



IONENAUSTAUSCH FÜR LAIEN

Eine Einführung

Wasser

Wasser ist eine Flüssigkeit.

Wasser besteht aus Wassermolekülen (Formel H_2O).

Alle natürlichen Gewässer enthalten Fremdstoffen, gewöhnlich in kleinen Mengen. Das Wasser im Fluss, im Teich, im See, aus Ihrem Wasserhahn ist nicht nur H_2O , es enthält auch ein bisschen von:

- Festen, **unlöslichen** Stoffen, z.B. Sand oder Pflanzenresten. Diese können im Prinzip ausgefiltert werden;
- **Löslichen** Stoffen, die wir meistens nicht sehen und nicht filtriert werden können. Diese können anorganisch oder organisch sein, können ionisiert (elektrisch beladen) oder nicht ionisiert sein.

Die löslichen nicht ionisierten Stoffe existieren im Wasser als Moleküle mit verschiedenen Größen und chemischen Formeln, zum Beispiel:

- Kohlendioxid ist ein kleines Molekül mit einer einfachen Formel: CO_2 .
- Zucker ist eine größere Verbindung mit einer komplizierteren Formel, abgekürzt $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Wollen wir diese Stoffe vom Wasser entfernen? Ionisierte Substanzen können mit Hilfe von Ionenaustausch entfernt werden.

Ionen

Die im Wasser ionisierten Stoffe existieren als **Ionen**. Diese sind elektrisch geladene Atome oder Moleküle. Die positiv geladenen Ionen werden **Kationen** genannt, die negativ geladenen **Anionen**. Da das Wasser global elektrisch neutral ist (sonst würden wir einen elektrischen Schock bekommen, wenn wir unsere Hand ins Wasser tauchen) ist die Anzahl der positiven und der negativen Ladungen immer genau gleich.

Ionen können eine oder mehrere Ladungen tragen, gewöhnlich 1 bis 3. Ionen können aus einem einzelnen Atom bestehen, oder aus mehreren unlösbar verknüpften Atomen, also wie ein geladenes Molekül.

Beispiele:

- Monovalentes Atomkation: das Natriumion Na^+
- Divalentes Atomkation: das Calciumion Ca^{++}
- Monovalentes Molekülkation: das Ammoniumion NH_4^+
- Monovalentes Atomanion: das Chloridion Cl^-
- Monovalentes Molekülanion: das Nitration NO_3^-
- Divalentes Molekülanion: das Carbonation $CO_3^{=}$
- Divalentes Komplexanion: das Chromation $CrO_4^{=}$
- Das trivalente Aluminiumkation Al^{+++} existiert nur in stark saurer Lösung, nicht in natürlichem Wasser

Ionen bewegen sich im Wasser. Sie sind nicht fixiert, und auch nicht an Ionen der entgegen gesetzten Ladung geknüpft. Nur die Summe der Ladungen aller sich in Lösung befindenden Ionen muss null sein (gleiche Anzahl von Plus- und Minusladungen). Abbildung 1 zeigt schematisch Ionen in Wasser.

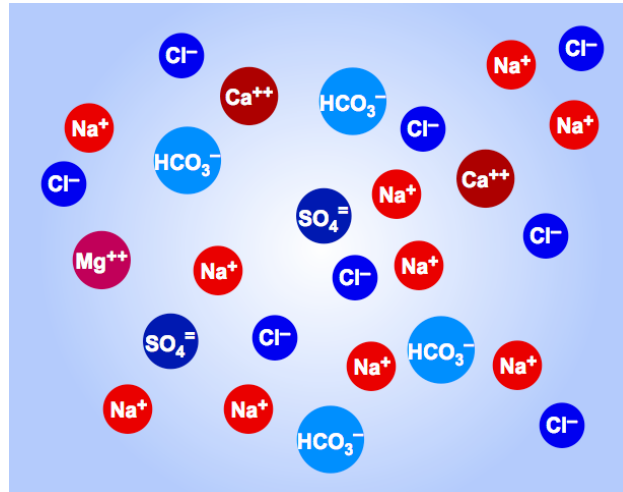


Abb. 1: Ionen sind in Wasser nicht gebunden. Die Summe der Ladungen ist konstant.

