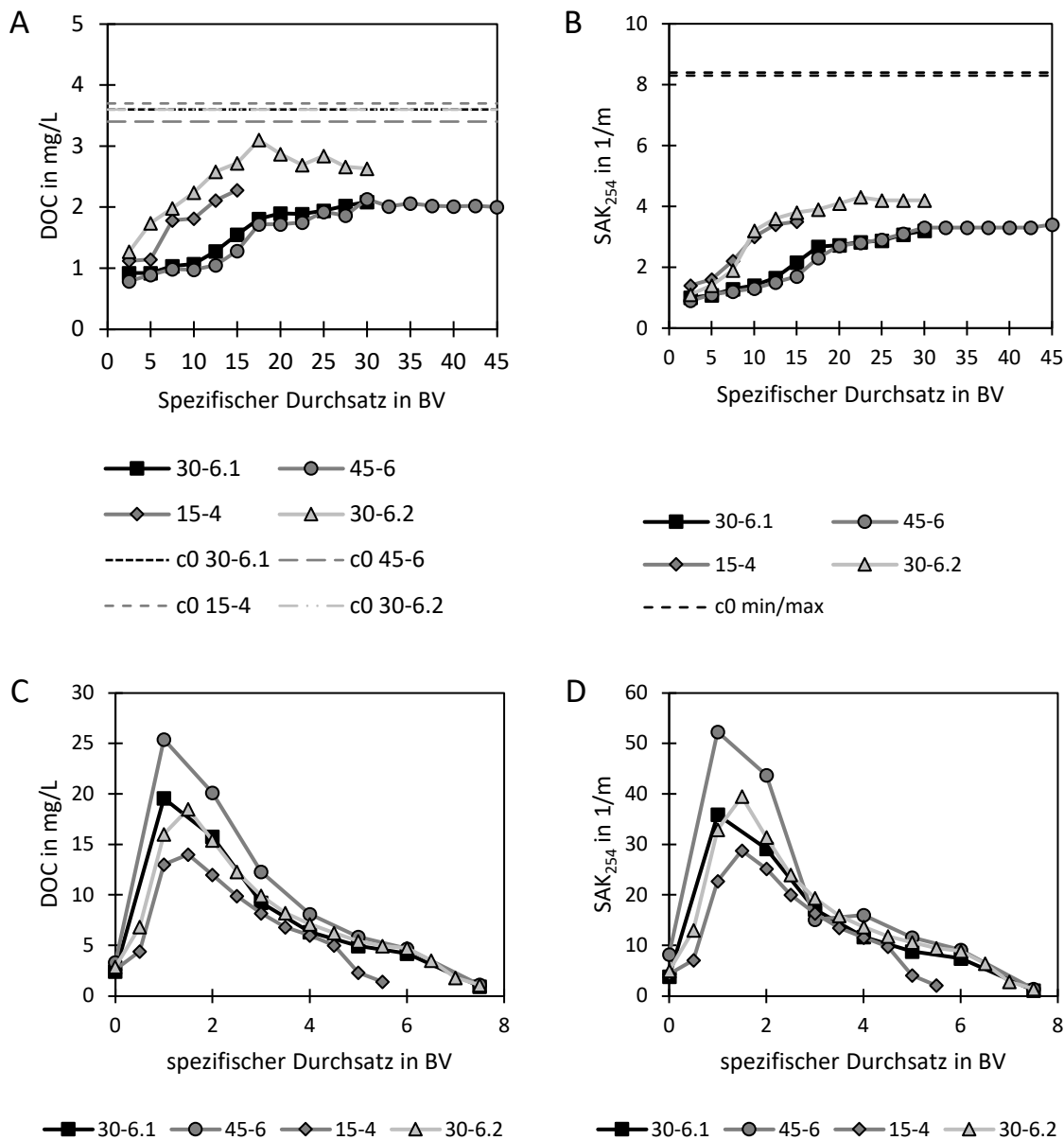
Durch die Lösung dieses empirischen Modells aus linearen Gleichungen lässt sich die CARIX™-Ionenentfernung auf der Grundlage des Verhältnisses zwischen Säurekapazität und Wasserhärte im Zulauf abzuschätzen. Dieses Modell kann in der Praxis zukünftig dabei helfen, einzuschätzen, welche Ablaufwasserqualität mit dem CARIX™-Verfahren bei bekannter Zulaufwasserqualität erreicht werden kann. Eine Kombination des Primär- und Sekundärdatensatzes sowie die Verwendung weiterer Sekundärdaten steigert mit hoher Wahrscheinlichkeit die Genauigkeit des Modells. Der kombinierte Einsatz einer Laboranlage, wie sie im vorherigen Kapitel diskutiert wurde, kann so eine zeit- und kostenaufwendigere Pilotierung ersetzen.

## 5.5 NOM-Entfernung im CARIX™-Prozess

Zur Untersuchung der NOM-Entfernung im CARIX™-Prozess werden im Folgenden zunächst die Ergebnisse der Pilotierung in **Kapitel 5.5.1** ausgewertet. Anschließend werden in **Kapitel 5.5.2** die Ergebnisse aus den Versuchen mit der Ionenaustauscher-Laboranlage zur Untersuchung hinzugezogen, bevor dann in **Kapitel 5.5.3** eine Auswertung von Grundlagenversuchen zur NOM-Ad- und Desorption am Anionenaustauscher (Versuchsbeschreibung in **Kapitel 4.5**) erfolgt.

### 5.5.1 NOM-Entfernung im Pilotmaßstab

Zur Untersuchung der NOM-Entfernung während der CARIX™-Pilotierung werden die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6, 15-4 und 30-6.2 ausgewertet. Daten der Versuchsreihen 30-5 und 30-4 finden sich im **Anhang, Abbildung 7.6**, da diese Versuche keine nennenswerten Unterschiede zu 30-6.1 aufweisen.

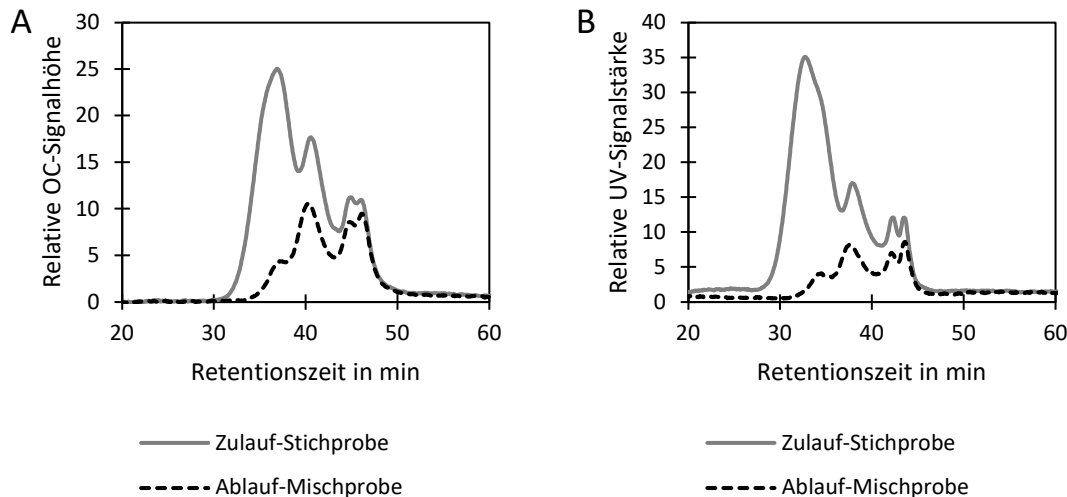


**Abbildung 5.30: Verläufe von DOC und SAK<sub>254</sub> während der Beladungs- und Regenerationszyklen für die Pilot-Versuchsreihen 30-6.1, 45-6, 15-4 und 30-6.2**

In der **Abbildung 5.30 A** und **B** lässt sich anhand des DOC und SAK<sub>254</sub> nachvollziehen, dass in keiner Versuchsreihe die NOM während der Beladung vollständig durchbrechen. Bei den Versuchsreihen 30-6.1 und 45-6 werden zum Ende der Beladung noch knapp 41 % DOC entfernt und die UV-Absorption um 61 % (30-6.1) bzw. 59 % (45-6) verringert. Anhand beider Parameter wird deutlich, dass in den Versuchsreihen 15-4 und 30-6.2 die NOM-Entfernung wesentlich ineffizienter funktioniert. Bei der Versuchsreihe 30-6.2 steigt der DOC im Ablauf am schnellsten an und erreicht ein Maximum mit 3,1 mg/L bei 17,5 BV. Am Ende der Beladung 30-6.2 werden noch 27 % DOC und 49 % SAK<sub>254</sub> entfernt. Für die Versuchsreihe 15-4 ergibt sich für den SAK<sub>254</sub> ein ähnlicher Verlauf wie bei 30-6.2, wohingegen beim DOC bis zum Beladungsende bei 15-4 kontinuierlich zwischen 0,2 und 0,6 mg/L weniger DOC als bei 30-6.2 im Ablauf gemessen wird.

Am Beladungsende 15-4 werden noch 48 % DOC und 58 % SAK<sub>254</sub> entfernt. Aus den prozentualen Unterschieden zwischen der DOC- und SAK<sub>254</sub>-Entfernung innerhalb einer Versuchsreihe folgt, dass mit dem SAK<sub>254</sub> NOM-Fractionen erfasst werden, die im Mittel eine höhere Selektivität gegenüber dem Anionenaustauscher aufweisen als die im DOC inbegriffenen NOM-Fractionen. Da mit dem SAK<sub>254</sub> die konjugierten Doppelbindungen in der NOM-Molekülstruktur erfasst werden, bedeutet dies, dass die Fractionen mit hoher Aromatizität eine hohe Selektivität aufweisen. Bestätigt wird dies in **Abbildung 5.31**, wo hochmolekulare Huminstoffe, die ebenfalls die stärkste UV-Absorption aufweisen, am stärksten während einer Pilotversuchsreihe entfernt werden. Die ausgeprägte Aromatizität der hochmolekularen Fractionen im Friedrichshagener Trinkwasser korreliert mit der Molekülgröße – je größer ein organisches Molekül ist, desto früher eluiert es während der LC-OCD-Chromatographie und desto höher fällt die mit der Aromatizität in Verbindung gebrachte UV-Signalstärke aus (siehe **Abbildung 5.31**). Diese Aromatizität kann laut Abbt-Braun, Lankes und Frimmel (2004) auch mit der Hydrophobie der NOM in Zusammenhang gebracht werden. Die Affinität von Anionenaustauschern gegenüber UV-absorbierender NOM wird durch zahlreiche Studien bestätigt. So zeigt sich in einer Review-Studie von Levchuk, Rueda Márquez und Sillanpää (2018) zur NOM-Entfernung durch Ionenaustausch, dass die Affinität UV-absorbierender NOM-Fractionen meistens größer oder gleich groß der Affinität mittels DOC bestimmter NOM-Fractionen ist. Kämmler, Ogay und Ernst (2021) kommen in ihren Untersuchungen mit dem beim CARIX™-Verfahren eingesetzten Anionenaustauscher zu einem vergleichbaren Ergebnis. Aus Schüttelversuchen mit unterschiedlichen reduzierten Grundwässern leiten die Autor\*innen folgende NOM-Selektivitätsreihen ab: SAK<sub>436</sub> > SAK<sub>254</sub> > DOC sowie Huminstoffe > Building Blocks > niedermolekulare Säuren > niedermolekulare Neutralstoffe. Beide Selektivitätsreihen können mithilfe der **Abbildung 5.30** und **Abbildung 5.31** für die CARIX™-Pilotierung bestätigt werden. Der SAK<sub>436</sub> stellt eine Ausnahme dar, da er an der Pilotanlage nicht gemessen wird. Genauso wie Fu und Symons (1990), Boyer und Singer (2006), Tan und Kilduff (2007) und Ates und Incetan (2013) stellen Kämmler, Ogay und Ernst (2021) fest, dass primär SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit NOM beim Ionenaustausch in natürlichen Wässern konkurriert.

Der von Abbt-Braun, Lankes und Frimmel (2004) beschriebenen Zusammenhang zwischen der Aromatizität und Hydrophobie von NOM legt nahe, dass hydrophobe Interaktionen zwischen den aromatischen/unpolaren NOM-Molekülstrukturen und dem Anionenaustauscher eine wichtige Rolle bei der NOM-Adsorption spielen könnten. Die Möglichkeit solcher Adsorptionsmechanismen wird unter anderem von Pürschel (2014) bestätigt, da jedoch die Polyacrylpolymermatrix des eingesetzten Anionenaustauschers aufgrund seiner Hydrophilie im Vergleich zu Polystyrol hydrophobe Interaktionen minimiert und als resistent gegen organisches Fouling gilt, werden elektrostatische Wechselwirkungen als primärer Adsorptionsmechanismus angenommen.



**Abbildung 5.31: LC-OCD-Chromatogramme einer Zulauf-Stichprobe beim Versuchsstart und einer Ablaufmischprobe für die Versuchsreihe 30-6.1 (OC-Signal (A); UV-Signal (B))**

Eine Beteiligung des Kationenaustauschers bei der NOM-Entfernung wird in der Regel wegen des anionischen Charakters von Humin- und Fulvinsäuren – dem Hauptbestandteil der NOM – ausgeschlossen, da NOM-Moleküle infolge der Donnan-Abschirmung von diesem abgestoßen werden (SenGupta, 2017). Apell und Boyer (2010) beobachten allerdings eine gleichzeitige Entfernung von DOC und  $\text{Ca}^{2+}$  durch einen Kationenaustauscher und vermuten Komplexbildungsreaktionen zwischen beiden Wasserinhaltsstoffen als Ursache. Durch einen kombinierten Einsatz von Kationen- und Anionenaustauscher kommt es in ihrer Studie allerdings zu keiner kumulativen Verstärkung der DOC-Entfernung im Vergleich zum reinen Anionen- bzw. Kationenaustausch. Arias-Paic et al. (2016) messen wiederum eine solch gesteigerte DOC-Entfernung durch den kombinierten Einsatz und schlagen zwei (kombinierte) Mechanismen als Ursache vor: Erstens eine Verstärkung des anionischen Charakters von NOM durch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Entfernung und eine daraus resultierende höhere Verfügbarkeit für den Anionenaustauscher. Als zweiten Mechanismus vermuten sie ebenfalls die gemeinsame Entfernung von DOC und  $\text{Ca}^{2+}$  durch Komplexbildungsreaktionen am Kationenaustauscher. Da aufgrund seines schwach sauren Charakters die Donnan-Abschirmung des beim CARIX™-Verfahren eingesetzten Kationenaustauschers ebenfalls nur relativ schwach ausgeprägt ist, erscheinen eine Komplexbildungsreaktion an seiner Oberfläche und damit eine Beteiligung an der NOM-Entfernung nicht ausgeschlossen. Jedoch finden sich in den Ergebnissen dieser Arbeit keine Hinweise, dass eine solche Beteiligung stattfindet. Dass eine parallel laufende Enthärtung die Verfügbarkeit der NOM für den Anionenaustauscher beeinflusst, ist möglich, aber nicht untersucht worden. Eine höhere Verfügbarkeit der NOM infolge der Teilenthärtung wird zudem aufgrund der im Ablauf verbleibenden Härte als unwahrscheinlich angenommen. Eine Beteiligung des Kationenaustauschers bei der NOM-Entfernung wird insgesamt als unwahrscheinlich bzw. kaum relevant eingeschätzt.

Eine Korrelationsanalyse zwischen der aus den während der Beladung entfernten Ionenfrachten berechneten Anionenaustauscher-NVK aus **Kapitel 5.2** ( $\text{NVK}_{45-6} > \text{NVK}_{30-6.1} > \text{NVK}_{30-6.2} > \text{NVK}_{15-4}$ )

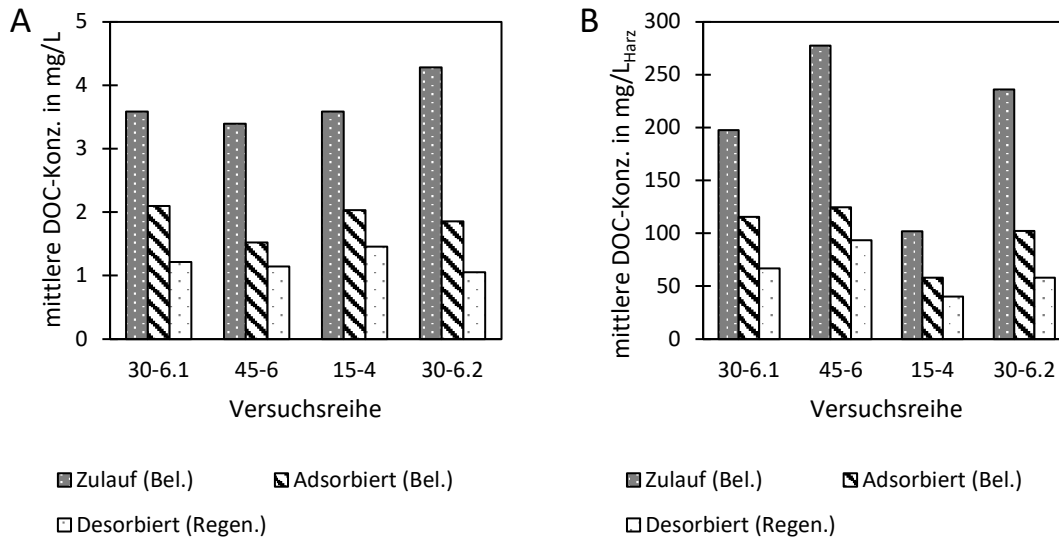


und der DOC-Konzentration in **Abbildung 5.32 B** ergibt einen Korrelationskoeffizienten von 0,88. Der sehr gute positive Zusammenhang zwischen beiden Variablen kann damit erklärt werden, dass der überwiegende Anteil der im Zulauf enthaltenen NOM durch Ionenaustausch am Anionenaustauscher adsorbiert. Unterstützt wird diese Interpretation von den in **Abbildung 5.30** dargestellten Ergebnissen – hierfür sind vor allem die Versuchsreihen 30-6.1, 15-4 und 30-6.2 hervorzuheben. Die hohen Eluatkonzentrationen der Versuchsreihe 45-6 in **Abbildung 5.30 C und D** müssen nicht für eine NOM-Entfernung via Ionenaustausch sprechen, da aus einer längeren Beladung unabhängig vom Adsorptionsmechanismus größere NOM-Konzentrationen im Eluat resultieren können. Sollte allerdings ein anderer Adsorptionsmechanismus als Ionenaustausch primär für die NOM-Entfernung verantwortlich sein, müssten die Durchbruchkurven von DOC bzw. SAK<sub>254</sub> in den Versuchsreihen 30-6.1, 30-6.2 und 15-4 in **Abbildung 5.30 A und B** weitestgehend unabhängig von der Veränderung der Anionenentfernung sein. Eine dafür sprechende Überlagerung der Durchbruchkurven 30-6.2 und 15-4 mit 30-6.1 ist hier jedoch nicht gegeben. Ergebnisse von Fu und Symons (1990), Symons, Fu und Kim (1995), Croué et al. (1999), Boyer und Singer (2008), Rokicki und Boyer (2011) und Finkbeiner et al. (2019) befürworten diese Interpretation. In allen genannten Studien wird Ionenaustausch als wichtiger oder sogar als wichtigster Adsorptionsmechanismus von NOM an einem Anionenaustauscher identifiziert. Aus diesem Adsorptionsmechanismus folgt entsprechend, dass NOM mit anorganischen Ionen um die Ionenaustauscherplätze konkurrieren kann. Der oben beschriebene Durchbruch von DOC und SAK<sub>254</sub> fällt in alle Versuchsreihen kleiner als der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Durchbruch aus. Daraus folgt, dass im Berliner Trinkwasser NOM-Fractionen existieren, die gegenüber dem Anionenaustauscher eine größere Selektivität als SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aufweisen und somit in der Lage sein müssten, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> vom Anionenaustauscher zu verdrängen. Diese Interpretation widerspricht der zuvor formulierten Überlegung, dass die Affinität der hochmolekularen NOM-Fractionen (siehe **Abbildung 5.31**) vor allem auf die mit der Aromatizität in Zusammenhang gebrachte Hydrophobie und hydrophobe Interaktionen mit dem Anionenaustauscher zurückzuführen sein könnte.

Basierend auf der Ergebnisinterpretation, dass bei der CARIX™-Pilotierung über alle Versuchsreihen hinweg eine NOM-Entfernung zu beobachten ist, die primär durch Ionenaustausch am Anionenaustauscher abläuft und einzelne NOM-Fractionen in der Lage sind, mit SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> um Anionenaustauscherplätze zu konkurrieren, soll die Ergebnisanalyse nun fortgeführt werden.

Dass mit der Veränderung der Zulaufwasserqualität zwischen 30-6.1 und 30-6.2 (siehe **Tabelle 5.2**) die DOC-Entfernung stärker als die SAK<sub>254</sub>-Entfernung abnimmt, ist vermutlich auf die unterschiedlichen Affinitäten der mithilfe dieser Parameter ermittelten NOM-Fractionen und auf die Konkurrenz zwischen NOM und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zurückzuführen. Neben der Veränderung der Säurekapazität, die für die Verringerung der NVK hauptverantwortlich ist, fällt in der Versuchsreihe 30-6.2 die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration im Zulauf deutlich größer aus. So ist es sehr wahrscheinlich, dass mittels DOC erfasste NOM-Fractionen mit kleiner Selektivität durch den aus der kleineren NVK

und höherer  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration zunehmenden Konkurrenzdruck im geringeren Umfang am Anionenaustauscher adsorbieren können. Ähnliche Beobachtungen machen Ates und Incetan (2013) und Zimmermann et al. (2021) allein in Abhängigkeit der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration im Zulauf.



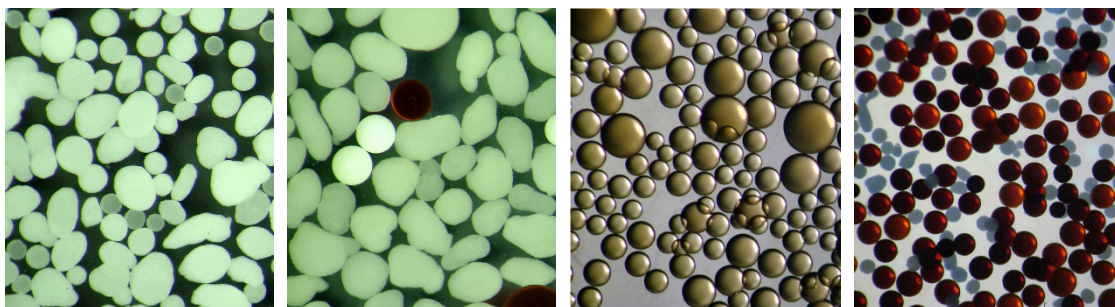
**Abbildung 5.32: Während der Beladung (+ Vorfiltration) Zulauf-DOC-Konz. (punktiert grau), adsorbierte DOC-Konz. (schraffiert) und während der Regeneration (+ Spülung) desorbierte DOC-Konz. (punktiert hell) bezogen auf das Beladungsvolumen (A) und bezogen auf das Anionenaustauscherharzvolumen (B) für die Versuchsreihen 30-6.1, 45-6, 15-4 und 30-6.2**

Anhand der in **Abbildung 5.32** dargestellten DOC-Konzentrationen ist zu erkennen, dass während aller Versuchsreihen zwischen 43 % (30-6.2) und 58 % (30-6.1) des im Zulauf enthaltenen DOC während der Beladung adsorbiert, allerdings nur zwischen 57 % (30-6.2) und 75 % (45-6) des adsorbierten DOC während der Regeneration wieder desorbiert. Diese bei allen Versuchsreihen gemachte Beobachtung kann zwei Ursachen haben:

- **Organisches Fouling**

Ein häufig zwischen NOM und Anionenaustauschern beobachtetes Phänomen ist organisches Fouling, bei dem aufgrund von unzureichender NOM-Desorption kontinuierlich mehr unerwünschte Organik am Anionenaustauscher akkumuliert. In der Regel nimmt durch organisches Fouling die Anionenentfernung ab. Dafür verantwortliche Mechanismen sind die direkte Besetzung bzw. Belagerung durch NOM von ansonsten für die Entfernung anorganischer Ionen genutzter funktioneller Gruppen sowie die Verstopfung von Poren und die daraus resultierende Blockade funktioneller Gruppen. Daneben kann es durch organisches Fouling der äußeren Anionenaustauscheroberfläche zu einer Abnahme seiner positiven Oberflächenladung kommen – durch freie negativ geladene funktionelle Gruppen adsorbierter NOM-Moleküle kann die Anionenaustauscheroberfläche so einen kationischen Charakter entwickeln und Anionen können von ihr abgestoßen werden (SenGupta, 2017). Kein

Ergebnis hinsichtlich der anorganischen Ionenentfernung aus **Kapitel 5.2** deutet darauf hin, dass die Anionenentfernung durch ein organisches Fouling über die zwölfmonatige Pilotierung abnimmt. Die Korrelation zwischen Anionenaustauscher-NVK und NOM-Entfernung lässt eine teilweise Irreversibilität einer mittels Ionenaustausch ablaufenden NOM-Adsorption aufgrund einer unzureichenden Regeneration mit Kohlensäure wiederum sehr plausibel erscheinen. Anders als der Kationenaustauscher weist der Anionenaustauscher zudem nach der Pilotierung starke Verfärbungen sowie deutliche Einbußen der stark basischen Gesamtkapazität auf (siehe **Abbildung 5.33** und **Tabelle 5.6**). Aufgrund unterschiedlich ausgeprägter Affinitäten der Gegenionen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{OH}^-$  gibt es einen Unterschied zwischen den ermittelten Gesamtkapazitäten. Die vollständigen Musteruntersuchungsberichte beider Ionenaustauscher sind im **Anhang, Kapitel 7.2.1 bis 7.2.4** zu finden.



**Abbildung 5.33:** v.l.n.r. Lichtmikroskopaufnahmen vom Kationenaustauscher, frisch und pilotiert; Anionenaustauscher, frisch und pilotiert

Trotz eines organischen Foulings und der daraus resultierenden Abnahme der stark basischen Gesamtkapazität ist keine abnehmende Ionenentfernung festzustellen. Ähnliche Beobachtungen machen Symons, Fu und Kim (1995). Bei ihren Untersuchungen ist ebenfalls eine konstante Ionenentfernung trotz kontinuierlicher NOM-Adsorption zu beobachten. Sie vermuten eine NOM-Adsorption relativ tief in der Polymermatrix des Anionenaustauschers, wo die NOM den Ionenaustauschprozess in den oberflächennahen Schichten nicht stören.