Salze sind kristallisierte Stoffe, die Kationen und Anionen in einem bestimmten Verhältnis enthalten. Zum Beispiel hat Kochsalz genau die gleiche Anzahl von Natriumkationen Na^+ und Chloridanionen Cl^- . Die chemische Formel des Kochsalzes ist NaCl . Wenn Sie Salz in Wasser lösen, werden die Kationen und Anionen freigesetzt und wandern herum, wie Abbildung 1 zeigt.

Näher betrachtet sind die Ionen im Wasser schwach mit Wassermolekülen verknüpft. Man nennt dies Hydratisierung, wobei die Kationen vom Sauerstoffatom O und die Anionen von den Wasserstoffatomen H angezogen werden, wie in Abbildung 2 gezeigt.

Ionic compound dissolved in water

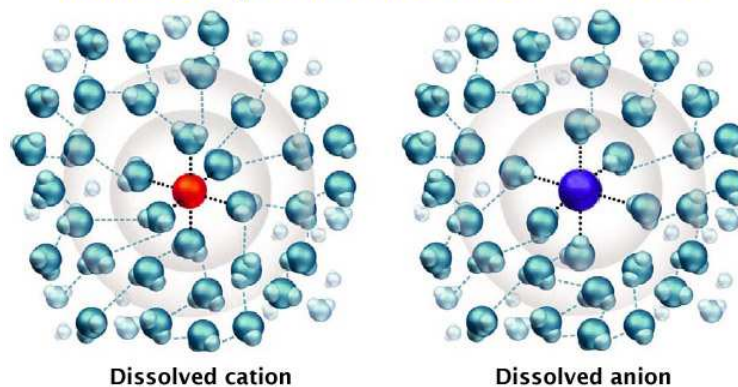


Abb. 2: Ionen in Wasser, z.B. Na^+ und Cl^- (Kochsalz NaCl)

Magnesiumsulfat ist ein Salz mit genau derselben Anzahl an Magnesiumkationen (Mg^{++} , doppelt geladen) wie Sulfatanionen (SO_4^- , ebenfalls doppelt geladen), so dass die chemische Formel MgSO_4 lautet.

Calciumchlorid besteht aus Calciumkationen (Ca^{++} , doppelt geladen) und Chloridanionen (Cl^- , einfach geladen). Es braucht zwei Chloridionen um ein Calciumion auszubalancieren. Dementsprechend ist die Formel CaCl_2 .

Ähnlich hat Natriumcarbonat Natriumkationen Na^+ und Carbonatanionen CO_3^- , so dass zwei Natriumionen zum Ausgleich von einem Carbonation notwendig sind, und die Formel ist Na_2CO_3 .

Wenn Sie Wasser verkochen oder vollständig verdunsten lassen, bleibt eine trockene Substanz übrig, welche aus Salzen und möglicherweise auch anderen Stoffen besteht, wie Kieselsäure und Organika. Nur im Meerwasser ist dieser Rückstand beträchtlich bei 35 bis 40 Gramm Trockensubstanz je Liter Wasser. Im Brunnen- oder Oberflächenwasser, aus welchem unser Leitungswasser aufbereitet wird, ist der Trockenrückstand klein, meistens 50 bis 500 mg/L. Dieser Rückstand wird **Salzgehalt** des Wassers genannt.

Ionenaustausch

Verunreinigungen im Wasser

Wie eben erwähnt enthält Wasser kleinere Mengen an Fremdstoffen. In vielen Fällen sind diese Substanzen harmlos. Trinkwasser mit einem gewissen Salzgehalt ist viel gesünder als destilliertes oder ultrareines Wasser. Es gibt aber Bereiche wo diese Fremdstoffe als **Verunreinigungen** betrachtet und aus dem Wasser entfernt werden müssen.

Unlösliche Substanzen (Sand usw.) können mechanisch ausfiltriert werden. Es gibt viele Filtrationsverfahren bis zur Ultrafiltration, welche Teilchen mit weniger als $0.1 \mu\text{m}$ Größe entfernen kann. Für gelöste Stoffe müssen aber andere Verfahren eingesetzt werden.

Lösliche ionisierte Stoffe können durch Ionenaustausch entfernt werden.

Ionenaustauscherharze

Das sind winzige Kunststoffkugeln mit einem Durchmesser von ca. 0.6 mm . Diese Kugeln sind porös und enthalten unsichtbares Wasser, welches als „Feuchtigkeit“ gemessen werden kann. Die Struktur dieser Harze ist ein Polymer (wie jeder Kunststoff) auf welchem ein **unbewegliches Ion** permanent angebracht wurde. Dieses Ion kann nicht entfernt oder verschoben werden; es ist ein Bestandteil der Harzstruktur und heißt **Aktivgruppe**. Damit das Harz seine elektrische Neutralität behält muss jedes dieser unbeweglichen Ionen durch ein **Gegenion** ins Gleichgewicht gebracht werden. Diese Gegenionen sind beweglich und können innerhalb der Harzkugel sowie zwischen den Harzkugeln und dem umhüllenden Wasser hin und her wandern. Abbildung 3 zeigt die schematische Struktur einer Kationenaustauscher und einer Anionenaustauscher Kugel. Die grauen Linien stellen die Polymermatrix dar, welche porös ist und Wasser enthält. Die festsetzenden Ionen im Kationenaustauscher sind Sulfonate SO_3^- , die am Polymergerüst verankert sind. Auf diesem Bild sind die roten beweglichen Kationen Natriumionen Na^+ . Kationenaustauscherharze wie zum Beispiel Amberjet 1200 werden oft in der Natriumform geliefert.

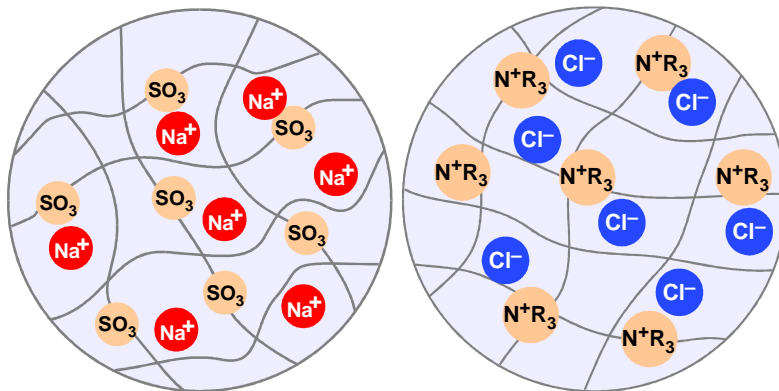


Abb. 3: Schematische Kationen- und Anionenaustauscherharzkugeln

Die Anionenaustauscherkugel hat eine ähnliche Matrix. Die Aktivgruppen sind hier quaternäre Ammoniumionen, welche als N^+R_3 dargestellt sind obwohl eine genauere aber kompliziertere Formel sie als $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ darstellen sollte. Die blauen beweglichen Anionen sind hier Chloridionen (Cl^-). Viele Anionenaustauscher werden in der Chloridform geliefert.

Jedes Ion, das in die Harzkugel eintritt, muss durch ein anderes Ion gleicher Ladung ersetzt werden, damit die Elektroneutralität beibehalten bleibt. Dies ist genau was man unter **Ionenaustausch** versteht! Nur Ionen der gleichen Ladung werden ausgetauscht.

Es ist nicht möglich, einen Ionenaustauscher zu konzipieren, der gleichzeitig Kationen und Anionen austauschen könnte, denn die festgebundenen Kationen innerhalb der Harzkugeln würden die festgebundenen Anionen in derselben Kugel neutralisieren, und keine Wechselwirkung mit der Außenwelt wäre dann möglich. Deshalb müssen getrennte Kationen- und Anionenaustauscher produziert werden.