**Tabelle 5.6:** Stark basische Anionenaustauscher-Gesamtkapazität in  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{OH}^-$ -Form im frischen und pilotierten Zustand, sowie die prozentuale Veränderung (siehe Anhang, Kapitel 7.2.1 bis Kapitel 7.2.4)

Gesamtkapazität	Frisch	Pilotiert	Veränderung
In $\text{Cl}^-$ -Form	1,03 eq/L	0,56 eq/L	-45,6 %
In $\text{OH}^-$ -Form	0,88 eq/L	0,55 eq/L	-37,5 %

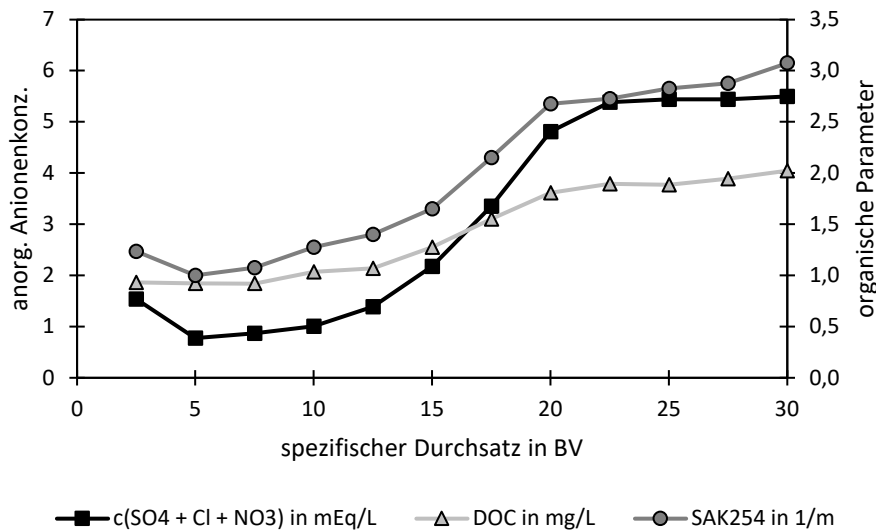
#### - **Biologischer Abbau**

Da keine Abnahme der Ionenentfernung beobachtet wird, könnte ein biologischer Abbau die Differenz bei der NOM-Massenbilanz erklären. Dafür spricht die beobachtete Phosphorelimination (siehe **Kapitel 5.2.1**), die den Aufbau eines Biofilms im Ionenaustauschermischbett unterstützen könnte. Stichprobenartige mikrobiologische Untersuchungen von Zulauf, Ablauf am Beladungsende sowie vom Eluat am Regenerationsende zeigen, dass im Zulauf die größte Gesamtzellzahl sowohl lebend als auch insgesamt vorliegt (siehe **Anhang, Tabelle 7.3**). Kommt es zum Aufbau eines DOC-abbauenden Biofilms, zeigen sich keine darauf zurückzuführende Zunahme der Gesamtzellzahl in den mit dem Ionenaustauscherbett in Kontakt gekommenen Wässern. Bei mikrobiologischen Untersuchungen einer großtechnischen CARIX™-Anlage in Bad Rappenau kommt es hingegen während einer Beladung zu einer Zunahme der Gesamtzellzahl im Ablauf (Steeb, 1988). Wobei bei diesen Untersuchungen alle NOM vollständig reversibel adsorbieren – eine Differenz in der NOM-Massenbilanz wird somit nicht festgestellt. Eine Zunahme der Gesamtzellzahl spricht hier somit nicht für den Aufbau eines DOC-abbauenden Biofilms. Höll (1995) beschreibt an derselben Anlage vereinzelte Fälle von bakteriellem Befall im Jahr 1986, die allesamt jedoch durch eine Mehrfach-Regeneration beseitigt werden können. Er geht wie der Hersteller aufgrund der hochfrequenten CARIX™-Regeneration und der desinfizierenden Wirkung durch die bei der erreichten pH-Werte von einer Inhibierung bakterieller Kontamination aus. Die durchgeführten mikrobiellen Untersuchungen und ihr Vergleich mit anderen Forschungsergebnissen liefern kein Ergebnis, anhand dessen sich der Aufbau eines DOC-abbauenden Biofilms bestätigt oder ausschließt. Da keine weiteren Versuchsergebnisse vorliegen, soll an dieser Stelle noch ein Vergleich mit dem BIEX-Verfahren (engl. *biological ion exchange*) vorgenommen werden. Beim BIEX-Verfahren gibt es Beladungsphasen von bis zu mehreren Monaten bzw. mehreren tausend Bettvolumen ohne Regeneration stattfinden, damit sich ein DOC-abbauender Biofilm bilden kann. In den Studien von Schulz et al. (2017), Amini et al. (2018), Winter et al. (2018), Liu et al. (2020), Edgar und Boyer (2021) und Zimmermann et al. (2021) werden Einschätzungen zur Beteiligung eines biologischen Abbaus an der DOC-Entfernung vorgenommen. In den Studien werden Säulenversuche durchgeführt, wobei das Beladungsvolumen zwischen zwei Regenerationen bei etwa 1300 BV (Schulz et al., 2017, Winter et al., 2018), 12500 BV (Edgar und Boyer, 2021), 15888 BV (Amini et al., 2018), und 16500 BV (Zimmermann et al., 2021) liegt. Der Vergleich mit konventionellen Regenerationsregimen, d.h. eine Regeneration erfolgt nach wenigen hundert Bettvolumen, zeigt, dass diese langen Beladungszyklen notwendig sind, um einen Biofilm nachweislich überhaupt wachsen zu lassen (Edgar und Boyer, 2021) bzw. die DOC-Entfernung zumindest teilweise auf einen DOC-Abbau zurückzuführen (Schulz et al., 2017, Amini et al., 2018). Während Schulz et al. (2017) eine um bis zu 50 % gesteigerte DOC-Entfernung auf einen biologischen Abbau zurückführen, sprechen Amini et al. (2018) von 31,5 % der DOC-Entfernung durch biologischen Abbau

(gegenüber von 0,6 % bei Ionenaustausch mit konventioneller Regeneration mit NaCl nach 336 BV). Liu et al. (2020), Zimmermann et al. (2021) sowie Edgar und Boyer (2021) gehen von einer deutlich niedrigeren Beteiligung aus, da sie den Hauptteil der DOC-Entfernung chromatographischen Verdrängungseffekten zuordnen können, die weiter unten in die Diskussion einbezogen werden. Dieser Vergleich zwischen CARIX™ und BIEX legt nahe, dass unter den bei CARIX™ vorliegenden Betriebsbedingungen die Beteiligung eines biologischen Abbaus an der DOC-Entfernung vernachlässigbar gering ist.

Neben Differenz in der NOM-Massenbilanz lässt sich anhand der Daten in **Abbildung 5.32** ein bereits in **Kapitel 5.2.4.2** diskutiertes Verhalten beobachten. Der Vergleich der Versuchsreihen 15-4 und 30-6.1 zeigt abermals, dass trotz der verringerten Ausbeute und NVK im Mittel die Entfernung – hier nun die des DOC – in beiden Versuchsreihen sehr ähnlich ist. Die im Zulauf enthaltene sowie die während der Beladung adsorbierte DOC-Konzentration halbiert sich zwar gegenüber 30-6.1 in **Abbildung 5.32 B** und die desorbierte DOC-Konzentration nimmt um 40 % ab. Bezogen auf das Beladungsvolumen sind die adsorbierten DOC-Konzentrationen jedoch nahezu identisch und die DOC-Desorption funktioniert in der Versuchsreihe 15-4 sogar effizienter (siehe **Abbildung 5.32 A**). Für die Versuchsreihe 45-6 verhält es sich ebenfalls ähnlich wie bei der anorganischen Ionentfernung: Bezogen auf das Harzvolumen resultieren aus der größeren Ausbeute und NVK größere ad- und desorbierte DOC-Konzentrationen, wohingegen bezogen auf das Beladungsvolumen DOC-Ad- und Desorption abnehmen. Dass die Ionentfernung der Versuchsreihe 15-4 im Vergleich zur Versuchsreihe 30-6.2 trotz kleinerer NVK effizienter ist (**Abbildung 5.32 A**), scheint dem Umstand geschuldet, dass die verkürzte Beladung die verkleinerte NVK ausgleicht. Da die NVK sich bei 30-6.2 in Abhängigkeit der Zulaufwasserqualität verkleinert, verhält es sich hingegen ähnlich wie bei der Versuchsreihe 45-6, wo sich die Beladungsdauer in Abhängigkeit der Zulaufwasserqualität nachteilig für die Ablaufwasserqualität erweist.

Bei der Versuchsreihe 30-6.2 nimmt die während der Beladung adsorbierte mittlere DOC-Konzentration gegenüber 30-6.1 von 2,10 mg/L auf 1,85 mg/L um 11,9 % ab. Da die mittlere DOC-Konzentration im Zulauf von 3,58 mg/L auf 4,28 mg/L zunimmt, fällt die prozentuale DOC-Entfernung größer aus – 56,8 % (30-6.2) gegenüber 41,3 % (30-6.1). Dass sich die mit der NVK korrelierende NOM-Entfernung weniger drastisch verändert – die Anionenaustauscher-NVK sinkt in 30-6.2 gegenüber 30-6.1 um 34,5 % – lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückführen, dass die Ionenaustauschkapazität nicht die einzige Anionenaustauschereigenschaft ist, von der die NOM-Entfernung abhängig ist. Neben dieser spielen Feuchtigkeitsgehalt, Porosität, Basenstärke der funktionellen Gruppen, Partikeldurchmesser und -oberfläche sowie Art des Polymergerüsts eine wichtige Rolle (Fu und Symons, 1990, Bolto et al., 2002, Shuang et al., 2015, Bazri, Barbeau und Mohseni, 2016). Diese Eigenschaften können über die gesamten CARIX™-Pilotierung als vergleichsweise stabil angenommen werden.

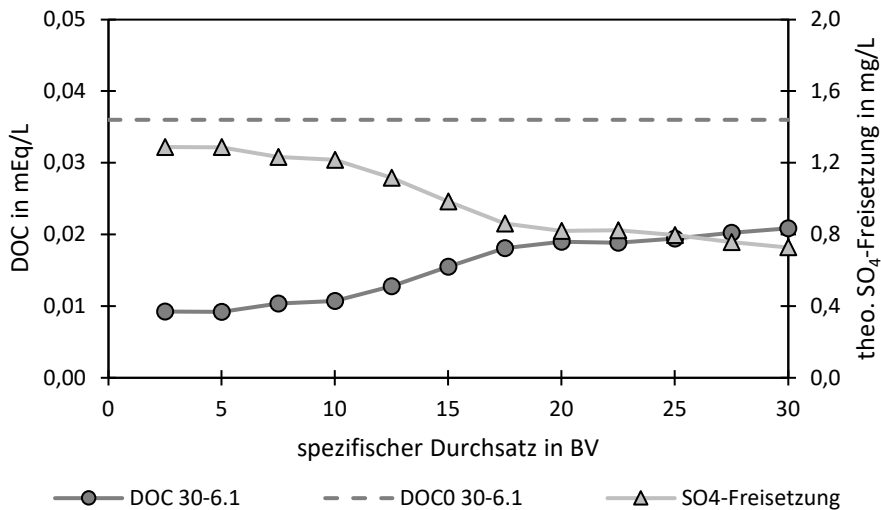


**Abbildung 5.34: Mittlere Durchbruchkurven der Konzentration  $c(\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ , des DOC und  $\text{SAK}_{254}$  für die Versuchsreihe 30-6.1**

Mithilfe eines Vergleichs der Durchbruchkurven in **Abbildung 5.30** mit den Durchbruchkurven anorganischer Anionen in **Abbildung 5.8 A** und **Abbildung 5.16 A** wird deutlich, dass mit Ausnahme der DOC-Konzentration 30-6.2 in allen Versuchsreihen beide NOM-Parameter und die Anionen-Gesamtkonzentration qualitativ sehr ähnliche Verläufe aufweisen. Exemplarisch dargestellt ist dies in der **Abbildung 5.34** für die Versuchsreihe 30-6.1. Der Übergang der in **Kapitel 5.2.2** beschriebenen CARIX™-Teilphasen lässt sich nicht nur anhand der Durchbruchkurven der anorganischen Ionen sondern auch anhand des DOC und  $\text{SAK}_{254}$  nachvollziehen. Daraus lässt sich ableiten, dass mit der Erschöpfung der mit  $\text{HCO}_3^-$  beladenen Anionenaustauschkapazität die Entfernung von NOM-Fractionen mit einer geringer ausgeprägten Affinität als  $\text{SO}_4^{2-}$  abnimmt. NOM-Fractionen mit einer größeren Affinität als  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbieren bis zum Beladungsende, da sie in der Lage sind, die ablaufenden Verdrängungsprozesse zu dominieren. Dieser chromatographische Verdrängungseffekt, wie er in der Regel bei Mehrkomponentengemischen von anorganischen Ionen unterschiedlicher Affinität zu beobachten ist, wird von Fu und Symons (1990), Symons, Fu und Kim (1995) und Liu et al. (2021) ebenfalls für NOM beschrieben. In ihrer Studien erarbeiten beide Forscher\*innengruppen einen chromatographischen Verdrängungseffekt, bei dem zwischen drei konzeptionellen NOM-Fractionen NOM1, NOM2 und NOM3 zu unterscheiden ist. Dabei werden die Fractionen in Abhängigkeit ihrer Affinität gegenüber Anionenaustauschern in für anorganische Hauptionen (hier  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) bestehende Selektivitätsreihen qualitativ eingeordnet. Die Fraction NOM1 passiert ein Ionenaustauscherbett mit keiner oder nur sehr geringer Interaktion – die Fraction wird am rechten Selektivitätsreihenende hinter allen Ionen eingeordnet. NOM2 kann mittels Ionenaustausch entfernt werden und ist gegenüber dem Anionenaustauscher in seiner Selektivität zwischen  $\text{SO}_4^{2-}$  und den einwertigen Ionen einzuordnen. Das bedeutet, dass diese Fraction nach dem im **Kapitel 3.2.6.3** erläuterten Adsorptionsverhalten von Mehrkomponentengemischen eine eigene MTZ zwischen  $\text{SO}_4^{2-}$  und Ionenaustauscherbettende ausbildet und in der Lage ist, einwertige Ionen zu verdrängen. Mit der

Überlagerung der NOM2-MTZ durch die  $\text{SO}_4^{2-}$ -MTZ beginnt die Verdrängung durch  $\text{SO}_4^{2-}$  und NOM2 wird nicht mehr durch den Anionenaustauscher entfernt. NOM3 zeichnet sich durch eine Selektivität aus, die die von  $\text{SO}_4^{2-}$  übersteigt. Somit wird NOM3 selbst nach einem vollständigen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Durchbruch noch via Anionenaustausch aus dem Wasser entfernt. Diese konzeptionelle Einordnung organischer Fraktionen in die Selektivitätsreihen von Anionenaustauschern wird von den Entwickler\*innen des BIEX-Verfahrens genutzt, um die im Verfahren ablaufenden Ionenaustauschprozesse zwischen NOM und anorganischen Ionen zu erläutern (Dixit, Barbeau und Mohseni, 2020, Liu et al., 2020, Zimmermann et al., 2021, Liu et al., 2021). Zimmermann et al. (2021), Liu et al. (2021) und Edgar und Boyer (2021) kommen in ihren Studien zu dem Ergebnis, dass nach einer vollständigen Erschöpfung einer mit einwertigen Anionen ( $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{HCO}_3^-$ ) beladenen Anionenaustauschkapazität die mit  $\text{SO}_4^{2-}$  beladene Kapazität weiter zur NOM-Entfernung genutzt wird. Anders als in dieser Arbeit können die Forscher\*innengruppen dabei die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Verdrängung durch NOM direkt anhand der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration nachweisen. Während bei den zitierten Studien vollständig regenerierte Anionenaustauscherbetten über mehrere tausend Bettvolumen andauernde Beladungen untersucht werden, wird beim CARIX™-Verfahren ein Ionenaustauschermischbett mit hochfrequentem Regenerationszyklus verwendet. Dennoch erscheint der Ablauf vergleichbarer Verdrängungseffekte bei dieser CARIX™-Pilotierung aufgrund der aus der unvollständigen Regeneration resultierenden sehr kleinen Anionenaustauscher-NVK plausibel. Ähnlich wie bei BIEX kommt es innerhalb eines Beladungszyklus zunächst zu einem Anionenaustausch von  $\text{HCO}_3^-$  gegen  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sofern im Zulauf NOM-Fraktionen enthalten sind, die eine größere Selektivität als  $\text{SO}_4^{2-}$  aufweisen, ist diese mit  $\text{SO}_4^{2-}$  beladene Anionenaustauschkapazität nach wie vor für eine NOM-Entfernung verfügbar. Die Abhängigkeit von den Eigenschaften der im Wasser enthaltenen NOM wird im **Kapitel 5.5.2** diskutiert.

Zur Abschätzung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration, die durch eine Verdrängung durch NOM an den Ablauf während der CARIX™-Pilotierung abgegeben wird, wird vereinfachend angenommen, dass der aus dem Zulauf entfernte DOC über die gesamte Beladung nur  $\text{SO}_4^{2-}$  am Anionenaustauscher ersetzt. Zur Umrechnung einer DOC-Konzentration im Milligramm pro Liter zu Milliäquivalenten pro Liter wird eine Ladungsdichte von  $10 \text{ mEq/g}_{\text{Kohlenstoff}}$  angenommen. Die Ladungsdichte ist dabei das Ergebnis einer potentiometrischen Titration von Suwannee River Fulvinsäure bei pH 6 durch Boyer und Singer (2008). Das Ergebnis der Abschätzung ist in **Abbildung 5.35** dargestellt. Bei einer DOC-Entfernung von  $0,016\text{-}0,026 \text{ mEq/L}$  bewegt sich die dadurch theoretisch freigesetzte  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration lediglich zwischen  $0,7$  und  $1,3 \text{ mg/L}$ . Das ist eine Größenordnung nah der Bestimmungsgrenze, die unter den realen Bedingungen an der Pilotanlage durch minimale Schwankungen der Zulaufwasserqualität überlagert werden kann.



**Abbildung 5.35: Verlauf der DOC-Konzentration während der Beladung 30-6.1 und eine damit theoretisch berechnete  $\text{SO}_4^{2-}$ -Verdrängung**

Ein in dieser Arbeit nicht diskutiertes aber der Vollständigkeit halber genanntes Untersuchungsergebnis ist die Entfernung organischer Mikroverunreinigungen mittels CARIX™ (siehe **Anhang, Abbildung 7.8**).

### 5.5.2 NOM-Entfernung im Labormaßstab

Zur Untersuchung der NOM-Entfernung an der Ionenaustausch-Laboranlage werden die (normierten) Durchbruchkurven von DOC und  $\text{SAK}_{254}$  in **Abbildung 5.37** sowie die mittleren auf das Anionenaustauscherharzvolumen bezogenen ad- und desorbierten DOC- und  $\text{SAK}_{254}$ -Konzentrationen in **Abbildung 5.38** ausgewertet. Die Ergebnisse beider Laborversuchsreihen werden darüber hinaus mithilfe von LC-OCD-UVD-Chromatogrammen beider verwendeten Zulaufwässer in **Abbildung 5.36** interpretiert. Nicht zur Diskussion herangezogene Regenerationskurven finden sich im **Anhang, Abbildung 7.7**.

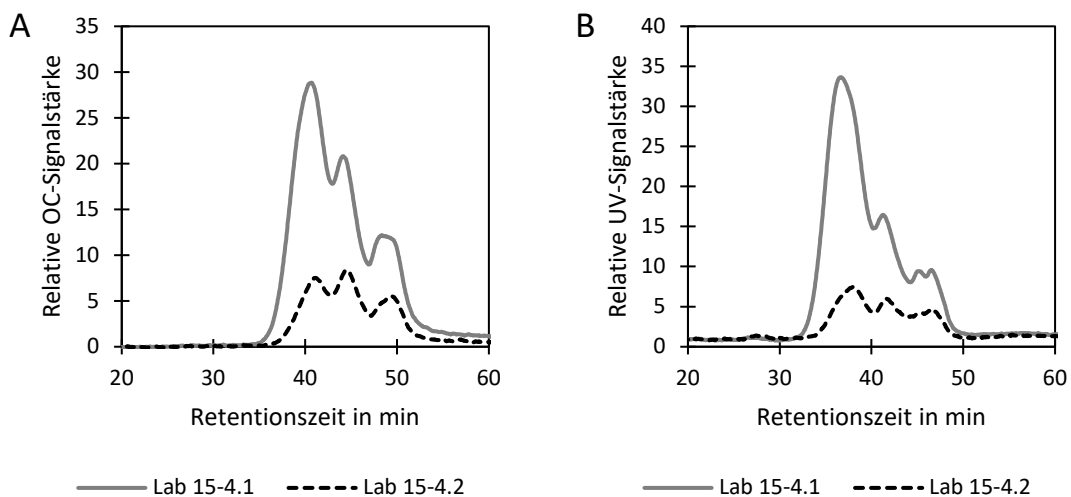
Während die Zulaufwerte für Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 mit Ausnahme des DOC eine gute Vergleichbarkeit aufweisen, zeichnet sich der Zulauf Lab 15-4.2 im Vergleich durch eine sehr hohe  $\text{SO}_4^{2-}$ , sowie niedrigen DOC und  $\text{SAK}_{254}$  aus.



**Tabelle 5.7: Anionenaustauscher-NVK und Zulaufwasserqualität der Versuchsreihen Pilot 15-4, Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2**

Versuchsreihe	Anionenaustauscher-NVK in Eq/L	pH-Wert	Elektr. LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{K}_{\text{SA},3}$ in mEq/L	$\text{SO}_4^{2-}$ in mg/L	$\text{Cl}^-$ in mg/L	$\text{NO}_3^-$ in mg/L	DOC in mg/L	$\text{SAK}_{254}$ in 1/m
<b>Pilot 15-4</b>	0,068 $\pm 0,001$	7,4 $\pm 0,1$	918 $\pm 19$	3,4 $\pm 0,1$	166,0 $\pm 1,4$	71,3 $\pm 3,4$	5,2 $\pm 0,5$	3,6 $\pm 0,1$	8,2 $\pm 0,3$
<b>Lab 15-4.1</b>	0,055 $\pm 0,005$	7,6 $\pm 0,1$	848 $\pm 46$	3,3 $\pm 0,1$	175,3 $\pm 3,6$	60,3 $\pm 1,9$	4,8 $\pm 0,4$	4,4 $\pm 0,3$	8,6 $\pm 0,3$
<b>Lab 15-4.2</b>	0,044 $\pm 0,003$	7,3 $\pm 0,1$	840 $\pm 36$	2,7 $\pm 0,2$	262,5 $\pm 5,8$	47,1 $\pm 1,5$	0,8 $\pm 0,1$	1,8 $\pm 0,2$	2,2 $\pm 0,3$

Die LC-OCD-UVD-Chromatogramme in **Abbildung 5.36** lassen darauf schließen, dass der vergleichsweise niedrige DOC und  $\text{SAK}_{254}$  bei Lab 15-4.2 durch die sehr kleinen Konzentrationen der bisher besonders affinen Fraktionen der Huminstoffe und Building Blocks zustande kommen. Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme findet sich im **Anhang, Tabelle 7.4**.



**Abbildung 5.36: LC-OCD-UVD-Chromatogramme der Zuläufe Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 (OC-Signal (A); UV-Signal (B))**

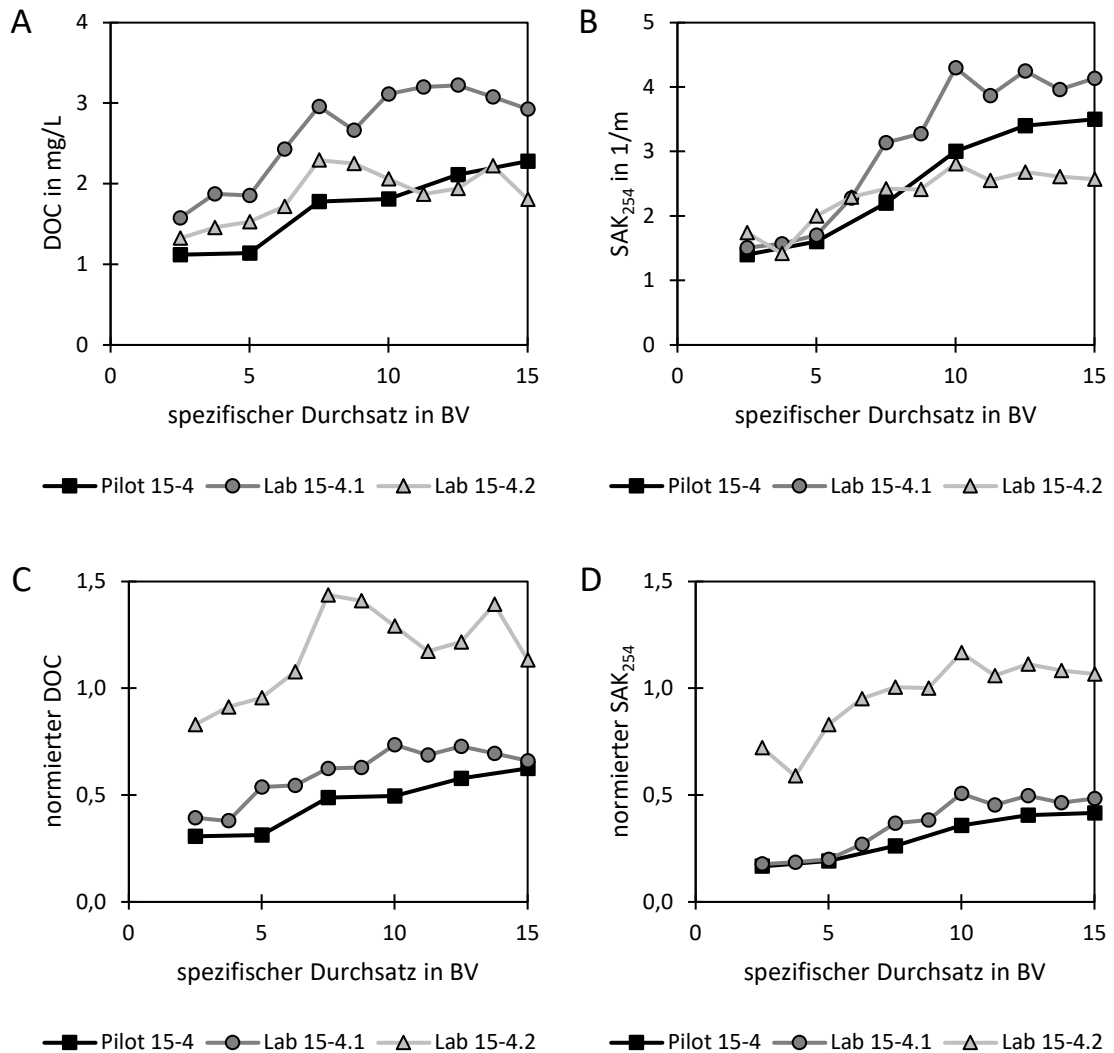
Nach der in **Abbildung 5.37 A** und **B** dargestellten Durchbruchkurven weisen die Laborversuchsreihen stärkere Schwankungen auf, die vermutlich sowohl auf den manuellen Betrieb als auch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind.

In der Versuchsreihe Lab 15-4.1 werden während der gesamten Beladung die höchsten DOC-Konzentrationen sowie ab 6,25 BV die höchsten SAK<sub>254</sub>-Werte gemessen. In Lab 15-4.2 ist bis 11,25 BV ein höherer DOC und bis 8,75 BV ein höherer SAK<sub>254</sub> als in Pilot 15-4 zu messen. Unter Einbezug der normierten Durchbruchkurven in **Abbildung 5.37 C** und **D** lässt sich für die Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 feststellen, dass die NOM-Entfernung der Pilotversuche im Labor befriedigend reproduziert wird, wobei bei der DOC-Entfernung größere Abweichungen zur Pilotversuchsreihe auftreten als bei der SAK<sub>254</sub>-Entfernung. Dabei ist von einem starken Einfluss der höheren DOC-Zulaufkonzentration in Lab 15-4.1 auszugehen. Bei der Versuchsreihe Lab 15-4.2 kommt es erstmals in dieser Arbeit zu einem vollständigen Durchbruch von DOC (ab 5 BV) und SAK<sub>254</sub> (ab 6,25 BV), wobei sogar im Laufe der Beladung Konzentrationsüberhöhungen auf 147 % (DOC) und 117 % (SAK<sub>254</sub>) der Zulaufwerte auftreten.

Im Folgenden wird vom Autor dieser Arbeit zur Vergleichbarkeit der während der Pilot- und Laborversuche mithilfe des SAK<sub>254</sub> und SAK<sub>436</sub> erfassten Organik, welche am Anionenaustauscher ad- und desorbiert, eine auf das Anionenaustauscherharzvolumen bezogene organische Beladung<sub>SAK254</sub> bzw. organische Beladung<sub>SAK436</sub> berechnet. Dieser Parameter mit der Einheit m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·L<sub>Harz</sub>) wird mit „organ. Bel.“ abgekürzt und wie folgt aus den während der Versuche gemessenen SAK-Daten berechnet:

$$\text{organ. Bel.}_{SAK_i} = \frac{SAK_i \cdot \text{Beladungsvolumen}}{\text{Anionenaustauscherharzvolumen}}$$

46

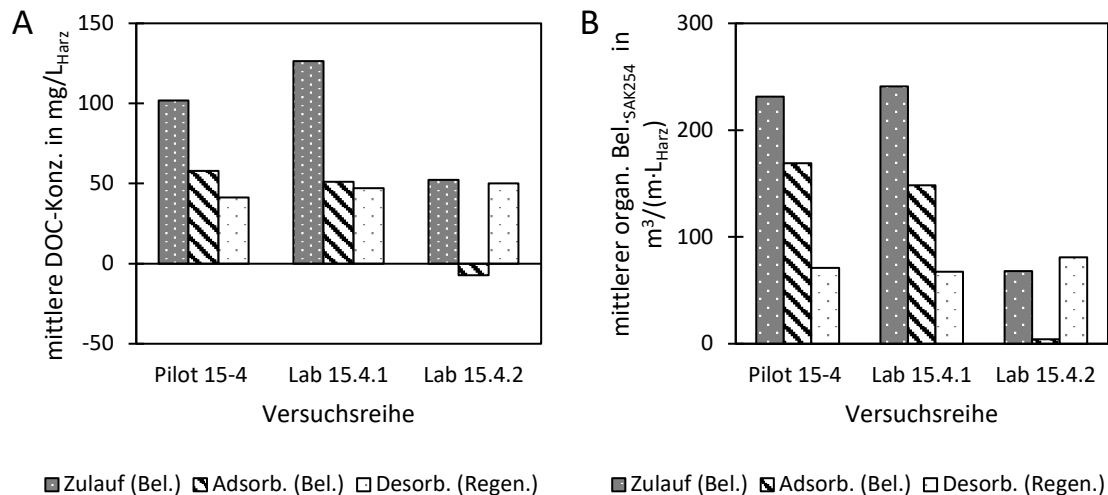


**Abbildung 5.37: DOC- und SAK<sub>254</sub>-Durchbruchkurven (normal und normiert) während der Beladung + Vorfiltration für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.3 im Vergleich zu Pilot 15-4**

Die auf das Anionenaustauscherharzvolumen bezogenen DOC-Konzentrationen und organischen Beladungen<sub>SAK254</sub> in **Abbildung 5.38** zeigen, dass der Anionenaustauscher bei Lab 15-4.1 im Mittel mit 24,3 % mehr DOC und 4,2 % mehr SAK<sub>254</sub> als bei Pilot 15-4 beschickt wird. Dennoch adsorbieren in der Versuchsreihe Lab 15-4.1 mit einer DOC-Konzentration von 51,2 mg/L<sub>Harz</sub> nur 88,6 % der adsorbierten DOC-Konzentration Pilot 15-4 (57,8 mg/L<sub>Harz</sub>). Bei der DOC-Desorption schneidet die Laboranlage mit 47,2 mg/L<sub>Harz</sub> um 14,3 % größer als die Pilotanlage (41,3 mg/L<sub>Harz</sub>) ab. Mit einem adsorbierten organischen Beladung<sub>SAK254</sub> von 148,3 m<sup>3</sup>/(m·L<sub>Harz</sub>) und einem desorbierten organischen Beladung von 67,3 m<sup>3</sup>/(m·L<sub>Harz</sub>) bei Lab 15-4.1 sowie 168,9 m<sup>3</sup>/(m·L<sub>Harz</sub>) und 71,1 m<sup>3</sup>/(m·L<sub>Harz</sub>) bei Pilot 15-4 unterscheiden sich die Laborergebnisse um -12,2 % (adsorb. organische Beladung<sub>SAK254</sub>) bzw. -5,3 % (desorb. organische Beladung<sub>SAK254</sub>) von den Pilotergebnissen.

Während der Beladung Lab 15-4.2 werden eine leichte DOC-Desorption von -7,3 mg/L<sub>Harz</sub> und nur eine geringe Adsorption der organischen Beladung<sub>SAK254</sub> von 3,5 m<sup>3</sup>/(m·L<sub>Harz</sub>) ermittelt.

Zusätzlich werden während der Regeneration Lab 15-4.2 mit  $50,1 \text{ mg/L}_{\text{Harz}}$  96,0 % der DOC-Zulaufkonzentration und mit  $80,9 \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{L}_{\text{Harz}})$  118,8 % der im Zulauf vorliegenden organischen Beladung<sub>SAK254</sub> desorbiert. Die desorbierten Konzentration und organischen Beladungen bei Lab 15-4.2 sind damit größer als bei Pilot 15-4 (DOC:  $41,3 \text{ mg/L}_{\text{Harz}}$  und SAK<sub>254</sub>:  $71,1 \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{L}_{\text{Harz}})$ ) und Lab 15-4.1 (DOC:  $47,15,3 \text{ mg/L}_{\text{Harz}}$  und SAK<sub>254</sub>:  $67,3 \text{ m}^3/(\text{m}\cdot\text{L}_{\text{Harz}})$ ).



**Abbildung 5.38: DOC-Konzentration (A) und organische Beladung<sub>SAK254</sub> (B) bezogen auf das Anionenaustauscherharzvolumen pro Beladung beschickt (punktiert grau) und adsorbiert (schraffiert) (sowie pro Regeneration desorbiert für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.2 im Vergleich zu Pilot 15-4**

Die Differenz der adsorbierten NOM-Konzentrationen zwischen Lab 15-4.1 und Pilot 15-4 liegen im Trend der anorganischen Anionenentfernung. Im Labor nimmt die NOM-Entfernung ab. Da laut Bazri und Mohseni (2016), SenGupta (2017), Dixit, Barbeau und Mohseni (2018) sowie Dixit, Barbeau und Mohseni (2020) die Partikeldiffusion bei der NOM-Adsorption den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, ist eine geringere Entfernung aufgrund einer langsameren Filmdiffusion als unwahrscheinlich einzuschätzen. Daraus folgen abermals der Einfluss der NVK und der Ionenaustausch als primärer Adsorptionsmechanismus. Die geringen Unterschiede zwischen den organischen Beladungen<sub>SAK254</sub> lassen in diesem Kontext erneut auf die Fähigkeit der im Friedrichshagener Trinkwasser enthaltenen UV-absorbierenden NOM-Fraktionen schließen, den Anionenaustausch auch unter zugenommenen Konkurrenzdruck zu dominieren. Abweichend von der zu erwartenden abnehmenden NOM-Ad- und Desorption lässt sich eine stärkere DOC-Desorption bzw. eine kleiner ausfallende irreversible DOC-Adsorption bei der Regeneration Lab 15-4.1 beobachten – hier desorbieren 7,9 % der adsorbierten DOC-Konzentration gegenüber 28,5 % bei Pilot 15-4. Die Gründe für diese Beobachtung lassen sich anhand dieser Ergebnisse nicht eindeutig herleiten. SenGupta (2017) beschreibt die Möglichkeit, durch intermittierende Unterbrechungen die nutzbare Volumenkapazität für Partikeldiffusionskontrollierte Ionenaustauschprozesse bis zu einer bestimmten Durchbruchkonzentration zu steigern. Ähnliche Unterbrechungen gibt es bei der Labor-Regeneration, wodurch die Bedingungen für eine langsame Partikeldiffusionskontrollierte DOC-

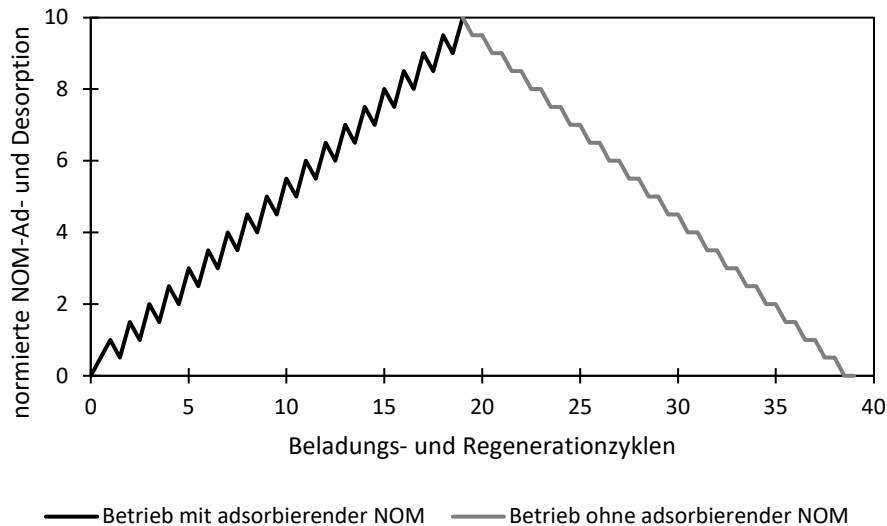
Desorption verbessert werden könnten. Diese Überlegung unterstützen die Ergebnisse von Liu et al. (2022), laut denen eine Desorption von hochmolekularen Huminsäuren – in Berlin die affinste NOM-Fraktion (siehe **Abbildung 5.31**) – sehr viel langsamer (>60 min bis zur Gleichgewichtskonzentration) als eine  $\text{SO}_4^{2-}$ -Desorption abläuft (<3 min bis zur Gleichgewichtskonzentration). Diese Überlegungen können auch helfen, die NOM-Desorption bei der Regeneration Lab 15-4.2 zu erklären. Zunächst soll jedoch die Beladung Lab 15-4.2 angesprochen werden.

Im Hamburger Trinkwasser scheinen Konzentration und Selektivität der NOM im Vergleich zum Friedrichshagener Trinkwasser so gering auszufallen, dass kaum Organik in Konkurrenz mit anorganischen Anionen am Anionenaustauscher in der Beladung Lab 15-4.2 adsorbieren kann. Ein ähnlicher vollständiger DOC-Durchbruch mit jedoch kleineren Konzentrationsüberhöhungen kann in den von Steeb (1988) und Höll (1995) dokumentierten Untersuchungen in Bad Rappenau beobachtet werden. Dort erweist sich die DOC-Adsorption bei einer DOC-Zulaufkonzentration von 0,75-1,0 mg/L als wenig konkurrenzfähig gegenüber anorganischen Anionen und vollständig reversibel (Steeb, 1988, Höll, 1995). Der Vergleich der LC-OCD-UV-Desorptions-Chromatogramme vom Berliner und Hamburger Trinkwasser in **Abbildung 5.36** und die Ergebnisse von Kämmler, Ogay und Ernst (2021) legen nahe, dass sich die verminderte Selektivität der NOM im Hamburger Trinkwasser primär auf die im Vergleich zum Friedrichshagener Trinkwasser sehr viel kleiner ausfallende Fraktion an UV-absorbierenden Huminstoffen zurückführen lässt. Die leichte DOC-Desorption während der Beladung ist wahrscheinlich das Resultat einer chromatographischen Verdrängung von NOM-Fraktionen untereinander und/oder durch  $\text{SO}_4^{2-}$  aufgrund der großen Selektivität und im Vergleich zum Friedrichshagener Trinkwasser deutlich höheren Zulaufkonzentration des Ions.

Die spezifische UV-Absorption ( $\text{SUVA} = \text{SAK}_{254}/\text{DOC}$ ) korreliert laut Abbt-Braun, Lankes und Frimmel (2004) als Maß für die Aromatizität der NOM mit deren Hydrophobie. Im **Anhang, Tabelle 7.4** sind das Berliner und Hamburger Trinkwasser entsprechend der Aromatizität und Molmasse ihrer Huminstoff-Fraktion eingeordnet. Die Berliner Huminstoff-Fraktion ist mit einem SUVA von 2,43 L/(mg·m) und einer Molmasse von 739 g/mol gegenüber der Hamburger Huminstoffe mit 1,87 L/(mg·m) und 684 g/mol aromatischer und größer. Dass es während der Beladung mit dem Hamburger Trinkwasser zu keiner NOM-Entfernung kommt, lässt darauf schließen, dass hydrophobe Interaktionen zwischen NOM und Anionenaustauscher bei der Adsorption eine untergeordnete Rolle spielen.

Dass es bei der Regeneration Lab 15-4.2 trotz ausbleibender NOM-Adsorption in der Beladung zu einer stärkeren NOM-Desorption als bei Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 kommt, ist ein unerwartetes Ergebnis. Die bisher angestellten Überlegungen zur NOM-Ad- und Desorption in Abhängigkeit der Affinität gegenüber dem Anionenaustauscher allein reichen nicht aus, um diese Beobachtung zu erläutern. Da keine NOM-Adsorption in dieser Versuchsreihe gemessen werden kann, muss es sich bei den desorbierten NOM um bei den vorherigen Versuchsreihen mit Friedrichshagener Trinkwasser am Anionenaustauscher akkumulierte Organik handeln. Da nach den in **Abbildung 5.12** und **Abbildung 5.29** dargestellten Zusammenhängen die CARIX™-

Verfahrensleistung und damit die Anionenkonzentrationen in der Regeneration in Abhängigkeit der Zulaufwasserqualität bei Lab 15-4.2 kleiner als bei Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 ausfallen, kann die umfangreichere NOM-Desorption nicht einer hohen Ionenstärke zugeschrieben werden. Eine pH-abhängige Veränderung der Selektivität der NOM – vor allem der Huminsäuren – kann anhand der Daten ebenfalls nicht identifiziert werden: In allen Versuchsreihen wird im Eluat ein pH-Wert von 5,5-6,0 gemessen. Wie Liu et al. (2022) anhand ihrer Ergebnisse zur Regeneration mit NOM beladenen Anionenaustauscher präsumieren, wird durch die Ionenstärke vor allem die Effizienz der NOM-Regeneration und weniger die Regenerationsgeschwindigkeit beeinflusst. Im Umkehrschluss folgt aus ihrer Hypothese, dass die Interdiffusionsgeschwindigkeit der NOM-Desorption maßgeblich durch die intrapartikuläre Diffusionsgeschwindigkeit der NOM-Moleküle bestimmt wird. Diese Überlegung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Bazri und Mohseni (2016), Dixit, Barbeau und Mohseni (2018) sowie Dixit, Barbeau und Mohseni (2020), wonach die Partikeldiffusion der NOM-Moleküle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer NOM-Adsorption ist. Eine Steigerung der Regenerationseffizienz in Abhängigkeit einer zunehmenden Ionenstärke des Regeneriermittels erfolgt nach dieser Argumentation daraus, dass tiefere Schichten des Anionenaustauschers erreicht werden können und so NOM in größerem Umfang desorbieren kann. Passend zu einer solchen angenommenen kinetischen Limitation der NOM-Desorption argumentiert SenGupta (2017) für die Fouling-Resistenz – hier die Reversibilität einer NOM-Adsorption – von makroporösen Anionenaustauschern aufgrund der aus der Makroporosität resultierenden kurzen intrapartikulären Diffusionspfadlänge und schnellere Desorptionskinetik. Mithilfe dieser Überlegungen kann zwar nicht die stärkere NOM-Desorption bei Lab 15-4.2 laut **Abbildung 5.38** erklärt werden, jedoch lässt sich hierdurch nachvollziehen, weshalb überhaupt eine Reversibilität der vorher adsorbierten NOM zu beobachten ist. Mit der im Vergleich zu konventionellen Regenerationen niedrigen Ionenstärke während einer CO<sub>2</sub>-Regeneration sowie einer langsamen NOM-Desorption desorbieren die NOM des Friedrichshagener Trinkwassers quasi zeitversetzt. Zur Veranschaulichung des angenommenen Verhaltens ist in **Abbildung 5.39** ein schematischer Ablauf einer NOM-Ad- und Desorption über insgesamt 39 Zyklen aus Beladung und -Regeneration dargestellt. In der Abbildung wird über die ersten 19 Zyklen ein Wasser aufbereitet, welches ähnlich dem Friedrichshagener Trinkwasser NOM-Fraktionen enthält, die aufgrund ihrer Affinität den Anionenaustausch dominieren. Pro Beladung adsorbiert eine normierte Fracht, die in der darauffolgenden Regeneration aufgrund oben diskutierter Limitationen nur zu 50% entfernt werden kann. Eine kontinuierliche NOM-Akkumulation wie bei der Pilotierung ist festzustellen. Ab dem 20. Zyklus wird die Anlage mit einem Wasser betrieben, das über keine zur Adsorption fähigen NOM verfügt. Da dennoch von den vorangegangenen Zyklen zehn normierte NOM-Frachten am Anionenaustauscher nach wie vor adsorbiert sind, desorbieren über die nächsten 20 Zyklen 0,5 NOM-Frachten pro Regeneration.



**Abbildung 5.39: Einfache schematische Darstellung eines Ablaufs einer NOM-Ad- und Desorption über 39 Beladungs- und Regenerationszyklen bei einem CARIX™-Betrieb mit zwei unterschiedlichen Wässern**

Jedoch ist anhand der zur Verfügung stehenden Daten nicht abschließend zu klären, weshalb die NOM-Desorption in der Versuchsreihe Lab 15-4.2 größer als bei den Versuchsreihen Pilot 15-4 und Lab 15-4.1 ausfällt.

### 5.5.3 Organisches Fouling des CARIX™-Anionenaustauschers

Um die NOM-Adsorption auf ihren primären Adsorptionsmechanismus, die Möglichkeit von chromatographischen Verdrängungseffekten zwischen organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen sowie eine regeneriermittelbedingte (teilweise) Irreversibilität zu untersuchen, werden in diesem Kapitel Gleichgewichtsversuche zur NOM-Ad- und Desorption ausgewertet.

#### 5.5.3.1 NOM-Adsorption

Da wie in **Kapitel 5.5.1** bereits erläutert während der Pilot- und Laborversuche keine Verdrängung anorganischer Anionen durch NOM direkt gemessen werden kann, werden in diesem Kapitel zusätzlich Grundlagenversuche mit frischem Anionenaustauscher in  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Form zur Untersuchung des chemischen Gleichgewichts der NOM-Adsorption ausgewertet. Anders als in den Versuchen an der Pilot- und Laboranlage kann der spektrale Absorptionskoeffizient bei 436 nm  $\text{SAK}_{436}$  zusätzlich zum  $\text{SAK}_{254}$  und DOC bestimmt und bei der Auswertung der Gleichgewichtsversuche miteinbezogen werden.

Die Veränderung des Quellwassergehalts des Anionenaustauschers in Abhängigkeit seiner Gegenion-Beladung bzw. Anionen-Form ist bei der Einwaage vernachlässigbar klein (siehe **Anhang, Tabelle 7.1**). Da von einer starken Abhängigkeit der NOM-Adsorption von der NOM-Beschaffenheit auszugehen ist und eine Isolation der im Friedrichshagener Trinkwasser enthaltenen NOM

in dieser Arbeit nicht möglich ist, werden die Versuche direkt mit Trinkwasser aus Friedrichshagen durchgeführt und chargenbedingte Schwankungen der Startkonzentrationen in Kauf genommen. Da die Unterschiede der Startkonzentrationen sehr klein ausfallen, können sie vernachlässigt werden (siehe **Tabelle 5.8**).

Mineralische Ausfällungen werden bei den Versuchen optisch nicht festgestellt.

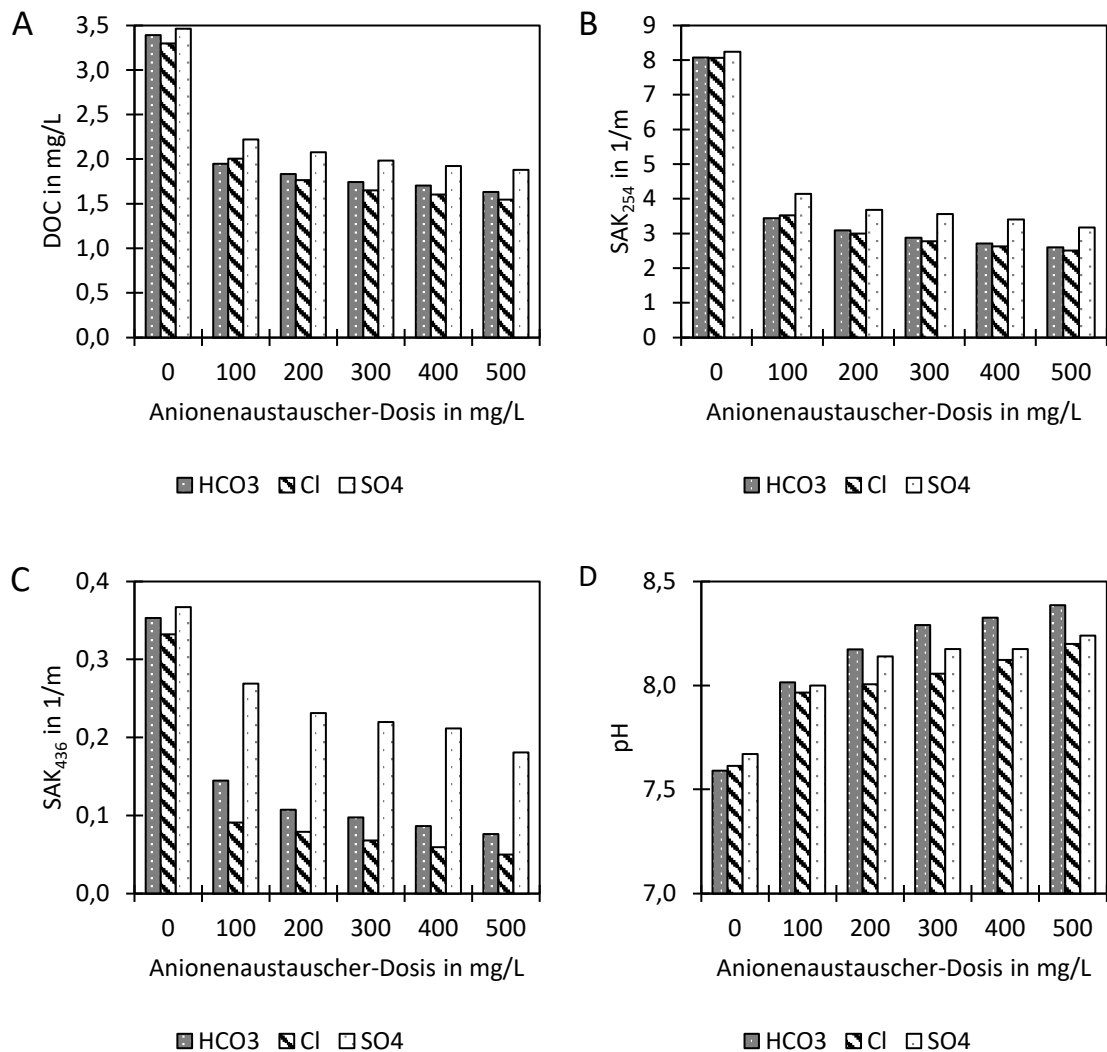
**Tabelle 5.8: Zulaufwasserqualität der Laborversuche mit  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -beladenen Anionenionenaustauscher mit Friedrichshagener Trinkwasser**

Anionen-Form	Gegenion-Beladung/ Anionen-Form	pH-Wert	Elektr. LF in $\mu\text{S}/\text{cm}$	$\text{K}_{\text{S}4,3}$ in $\text{mEq}/\text{L}$	$\text{SO}_4^{2-}$ in $\text{mg}/\text{L}$	$\text{Cl}^-$ in $\text{mg}/\text{L}$	$\text{NO}_3^-$ in $\text{mg}/\text{L}$	DOC in $\text{mg}/\text{L}$	$\text{SAK}_{254}$ in $1/\text{m}$	$\text{SAK}_{436}$ in $1/\text{m}$
$\text{HCO}_3^-$		7,6	835	3,9	161,8	55,5	5,8	3,3	8,1	0,33±
		±0,1	±9	±0,1	±5,2	±4,0	±0,2	±0,1	±0,1	0,02
$\text{Cl}^-$		7,6	844	3,8	160,1	54,2	5,9	3,4	8,1	0,35±
		±0,1	±2	±0,1	±1,2	±1,5	±0,1	±0,1	±0,1	0,01
$\text{SO}_4^{2-}$		7,7	853	4,0	160,8	54,8	5,6	3,4	8,2	0,36±
		±0,1	±4	±0,1	±0,5	±0,3	±0,1	±0,1	±0,1	0,01

Für die anhand des DOC und  $\text{SAK}_{254}$  nachvollzogene NOM-Entfernung ergeben sich zwischen der  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{Cl}^-$ -Form des Anionenaustauschers in **Abbildung 5.40 A** und **B** nur minimale Unterschiede. Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Form hingegen entfernt 0,2-0,3  $\text{mg}/\text{L}$  weniger DOC bzw. 0,57-0,71  $1/\text{m}$  weniger  $\text{SAK}_{254}$  als die  $\text{HCO}_3^-$ -Form sowie 0,2-0,3  $\text{mg}/\text{L}$  weniger DOC und 0,62-0,78  $1/\text{m}$  weniger  $\text{SAK}_{254}$  als die  $\text{Cl}^-$ -Form in Abhängigkeit der Anionenaustauscher-Dosis. Anhand der beiden Parameter lässt sich eine moderate Verschlechterung der NOM-Entfernung von maximal 16 % durch die Veränderung des Gegenions von  $\text{HCO}_3^-$  bzw.  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  feststellen. Für die mithilfe des  $\text{SAK}_{436}$  ermittelte Färbung fallen die Differenzen in Abhängigkeit der Gegenion-Beladung deutlich größer aus (siehe **Abbildung 5.40 C**). Mit  $\text{Cl}^-$  als Gegenion verzeichnet der Anionenaustauscher mit einer 72,6%igen bis 85,0%igen Entfernung das beste Ergebnis. Mit  $\text{HCO}_3^-$  sind es wiederum 59,1 % bis 78,4 %. Durch die Überführung in die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Form nimmt die  $\text{SAK}_{436}$ -Entfernung deutlich auf 26,7-50,8 % ab. Wie in **Abbildung 5.40 D** zu sehen ist, liegen die pH-Werte trotz einer von der Anionenaustauscher-Dosis abhängigen Veränderung für alle Gegenionen in einem sehr ähnlichen Bereich. Eine Veränderung des pH-Wertes kann für eine Veränderung der NOM-Ladungsdichte sorgen und so die NOM-Entfernung via Ionenaustausch verändern. Da laut Boyer und Singer (2008) die Veränderung der Ladungsdichte im Bereich pH 7-9 mit  $< 0,5 \text{ mEq}/\text{g}_{\text{Kohlenstoff}}$  pro  $\Delta\text{pH} = 1$  sehr klein ist und die  $\text{Cl}^-$ - sowie  $\text{HCO}_3^-$ -Form in **Abbildung 5.40** die größten pH-Unterschiede aber eine sehr ähnliche NOM-Entfernung haben, wird der Einfluss bei den hier dargestellten Ergebnissen als vernachlässigbar eingeschätzt. Aufgrund der niedrigen



pH-Werte von pH 5-6 beim CARIX™-Verfahren ist wiederum anzunehmen, dass die Affinität der NOM gegenüber dem Anionenaustauscher aufgrund einer kleineren negativen Ladungsdichte im realen CARIX™-Betrieb ebenfalls kleiner ausfällt.



**Abbildung 5.40: DOC (A), SAK<sub>25</sub> (B), SAK<sub>436</sub> (C) und pH-Wert (D) im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Gegenion-Beladung und Dosis des Anionenaustauschers**

Die Ergebnisse zeigen, dass es eine Abhängigkeit der NOM-Entfernung von der initialen Gegenion-Beladung des Anionenaustauschers gibt. Das Anion mit der größten Selektivität SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sorgt laut DOC- und SAK<sub>254</sub>-Messungen für eine schwache Abnahme der NOM-Entfernung, während für die kleine Fraktion der färbenden Organik – ermittelt mithilfe des SAK<sub>436</sub> – eine sehr starke Abnahme der Entfernung zu verzeichnen ist. Für den SAK<sub>436</sub> ergeben sich darüber hinaus die deutlichsten Unterschiede zwischen den einwertigen Anionen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup>. Dass sich die Entfernung von gemeinhin als hochmolekular geltenden färbenden NOM-Fractionen in Abhängigkeit der Anionenaustauscherform am stärksten verändert, legt nahe, dass die Selektivität des Gegenions möglicherweise besonders bei der Entfernung sterisch eingeschränkter NOM-Fractionen eine Rolle spielt. Diese Fractionen adsorbieren aufgrund ihrer Größe zwangsweise oberflächennah, wo die Konkurrenz um freie funktionelle Gruppen am

stärksten ausgeprägt ist. Passend zu den Ergebnissen dieser Arbeit ist die Affinität von Anionenaustauschern in  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Form gegenüber NOM in den Untersuchungen von Rokicki und Boyer (2011), Hu, Foster und Boyer (2016) sowie Ness und Boyer (2017) ebenfalls sehr ähnlich. Del Laura Moral, Choi und Boyer (2020) stellen durch einen Wechsel des Gegenions von  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  bei der Entfernung von Suwannee River NOM mit stark basischen Anionenaustauschern überraschenderweise eine effizientere DOC- und  $\text{SAK}_{254}$ -Entfernung fest. Zur teilweisen Erläuterung der Ergebnisse theoretisieren sie über den Einfluss einer Wechselwirkung zwischen Gegenion und benachbarten funktionellen Gruppen und weisen auf die Abhängigkeit von der NOM-Beschaffenheit hin.