Wie Ionenaustauscherharze aussehen



Abb. 4: Muster eines makroporösen Austauschers

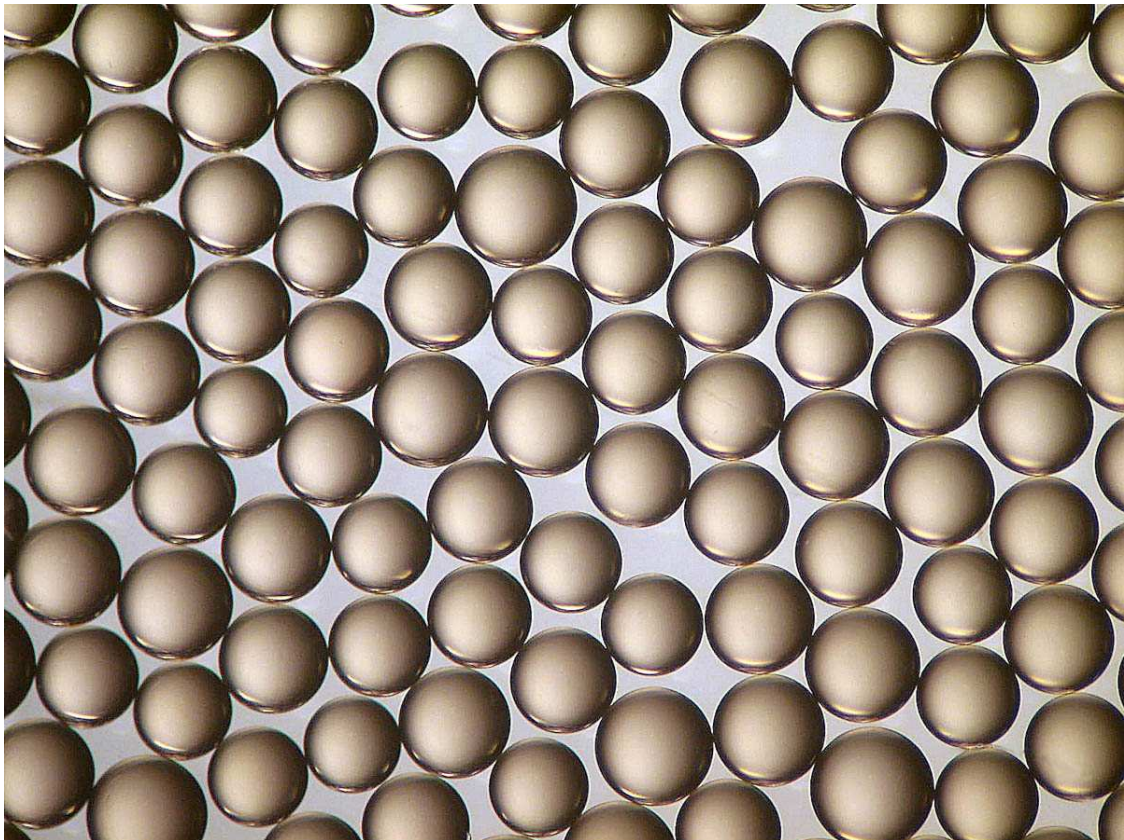
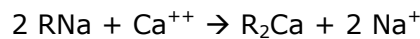


Abb. 5: Ein gelförmiger Amberjet Austauscher unter dem Mikroskop

Wasserenthärtung

Unter den in Wasser gelösten Stoffen ist Härte besonders üblich. Härte ist ein Begriff der Wasserchemie, welcher hauptsächlich Calcium und Magnesium zusammenfasst. Wenn diese so genannten Erdalkali-Metalle im Wasser anwesend sind, können sie unter Umständen ausfallen und in Ihrem Kochtopf Kalkstein bilden, welchen Sie auch gelegentlich in den Wasserleitungen und in Ihrem Heizkessel finden. Wasserenthärtung ist einfach die Entfernung solcher Kalkstein bildenden Kationen (Ca^{++} und Mg^{++}) und deren Ersatz durch Natriumionen Na^+ , welche löslichere Salze bilden und sich deswegen nicht ablagern.