Insgesamt erscheinen die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche zur NOM-Adsorption im Kontext vergleichbarer Untersuchungen plausibel und können gut mithilfe der Selektivitätsunterschiede der Gegenionen erklärt werden. Die Ergebnisse unterstützen die zuvor dargestellte Ergebnisinterpretation, dass trotz der hohen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration im untersuchten Friedrichshagener Trinkwasser und der daraus resultierenden großen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anionenaustauscherbeladung während der CARIX™-Beladungsphase NOM-Fractionen mittels Ionenaustausch entfernt werden. Zudem untermauern die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche die Überlegung, dass mit der Erschöpfung der mit einwertigen Anionen beladenen Anionenaustauscherkapazität sehr wahrscheinlich die mit  $\text{SO}_4^{2-}$  beladene Kapazität zur weiterführenden NOM-Entfernung genutzt werden kann.

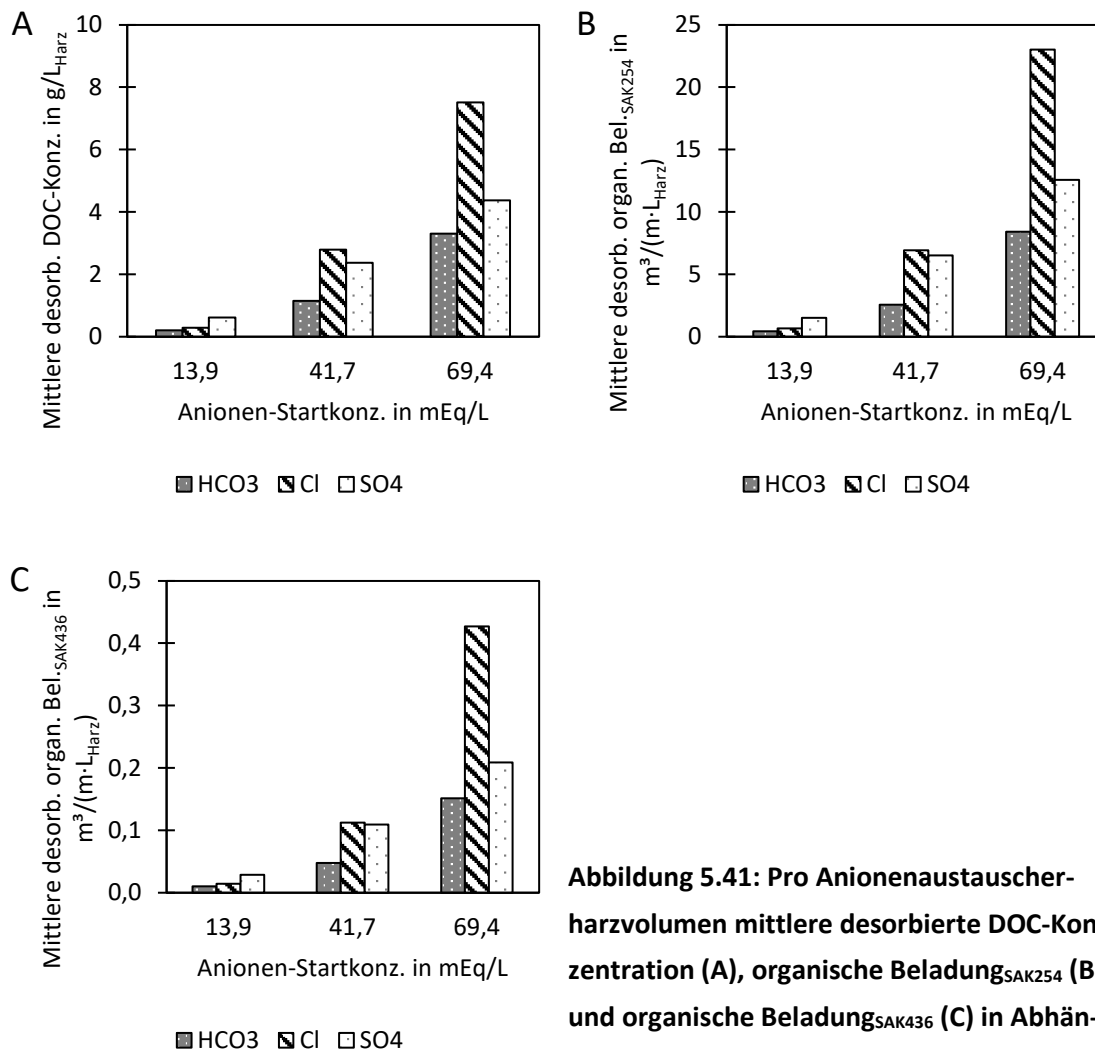
### 5.5.3.2 NOM-Desorption

Um die Reversibilität der bei der CARIX™-Pilotierung beobachteten NOM-Adsorption zu untersuchen, werden im Folgenden die Ergebnisse von drei verschiedenen Regenerationsexperimenten diskutiert. Zunächst erfolgt eine Auswertung von Gleichgewichtsversuchen mit benutztem Anionenaustauscher und hochkonzentrierten Lösungen der Salze  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Als Zweites werden Ergebnisse zur pH-Abhängigkeit der NOM-Desorption ausgewertet. Zuletzt werden die mithilfe eines Titrationsversuchs ermittelten aktiven stark basischen Kapazitäten von frischem, benutztem/ungereinigtem sowie benutztem/gereinigtem Anionenaustauscher verglichen.

In **Abbildung 5.41** sind die pro Anionenaustauscherharzvolumen im Gleichgewichtszustand desorbierte DOC-Konzentration, organische Beladung $_{\text{SAK}254}$  und organische Beladung $_{\text{SAK}436}$  in Abhängigkeit der Anionen-Lösungskonzentration zu Versuchsbeginn (13,9/41,7/69,4 mEq/L) zu sehen. Die Selektivität der verwendeten Anionen lautet  $\text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ . Bei allen über DOC und spektralen Absorptionskoeffizienten ermittelten Konzentrationen ist zu erkennen, dass bei der niedrigsten Startkonzentration von 13,9 mEq/L die Konzentration an verdrängter Organik positiv mit der Selektivitätsreihe korreliert – je größer die Anionenselektivität, desto größer die desorbierte Konzentration an NOM. Dieser Zusammenhang gilt für die Startkonzentrationen von 41,7 und 69,4 mEq/L nicht mehr. Während bei einer  $\text{Cl}^-$ - bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ -Startkonzentration von 41,7 mEq/L die ermittelten desorbierten NOM-Konzentrationen sehr nah beieinander liegen, desorbieren bei einer  $\text{Cl}^-$ -Startkonzentration von 69,4 mEq/L 72% mehr DOC, 83% mehr UV-

absorbierende NOM und 104% mehr färbende NOM als bei gleicher  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration. Mit  $\text{HCO}_3^-$  lässt sich bei allen Startkonzentrationen die kleinste Desorption erzielen, wobei sich auch hier das Ergebnis mit zunehmender Startkonzentration gegenüber  $\text{SO}_4^{2-}$  verbessert.

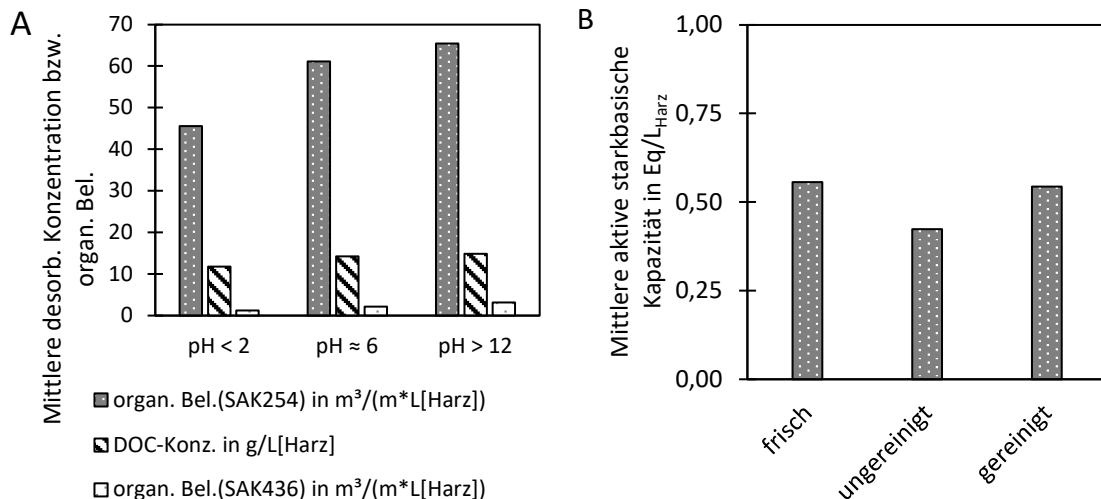
Ähnlich wie in dieser Arbeit kommt Wilson (1959) zu dem Ergebnis, dass die Regeneration von organisch gefaulten stark basischen Anionenaustauschern mit  $\text{Cl}^-$  effizienter als mit polyvalenten oxidierten Anionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{CO}_3^{2-}$  ist. Es ist anzunehmen, dass bei Kontakt mit Lösungen kleiner Anionenkonzentrationen oberflächennah adsorbierte NOM als erstes desorbieren. Hier spielt die Selektivität die größte Rolle. Je tiefer die NOM im Anionenaustauscher adsorbiert sind, desto schwieriger sind diese bzw. die von ihnen besetzten funktionellen Gruppen zu erreichen. Es ist möglich, dass  $\text{Cl}^-$  mit seiner zwar moderaten Selektivität aber jedoch kleinen Molmasse von 35,45 g/mol und hydratisierten Ionenradius von 3,32 Å (Nightingale, 1959) gegenüber  $\text{SO}_4^{2-}$  (Molmasse: 96,06 g/mol, Ionenradius: 3,79 Å (Nightingale, 1959)) und  $\text{HCO}_3^-$  (Molmasse: 61,02 g/mol) nach dem Größenausschlussprinzip einen Vorteil im gelartigen Anionenaustauscher hat. Zudem kann es laut Crittenden (2012) bei sehr hohen Ionenkonzentrationen vorkommen, dass das Donnan-Potential so weit absinkt, dass die Präferenz mehrwertiger Ionen gegenüber einwertiger Ionen sehr klein wird oder einwertige Ionen plötzlich sogar stärker präferiert werden. Da für  $\text{HCO}_3^-$  ebenfalls eine Verbesserung gegenüber  $\text{SO}_4^{2-}$  mit zunehmender Startkonzentration zu beobachten ist, könnte ein solcher Effekt hier mitwirken.



**Abbildung 5.41: Pro Anionenaustauscherharzvolumen mittlere desorbierte DOC-Konzentration (A), organische Beladung<sub>SAK254</sub> (B) und organische Beladung<sub>SAK436</sub> (C) in Abhängigkeit der Anionen-Startkonzentration**

Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit der NOM-Desorption werden die desorbierten Konzentrationen in drei unterschiedlichen Lösungen mit einer Anionen-Startkonzentration von 205,34 mEq/L aber jeweils pH < 2 (10 % NaCl + 2 % NaOH), pH ≈ 6 (12 % NaCl) und pH > 12 (10 % NaCl + 2 % HCl) ausgewertet (siehe **Abbildung 5.42 A**).

Für die via der Parameter DOC und SAK<sub>254</sub> bestimmte NOM-Desorption ergibt sich insgesamt eine leichte pH-Abhängigkeit – die desorbierte Konzentration und organische Beladung nehmen durch eine Veränderung des pH von pH 6 auf pH > 12 um 4,2 % (DOC) bzw. 7,0 % (SAK<sub>254</sub>) zu. Bei einer Verringerung zu pH < 2 fällt die Veränderung etwas deutlicher aus – hier nimmt die DOC-Desorption um 17,6 % und die Desorption UV-absorbierender NOM um 25,4 % gegenüber der Desorption im neutralen pH-Bereich ab. Die färbenden Fraktionen – ermittelt mithilfe des SAK<sub>436</sub> – zeigen eine deutlich stärkere pH-Abhängigkeit. Von pH 6 auf pH < 2 nimmt hier die desorbierte organische Beladung um 42,8 % von 2,1  $\text{m}^3/(\text{m} \cdot \text{L}_{\text{Harz}})$  auf 1,2  $\text{m}^3/(\text{m} \cdot \text{L}_{\text{Harz}})$  ab, während von pH 6 auf pH > 12 eine 52,4%ige Zunahme von 2,1  $\text{m}^3/(\text{m} \cdot \text{L}_{\text{Harz}})$  auf 3,2  $\text{m}^3/(\text{m} \cdot \text{L}_{\text{Harz}})$  gemessen wird.

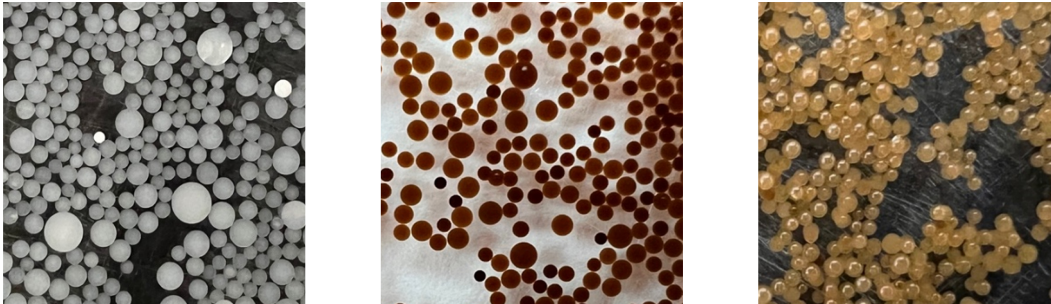


**Abbildung 5.42: Pro Anionenaustauscherharz volumen mittlere desorbierte DOC-Konzentration, organische Beladung<sub>SAK254</sub> und organische Beladung<sub>SAK436</sub> in Abhängigkeit des pH-Wertes der Regenerationslösung mit einer Anionen-Konzentration von 205,34 mEq/L (pH < 2: 10 % NaCl + 2 % NaOH; pH ≈ 6: 12 % NaCl, pH > 12: 10 % NaCl + 2 % HCl) (A); mittlere aktive stark basische Kapazität (B)**

Sowohl bei dem DOC als auch den spektralen Absorptionskoeffizienten lässt sich die deutlichste Veränderung der NOM-Desorption durch eine Absenkung des pH-Wertes von pH 6 auf pH < 2 beobachten. Das ist sehr wahrscheinlich auf das Fällungsverhalten hochmolekularer NOM-Fractionen zurückzuführen. Vor allem die hydrophobe Huminstoff-Fraktion der Huminsäuren, die per Definition bei pH < 2 gefällt werden kann, wird hier vermutlich an der Desorption gehindert. Mit der pH-Verringerung nimmt die Dissoziation der Huminsäuren und damit ihre Hydrophilie bzw. Wasserlöslichkeit ab – ihre Desorption gestaltet sich so schwieriger, da der in Wasser gelöste Zustand weniger präferiert wird. Die minimale Verstärkung durch den pH-Anstieg auf pH > 12 deutet daraufhin, dass dieser Trend für den Großteil der Berliner NOM nicht linear ist und durch eine pH-Steigerung von neutral zu basisch keine wesentliche Steigerung der Hydrophilie erzielt wird. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Großteil der Berliner NOM mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits bei neutralen pH-Werten dissoziiert und polarisiert vorliegt. Lediglich die Desorption mittels SAK<sub>436</sub> erfasster färbender Fraktionen, die mit SAK<sub>436</sub> ≤ 0,2 1/m während der Pilotierung nur einen kleinen Anteil der NOM im Zulauf ausmachen, steigert sich deutlich und relativ konstant mit zunehmenden pH.

Anhand des in **Abbildung 5.42 B** dargestellten Vergleichs der im Labor ermittelten aktiven stark basischen Kapazitäten – definiert nach dem Bestimmungsverfahren in der DIN 54402:2009-04:2009 – vom Anionenaustauscher in drei unterschiedlichen Zuständen (frisch, pilotiert + gereinigt und pilotiert + ungereinigt) lässt sich feststellen, dass das organische Fouling eine sehr gute Reversibilität aufweist. Die durchgeführte Anionenaustauscher-Reinigung entspricht mit einer Lösung aus 10 % NaCl und 2 % NaOH, bei einer Temperatur von T = 50°C sowie einer Kontaktzeit von t = 24 h mit dem Anionenaustauscher einem Industriestandard nach Purolite (2022). Durch das organische Fouling während der Pilotierung sinkt die aktive stark basische

Kapazität zunächst von 0,56 Eq/L (frisch) auf 0,42 Eq/L (pilotiert + ungereinigt) ab. Jedoch kann durch die Reinigung die Kapazität mit 0,52 Eq/L nahezu vollständig wiederhergestellt werden. Optisch ist eine intensive Reinigung des Anionenaustauschers ebenfalls zu erkennen (siehe **Abbildung 5.43**). Die noch verbliebene Verfärbung des gereinigten Anionenaustauschers lässt darauf schließen, dass im Harzinneren noch Organik adsorbiert ist.



**Abbildung 5.43: v.l.n.r. Fotografien vom Anionenaustauscher, frisch; pilotiert + ungereinigt; pilotiert + gereinigt**

Mithilfe der Ergebnisse zur NOM-Desorption lässt sich schlussfolgern, dass die CO<sub>2</sub>-Regeneration des CARIX™-Verfahrens nur unzureichend geeignet ist, um die Berliner NOM während der Regeneration vom Anionenaustauscher zu desorbieren. Zunächst zeigt HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit Abstand die schlechteste Performance bei der NOM-Desorption. Zusätzlich legen die Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Desorption nahe, dass ein saures Regeneriermittel wie Kohlensäure die Desorptionsfähigkeit der NOM verringert. Die geringe Anionenkonzentration sorgt wohl dafür, dass tiefer im Harzinneren adsorbierte NOM schwieriger vom Regeneriermittel erreicht werden. Dort adsorbierte NOM könnten so allerdings möglicherweise auch gar nicht problematisch für die CARIX™-Verfahrensleistung sein. Die Frage nach dem Einfluss ließe sich mit einem mehrjährigen Betrieb eindeutig beantworten. Die NOM-Adsorption weist mit einem geeigneten Regeneriermittel eine gute Reversibilität auf. Dies ist sicherlich auch der Fouling-Resistenz der Polymermatrix zu verdanken. Wenn auch wie bereits diskutiert die Porenstruktur die NOM-Desorption erschwert, so stellt die Polymermatrix mit hoher Wahrscheinlichkeit sicher, dass NOM durch den leicht umzukehrenden Mechanismus des Ionenaustauschs am Anionenaustauscher adsorbiert. Die Versuche legen nahe, dass bei einem CARIX™-Betrieb am Standort Berlin zwar eine Reinigung des Anionenaustauschers in einem mehrjährigen Zyklus nötig sein könnte, jedoch erscheint aufgrund des geringen Mehrwertes eines basischen pH-Wertes eine reine NaCl-Lösung ausreichend. Das würde die Entsorgung des Abwassers erleichtern.

#### **5.5.4 Fazit**

Der CARIX™-Anionenaustauscher wird während aller Versuche mit dem Berliner Trinkwasser durch die kontinuierliche Akkumulation von Organik gefoult. Dieses Phänomen lässt sich durch vier wesentliche Merkmale erklären:

1. Der Vergleich mit Versuchsergebnissen, die zum einen selbst mit Hamburger Trinkwasser als Zulauf erstellt und zum anderen der Literatur entnommen wurden, zeigt, dass dies ein von der NOM-Beschaffenheit abhängiges Phänomen ist.
2. Im Falle des Berliner Trinkwassers nimmt ein Teil der NOM am Anionenaustausch teil und ist in der Lage, anorganische Anionen – sogar  $\text{SO}_4^{2-}$  – aufgrund ihrer Selektivität am Anionenaustauscher zu verdrängen. Im Falle des Hamburger Trinkwassers tritt bei den im Zulauf vorliegenden Anionenkonzentrationen und NOM keine Adsorption der Organik während der Beladung auf. Es kommt stattdessen zur kontinuierlichen Desorption der vorher am Anionenaustauscher adsorbierten Berliner Organik.
3. Zur Desorption der NOM-Anteile, die selbst gegenüber  $\text{SO}_4^{2-}$  vom Anionenaustauscher präferiert werden, scheint Kohlensäure ein ungeeignetes Regeneriermittel zu sein. Der niedrige pH-Wert, die geringe Anionenkonzentration und  $\text{HCO}_3^-$  mit seiner niedrigen Selektivität wirken sich nachteilig aus. Ein neutraler pH-Wert, höhere Anionenkonzentrationen als auch die Verwendung von  $\text{Cl}^-$  können den Großteil des Foulings umkehren.
4. Trotz des organischen Foulings von ungefähr 45 % der Gesamtkapazität des Anionenaustauschers lässt sich keine Effizienzverringerung der Ionenentfernung feststellen. Dies ist damit zu erklären, dass ein Großteil der NOM tief im Anionenaustauscher adsorbiert. Bei einer angenommenen gleichmäßigen Verteilung der funktionellen Gruppen im Anionenaustauscher lässt sich berechnen, dass die äußerste Mantelschicht, die weniger als 3 % des Radius ausmacht, bereits knapp 10 % der Gesamtkapazität enthält. Dies entspricht in etwa der nutzbaren Volumenkapazität des Anionenaustauschers in der CARIX™-Pilotanlage. Die dortigen funktionellen Gruppen sind auch für ein niedrigkonzentriertes Regeneriermittel wie die hier verwendete Kohlensäure leicht zugänglich. Tieferliegende Schichten sind generell schwieriger zu regenerieren.

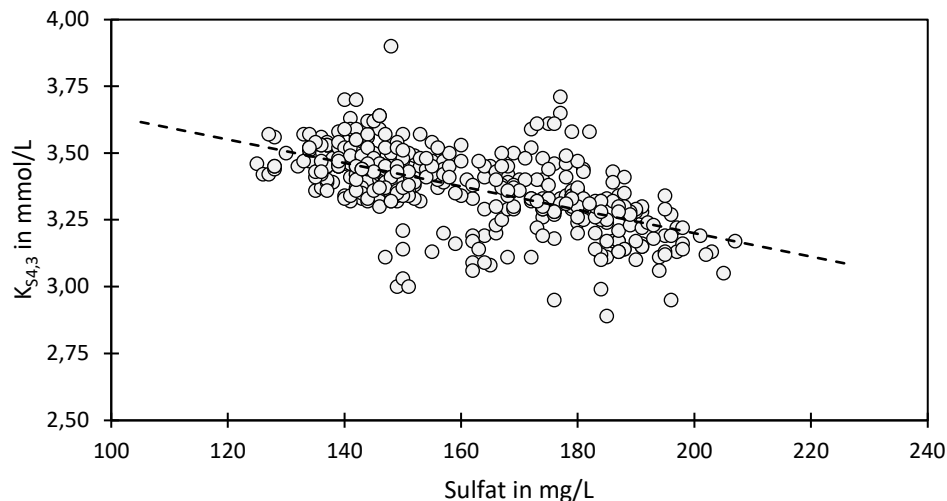
## 6 Fazit und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, das Ionenaustauschverfahren CARIX™ auf seine Eignung zur Entfernung anthropogener Sulfat-Emissionen in einem huminstoffreichen Trinkwasser mit moderater Säurekapazität zu untersuchen. Dabei sollten die den Prozess beeinflussenden Faktoren identifiziert und ihre zugrunde liegenden Mechanismen besser verstanden werden. Mithilfe der so generierten Erkenntnisse sollten Empfehlungen zum praktischen Einsatz und Grenzen der Anwendbarkeit des Verfahrens formuliert werden.

Während der zwölfmonatigen Pilotierung des CARIX™-Verfahrens am Standort Berlin-Friedrichshagen konnte die grundsätzliche Eignung des Verfahrens zur Sulfatentfernung bestätigt werden. Insgesamt wurden bei Ausbeuten von 70-84 % – exklusive technischer Maßnahmen zur Abwasserrückgewinnung – ungefähr 60-100 mg/L Sulfat aus dem Trinkwasser entfernt. Dies entsprach bei den vorliegenden Zulaufkonzentrationen einer Entfernung von 34-59 % Sulfat. Zusätzlich wurden vor allem 54-68 % der Wasserhärte, 62-75 % der Säurekapazität und 44-59 % DOC entfernt. Unter den im Wasserwerk vorliegenden Randbedingungen wurde bei einem Betrieb mit einer Ausbeute von 78 % mit knapp 100 mg/L bzw. 59 % Sulfatentfernung das beste Ergebnis erzielt. Bei gleicher Zulaufwasserqualität nahm die Sulfatentfernung durch eine Steigerung der Ausbeute auf 84 % auf 72 mg/L bzw. 45 % ab. Bei einer verringerten Ausbeute von 70 % wurde mit knapp 96 mg/L bzw. 58 % ähnlich viel Sulfat entfernt, wie bei einer Ausbeute von 78 %. Eine Veränderung der Zulaufwasserqualität, bei der die Säurekapazität um etwa 16 % von 3,5 mmol/L auf 2,9 mmol/L abnahm, sorgte für eine deutliche Verringerung der Sulfatentfernung auf 60 mg/L bzw. 34 %. Diese Ergebnisse zeigen, dass zum einen über die Veränderung der Ausbeute die Ablaufwasserqualität beeinflusst werden kann, aber zum anderen übt beim CARIX™-Verfahren die Zulaufwasserqualität – insbesondere die Säurekapazität – einen deutlich größeren Einfluss aus. Verdeutlicht wird dies an der Versuchsreihe mit 70 % Ausbeute, da aus der resultierten Sulfatentfernung folgt, dass einer für das Verfahren nachteiligen Verringerung der Säurekapazität im Zulauf nicht mit einer Verringerung der Ausbeute entgegengewirkt werden kann.

Da die in Berlin-Friedrichshagen vorliegenden Sulfatkonzentrationen einen anthropogenen Ursprung in der Lausitz haben, bei dem infolge des Tagebaus das Sulfat formal als Schwefelsäure in die Oberflächengewässer eingetragen wird, ergibt sich mit zunehmenden Sulfatkonzentrationen eine für den Einsatz des CARIX™-Verfahrens nachteilige Veränderung der Zulaufwasserqualität (siehe **Abbildung 6.1**). Anhand des Zusammenhangs zwischen zunehmender Sulfatkonzentration und abnehmender Säurekapazität im Friedrichshagener Trinkwasser in den Jahren 2010-2020 lässt sich rückschließen, dass das Verfahren mit zunehmender Sulfatkonzentration am Standort Berlin an Leistung einbüßen würde. Aus diesem Grund ist ein Einsatz an diesem Standort zur Einhaltung des TrinkwV-Grenzwertes von 250 mg/L Sulfat nicht zu empfehlen.





**Abbildung 6.1: Korrelation zwischen Säurekapazität und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration im Friedrichshager Trinkwasser im Zeitraum 2010 bis 2020**

Basierend auf dem in dieser Arbeit herausgearbeiteten Kontext, dass der Einfluss der Säurekapazität aufgrund kinetischer Limitationen am Kationenaustauscher resultiert, und der Tatsache, dass bereits Untersuchungen mit Ionenaustauschern mit inertem Harzkern zur Verbesserung der Kinetik in einem ähnlichen  $\text{CO}_2$ -regeneriertem Verfahren durchgeführt wurden (Dong, 2019, Dong, Chen und SenGupta, 2021), sollte der Einsatz solcher Kationenaustauscher im CARIX™-Verfahren zur Verfahrensverbesserung untersucht werden.

Sowohl an der Ionenaustauschanlage im Pilotmaßstab als auch im Labormaßstab wurde im Betrieb mit dem Berliner Trinkwasser eine kontinuierliche Akkumulation von NOM festgestellt. Diese war auf ein organisches Fouling zurückzuführen, wobei sich nach der einjährigen Pilotierung trotz eines Verlustes von knapp 45,6 % der Gesamtkapazität des Anionenaustauschers keine Abnahme der Ablaufwasserqualität auf diesen Effekt zurückführen ließ. Es zeigte sich, dass die im Berliner Trinkwasser enthaltenen NOM eine ausgeprägte Affinität gegenüber dem Anionenaustauscher besitzen, wobei Ionenaustausch ihr primärer Adsorptionsmechanismus war. Besonders die Huminstoff-Fraktion der Huminsäuren wurde trotz der hohen Konzentrationen und Selektivität von Sulfat gegenüber diesem Ion beim Anionenaustausch präferiert, weshalb selbst nach einem vollständigen Durchbruch von Sulfat noch NOM während einer Beladung entfernt werden konnte. In der Laborversuchsanlage zeigte sich im Betrieb mit einem Hamburger Trinkwasser, dass das organische Fouling auf eine besonders langsame Kinetik der NOM-Desorption bei der Regeneration mit Kohlensäure zurückgeführt werden kann. Bei dem Betrieb mit dem Hamburger Trinkwasser mit NOM geringerer Affinität kam es zu einer kontinuierlichen Desorption der zuvor in Berlin adsorbierten NOM während der Regeneration trotz ausbleibender NOM-Adsorption während der Beladung.

Bei Gleichgewichtsversuchen zur NOM-Adsorption mit frischem Anionenaustauscher beladen mit jeweils Chlorid, Hydrogencarbonat oder Sulfat als Gegenionen konnten einen Rückgang der NOM-Entfernung in Abhängigkeit der Selektivität des Gegenions festgestellt werden.

Gleichgewichtsversuche zur NOM-Desorption mit pilotiertem Anionenaustauscher in Abhängigkeit des bei der Regeneration verwendeten Gegenions – wieder Chlorid, Hydrogencarbonat oder Sulfat – zeigten, dass Hydrogencarbonat zur Umkehrung des organischen Foulings am ungeeignetsten ist. Untersuchungen hinsichtlich der pH-Wertabhängigkeit zeigten, dass ein saurer pH-Wert die Desorption negativ beeinflusste, wobei ein alkalischer pH-Wert kaum eine Verbesserung mit sich brachte. Durch eine Reinigung des Anionenaustauschers mittels alkalischer NaCl-Lösung bei einer Temperatur von 50°C konnte zudem die ermittelte stark basische Kapazität des Anionenaustauschers nach einem Jahr Pilotierung nahezu vollständig wiederhergestellt werden. Ein deutlicher Rückgang der Verfärbung war ebenfalls festzustellen.

Insgesamt kann anhand der Ergebnisse zur NOM-Ad- und Desorption abgeleitet werden, dass einzelne im Berliner Trinkwasser enthaltene NOM-Fraktionen eine hohe Selektivität besitzen, sodass sie selbst Sulfat verdrängen können und deren Adsorption mit der gewöhnlichen CARIX™-Regeneration mithilfe von Kohlensäure nur schlecht begegnet werden kann. Da bereits nach einem Jahr Pilotierung fast die Hälfte der Gesamtkapazität des Anionenaustauschers gefoult war, ist anzunehmen, dass bei einem CARIX™-Einsatz an dem Standort eine regelmäßige Reinigung mindestens mit einer hochkonzentrierten NaCl-Lösung nötig wäre, um einer Abnahme der Verfahrensleistung vorzubeugen. Wie stark der Effekt des organischen Foulings auf die Verfahrensleistung ausfiele und wie regelmäßig sowie mit welchen Konsequenzen für das Ionenaustauscherharz eine Beaufschlagung mit einer Reinigungslösung nötig wäre, müsste über einen mehrjährigen CARIX™-Betrieb untersucht werden.

In dieser Arbeit konnten zum ersten Mal beim CARIX™-Verfahren chromatographische Verdrängungseffekte zwischen Organik und Anorganik in Abhängigkeit der NOM-Beschaffenheit nachgewiesen werden. Weitere Versuche zur Kinetik der NOM-Ad- und Desorption sowie den Folgen eines organischen Foulings sollten durchgeführt werden, um die Beeinträchtigung des Verfahrens besser abschätzen zu können.

Die im Rahmen dieser Arbeit festgestellte Entfernung organischer Mikroverunreinigungen durch das CARIX™-Verfahren legt nahe, dass hierzu weitere Versuche durchgeführt werden sollten. Möglicherweise eignet sich das Verfahren auch zur gezielten Entfernung solcher Stoffe.

Das Verfahren erwies sich mit einem einfachen Laborversuchsaufbau als zufriedenstellend reproduzierbar, wobei bei dem gewählten Ansatz zur Skalierung die Verfahrensleistung im Labor wie erwartet kleiner ausfiel. Zudem konnten im Labor erfolgreich der Einfluss der Zulaufwasserqualität untersucht und die Abhängigkeit der Verfahrensleistung von der Säurekapazität sowie die Abhängigkeit des organischen Foulings von der NOM-Beschaffenheit bestätigt werden. Alle bisher angesprochenen weiterführenden Untersuchungen können leicht mit einem vergleichbaren Laborversuchsaufbau im diesem Maßstab untersucht werden und auf Pilot- und großtechnische Anlagen übertragen werden.

Mit den Ergebnissen zur Ionenentfernung an der Pilot- und Laboranlage konnte ein empirisches Modell erarbeitet werden, mit dem sich die CARIX™-Verfahrensleistung in Abhängigkeit des

Verhältnisses von Säurekapazität und Gesamtwasserhärte – dies entspricht dem Karbonathärteanteil – im Zulaufwasser abschätzen lässt. Zusätzlich konnte in Kombination mit einem Sekundärdatensatz von großtechnischen CARIX™-Anlagen gezeigt werden, dass unabhängig der unterschiedlichen Anlagenmaßstäbe und Betriebsparameter das Verhältnis zwischen Kationen- und Anionenaustausch sowie das Verhältnis zwischen Karbonathärteanteil im Zulauf und Ablauf zufriedenstellend vergleichbare lineare Zusammenhänge aufweisen. Das Modell kann in Zukunft mit CARIX™-Daten unabhängig vom Anlagenmaßstab verbessert werden. Außerdem könnte es in Kombination mit einer Laboranlage, ähnlich wie sie in dieser Arbeit genutzt wurde, zeit- und kostenaufwendige CARIX™-Pilotierungen ergänzen bzw. ersetzen.

# 7 Anhang

## 7.1 Ergänzende Informationen zu Kapitel 4

### 7.1.1 Produktdatenblätter – stark basischer Anionenaustauscher



#### Produktdatenblatt zu eingefüllten Carix-Harz: Anionenaustauscher

Das Carix-Harz ist ein speziell für das Carix-Verfahren entwickeltes Ionenaustauscher-Harz für die zentrale Aufbereitung von Trinkwasser.

Durch Kombination von Kation- und Anionen-Carix-Austauscherharzen werden Kationen wie Kalzium und Magnesium sowie

Anionen wie Sulfat, Nitrat und Chlorid gezielt entfernt.

Die Regeneration erfolgt mit Kohlensäure. Durch die Art der Regeneration enthält das Abwasser genau die Inhaltsstoffe, die während des Enthärtungsvorganges aufgenommen wurden.

#### **Eigenschaften**

Matrix	Cross-linked acrylic gel structure
Physical form	Transparent white beads
Functional groups	Quaternary ammonium
Ionic form as shipped	Chloride
Total exchange capacity <sup>(1)</sup>	≥ 1.25 eq/L (Cl-form)
Moisture holding capacity <sup>(1)</sup>	57 to 64 % (Cl-form)
Shipping weight	720 g/L
Harmonic mean size	0.6 to 0.9 mm
Uniformity coefficient	≤ 1.90
Fines content <sup>(1)</sup>	< 0.300 mm : 2 % maximum
Coarse beads <sup>(1)</sup>	> 1.180 mm : 20 % maximum

<sup>(1)</sup> Contractual Value

#### **Empfohlene Betriebsbedingungen**

Maximum operating temperature	35°C
Minimum bed depth	600 mm
Service flow rate	4 to 40 BV*/h
Regenerant	NaCl
Regeneration flow rate	2 to 4 BV/h
Brine concentration	10 %
Regenerant level	80 to 240 g/L (based on 100 % NaCl)
Minimum contact time	30 minutes
Slow rinse	2 BV at regeneration flow rate
Fast rinse	3 to 6 BV at service flow rate

\* BV (Bed Volume) = 1 m<sup>3</sup> solution per m<sup>3</sup> resin

Figure 1 Pressure drop

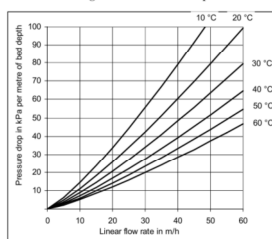
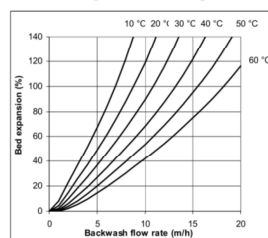


Figure 2 Backwashing



## AMBERLITE™ PWA12 Resin

### Drinking Water Grade Anion Exchange Resin

AMBERLITE PWA12 resin is a strong base anion exchange resin with unique chemical and physical properties. It can be used in the chloride form for the removal of multiple contaminants from drinking water, as well as for low waste softening.

Paired with AMBERLITE PWC11 resin, a cation exchange resin, AMBERLITE PWA12 resin is the anion resin to be used in the CARIX™ process, a partial demineralization of water using carbon dioxide as a regenerant.

#### PROPERTIES

Matrix _____	Cross-linked copolymer
Physical form _____	Transparent white beads
Total exchange capacity _____	≥ 1.25 eq/L
Moisture holding capacity _____	57 – 64 %
Shipping weight _____	720 kg/m <sup>3</sup> (45 lb/ft <sup>3</sup> )
Particle size	
Screen grading _____	0.3 – 1.2 mm (16 – 50 mesh US Std Screens)
Fines content _____	< 0.300 mm: 2% max

#### SUGGESTED OPERATING CONDITIONS

Please contact your Rohm and Haas representative for system design and application testing details.

Minimum bed depth _____	600 mm (24 inches)
Typical service flow rate _____	4 – 40 BV/h* (0.5 – 5 gpm/ft <sup>3</sup> )
<b>Regenerant (as 100 % chemical)</b>	<b>NaCl or CO<sub>2</sub></b>
Concentration _____	6 – 12 % Carix only
Minimum level _____	80 g/L
Minimum contact time _____	20 minutes

1 BV (Bed Volume) = 1 m<sup>3</sup> solution per m<sup>3</sup> resin

#### THE CARIX™ PROCESS

The CARIX process is an ion exchange technology developed and patented by the Karlsruhe Nuclear Research Centre in Germany. This process is based on the simultaneous application of a weak acid resin (AMBERLITE PWC11 resin) in the hydrogen form and a strong base resin (AMBERLITE PWA12 resin) in the bicarbonate form (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). The resin mixture will de-ionise water partially, removing cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and heavy metals) and anions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) at the same time. Regeneration of both resins is carried out with carbon dioxide under pressure, without resin separation. The process does not create saline waste and the excess of carbon dioxide is recovered.

#### COMMISSIONING AND LIMITS OF USE

AMBERLITE PWA12 resin is suitable for use in potable water applications after an initial commissioning rinse of 20 bed volumes of water at 25 °C. The operating capacity of AMBERLITE PWA12 depends on the operating conditions and the feed water conditions.

#### REGULATORY

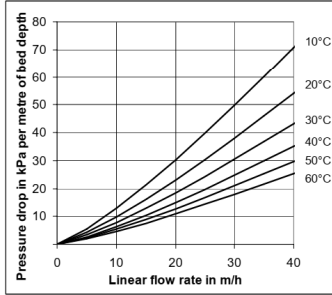
AMBERLITE PWA12 resin is certified to ANSI / NSF Standard 61 for drinking water components for applications with minimum flow rates greater than or equal to 2 gpm/ft<sup>3</sup>. AMBERLITE PWA12 resin is approved in Germany for potable water applications. Please contact your Rohm and Haas representative for additional certification information.

Resin products are manufactured in ISO 9001 certified facilities.

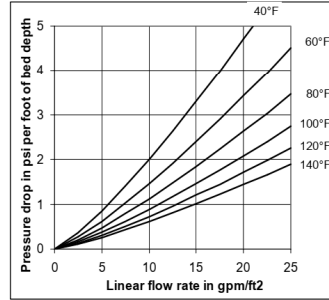
## HYDRAULIC CHARACTERISTICS

Figure 1 and Figure 2 show the pressure drop data for AMBERLITE PWA12 resin as a function of flow rate and water temperature. Pressure drop data are valid at the start of the service run with clean water and a correctly classified bed. Figure 3 and Figure 4 show the bed expansion of AMBERLITE PWA12 resin as a function of backwash flow rate and water temperature.

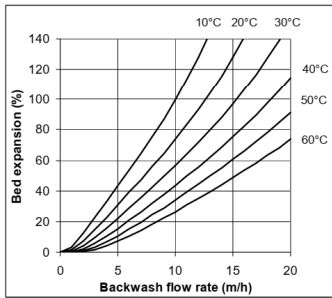
**Figure 1 Pressure Drop (metric)**



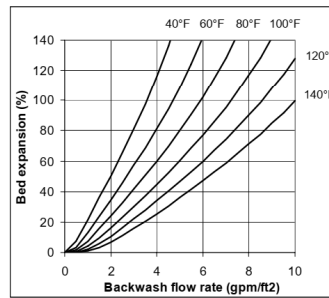
**Figure 2 Pressure Drop (US units)**



**Figure 3 Bed Expansion (metric)**



**Figure 4 Bed Expansion (US units)**



AMBERJET is a trademark of Rohm and Haas Company and its affiliates, Philadelphia, U.S.A.

Ion exchange resins and polymeric adsorbents, as produced, contain by-products resulting from the manufacturing process. The user must determine the extent to which organic by-products must be removed for any particular use and establish techniques to assure that the appropriate level of purity is achieved for that use. The user must ensure compliance with all prudent safety standards and regulatory requirements governing the application. Except where specifically otherwise stated, Rohm and Haas Company does not recommend its ion exchange resins or polymeric adsorbents, as supplied, as being suitable or appropriately pure for any particular use. Consult your Rohm and Haas technical representative for further information. Acidic and basic regenerant solutions are corrosive and should be handled in a manner that will prevent eye and skin contact. Nitric acid and other strong oxidising agents can cause explosive type reactions when mixed with Ion Exchange resins. Proper design of process equipment to prevent rapid buildup of pressure is necessary if use of an oxidising agent such as nitric acid is contemplated. Before using strong oxidising agents in contact with Ion Exchange Resins, consult sources knowledgeable in the handling of these materials.

Rohm and Haas Company makes no warranties either expressed or implied as to the accuracy or appropriateness of these data and expressly excludes any liability upon Rohm and Haas arising out of its use. We recommend that the prospective users determine for themselves the suitability of Rohm and Haas materials and suggestions for any use prior to their adoption. Suggestions for uses of our products of the inclusion of descriptive material from patents and the citation of specific patents in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as permission or license to use any patents of the Rohm and Haas Company and its affiliates. Material Safety Data Sheets outlining the hazards and handling methods for our products are available on request.

LENNTECH WATER TREATMENT AND AIR PURIFICATION

## 7.1.2 Produktdatenblätter – schwach saurer Kationenaustauscher



### Produktdatenblatt zu eingefüllten Carix-Harz: Kationenaustauscher

Das Carix-Harz ist ein speziell für das Carix-Verfahren entwickeltes Ionenaustauscher-Harz für die zentrale Aufbereitung von Trinkwasser.

Durch Kombination von Kation- und Anionen-Carix-Austauscherharzen werden Kationen wie Kalzium und Magnesium sowie

Anionen wie Sulfat, Nitrat und Chlorid gezielt entfernt.

Die Regeneration erfolgt mit Kohlensäure. Durch die Art der Regeneration enthält das Abwasser genau die Inhaltsstoffe, die während des Enthärtungsvorganges aufgenommen wurden.

#### Eigenschaften

Matrix	Macroporous methacrylic copolymer
Physical form	White opaque beads
Functional groups	- COO <sup>-</sup>
Ionic form as shipped	H <sup>+</sup>
Total exchange capacity <sup>[1]</sup>	≥ 3.9 eq/L (H <sup>+</sup> form)
Moisture holding capacity <sup>[1]</sup>	46 to 55 % (H <sup>+</sup> form)
Shipping weight	690 g/L
Harmonic mean size	0.750 mm approximately
Uniformity coefficient	1.8 approximately
Fines content <sup>[1]</sup>	< 0.300 mm : 5.0 % max
Coarse beads <sup>[1]</sup>	> 1.180 mm : 8.0 % max
Maximum reversible swelling	H <sup>+</sup> → Na <sup>+</sup> : 100 % - H → Ca <sup>2+</sup> : 40 %

<sup>[1]</sup> Contractual Value

#### Empfohlene Betriebsbedingungen

Maximum operating temperature	100 °C
Minimum bed depth	600 mm
Service flow rate	4 to 20 BV*/h
Regenerants	HCl or H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Concentration (%)	2 to 5 or 0.5 to 0.7
Flow rate (BV/h)	0.25 to 1.0 or 1.9 to 5.0
Regeneration level	105 to 120 % of the ionic load
Rinse water requirements	4 to 7 BV

\* BV (Bed Volume) = 1m<sup>3</sup> solution per m<sup>3</sup> resin

Figure 1 Pressure drop

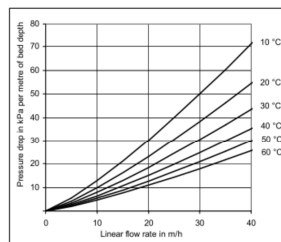
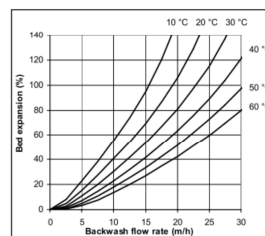


Figure 2 Backwashing



PRODUCT DATA SHEET

**AMBERLITE™ PWC11 Resin**  
**Drinking Water Grade Cation Exchange Resin**

AMBERLITE PWC11 resin is a unique cation exchange resin designed for the removal of heavy metals and hardness, and for low waste softening or partial demineralization of drinking water.

Paired with AMBERLITE PWA12 resin, an anion exchange resin, AMBERLITE PWC11 resin is the cation resin to be used in the CARIX™ process, a partial demineralization of water using carbon dioxide as a regenerant.

**PROPERTIES**

Matrix _____	Cross linked copolymer
Physical form _____	White opaque beads
Total exchange capacity _____	≥ 3.9 eq/L
Moisture holding capacity _____	46 – 55 %
Shipping weight _____	690 kg/m <sup>3</sup> (43 lb/ft <sup>3</sup> )
Particle size _____	
Screen grading _____	0.3 – 1.2 mm (16 – 50 mesh US Std Screens)
Fines content _____	< 0.300 mm: 5% max

**SUGGESTED OPERATING CONDITIONS**

Please contact your Rohm and Haas representative for system design and application testing details.

Minimum bed depth _____	600 mm (24 inches)
Typical service flow rate _____	3 – 30 BV/h* (0.4 – 4 gpm/ft <sup>3</sup> )
<b>Regenerant</b> _____	<b>HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or CO<sub>2</sub></b>
Concentration _____	2 – 5 % 0.5 – 0.7% (CARIX only)
Minimum level _____	105 % of the ionic load
Minimum contact time _____	30 minutes

1 BV (Bed Volume) = 1 m<sup>3</sup> solution per m<sup>3</sup> resin

**THE CARIX™ PROCESS**

The CARIX process is an ion exchange technology developed and patented by the Karlsruhe Nuclear Research Centre in Germany. This process is based on the simultaneous application of a weak acid resin (AMBERLITE PWC11 resin) in the hydrogen form and a strong base resin (AMBERLITE PWA12 resin) in the bicarbonate form (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). The resin mixture will de-ionise water partially, removing cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and heavy metals) and anions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) at the same time. Regeneration of both resins is carried out with carbon dioxide under pressure, without resin separation. The process does not create saline waste and the excess of carbon dioxide is recovered.

**COMMISSIONING AND LIMITS OF USE**

AMBERLITE PWC11 resin is suitable for use in potable water applications after an initial commissioning rinse of 20 bed volumes of water at 25 °C. The operating capacity of AMBERLITE PWC11 resin depends on the operating conditions and the feed water conditions.

**REGULATORY**

AMBERLITE PWC11 resin is approved in Germany for potable water applications. Please contact your Rohm and Haas representative for additional certification information.

Resin products are manufactured in ISO 9001 certified facilities.



## HYDRAULIC CHARACTERISTICS

Figure 1 and Figure 2 show the pressure drop data for AMBERLITE PWC11 as a function of flow rate and water temperature. Pressure drop data are valid at the start of the service run with clean water and a correctly classified bed. Figure 3 and Figure 4 show the bed expansion of AMBERLITE PWC11 as a function of backwash flow rate and water temperature.

Figure 1 Pressure Drop (metric)

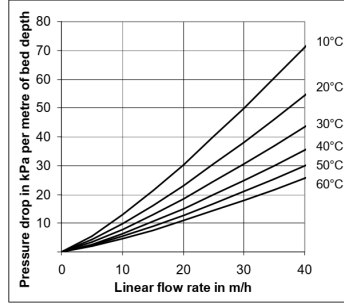


Figure 2 Pressure Drop (US units)

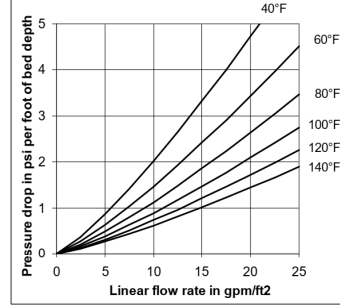


Figure 3 Bed Expansion (metric)

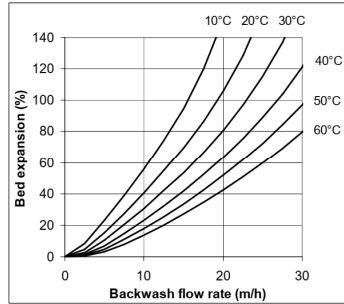
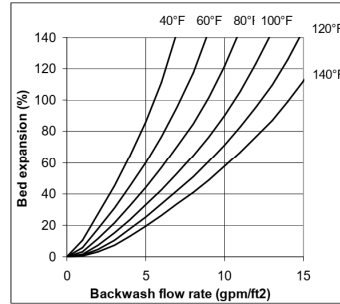


Figure 4 Bed Expansion (US units)



Rohm and Haas/Ion Exchange Resins - Philadelphia, PA - Tel. (800) RH AMBER - Fax: (215) 409-4534  
 Rohm and Haas/Ion Exchange Resins - 75579 Paris Cedex 12 - Tel. (33) 1 40 02 50 00 - Fax : 1 43 45 28 19



AMBERLITE and ADVANCED AMBERPACK are trademarks of Rohm and Haas Company and affiliates, Philadelphia, U.S.A. (Rohm and Haas) ion exchange resins and polymeric adsorbents, as produced, contain by-products resulting from the manufacturing process. The user must determine the extent to which organic by-products must be removed for any particular use and establish techniques to assure that the appropriate level of purity is achieved for that use. The user must ensure compliance with all prudent safety standards and regulatory requirements governing the application. Except where specifically otherwise stated, Rohm and Haas does not recommend its ion exchange resins or polymeric adsorbents, as supplied, as being suitable or appropriately pure for any particular use. Consult your Rohm and Haas technical representative for further information. Acidic and basic regenerant solutions are corrosive and should be handled in a manner that will prevent eye and skin contact. Nitric acid and other strong oxidizing agents can cause explosive type reactions when mixed with Ion Exchange resins. Proper design of process equipment to prevent rapid buildup of pressure is necessary if use of an oxidizing agent such as nitric acid is contemplated. Before using strong oxidizing agents in contact with Ion Exchange Resins, consult sources knowledgeable in the handling of these materials.

Rohm and Haas makes no warranties either expressed or implied as to the accuracy or appropriateness of this data and expressly excludes any liability upon Rohm and Haas arising out of its use. We recommend that the prospective users determine for themselves the suitability of Rohm and Haas materials and suggestions for any use prior to their adoption. Suggestions for uses of our products of the inclusion of descriptive material from patents and the citation of specific patents in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as permission or license to use any patents of the Rohm and Haas. Material Safety Data Sheets outlining the hazards and handling methods for our products are available on request.

© 2007 Rohm and Haas Company | PDS 0740 A - Dec. 07 - 2/2

### 7.1.3 Fließschema und Probenahmeregime CARIX™-Pilotierung

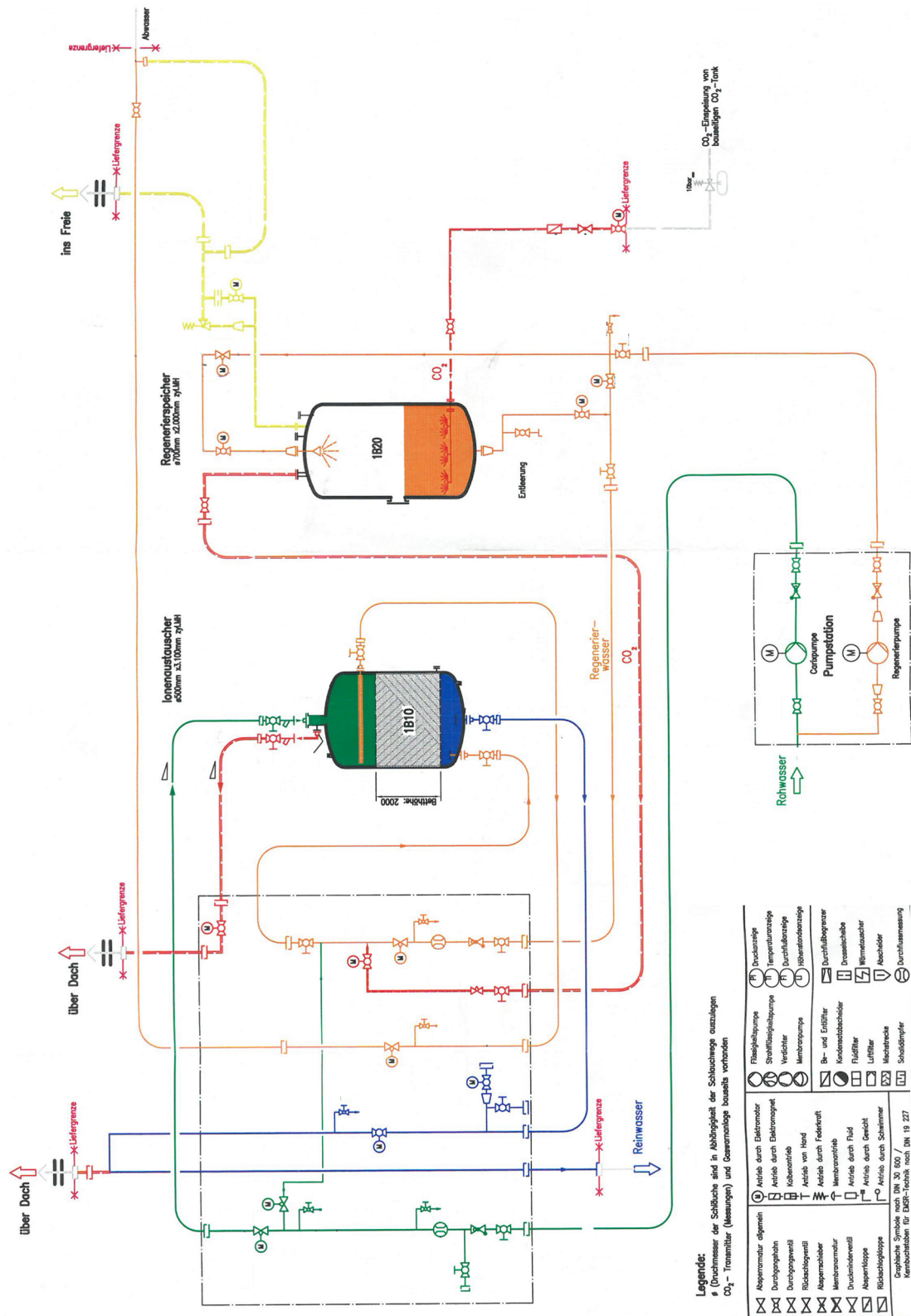
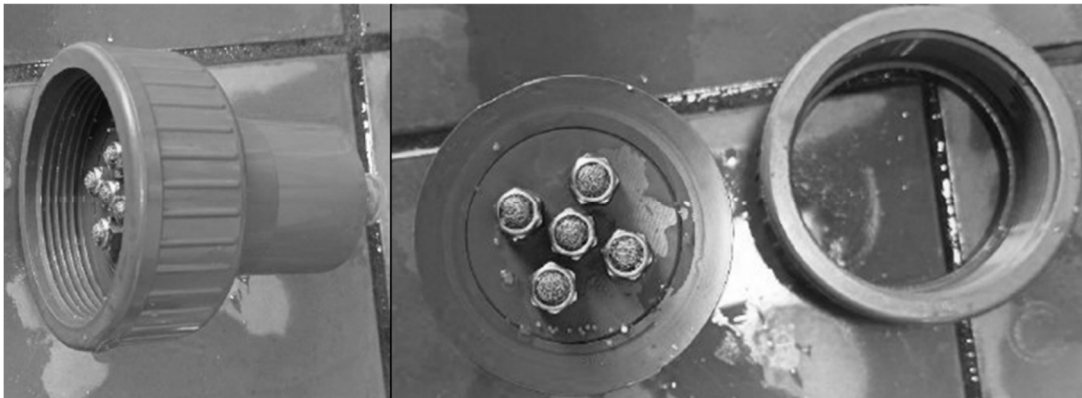


Abbildung 7.1: R&I-Fließschema der CARIX™-Pilotanlage im Wasserwerk Friedrichshagen

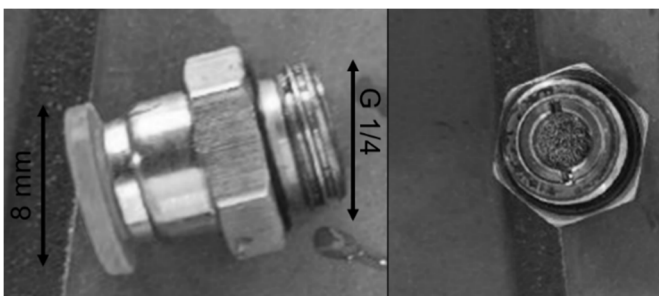
### 7.1.4 Aufbau der Laborversuchsanlage nach dem CARIX™-Prinzip

Das verwendete bis 16 bar druckfestes transparente PVC-Rohr (KWERK GmbH, DE) wurde auf eine Länge von 1,1 m zugeschnitten und verfügte über eine Wandstärke von 16,6 mm sowie einem Innendurchmesser von 34 mm verwendet. Filtersäulenkopf und Filterboden waren aus einem PVC-Gewinde (KWERK GmbH, DE) mit einem PVC-Reduzierstück (KWERK GmbH, DE) aufgebaut (**Abbildung 7.2** rechts). In einer dazwischen eingeklebten kreisförmigen PVC-Platte waren fünf Schalldämpfer aus Edelstahl (Messner Pneumatic GmbH, DE) mit einem Zollgewinde G 1/4 eingebohr. Die Schalldämpfer verhinderten eine Ausspülung des Harzmaterials während der Versuche. Über in den PVC-Reduzierstücken des Säulenkopfes- und Bodens eingebaute Steckverschraubungen (Festo SE & Co. KG, DE) konnten Schlauchverbindungen mit 8 mm Durchmesser angeschlossen werden. Zur Leitung der Versuchswässer wurden Kunststoffschläuche (Festo SE & Co. KG, DE) ebenfalls mit 8 mm Durchmesser genutzt.