Um Wasser zu enthärten nehmen Sie einen Kationenaustauscher, in welchem die in den Harzkugeln beweglichen Ionen Natriumionen sind (Na^+). Dann lassen Sie das „harte“ Wasser durch eine Kolonne fließen, welche mit diesem Kationenaustauscher gefüllt ist. Die „harten“ Kationen Ca^{++} und Mg^{++} dringen in die Harzkugeln ein und verdrängen je zwei Natriumionen Na^+ aus der Kugel. Diese Reaktion kann wie folgt geschrieben werden:



Dies wird in Abbildung 6 illustriert: die Harzkugeln wurden erst mit Natriumionen (Na^+) beladen. Jedes Calcium- oder Magnesiumion, welches in die Harzkugel gelangt, wird durch die Verdrängung von zwei Natriumionen kompensiert. Anionen aus dem Wasser (hier nicht gezeigt) können in die Kugel nicht hinein, sonst würden sie durch die unbeweglichen Anionen der Sulfonatgruppen (SO_3^-) zurückgewiesen.

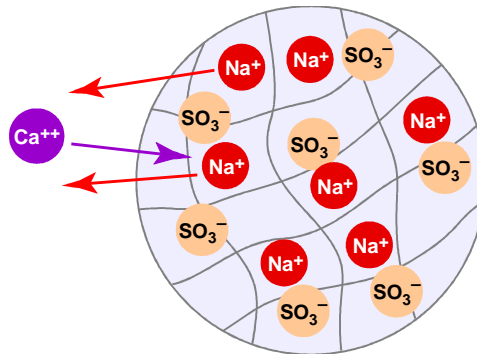


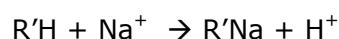
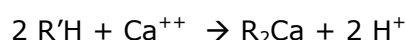
Abb. 6: Enthärtung (Natriumaustausch) in einer Harzkugel

Dieser Kationenaustausch kann dann erfolgen, weil der Kationenaustauscher eine höhere **Affinität** für Calcium und Magnesium als für Natrium hat: das Harz bevorzugt Ca und Mg auf Kosten von Na. Das Ergebnis der Enthärtung ist nicht die netto Entfernung der Härte bildenden Ionen aus dem Wasser, sondern eher deren Ersatz durch Natriumionen. Der Gesamtsalzgehalt wurde nicht geändert, nur die Zusammensetzung des Salzgehalts.

Offenbar kann der Austausch nicht unendlich fortgesetzt werden: wenn der Austauscher so viele Härtekationen aus dem Wasser aufgenommen hat, dass kein Platz mehr in der Harzkugel vorhanden ist, muss der Enthärtungsprozess eingestellt werden. Danach wird der Austauscher entweder ersetzt oder regeneriert.

Entsalzung

Wenn alle Kationen im Wasser durch H^+ Ionen und alle Anionen durch OH^- Ionen ersetzt werden, rekombinieren diese und bilden neue Wassermolekülen H_2O . Um dies zu bewerkstelligen müssen ein Kationenaustauscher in der H^+ -Form und ein Anionenaustauscher in der OH^- -Form eingesetzt werden. Alle Kationen und Anionen werden ausgetauscht, und in diesem Fall verschwinden die ionischen Verunreinigungen vollständig. Die Kationenaustauschreaktion ist:



In diesen Gleichungen stellt R' den Kationenaustauscher dar, wie in Abbildung 7 dargestellt. Der Austauscher ist anfänglich in der Wasserstoffform (H^+). In diesem Bild werden die

Anionen im Wasser nicht gezeigt. Ein hereinkommendes Ca⁺⁺-Ion verdrängt zwei H⁺ Ionen aus dem Austauscher, während ein hereinkommendes Na⁺-Ion nur ein H⁺ Ion verdrängt.