**Abbildung 7.2: Filterkopf und Filterboden der Laborsäule (links: Filtersäulenkopf- und Boden, rechts: PVC-Gewinde mit PVC-Reduzierstück und eingebohrten Schalldämpfern)**

In die Filtersäule waren vom Filterboden an im Abstand von 0,15 m vier Probenahmestellen seitlich eingebaut. Diese bestanden aus einem aufgeklebten PVC-Stück in das eine 8 mm Steckverschraubung (Festo SE & Co. KG, DE) eingebohrt war. In diese Steckverschraubung war ein Edelstahl-Schalldämpfer (Messner Pneumatic GmbH, DE) mit einem G 1/4 Zollgewinde eingebohrt (**Abbildung 7.3**).

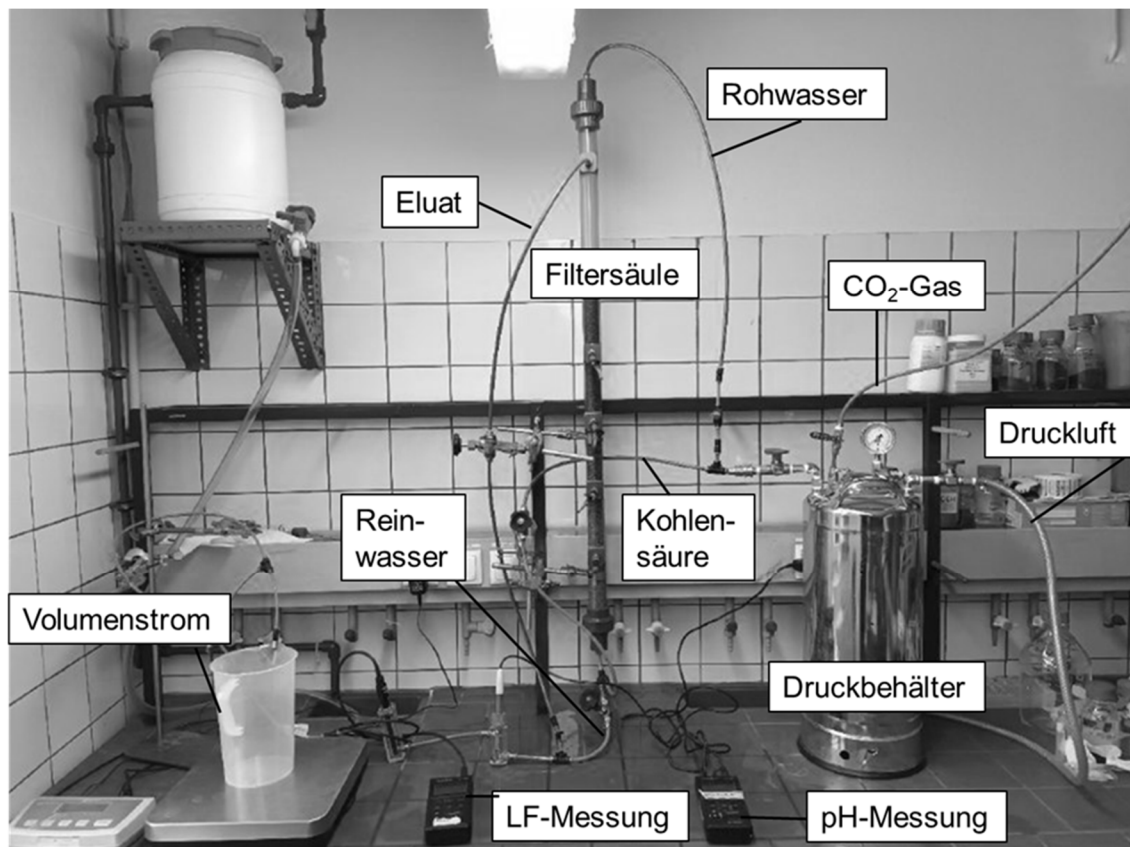


**Abbildung 7.3: Steckverschraubung und Edelstahl-Schalldämpfer für den Filterkopf- und Boden sowie die Probenahmestellen und den Eluat-Auslass**



**Abbildung 7.4:** Innenansicht des Druckbehälters inklusive zwei Edelstahlflanzen zum Wasser- austritt (rechts) und CO<sub>2</sub>-Begasung mit Konstruktion zur feinen Gasverteilung (unten)

Die **Abbildung 7.5** zeigt den gesamten Versuchsaufbau der Ionenaustauschanlage im Labormaß- stab.



**Abbildung 7.5:** Laborversuchsaufbau einer Ionenaustauschanlage nach dem CARIX™-Prinzip

## Bestimmung des Quellwassergehalts frischen Anionenaustauschers

**Tabelle 7.1: Masse feucht/trocken und Quellwassergehalt des Anionenaustauscherharzes in Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Form**

Cl <sup>-</sup> -Form	Probe I	Probe II	Ø
Harz feucht in g	4,065	4,083	
Harz trocken in g	1,435	1,362	
Quellwassergehalt	<b>64,7 %</b>	<b>66,6 %</b>	<b>65,7 %</b>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Form	Probe I	Probe II	Ø
Harz feucht in g	4,007	4,038	
Harz trocken in g	1,393	1,342	
Quellwassergehalt	<b>65,2 %</b>	<b>66,8 %</b>	<b>66,0 %</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Form	Probe I	Probe II	Ø
Harz feucht in g	4,006	4,015	
Harz trocken in g	1,468	1,404	
Quellwassergehalt	<b>63,3 %</b>	<b>65,0 %</b>	<b>64,2 %</b>

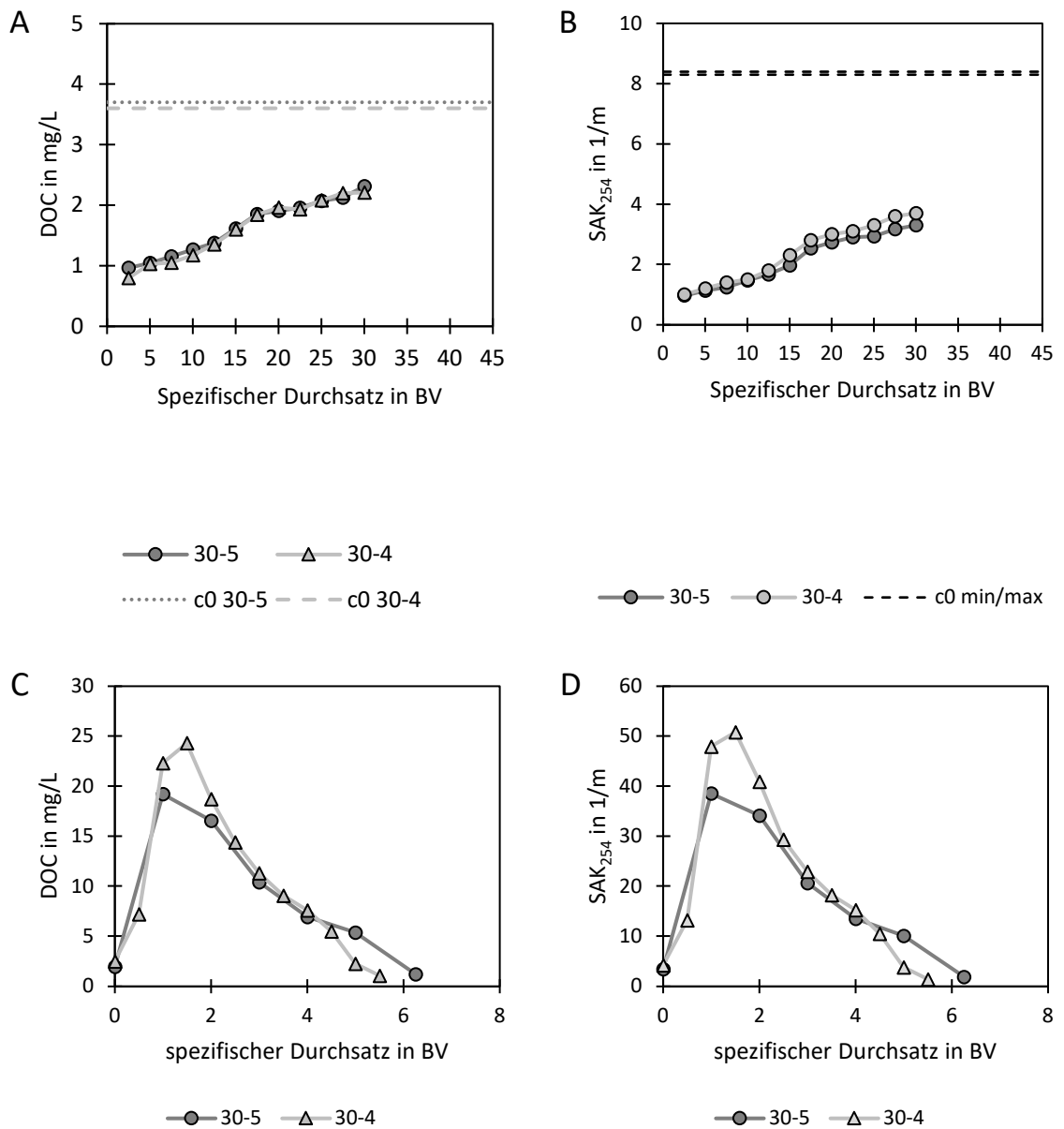
## 7.2 Ergänzende Informationen zu Kapitel 5

Tabelle 7.2: Sekundärdatensatz aus großtechnischen Praxisbeispielen (DVGW W 235-3 (A):2012)

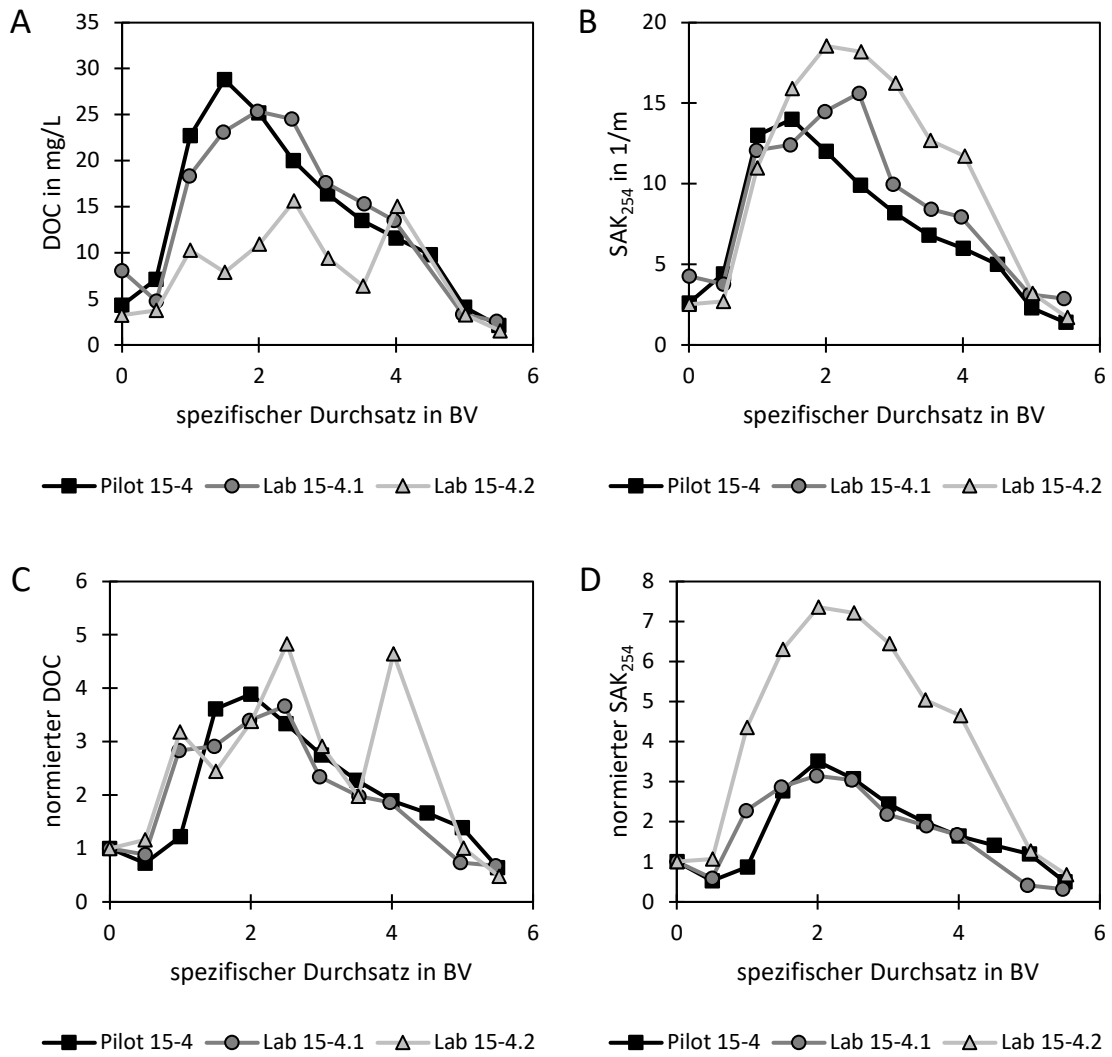
Großtechnisches Praxisbeispiel	C		B		G		I		J	
	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.	Zul.	Abl.
Calcium in mg/L	134	76	112	70	164	72	185	78	150	63
Magnesium in mg/L	26	16	25	15	27	12	26	11	48	20
Wasserhärte in mmol/L	4,43	2,59	3,84	2,38	5,22	2,31	5,71	2,41	5,75	2,41
Säurekapazität in mmol/L	6,09	4,00	4,47	2,72	6,70	3,60	6,00	2,50	7,11	3,60
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in mg/L	90	28	151	101	149	28	135	36	159	28
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/L	42	30	16	14	25	19	40	26	17	11
Cl <sup>-</sup> in mg/L	20	15	37	32	38	35	98	69	31	23
Max. Rohw.-Strom in m <sup>3</sup> /h	400		260		170		120		650	
Mittlerer Bypass in m <sup>3</sup> /h	80		0		0		0		0	
Anzahl Austauschbehälter	3		3		3		3		2x3	
Beladungsvolumen in BV	50				50		Unbekannt		33	
Leerbettgeschw. (Beladung) in m/h	9-12		16		7		7,5		7-11	
Verhältnis KA/AA pro Behälter in m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	17/21,3		19,7/12,3		18/15		10/10		25/25	
Regeneriervolumen in BV	6		5		5,5		5		6	
Leerbettgeschw. (Regeneration) in m/h	5		7		3		5		5,3	

Tabelle 7.3: Ergebnisse der stichprobenartigen mikrobiologischen Untersuchungen an der CARIX™-Pilotanlage

Stichprobenart	Coliforme Bakterien	Escherichia coli	Gesamtzellzahl	Gesamtzellzahl, lebend	Koloniezahl 22°C	Koloniezahl 36°C
	/100ml	/100ml	in Zellen/ml	in Zellen/ml	in /ml	in /ml
Zulauf 07.01.20	0	0	217640	200500	1	0
Zulauf 13.01.20	0	0	514680	410020	28	15
Ablauf 07.01.20	0	0	151520	119260	91	14
Ablauf 13.01.20	0	0	186100	134140	11	5
Eluat 07.01.20	0	0	156280	124460	13	0
Eluat 13.01.20	0	0	243520	146420	2	17



**Abbildung 7.6: Verläufe von DOC und SAK<sub>254</sub> während der Beladungs- und Regenerationszyklen für die Pilot-Versuchsreihen 30-5 und 30-4**

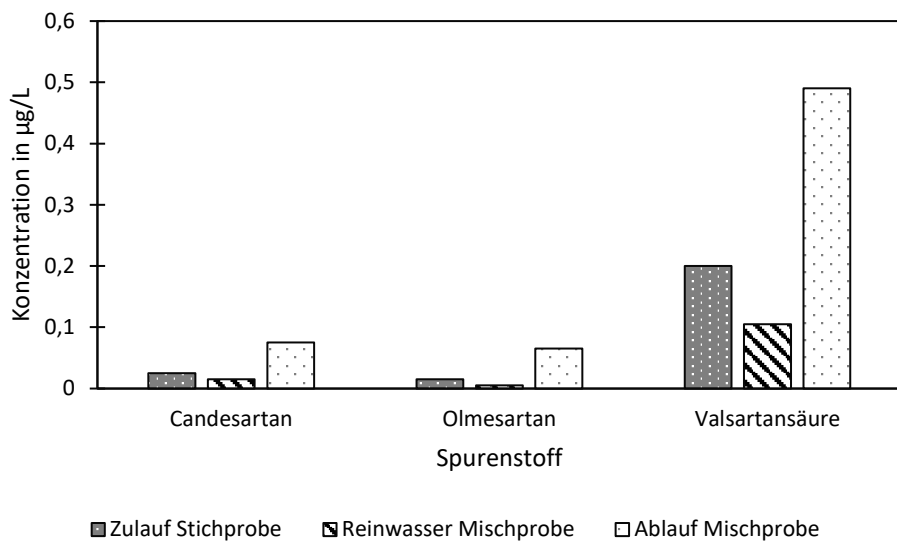


**Abbildung 7.7: absoluter (A) und normierter (C) DOC und absoluter (B) und normierter (D) SAK<sub>254</sub> während der Regeneration + Spülung für die Versuchsreihen Lab 15-4.1 und Lab 15-4.3 im Vergleich zu Pilot 15-4**



**Tabelle 7.4: Quantitative Auswertung der Chromatogramme des Zulaufwassers Friedrichshagen und des Zulaufwassers Hamburg**

Probe	DOC			Ungefähre molare Masse in g/mol							
	Gelöst µg/L	Hydrophob. µg/L	Hydrophil. µg/L	>> 20.000		~ 1000		300-500		< 350	
				Bio- polymers	Humin- stoffe	Aromatizität Molgewicht (SUVA-HS)		Building Blocks	LMW Neutrals	LMW Acids	
	% DOC	% DOC	% DOC	µg/L	µg/L	L/(mg*m)	g/mol	µg/L	µg/L	µg/L	
% DOC	% DOC	% DOC	% DOC	% DOC			% DOC	% DOC	% DOC		
Zulauf FRI	4381	450	3930	21	2478	2,43	739	755	370	307	
	100%	10%	90%	0%	57%			17%	8%	7%	
Zulauf HH	1565	286	1279	15	631	1,86	684	341	157	134	
	100%	18%	82%	1%	40%			22%	10%	9%	



**Abbildung 7.8: Darstellung der in Berlin-Friedrichshagen mithilfe von CARIX™ entfernten organischen Mikroverunreinigungen; doppelt bestimmt während der Versuchsreihe 15-4 anhand von Zulauf-Stichproben, einer Ablauf-Mischproben (Vorfiltration + Beladung) und Eluat-Mischproben (Regeneration + Spülung)**

## 7.2.1 Musteruntersuchungsbericht des frischen Kationenaustauschers

Ionenaustausch  
Pilotierungsservice  
Laborservice



MionTec GmbH, Ernst-Bloch-Straße 8, D-51377 Leverkusen  
Herrn Paul Benne  
Berliner Wasserbetriebe  
Cicerostr. 24  
D 10709 Berlin

MionTec GmbH  
Dipl. Biol. Sara Goyert  
Ernst-Bloch-Straße 8  
D-51377 Leverkusen  
Tel: +49-(0)2171-39563-18  
Fax: +49-(0)2171-39563-28  
www.miontec.de  
vertrieb@miontec.de  
fertig: 14.01.22  
gedruckt: 18.01.22

### Musteruntersuchungsbericht Nr. 18333

Berliner Wasserbetriebe  
Bestellung 066/45883085/1100; AI-Vergabenummer EK\_L\_A-OHNE  
KAT - Tausch  
Amberlite PWC 11, Schwachsauer

#### Bemerkungen zum Prüfauftrag

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Probe zeigt kein typisch Ionenaustauscherbild mit runden Perlen (produktspezifisch normal). Die Harzpartikel sind sehr unregelmäßig geformt ("kartoffelartig") und haben zum Teil eine raue Oberfläche.  
Die Ionenaustauscherprobe erreichte gute Totalkapazitätsergebnisse. Das Harz zeigt eine produktspezifisch ungleichmäßige Anfärbung.  
Die Ergebnisse sind für diesen Harztyp normal.

#### Zu prüfen

Allgemeines (nach Methode: Grundgebühr, Bericht)

Visuelle Beurteilung (nach Methode: Mikroskopisch)

Oberflächenbeschaffenheit		sauber; "Perlen" haben zum Teil eine raue Oberfläche
Farbe der Perlen		normal
Korngrößenbereich	mm	0,25...1,2
Produktfremde Verunreinigungen		keine
Ganze Perlen	%	> 99
Gesprungene Perlen	%	< 1
Bruchanteil	%	< 1

Die Probe zeigt kein typisch Ionenaustauscherbild mit runden Perlen. Die WAC Harzpartikel sind sehr unregelmäßig geformt ("kartoffelartig") und haben zum Teil eine raue Oberfläche. Der Befund ist produktspezifisch normal.

Totalkapazitäten (nach Methode: Schwachsauer, Titration standard)

Totalkapazität (in H-Form)	Eq/l	4,32	±0,08
Totalkapazität (in Na-Form)	Eq/l	2,03	±0,07
Volumenveränderung (H → Na-Form)	%	112,4	
Totalkapazität (bez. auf Gewicht)	Eq/kg	8,44	±0,05
Quellwassergehalt (in bel. Form)	%	64,9	
Regeneratfärbung		keine	

Die Ionenaustauscherprobe erreichte gute Totalkapazitätsergebnisse.

## Musteruntersuchungsbericht 18333

Kinetische Eigenschaften (nach Methode: Färbetest nach Regeneration)		
Anteil gefärbter Perlen	%	100
Intensität gefärbter Perlen	%	90
Anteil Perlen mit gefleckter Färbung	%	40
Farbtonverschiebung		keine wesentliche
Anteil zusätzlich beschädigter Perlen	%	0
Foulingausmaß		n.A.

Das Harz zeigt eine produktspezifisch ungleichmäßige Anfärbung.

Hinweis: Unsere anwendungstechnische Beratung, auch in Bezug auf Analyse- oder Versuchsergebnisse in Wort oder Schrift, gilt nur als unverbindlicher Hinweis, auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter, und befreit Sie nicht von der eigenen Prüfung der Verfahren/Empfehlungen auf patentrechtliche Einschränkungen. Die Nutzung der von uns vorgeschlagenen Verfahren/Empfehlungen ist außerhalb unserer Kontrolle und daher in Ihrer eigenen Verantwortung. Sollte ggf. eine Haftung in Frage kommen, so ist diese für alle Schäden auf den Wert des gelieferten Bestellumfangs begrenzt.

## 7.2.2 Musteruntersuchungsbericht des frischen Anionenaustauschers

Ionenaustausch  
Pilotierungsservice  
Laborservice



MionTec GmbH, Ernst-Bloch-Straße 8, D-51377 Leverkusen  
Herrn Paul Benne  
Berliner Wasserbetriebe  
Cicerostr. 24  
D 10709 Berlin

MionTec GmbH  
Dipl. Biol. Sara Goyert  
Ernst-Bloch-Straße 8  
D-51377 Leverkusen  
Tel: +49-(0)2171-39563-18  
Fax: +49-(0)2171-39563-28  
www.miontec.de  
vertrieb@miontec.de  
fertig: 14.01.22  
gedruckt: 18.01.22

### Musteruntersuchungsbericht Nr. 18334

Berliner Wasserbetriebe  
Bestellung 066/45883085/1100; AI-Vergabenummer EK-L\_A-OHNE  
AN - Tausch  
SBA I, gel., Acryl, Starkbasisch, Typ I

#### Bemerkungen zum Prüfauftrag

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Harzprobe sieht äußerlich gut aus, zeigt eine gute und intensive Anfärbbarkeit und erreicht gute Kapazitätsergebnisse.

#### Zu prüfen

Allgemeines (nach Methode: Grundgebühr, Bericht)

Visuelle Beurteilung (nach Methode: Mikroskopisch)

Oberflächenbeschaffenheit		glatt und sauber
Farbe der Perlen		normal (weiß, opak)
Korngrößenbereich	mm	0,4...1,2
Produktfremde Verunreinigungen		keine
Ganze Perlen	%	> 99
Gesprungene Perlen	%	< 1
Bruchanteil	%	< 1

Die Harzprobe sieht äußerlich gut aus.

Totalkapazitäten (nach Methode: Stark-/gemischtbasisch, Titration standard)

Totalkapazität (in Cl-Form)	Eq/l	1,15	±0,03
Totalkapazität (in fB/OH-Form)	Eq/l	0,98	±0,03
Totalkapazität (bez. auf Gewicht)	Eq/kg	4,42	±0,08
starkbasische TK (in Cl-Form)	Eq/l	1,03	±0,03
starkbasische TK (in fB/OH-Form)	Eq/l	0,88	±0,03
schwachbasische IK (in fB/OH-Form)	Eq/l	0,10	±0,01
Quaternierungsgrad	%	90,1	
Volumenveränderung (Cl -> reg. Form)	%	17,4	
Quellwassergehalt (in bel. Form)	%	61,8	
Regeneratfärbung		keine	

Die Harzprobe erreicht gute Kapazitätsergebnisse.

## Musteruntersuchungsbericht 18334

### Kinetische Eigenschaften (nach Methode: Färbetest nach Regeneration)

Anteil gefärbter Perlen	%	100
Intensität gefärbter Perlen	%	95
Anteil Perlen mit gefleckter Färbung	%	0
Farbtonverschiebung		keine wesentliche
Anteil zusätzlich beschädigter Perlen	%	0
Foulingausmaß		0 keins

Das Harz zeigt eine gute und intensive Anfärbung.

### Kinetische Eigenschaften (nach Methode: Gegenfärbetest)

Externe Crosskontamination		0 keine
Interne Crosskontamination		0 keine

Es sind keine Anzeichen von Crosskontamination erkennbar.

Hinweis: Unsere anwendungstechnische Beratung, auch in Bezug auf Analyse- oder Versuchsergebnisse in Wort oder Schrift, gilt nur als unverbindlicher Hinweis, auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter, und befreit Sie nicht von der eigenen Prüfung der Verfahren/Empfehlungen auf patentrechtliche Einschränkungen. Die Nutzung der von uns vorgeschlagenen Verfahren/Empfehlungen ist außerhalb unserer Kontrolle und daher in Ihrer eigenen Verantwortung. Sollte ggf. eine Haftung in Frage kommen, so ist diese für alle Schäden auf den Wert des gelieferten Bestellumfangs begrenzt.

## 7.2.3 Musteruntersuchungsbericht des pilotierten Kationenaustauschers

Ionenaustausch  
Pilotierungsservice  
Laborservice



MionTec GmbH, Ernst-Bloch-Straße 8, D-51377 Leverkusen  
Herrn Paul Benne  
Berliner Wasserbetriebe  
Cicerostr. 24  
D 10709 Berlin

MionTec GmbH  
Dipl. Biol. Sara Goyert  
Ernst-Bloch-Straße 8  
D-51377 Leverkusen  
Tel: +49-(0)2171-39563-18  
Fax: +49-(0)2171-39563-28  
www.miontec.de  
vertrieb@miontec.de  
fertig: 14.01.22  
gedruckt: 18.01.22

### Musteruntersuchungsbericht Nr. 18335

Berliner Wasserbetriebe  
Bestellung 066/45883085/1100; AI-Vergabenummer EK\_L\_A-OHNE  
keine  
Amberlite PWC 11, Schwachsauer

#### Bemerkungen zum Prüfauftrag

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Mischbettprobe ließ sich auch nach Zugabe von Natronlauge nicht sauber trennen.  
Die überwiegend WAC enthaltende Teilprobe aus der unteren Schicht der Trennsäule zeigt kein typisch Ionenaustauscherbild mit runden Perlen. Die Harzpartikel sind sehr unregelmäßig geformt ("kartoffelartig") und haben zum Teil eine raue Oberfläche. Dieser Befund ist produkttypisch für diesen Harztyp.  
Das Harz erreicht nur noch ca. 88 % seiner volumenbezogenen Totalkapazität (bezogen auf Probe HU Nr.: 18333). Ein Minderbefund durch den nicht abtrennbaren SBA-Anteil ist nicht auszuschließen.  
Das Harz zeigt eine produktspezifisch ungleichmäßige Anfärbung, ähnlich wie im Originalzustand (vergl. 18333).

#### Zu prüfen

Allgemeines (nach Methode: Grundgebühr, Bericht)

Mischbettprüfung (nach Methode: Trennung der Komponenten)

Mischungsverhältnis K/A	%	Schichtung in der Trennsäule:
		oben, ca 22 % der Gesamtschichthöhe: größerenenteils SBA
		Mischzone, mitte, ca 51 % der Gesamtschichthöhe: SBA / WAC
		unten, ca 27 % der Gesamtschichthöhe: überwiegend WAC

Die Mischbettprobe ließ sich auch nach Zugabe von Natronlauge nicht sauber trennen.

Visuelle Beurteilung (nach Methode: Mikroskopisch)

Oberflächenbeschaffenheit		sauber; "Perlen" haben zum Teil eine raue Oberfläche; ca. 1 % braune, gelförmige Anionenaustauscherperlen in der Probe
Farbe der Perlen		normal bis leicht gedunkelt
Korngrößenbereich	mm	0,3...1,5
Produktfremde Verunreinigungen		keine
Ganze Perlen	%	> 99
Gesprungene Perlen	%	< 1
Bruchanteil	%	< 1

Die Probe zeigt kein typisch Ionenaustauscherbild mit runden Perlen. Die WAC Harzpartikel sind sehr unregelmäßig geformt ("kartoffelartig") und haben zum Teil eine raue Oberfläche.

**Musteruntersuchungsbericht 18335**

Totalkapazitäten (nach Methode: Schwachsaure, Titration standard)			
Totalkapazität (in H-Form)	Eq/l	3,79	±0,08
Totalkapazität (in Na-Form)	Eq/l	2,05	±0,07
Volumenveränderung (H → Na-Form)	%	84,9	
Totalkapazität (bez. auf Gewicht)	Eq/kg	8,29	±0,05
Quellwassergehalt (in. bel. Form)	%	65,1	
Regeneratfärbung		erste 10 BV schwach hellgelb	

Das Harz erreicht nur noch ca. 88 % seiner volumenbezogenen Totalkapazität (bezogen auf Probe HU Nr.: 18333). Ein Minderbefund durch den nicht abtrennbaren SBA-Anteil ist nicht auszuschließen.

Kinetische Eigenschaften (nach Methode: Färbetest nach Regeneration)			
Anteil gefärbter Perlen	%	100	
Intensität gefärbter Perlen	%	95	
Anteil Perlen mit gefleckter Färbung	%	90	
Farbtonverschiebung		keine wesentliche	
Anteil zusätzlich beschädigter Perlen	%	0	
Foulingausmaß		n.A.	

Das Harz zeigt eine produktspezifisch ungleichmäßige Anfärbung.

Hinweis: Unsere anwendungstechnische Beratung, auch in Bezug auf Analyse- oder Versuchsergebnisse in Wort oder Schrift, gilt nur als unverbindlicher Hinweis, auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter, und befreit Sie nicht von der eigenen Prüfung der Verfahren/Empfehlungen auf patentrechtliche Einschränkungen. Die Nutzung der von uns vorgeschlagenen Verfahren/Empfehlungen ist außerhalb unserer Kontrolle und daher in Ihrer eigenen Verantwortung. Sollte ggf. eine Haftung in Frage kommen, so ist diese für alle Schäden auf den Wert des gelieferten Bestellumfangs begrenzt.

## 7.2.4 Musteruntersuchungsbericht des pilotierten Anionenaustauscher

Ionenaustausch  
Pilotierungsservice  
Laborservice



MionTec GmbH, Ernst-Bloch-Straße 8, D-51377 Leverkusen  
Herrn Paul Benne  
Berliner Wasserbetriebe  
Cicerostr. 24  
D 10709 Berlin

MionTec GmbH  
Dipl. Biol. Sara Goyert  
Ernst-Bloch-Straße 8  
D-51377 Leverkusen  
Tel: +49-(0)2171-39563-18  
Fax: +49-(0)2171-39563-28  
www.miontec.de  
vertrieb@miontec.de  
fertig: 17.02.22  
gedruckt: 18.02.22

### Musteruntersuchungsbericht Nr. 18403

Berliner Wasserbetriebe

Probe 16.2.22; Best: 066/45883085/1100; AI-Vergabenummer EK-L\_A-OHNE

BWB; Carix; Anionenaustauscher

SBA I, gel., Acryl, Starkbasisch, Typ I

#### Bemerkungen zum Prüfauftrag

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Erweiterung zu Bericht Nr. 18336 anhand einer vom Kunden getrennten Carix MB-Probe (Anionenaustauscheranteil)

Die Trennung der Mischbettprobe wurde beim Kunden durchgeführt.

Die SBA-Probe enthält nur noch ca. 2-3 % WAC Perlen.

Das Harz erreicht nur noch ca. 51 % seiner volumenbezogenen starkbasischen Kapazität.

#### Zu prüfen

Allgemeines (nach Methode: Grundgebühr, Bericht)

Totalkapazitäten (nach Methode: Stark-/gemischtbasisch, Titration standard)

Totalkapazität (in Cl-Form)	Eq/l	0,78	±0,03
Totalkapazität (in fB/OH-Form)	Eq/l	0,77	±0,03
Totalkapazität (bez. auf Gewicht)	Eq/kg	3,73	±0,08
starkbasische TK (in Cl-Form)	Eq/l	0,56	±0,03
starkbasische TK (in fB/OH-Form)	Eq/l	0,55	±0,03
schwachbasische TK (in fB/OH-Form)	Eq/l	0,22	±0,01
Quaternierungsgrad	%	72,0	
Volumenveränderung (Cl -> reg. Form)	%	1,90	
Quellwassergehalt (in. bel. Form)	%	60,1	
Regeneratfärbung		erste 10 BV hellbraun und klar	

Das Harz erreicht nur noch ca. 51 % seiner volumenbezogenen starkbasischen Kapazität.

Hinweis: Unsere anwendungstechnische Beratung, auch in Bezug auf Analyse- oder Versuchsergebnisse in Wort oder Schrift, gilt nur als unverbindlicher Hinweis, auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter, und befreit Sie nicht von der eigenen Prüfung der Verfahren/Empfehlungen auf patentrechtliche Einschränkungen. Die Nutzung der von uns vorgeschlagenen Verfahren/Empfehlungen ist außerhalb unserer Kontrolle und daher in Ihrer eigenen Verantwortung. Sollte ggf. eine Haftung in Frage kommen, so ist diese für alle Schäden auf den Wert des gelieferten Bestellumfangs begrenzt.



## Literatur

2023. *TrinkwV*. *TrinkwV* [online] [Zugriff am: 4. Juli 2023]. Verfügbar unter: [https://www.gesetze-im-internet.de/trinkwv\\_2023/TrinkwV.pdf](https://www.gesetze-im-internet.de/trinkwv_2023/TrinkwV.pdf)
- ABBT-BRAUN, G., U. LANKES und F.H. FRIMMEL, 2004. Structural characterization of aquatic humic substances ? The need for a multiple method approach [online]. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, **66**(2), 151-170. ISSN 1015-1621. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00027-004-0711-z
- ABDELRAHY, A., S. SHARMA, A. SEFELNASR, M. EL-RAWY und M. KENNEDY, 2020. Analysis of the Performance of Bank Filtration for Water Supply in Arid Climates: Case Study in Egypt [online]. *Water*, **12**(6), 1816. Water. Verfügbar unter: doi:10.3390/w12061816
- ABRAMS, I.M., 1982. Organic Fouling of ion Exchange Resins. In: *Physicochemical Methods for Water and Wastewater Treatment, Proceedings of the Third International Conference, Organized under sponsorship of The Federation of European Chemical Societies, by the Polish Chemical Society and the Maria Curie-Skłodowska University*; Elsevier, S. 213-224. ISBN 9780444420671.
- AHMED, A.K.A. und T.F. MARHABA, 2017. Review on river bank filtration as an in situ water treatment process [online]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **19**(2), 349-359. ISSN 1618-954X. Verfügbar unter: doi:10.1007/s10098-016-1266-0
- AIKEN, G.R., Hg., 1985. *Humic substances in soil, sediment, and water*. New York: Wiley. A Wiley Interscience publication. 4. ISBN 0471882747.
- AKCIL, A. und S. KOLDAS, 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies [online]. *Journal of Cleaner Production*, **14**(12-13), 1139-1145. ISSN 09596526. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jclepro.2004.09.006
- AMINI, N., I. PAPINEAU, V. STORCK, P.R. BÉRUBÉ, M. MOHSENI und B. BARBEAU, 2018. Long-term performance of biological ion exchange for the removal of natural organic matter and ammonia from surface waters [online]. *Water research*, **146**, 1-9. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2018.07.057
- APELL, J.N. und T.H. BOYER, 2010. Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness [online]. *Water research*, **44**(8), 2419-2430. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2010.01.004
- ARBUCKLE, W. und Y.-F. HO, 1990. Adsorber Column Diameter: Particle Diameter Ratio Requirements [online]. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, **62**, 88-90. Research Journal of the Water Pollution Control Federation. Verfügbar unter: doi:10.2307/25043797

- ARIAS-PAIC, M., K.M. CAWLEY, S. BYG und F.L. ROSARIO-ORTIZ, 2016. Enhanced DOC removal using anion and cation ion exchange resins [online]. *Water research*, **88**, 981-989. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2015.11.019
- ATES, N. und F.B. INCETAN, 2013. Competition Impact of Sulfate on NOM Removal by Anion-Exchange Resins in High-Sulfate and Low-SUVA Waters [online]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**(39), 14261-14269. ISSN 0888-5885. Verfügbar unter: doi:10.1021/ie401814v
- BACKER, L.C., 2000. Assessing the acute gastrointestinal effects of ingesting naturally occurring, high levels of sulfate in drinking water [online]. *Critical reviews in clinical laboratory sciences*, **37**(4), 389-400. ISSN 1040-8363. Verfügbar unter: doi:10.1080/10408360091174259
- BAYARSAIKHAN, U., A.S. RUHL und M. JEKEL, 2016. Characterization and quantification of dissolved organic carbon releases from suspended and sedimented leaf fragments and of residual particulate organic matter [online]. *The Science of the total environment*, **571**, 269-274. The Science of the total environment. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.148
- BAZRI, M.M. und M. MOHSENI, 2016. Impact of natural organic matter properties on the kinetics of suspended ion exchange process [online]. *Water research*, **91**, 147-155. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2015.12.036
- BAZRI, M.M., B. BARBEAU und M. MOHSENI, 2016. Evaluation of Weak and Strong Basic Anion Exchange Resins for NOM Removal [online]. *Journal of Environmental Engineering*, **142**(10), 4016044. ISSN 0733-9372. Verfügbar unter: doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001111
- BEAVERS, G.S., E.M. SPARROW und D.E. RODENZ, 1973. Influence of Bed Size on the Flow Characteristics and Porosity of Randomly Packed Beds of Spheres [online]. *Journal of Applied Mechanics*, **40**(3), 655-660. ISSN 0021-8936. Verfügbar unter: doi:10.1115/1.3423067
- BENJAMIN, M.M., Hg., 2015. *Water chemistry*. Second Edition. Long Grove IL: Waveland Press Inc. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering. ISBN 9781478623083.
- BENNE, P., L. NEUBERT, A. SPERLICH und M. ERNST, 2023. Application of a carbon dioxide regenerated ion-exchange process for removing sulphate from drinking water: a simple approach to estimate process performance [online]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **9**(3), 973-981. ISSN 2053-1400. Verfügbar unter: doi:10.1039/D2EW00655C
- BENTHAUS, F.-C. und O. TOTSCHKE, 2015. Auswirkungen des Grundwasserwiederanstiegs in den vom Braunkohlenbergbau beeinflussten Gebieten in der Lausitz und Maßnahmen zur Minderung. *Mining Report*, (151), 522-530. Mining Report.

- BENYAHIA, F. und K.E. O'NEILL, 2005. Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes [online]. *Particulate Science and Technology*, **23**(2), 169-177. ISSN 0272-6351. Verfügbar unter: doi:10.1080/02726350590922242
- BILEK, F., 2004. *Beschaffenhheitsprognose für den Grundwasser-Abstrom aus Braunkohle-Tagebaukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten* [online]. Dissertation. Kiel: DGfZ [Zugriff am: 21. September 2021]. Verfügbar unter: <https://d-nb.info/973885777/34>
- BIRNER, T., A. OELZE, U. von DAACKE, A. HERMDORF und J. KUNZE, 2015. *Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit im Land Brandenburg 2006-2012*. Potsdam.
- BOLTO, B., D. DIXON und R. ELDRIDGE, 2004. Ion exchange for the removal of natural organic matter [online]. *Reactive and Functional Polymers*, **60**, 171-182. ISSN 13815148. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.021
- BOLTO, B., D. DIXON, R. ELDRIDGE, S. KING und K. LINGE, 2002. Removal of natural organic matter by ion exchange [online]. *Water research*, **36**(20), 5057-5065. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0043-1354(02)00231-2
- BOYER, T.H. und P.C. SINGER, 2006. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions [online]. *Water research*, **40**(15), 2865-2876. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2006.05.022
- BOYER, T.H. und P.C. SINGER, 2008. Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange [online]. *Environmental science & technology*, **42**(2), 608-613. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/es071940n
- BOYER, T.H., P.C. SINGER und G.R. AIKEN, 2008. Removal of dissolved organic matter by anion exchange: effect of dissolved organic matter properties [online]. *Environmental science & technology*, **42**(19), 7431-7437. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/es800714d
- BWB, 2021. *Analysendaten der Wasserwerke* [online]. *Jahresmedianwerte 2020* [Zugriff am: 3. November 2021]. Verfügbar unter: <https://www.bwb.de/de/assets/downloads/analysewerte-wasserwerke.pdf>
- CĂLINESCU, O., N.M. MARIN, D. IONIȚĂ, L.F. PASCU, A. TUDORACHE, G. SURPĂȚEANUE, I.A. BADEA und H.Y. ABOUL-ENEIN, 2016. Selective removal of sulfate ion from different drinking waters [online]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **6**, 164-168. ISSN 22151532. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.enmm.2016.10.004
- COMSTOCK, S.E. und T.H. BOYER, 2014. Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness [online]. *Chemical Engineering Journal*, **241**, 366-375. ISSN 13858947. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.cej.2013.10.073
- CORNELISSEN, E.R., N. MOREAU, W.G. SIEGERS, A.J. ABRAHAMSE, L.C. RIETVELD, A. GREFTE, M. DIGNUM, G. AMY und L.P. WESSELS, 2008. Selection of anionic exchange resins for removal

- of natural organic matter (NOM) fractions [online]. *Water research*, **42**(1-2), 413-423. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2007.07.033
- CREUTZFELDT, B., 2021. *Die Wasserwirtschaft Berlins - aktuelle und perspektivische Herausforderungen*. Cottbus, 2021. 1. Wasserkonferenz Lausitz „Bergbau-Wasser-Klima“.
- CRITTENDEN, J., J. BERRIGAN und D. HAND, 1986. Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffusivity [online]. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, **58**, 312-319. *Journal (Water Pollution Control Federation)*. Verfügbar unter: doi:10.2307/25042907
- CRITTENDEN, J.C., 2012. *MWH's water treatment. Principles and design*. 3rd ed. Hoboken N.J.: John Wiley & Sons. ISBN 9780470405390.
- CROUÉ, J.-P., D. VIOLLEAU, C. BODAIRE und B. LEGUBE, 1999. Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin [online]. *Water Science and Technology*, **40**(9). ISSN 0273-1223. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0273-1223(99)00658-7
- DARBI, A., T. VIRARAGHAVAN, Y.-C. JIN, L. BRAUL und D. CORKAL, 2003. Sulfate Removal from Water [online]. *Water Quality Research Journal*, **38**(1), 169-182. ISSN 1201-3080. Verfügbar unter: doi:10.2166/wqrj.2003.011
- DARDEL, F. de und T.V. ARDEN, 2012. Ion Exchangers. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN 3527306730.
- DAVIES, GEOFFREY, GHABBOUR und E. A., 2001. *Humic substances. Structures, models and functions ; [based on the proceedings of the Fifth Humic Substances Seminar held on 21 - 23 March 2001 at Northeastern University, Boston, Massachusetts]*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. Special publication / Royal Society of Chemistry. 273. ISBN 0-85404-8 11-1.
- DEL LAURA MORAL, L., Y.J. CHOI und T.H. BOYER, 2020. Comparative removal of Suwannee River natural organic matter and perfluoroalkyl acids by anion exchange: Impact of polymer composition and mobile counterion [online]. *Water research*, **178**, 115846. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2020.115846
- DEUTSCHE AKKREDITIERUNGSSTELLE GMBH, 2020. *Anlage zur Akkreditierungsurkunde D-PL-17289-01-00 nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018* [online]. *Urkundeninhaber: Berliner Wasserbetriebe (BWB) Labor*. 26. September 2022, 12:00. Verfügbar unter: <https://www.bwb.de/de/assets/downloads/akkreditierungsurkunde.pdf>
- Deutschen Institut für Normung (DIN). DIN 54402:2009-04:2009, *Prüfung von Ionenaustauschern - Bestimmung der Totalen Kapazität von Anionenaustauschern*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- DIXIT, F., B. BARBEAU und M. MOHSENI, 2018. Characteristics of competitive uptake between Microcystin-LR and natural organic matter (NOM) fractions using strongly basic anion exchange resins [online]. *Water research*, **139**, 74-82. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2018.03.074

- DIXIT, F., B. BARBEAU und M. MOHSENI, 2020. Impact of natural organic matter characteristics and inorganic anions on the performance of ion exchange resins in natural waters [online]. *Water Supply*, **20**(8), 3107-3119. ISSN 1606-9749. Verfügbar unter: doi:10.2166/ws.2020.197
- DONG, H., 2019. *Development of Hybrid Ion Exchange Processes Driven by Carbon Dioxide (HIX-CO<sub>2</sub>)*. Dissertation. Lehigh.
- DONG, H., C.S. SHEPSKO, M. GERMAN und A.K. SENGUPTA, 2018. Hybrid Ion Exchange Desalination (HIX-Desal) of Impaired Brackish Water Using Pressurized Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) as the Source of Energy and Regenerant [online]. *Environmental Science & Technology Letters*, **5**(11), 701-706. ISSN 2328-8930. Verfügbar unter: doi:10.1021/acs.estlett.8b00487
- DONG, H., H. CHEN und A.K. SENGUPTA, 2021. CO<sub>2</sub> Utilization for Water Treatment: Ion Exchange Nitrate Removal Driven by CO<sub>2</sub> without Producing Spent Brine Regenerant [online]. *ACS ES&T Water*, **1**(10), 2275-2283. ISSN 2690-0637. Verfügbar unter: doi:10.1021/acsestwater.1c00254
- DONG, H., M. GERMAN, L. TIAN und A.K. SENGUPTA, 2020. Multifunctional ion exchange pretreatment driven by carbon dioxide for enhancing reverse osmosis recovery during impaired water reuse [online]. *Desalination*, **485**, 114459. ISSN 00119164. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.desal.2020.114459
- DONG, H., T. LIN und A.K. SENGUPTA, 2020. Field validation of multifunctional ion exchange process for reverse osmosis pretreatment and phosphate recovery during impaired water reuse [online]. *Journal of Water Process Engineering*, **36**, 101347. ISSN 22147144. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jwpe.2020.101347
- DONG, H., Z. WU, M.J. LIU und W.A. TARPEH, 2021. The role of intraparticle diffusion path length during electro-assisted regeneration of ion exchange resins: Implications for selective adsorbent design and reverse osmosis pretreatment [online]. *Chemical Engineering Journal*, **407**, 127821. ISSN 13858947. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.cej.2020.127821
- DORFNER, K., Hg., 1991. *Ion exchangers*. Berlin: De Gruyter. ISBN 3-11-010341-9.
- DVGW. DVGW W 235-1:2009, *Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung – Teil 1: Grundsätze und Verfahren*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches.
- DVGW. DVGW W 235-3 (A):2012, *Zentrale Enthärtung in der Trinkwasserversorgung - Ionenaustauschverfahren*. Bonn: Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches.
- EDGAR, M. und T.H. BOYER, 2021. Removal of natural organic matter by ion exchange: Comparing regenerated and non-regenerated columns [online]. *Water research*, **189**, 116661. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2020.116661

- EIFLER, D., 2005. *Charakterisierung von Huminstoffen durch Fraktionierung und Metallgehaltsbestimmung mittels eines gekoppelten Systems Kapillarelektrophorese - induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer* [online]. Dissertation. Hamburg [Zugriff am: 25. Oktober 2021]. Verfügbar unter: <https://ediss.sub.uni-hamburg.de/handle/ediss/1009>
- FILELLA, M., 2009. Freshwaters: which NOM matters? [online]. *Environmental Chemistry Letters*, **7**(1), 21-35. ISSN 1610-3653. Verfügbar unter: doi:10.1007/s10311-008-0158-x
- FINKBEINER, P., G. MOORE, T. TSEKA, T.T.I. NKAMBULE, L. de KOCK, B. JEFFERSON und P. JARVIS, 2019. Interactions between Organic Model Compounds and Ion Exchange Resins [online]. *Environmental science & technology*, **53**(16), 9734-9743. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/acs.est.9b02139
- FRIMMEL, F.H., 2002. *Refractory organic substances in the environment*. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 3527301739.
- FRITZ, J. und E. LEIBER, 1994. *Erzielung eines chemikalienunabhängigen Regenerierbetriebes durch verfahrenstechnische Optimierung der CO<sub>2</sub>-Rückgewinnung beim Ionenaustauschsystem CARIX. Forschungsvorhaben: 02 WT 8803/8*. Bundesministerium für Forschung und Technologie; Land Baden Württemberg.
- FU, P.L. und J.M. SYMONS, 1990. Removing Aquatic Organic Substances by Anion Exchange Resins [online]. *Journal - American Water Works Association*, **82**(10), 70-77. ISSN 0003150X. Verfügbar unter: doi:10.1002/j.1551-8833.1990.tb07039.x
- GELBRECHT, J., A. CABEZAS, M. HUPFER und D. ZAK, 2016. Sulfatbelastung der Spree Ursachen, Wirkungen und aktuelle Erkenntnisse. *IGB Dossier*. IGB Dossier.
- GILFELK, M., G. MASSMANN, G. NÜTZMANN und S. HILT, 2018. Potential Impacts of Induced Bank Filtration on Surface Water Quality: A Conceptual Framework for Future Research [online]. *Water*, **10**(9), 1240. Water. Verfügbar unter: doi:10.3390/w10091240
- GIMBEL, R., M. JEKEL und R. LIEßFELD, 2004. *Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Band 6*. 2. Auflage. München: Oldenbourg Industrieverl. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung. 6. ISBN 3-486-26365-X.
- GREENLEAF, J.E. und A.K. SENGUPTA, 2009. Flue Gas Carbon Dioxide Sequestration during Water Softening with Ion-Exchange Fibers [online]. *Journal of Environmental Engineering*, **135**(6), 386-396. ISSN 0733-9372. Verfügbar unter: doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000065
- GREENLEAF, J.E. und A.K. SENGUPTA, 2012. Carbon Dioxide Regeneration of Ion Exchange Resins and Fibers: A Review [online]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **30**(4), 350-371. ISSN 0736-6299. Verfügbar unter: doi:10.1080/07366299.2012.686859

- GRÜNHEID, S., G. AMY und M. JEKEL, 2005. Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge [online]. *Water research*, **39**(14), 3219-3228. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2005.05.030
- Guidelines for drinking-water quality*, 2011. 4. ed. Geneva: World Health Organization. ISBN 978 92 4 154815 1.
- HAGEN, K., 1984. *Teilentsalzung nach dem CARIX-Verfahren mit Schwerpunkt Nitrat-, Härteverringerng. Abschlussbericht über die Versuche im Wasserwerk Weiler der GEW/Köln*. Kulmbach.
- HALIM, M. und M.A. ISLAM, 2002. Capacity determination of an anion-exchange resin by adding with and without pre-added salt, **25**, 43-50.
- HANDL, S., C. SCHMOLLER und R. PERFLER, 2020. Uferfiltration – Stand der Technik und neue Herausforderungen [online]. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, **72**(11-12), 464-471. ISSN 0945-358X. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00506-020-00714-4
- HANDL, S., E. MAYR und R. PERFLER, 2017. Brunnenmonitoring – Beurteilung von Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit bei Uferfiltratbrunnen [online]. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, **69**(5-6), 240-246. ISSN 0945-358X. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00506-017-0385-0
- HAYES, R.E., A. AFACAN und B. BOULANGER, 1995. An equation of motion for an incompressible Newtonian fluid in a packed bed [online]. *Transport in Porous Media*, **18**(2), 185-198. ISSN 0169-3913. Verfügbar unter: doi:10.1007/BF01064677
- HELFFERICH, F., 1956. Kinetik des Ionenaustauschs [online]. *Angewandte Chemie*, **68**(22), 693-698. ISSN 00448249. Verfügbar unter: doi:10.1002/ange.19560682203
- HELFFERICH, F., 1965. Ion-Exchange Kinetics. V. Ion Exchange Accompanied by Reactions [online]. *The Journal of Physical Chemistry*, **69**(4), 1178-1187. ISSN 0022-3654. Verfügbar unter: doi:10.1021/j100888a015
- HELFFERICH, F.G., 1995. *Ion exchange*. Dover ed. New York: Dover Publications. Dover science books. ISBN 0486687848.
- HÖLL, W. und B. KIEHLING, 1981. Regeneration of anion exchange resins by calcium carbonate and carbon dioxide [online]. *Water research*, **15**(8), 1027-1034. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/0043-1354(81)90212-8
- HÖLL, W. und B. KIEHLING, 1983. Partial demineralization by ion exchange using carbon dioxide as regenerant part I: evaluation of the regeneration of weak acid ion exchange resins in the presence of anion exchanger material [online]. *Desalination*, **48**(3), 253-266. ISSN 00119164. Verfügbar unter: doi:10.1016/0011-9164(83)85002-4

- HÖLL, W. und G. GEISELHART, 1978. Kinetics of the neutralisation of weak acid ion exchange resins with different solutions [online]. *Desalination*, **25**(3), 217-226. ISSN 00119164. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0011-9164(00)80321-5
- HÖLL, W. und H. SONTHEIMER, 1975. Untersuchungen zur Kinetik der Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher [online]. *Chemie Ingenieur Technik*, **47**(14), 615. ISSN 0009286X. Verfügbar unter: doi:10.1002/cite.330471413
- HÖLL, W. und K. HAGEN, 2009. Das CARIX-Verfahren – eine langjährig erprobte Technologie [online]. Ionenaustausch, Mischbetttechnologie, zentrale Nitrat-, Härte-, Sulfatreduzierung, CO<sub>2</sub>-Regeneration, nachgewiesene Praxistauglichkeit. *Das CARIX-Verfahren - eine langjährig erprobte Technologie*, (Spezial 1). Das CARIX-Verfahren - eine langjährig erprobte Technologie [Zugriff am: 7. Juli 2022]. Verfügbar unter: <https://gwf-wasser.de/produkt/das-carix-verfahren-eine-langjaehrig-erprobte-technologie/>
- HÖLL, W. und R. KIRCH, 1978. Regeneration of weak base ion exchange resins [online]. *Desalination*, **26**(2), 153-162. ISSN 00119164. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0011-9164(00)82197-9
- HÖLL, W., 1984a. *Nitrat- und Sulfatentfernung aus Wässern durch Ionenaustausch gegen Hydrogenkarbonationen unter besonderer Beobachtung der direkten Regeneration mit Kohlendioxid und Calciumcarbonat. Forschungsbericht O2-WT 921*. BMFT. Karlsruhe.
- HÖLL, W., 1984b. Optical verification of ion exchange mechanisms in weak electrolyte resins [online]. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, **2**(1-2), 93-101. ISSN 01676989. Verfügbar unter: doi:10.1016/0167-6989(84)90012-6
- HÖLL, W.H. und B. KIEHLING, 1982a. Regeneration eines Ionenaustauschermischbetts mit CO<sub>2</sub> zur Teilentsalzung von Trinkwasser. *Vom Wasser*, (59), 207 - 220. Vom Wasser.
- HÖLL, W.H. und B. KIEHLING, 1982b. Teilentsalzung mit Entkarbonisierung durch ein Mischbett aus schwach saurem und stark basischem Ionenaustauschermaterial.
- HÖLL, W.H. und K. HAGEN, 1992. Municipal Drinking Water Treatment by the CARIX Ion Exchange Process [online], 136-143. Verfügbar unter: doi:10.1007/978-94-011-2864-3\_18
- HÖLL, W.H. und K. HAGEN, 2002. Partial demineralisation of drinking water using carbon dioxide regenerated ion exchangers [online]. *Water Supply*, **2**(1), 57-62. ISSN 1606-9749. Verfügbar unter: doi:10.2166/ws.2002.0007
- HÖLL, W.H. und W. FEUERSTEIN, 1986. Partial demineralization of water by ion exchange using carbon dioxide as regenerant part III: field tests for drinking water treatment [online]. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, **4**(2), 147-153. ISSN 01676989. Verfügbar unter: doi:10.1016/0167-6989(86)90009-7
- HÖLL, W.H., 1985. *Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrenskonzepts zur Teilentsalzung von Wasser mit Ionenaustauschern unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerierchemikalie*. Habilitation. Karlsruhe.



- HÖLL, W.H., 1995. CARIX Process. A Novel Approach to Desalination by Ion Exchange. In: A.K. SENGUPTA, Hg. *Ion exchange technology. Advances in pollution control*. Lancaster Pa.: Technomic Pub, S. 271-313. ISBN 1566762413.
- HU, Y., J. FOSTER und T.H. BOYER, 2016. Selectivity of bicarbonate-form anion exchange for drinking water contaminants: Influence of resin properties [online]. *Separation and Purification Technology*, **163**, 128-139. ISSN 13835866. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.seppur.2016.02.030
- HUBER, S.A., A. BALZ, M. ABERT und W. PRONK, 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography--organic carbon detection--organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [online]. *Water research*, **45**(2), 879-885. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2010.09.023
- INAMUDDIN und M. LUQMAN, Hg., 2012. *Ion Exchange Technology I. Theory and Materials* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands. ISBN 9789400717008. Verfügbar unter: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10653480>
- INGLEZAKIS, V., 2010a. Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - part I: modeling fundamentals and hydraulics analysis. *Journal of Engineering Studies and Research*, **16**. Journal of Engineering Studies and Research.
- INGLEZAKIS, V., 2010b. Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment -Part II: Scale-up and approximate design methods. *Journal of Engineering Studies and Research*, **16**. Journal of Engineering Studies and Research.
- INGLEZAKIS, V.J., 2006. *Adsorption, ion exchange, and catalysis. Design of operations and environmental applications*. Boston: Elsevier. ISBN 9780080463667.
- KALTOFEN, M., J. BURGSCHEWIGER, B. CREUTZFELDT, J. WALTHER, K. EULITZ, B. FISCHER, O. von HOEGEN und J. KRAUSE, 2020. *Sulfat in der Spree: Gefährdung, Bewirtschaftung, Prognosen* [online]. Potsdam. Forum für Hydrologie und Wasserbewirtschaftung. 42.20 [Zugriff am: 24. September 2021]. Verfügbar unter: [https://www.researchgate.net/publication/343737670\\_Sulfat\\_in\\_der\\_Spree\\_Gefahrdung\\_Bewirtschaftung\\_Prognosen](https://www.researchgate.net/publication/343737670_Sulfat_in_der_Spree_Gefahrdung_Bewirtschaftung_Prognosen)
- KÄMMLER, J., A. OGAY und M. ERNST, 2021. Adsorptionsverhalten von natürlichen organischen Substanzen aus Grundwässern an stark basischen Anionenaustauschern. In: WASSERCHEMISCHE GESELLSCHAFT – FACHGRUPPE IN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER E.V., Hg. *Kurzreferate zur Wasser 2021. Wasser 2021 – Wasserchemische Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker*. Mülheim an der Ruhr, S. 204-208.
- KANNAN, P., P. PAL und F. BANAT, 2020. Design of adsorption column for reclamation of methyldiethanolamine using homogeneous surface diffusion model [online]. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, **75**, 82. ISSN 1294-4475. Verfügbar unter: doi:10.2516/ogst/2020073

- KLEEBOG, A., 2012. Eintrag und Wirkung von Sulfat in Oberflächengewässern [online]. *Handbuch Angewandte Limnologie: Grundlagen - Gewässerbelastung - Restaurierung - Aquatische Ökotoxikologie - Bewertung - Gewässerschutz*, (30), 1-34. Handbuch Angewandte Limnologie: Grundlagen - Gewässerbelastung - Restaurierung - Aquatische Ökotoxikologie - Bewertung - Gewässerschutz. Verfügbar unter: doi:10.1002/9783527678488.hbal2012004
- KÖLLE, W., Hg., 2012. *Wasseranalysen - Richtig Beurteilt. Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte Nach Trinkwasserverordnung und EU-Trinkwasserrichtlinie* [online]. 3rd ed. Newark: John Wiley & Sons Incorporated. ISBN 978-3-527-32522-1. Verfügbar unter: <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz273849700cov.htm>
- KÖPPKE, J.M., 2022. *Regeneration und Fouling-Verhalten eines stark basischen Anionenaustauschers bei erhöhten DOC Zulaufwerten*. Bachelorarbeit. Hamburg.
- KRÜGER, M.G., 2016. *Entwicklung einer kriterienbasierten Bewertungsmethodik zum Vergleich von Varianten zukünftiger Aufbereitungsverfahren für das Wasserwerk Sulzfeld im Rahmen der Studie 2040 der Fernwasserversorgung Franken*. Masterarbeit. Darmstadt.
- KUMAR, P., I. MEHROTRA, A. GUPTA und S. KUMARI, 2017. Riverbank Filtration: A Sustainable Process to Attenuate Contaminants during Drinking Water Production [online]. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, **6**(1), 150-161. Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Verfügbar unter: doi:10.13044/j.sdewes.d5.0176
- KUMM, A., 2019. *Wasserchemische Analyse des Trinkwasserverteilungsnetzes der BWB und Ermittlung von Grenzkonzentrationen für die weitergehende Aufbereitung durch eine Sulfatentfernung bzw. Teilenthärtung*. Masterarbeit. Berlin.
- KUNKEL, 2004. *Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland*. Jülich: Forschungszentrum Zentralbibliothek. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Umwelt = Environment. 47. ISBN 3-89336-353-X.
- KUS, P., K. KUNESOVA und M. SLOUF, 2014. Comparison of Regeneration Efficiency of Strong Base Anion Exchangers Fouled by Iron and Humic Acids [online]. *Separation Science and Technology*, **49**(15), 2352-2357. ISSN 0149-6395. Verfügbar unter: doi:10.1080/01496395.2014.925475
- LANDESAMT FÜR UMWELT BRANDENBURG, Hg., 2020. *Ergebnisse Sulfatmonitoring 2019* [online]. Landesamt für Umwelt Brandenburg (LfU) [Zugriff am: 23. September 2021]. Verfügbar unter: <https://lfu.brandenburg.de/sixcms/media.php/9/Sulfatmonitoring-2019.pdf>
- LEENHEER, J.A. und J.-P. CROUÉ, 2003. Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter [online]. *Environmental Science & Technology*, **37**(1), 18A-26A. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/es032333c

- LEVCHUK, I., J.J. RUEDA MÁRQUEZ und M. SILLANPÄÄ, 2018. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange - A review [online]. *Chemosphere*, **192**, 90-104. Chemosphere. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.10.101
- LIBERTI, L. und F.G. HELFFERICH, Hg., 1983. *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*. Dordrecht: Springer. NATO ASI Series, Series E. 71. ISBN 978-94-009-6899-8.
- LIU, Z., I. PAPINEAU, M. MOHSENI, S. PELDSZUS, P.R. BÉRUBÉ, S. SAUVÉ und B. BARBEAU, 2021. Operating Bicarbonate-Form versus Chloride-Form Ion Exchange Resins without Regeneration for Natural Organic Matter Removal [online]. *ACS ES&T Water*, **1**(6), 1456-1463. ISSN 2690-0637. Verfügbar unter: doi:10.1021/acsestwater.1c00040
- LIU, Z., K.M. LOMPE, M. MOHSENI, P.R. BÉRUBÉ, S. SAUVÉ und B. BARBEAU, 2020. Biological ion exchange as an alternative to biological activated carbon for drinking water treatment [online]. *Water research*, **168**, 115148. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2019.115148
- LIU, Z., M. MOHSENI, S. SAUVÉ und B. BARBEAU, 2022. Segmented regeneration of ion exchange resins used for natural organic matter removal [online]. *Separation and Purification Technology*, **303**, 122271. ISSN 13835866. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.seppur.2022.122271
- MACCARTHY, P., 2001a. THE PRINCIPLES OF HUMIC SUBSTANCES [online]. *Soil Science*, **166**(11), 738-751. ISSN 0038-075X. Verfügbar unter: doi:10.1097/00010694-200111000-00003
- MACCARTHY, P., 2001b. The principles of humic substances: An introduction to the first principle. In: E.A. GHABBOUR und G. DAVIES, Hg. *Humic Substances*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, S. 19-30. ISBN 978-0-85404-811-3.
- MASSMANN, G., A. PEKDEGER, T. HEBERER, G. GRÜTZMACHER, U. DÜNNBIER, A. KNAPPE, H. MEYER und A. MECHLINSKI, 2007. Drinking-Water Production in Urban Environments – Bank Filtration in Berlin [online]. *Grundwasser*, **12**(3), 232-245. ISSN 1430-483X. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00767-007-0036-7
- MATILAINEN, A., E.T. GJESSING, T. LAHTINEN, L. HED, A. BHATNAGAR und M. SILLANPÄÄ, 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment [online]. *Chemosphere*, **83**(11), 1431-1442. Chemosphere. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.chemosphere.2011.01.018
- Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Energie Brandenburg. *Sulfatmessung in der Spree: Richtwert für Sulfat in 2020 mehr als 37 Mal überschritten. Das Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe (LBGR) prüft Maßnahmen*, 12. September 2020. Neubrück [Zugriff am: 23. September 2021]. Verfügbar unter: <https://mwae.brandenburg.de/de/sulfatmessung-in-der-spree-richtwert-für-sulfat-in-2020-mehr-als-37-mal-überschritten/bb1.c.678324.de>

- MÖLLER, K. und J. BURGSCHEWIGER, Hg., 2008. *Wasserversorgungskonzept für Berlin und für das von den BWB versorgte Umland (Entwicklung bis 2040)* [online]. Berlin [Zugriff am: 4. November 2021]. Verfügbar unter: <https://www.berlin.de/sen/uvk/umwelt/wasser-und-geologie/grundwasser/wasserversorgungskonzept-bis-2040/>
- NESS, A. und T.H. BOYER, 2017. Pilot-Scale Evaluation of Bicarbonate-Form Anion Exchange for DOC Removal in Small Systems [online]. *Journal - American Water Works Association*, **109**, E513-E513. Journal - American Water Works Association. Verfügbar unter: doi:10.5942/jawwa.2017.109.0124
- NEUBERT, L.V., 2022. *Konstruktion und Betrieb einer Versuchsanlage zur Untersuchung eines mit Kohlensäure regenerierten Ionenaustausch-Mischbettverfahrens zur Trinkwasseraufbereitung*. Masterarbeit. Berlin.
- NIGHTINGALE, E.R., 1959. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions [online]. *The Journal of Physical Chemistry*, **63**(9), 1381-1387. ISSN 0022-3654. Verfügbar unter: doi:10.1021/j150579a011
- PELL, M., 1990. *Gas fluidization*. Amsterdam: Elsevier. Handbook of powder technology / ed. by J. C. Williams and T. Allen. Vol. 8. ISBN 9780444883353.
- PODDAR, M., 2013. A Review on the Use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on Predicting Adsorption of Various Contaminants [online]. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, **3**(1), 77-85. ISSN 23192399. Verfügbar unter: doi:10.9790/2402-0317785
- PUROLITE, 2022. *Cleaning Methods for Fouled Ion Exchange Resins* [online] [Zugriff am: 4. Oktober 2022]. Verfügbar unter: <https://www.purolite.com/dam/jcr:a4023540-b98f-41cc-850f-36095a28d146/Cleaning-Methods-for-Fouled-Ion-Exchange-Resins.pdf>
- PÜRSCHEL, M., 2014. *Uptake of NOM fractions by anion exchangers in demineralization and drinking water plants* [online]. Dissertation. Dresden [Zugriff am: 17. Mai 2022]. Verfügbar unter: [https://tud.qucosa.de/landing-page/?tx\\_dlf\[id\]=https%3A%2F%2Ftud.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A27481%2Fmets](https://tud.qucosa.de/landing-page/?tx_dlf[id]=https%3A%2F%2Ftud.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A27481%2Fmets)
- RAHMANI, S., 2017. *The removal mechanism of natural organic matter by ion exchange resins from thermodynamic perspectives*. Dissertation. Vancouver: University of British Columbia.
- REGAN, S., P. HYNDS und R. FLYNN, 2017. An overview of dissolved organic carbon in groundwater and implications for drinking water safety [online]. *Hydrogeology Journal*, **25**(4), 959-967. ISSN 1431-2174. Verfügbar unter: doi:10.1007/s10040-017-1583-3
- RIEGEL, M., 2009. *Untersuchungen zur Elimination von natürlichen Uranspezies aus Wässern mit Hilfe schwach basischer Anionenaustauscher*. Dissertation. Karlsruhe.
- ROHM AND HAAS - LENNTECH, 2007. *AMBERLITE PWC11 - Technical Data Sheet*.

- ROHM AND HAAS - LENNTECH. *AMBERLITE PWA12 - Technical Data Sheet* [online] [Zugriff am: 30. August 2022]. Verfügbar unter: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Rohm-&Haas-Amberlite-PWA12-L.pdf>
- ROKICKI, C.A. und T.H. BOYER, 2011. Bicarbonate-form anion exchange: affinity, regeneration, and stoichiometry [online]. *Water research*, **45**(3), 1329-1337. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2010.10.018
- RÖMKENS, P.F., J. BRIL und W. SALOMONS, 1996. Interaction between Ca<sup>2+</sup> and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization [online]. *Applied Geochemistry*, **11**(1-2), 109-115. ISSN 08832927. Verfügbar unter: doi:10.1016/0883-2927(95)00051-8
- RUHLAND, A., 2004. *Entscheidungsunterstützung zur Auswahl von Verfahren der Trinkwasseraufbereitung an den Beispielen der Arsenentfernung und zentrale Enthärtung*. Dissertation. Berlin.
- SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT, LANDWIRTSCHAFT UND GEOLOGIE, Hg., 2012. *VO-DAMIN - Verbesserung der Wassergüte in Bergbaugebieten. Reinigungsverfahren von Grundwasser und Oberflächengewässern* [online]. Arbeitspaket 4. Dresden [Zugriff am: 21. September 2021]. Verfügbar unter: [https://www.wasser.sachsen.de/download/Endbericht\\_TP\\_04\\_Reinigungsverfahren.pdf](https://www.wasser.sachsen.de/download/Endbericht_TP_04_Reinigungsverfahren.pdf)
- SARKAR, S., J.E. GREENLEAF und A.K. SENGUPTA, 2009. Ion Exchange Technology [online]. Verfügbar unter: doi:10.1002/0471440264.pst171
- SAUER, U. und H. GRUBER, 2019. Das Wasserwerk Moos. *wwt wasserwirtschaft wassertechnik*, **06/2019**, 35-41. *wwt wasserwirtschaft wassertechnik*.
- SAUER, U., 2016. *Antrag auf Erlaubnis zur Einleitung von Eluat in die Vorflut Wasserwerk Bornheim - CARIX® - Anlage*. Bayreuth.
- SCHAEFER, C.E., D. NGUYEN, P. HO, J. IM und A. LEBLANC, 2019. *Assessing Rapid Small-Scale Column Tests for Treatment of Perfluoroalkyl Acids by Anion Exchange Resin*. 58.
- SCHÄFER, M., V.T. KEMTCHOU und U.A. PEUKER, 2016. The grinding of porous ion exchange particles [online]. *Powder Technology*, **291**, 14-19. ISSN 00325910. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.powtec.2015.12.003
- SCHULZ, M., 2020. *Entfernung natürlicher organischer Stoffe durch die Verfahrenskombination Flockung-Ultrafiltration bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer*.
- SCHULZ, M., J. WINTER, H. WRAY, B. BARBEAU und P. BÉRUBÉ, 2017. Biologically active ion exchange (BIEX) for NOM removal and membrane fouling prevention [online]. *Water Supply*, **17**(4), 1178-1184. ISSN 1606-9749. Verfügbar unter: doi:10.2166/ws.2017.016
- SENATSWERWALTUNG FÜR GESUNDHEIT, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ, Hg., 2007. *Grundwasser in Berlin. Vorkommen - Nutzung - Schutz - Gefährdung* [online]. Berlin [Zugriff am: 14. Oktober 2022]. Verfügbar unter:

[https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwixjbuT8t\\_6AhUmQfED-HdhXB8cQFnoECCoQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.berlin.de%2Fsen%2Fuvk%2F\\_assets%2Fumwelt%2Fwasser-und-geologie%2Fpublikationen-und-merkblaetter%2Fgrundwasser-broschuere.pdf&usg=AOvVaw1QQEOGz8b5H41i3KRzL3hq](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwixjbuT8t_6AhUmQfED-HdhXB8cQFnoECCoQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.berlin.de%2Fsen%2Fuvk%2F_assets%2Fumwelt%2Fwasser-und-geologie%2Fpublikationen-und-merkblaetter%2Fgrundwasser-broschuere.pdf&usg=AOvVaw1QQEOGz8b5H41i3KRzL3hq)

SENGUPTA, A.K., 2017. *Ion exchange in environmental processes. Fundamentals, applications and sustainable technology*. First edition. Hoboken NJ USA: Wiley. ISBN 9781119421283.

SHOBA, V.N. und K.V. CHUDNENKO, 2014. Ion exchange properties of humus acids [online]. *Eurasian Soil Science*, **47**(8), 761-771. ISSN 1064-2293. Verfügbar unter: doi:10.1134/S1064229314080110

SHUANG, C., J. WANG, H. LI, A. LI und Q. ZHOU, 2015. Effect of the chemical structure of anion exchange resin on the adsorption of humic acid: behavior and mechanism [online]. *Journal of colloid and interface science*, **437**, 163-169. Journal of colloid and interface science. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jcis.2014.09.011

SILLANPÄÄ, M., 2014. *Natural Organic Matter in Water. Characterization and Treatment Methods* [online]. Burlington: Elsevier Science. ISBN 9780128017197. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/book/978-0-12-801503-2>

SLATER, M.J., Hg., 1991. *Principles of ion exchange technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 9780750611152.

SPERLICH, A., 2010. Phosphate Adsorption onto Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Wastewater Reuse [online]. Verfügbar unter: doi:10.14279/depositonce-2573

STEEB, B., 1988. Teilentsalzung nach dem CARIX-Verfahren mit dem Schwerpunkt der Enthärtung [online]. *DVGW-Schriftenreihe Wasser*, (107), 167-196. DVGW-Schriftenreihe Wasser [Zugriff am: 8. Juli 2022]. Verfügbar unter: <https://katalog.slub-dresden.de/id/0-1086853962>

STEINBERG, C.E.W., 2003. *Ecology of Humic Substances in Freshwaters*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-642-07873-6.

STETTER, D., 2004. *Dimensionierung von Chelat-Ionenaustauschern bei der Trinkwasseraufbereitung*. Dissertation. Essen.

SUTZKOVER-GUTMAN, I., D. HASSON und R. SEMIAT, 2010. Humic substances fouling in ultrafiltration processes [online]. *Desalination*, **261**, 218-231. ISSN 00119164. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.desal.2010.05.008

SYMONS, J.M., P.L. FU und P.H.-S. KIM, 1995. Sorption and Desorption Behavior of Natural Organic Matter onto Strong-Base Anion Exchangers. In: A.K. SENGUPTA, Hg. *Ion exchange technology. Advances in pollution control*. Lancaster Pa.: Technomic Pub, S. 149-192. ISBN 1566762413.

- TAN, Y. und J.E. KILDUFF, 2007. Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins [online]. *Water research*, **41**(18), 4211-4221. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2007.05.050
- THENG, B., 2012. Humic Substances. In: *Developments in Clay Science Volume 4*: Elsevier, S. 391-456. ISBN 9780444533548.
- THURMAN, E.M., 1985. Aquatic Humic Substances. In: E.M. THURMAN, Hg. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Dordrecht: Springer Netherlands, S. 273-361. ISBN 978-94-009-5095-5.
- UMWELTBUNDESAMT, 2020. *Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 22. Änderung – (Stand: Dezember 2020)* [online] [Zugriff am: 28. September 2021]. Verfügbar unter: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/201208\\_22.\\_bekanntmachung\\_der\\_liste\\_der\\_aufbereitungsstoffe\\_und\\_desinfektionsverfahren\\_gemaess\\_ss\\_11\\_der\\_trinkwv\\_unterzeichnet.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/5620/dokumente/201208_22._bekanntmachung_der_liste_der_aufbereitungsstoffe_und_desinfektionsverfahren_gemaess_ss_11_der_trinkwv_unterzeichnet.pdf)
- US EPA und OFFICE OF WATER, 2003. Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Sulfate, February 2003.
- VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES. Verfahren zur Reduktion von Spurenelementen in Wasser durch Ionenaustauschfilter. Erfinder: U. SAUER, H. SEYFFERTH UND K. HAGEN. Anmeldung: 23. Oktober 2015. Deutschland. 15003035.1.
- VEOLIA, 2022. *Handbook of Industrial Water Treatment - External Treatment - Chapter 08 - Ion Exchange, Water Demineralization & Resin Testing* [online] [Zugriff am: 4. Oktober 2022]. Verfügbar unter: <https://www.watertechnologies.com/handbook/chapter-08-ion-exchange#RESIN%20FOULING%20AND%20DEGRADATION>
- Verfahren zur Teilentsalzung von Wässern mit einer Kombination von schwach saurem und basischem Ionenaustauschermaterial und anschließender Regeneration des Ionenaustauschermaterials - European Patent Office - EP 0056850 B1. Erfinder: B. KIEHLING UND W.H. HÖLL. Anmeldung: 4. November 1981. Deutschland. 0056850 B1.
- Vorrichtung zur Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern und nachgeschalteter Membranentsalzung und Regeneration im Kreislaufverfahren. Anmeldung: 5. Juli 2021a. Deutschland.
- Vorrichtung zur Wasseraufbereitung mittels Ionenaustauscher mit Regeneration mit CO<sub>2</sub>. Anmeldung: 5. Juli 2021b. Deutschland.
- WABAG WASSERTECHNISCHE ANLAGEN GMBH; FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH. Verfahren zur Teilentsalzung von Wasser. Erfinder: K. HAGEN, P. SCHULTHEIß, H.-D. SCHMID, W. SAUERSCHELL, U. SAUER, W. HÖLL UND A. STEPANEK. Anmeldung: 15. Januar 1998. Deutschland.

- WEIDLE, A., 2019. *Untersuchungen zur schädigenden Ettringitbildung bei der Baugrundverbesserung mit hydraulischen Bindemitteln in tonmineralhaltigen Böden*. Dissertation. Mitteilungen des Institutes und der Versuchsanstalt für Geotechnik der Technischen Universität Darmstadt. Heft 107. ISBN 9783942068277.
- WILSON, A.L., 1959. Organic fouling of strongly basic anion-exchange resins [online]. *Journal of Applied Chemistry*, **9**(7), 352-359. ISSN 00218871. Verfügbar unter: doi:10.1002/jctb.5010090702
- WINTER, J., H.E. WRAY, M. SCHULZ, R. VORTISCH, B. BARBEAU und P.R. BÉRUBÉ, 2018. The impact of loading approach and biological activity on NOM removal by ion exchange resins [online]. *Water research*, **134**, 301-310. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2018.01.052
- WOLF, C. und H. BEST, 2010. Lineare Regressionsanalyse. In: C. WOLF und H. BEST, Hg. *Handbuch der sozialwissenschaftlichen Datenanalyse*. Wiesbaden: VS Verlag für Sozialwissenschaften, S. 607-638. ISBN 978-3-531-16339-0.
- WORCH, E., 1997. *Wasser und Wasserinhaltsstoffe. Eine Einführung in die Hydrochemie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag. Springer eBook Collection Computer Science and Engineering. ISBN 978-3-663-12444-3.
- WORCH, E., 2012. *Adsorption technology in water treatment. Fundamentals, processes, and modeling*. Berlin: De Gruyter. ISBN 9783110240221.
- ZAK, D., M. HUPFER, A. CABEZAS, G. JURASINSKI, J. AUDET, A. KLEEBERG, R. MCINNIS, S.M. KRISTIANSEN, R.J. PETERSEN, H. LIU und T. GOLDHAMMER, 2021. Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation [online]. *Earth-Science Reviews*, **212**, 103446. ISSN 00128252. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.earscirev.2020.103446
- ZAK, D., T. ROSSOLL, H.-J. EXNER, C. WAGNER und J. GELBRECHT, 2009. Mitigation of sulfate pollution by rewetting of fens — A conflict with restoring their phosphorus sink function? [online]. *Wetlands*, **29**(4), 1093-1103. ISSN 0277-5212. Verfügbar unter: doi:10.1672/09-102D.1
- ZIMMERMANN, K., J. WRIGHT, P. BÉRUBÉ, B. BARBEAU und M. MOHSENI, 2021. Biological ion exchange capable of sulphate-based secondary ion exchange during long-term DOC removal [online]. *Water research*, **196**, 117036. ISSN 0043-1354. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.watres.2021.117036