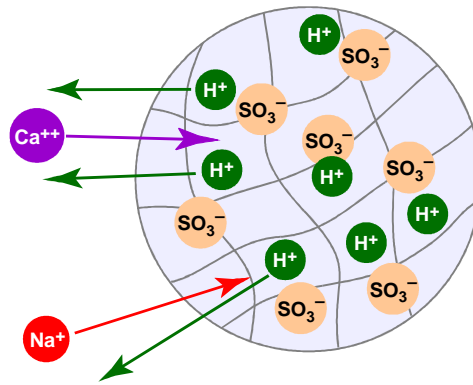
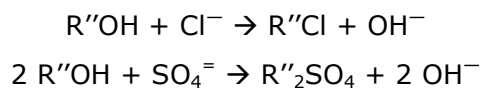


Abb. 7: Entkationisierung (alle Kationen werden durch H⁺ ersetzt)

In ähnlicher Weise kann ein Anionenaustauscher in der OH Form alle Anionen aus dem Wasser entfernen. Die Reaktionen sind nun:



wobei R'' den Anionenaustauscher darstellt. Alle Anionen werden durch Hydroxidionen (OH⁻) ersetzt. Wir haben hier kein Bild, da das Prinzip dem Kationenaustausch in Abbildung 7 ganz ähnlich ist.

Am Ende dieses doppelten Austauschvorgangs haben die Austauscher alle Kationen und Anionen aus dem Wasser aufgenommen, und dafür H⁺ und OH⁻ Ionen abgegeben. Die Austauscherkugeln sind beinahe erschöpft (Abb. 8 zeigt sie total erschöpft).

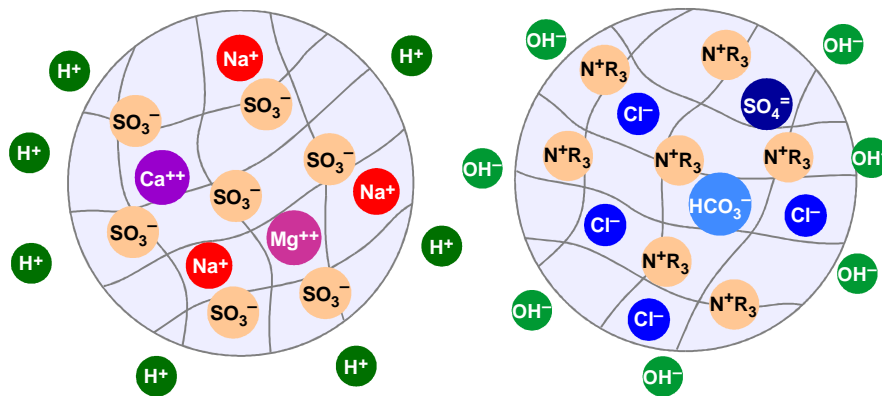
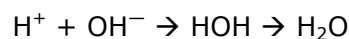


Abb. 8: Beide Austauscher sind erschöpft. H⁺ und OH⁻ Ionen wurden ins Wasser abgegeben.

Diese Ionen rekombinieren sofort und bilden Wasser:



Die ionischen Verunreinigungen sitzen nun auf beiden Austauschern (Na und Ca auf dem Kationenaustauscher, Cl und SO₄ auf dem Anionenaustauscher) und das Wasser wurde **vollentsalzt**. Dessen Salzgehalt ist nun extrem gering, nur einige Ionen sind durchgedrungen und bilden den so genannten „Ionenschlupf“. Demnach kann Vollentsalzung durch das folgende Bild zusammengefasst werden:

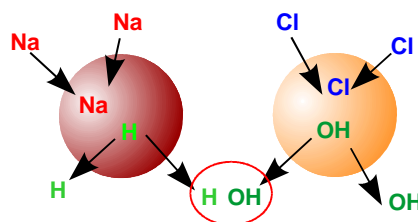


Abb. 9: Entsalzung in einem einzigen Bild!

Säulenbetrieb

Im Labor sowie in Industrieanlagen werden Ionenaustauscherharze in Säulen betrieben. Das zu behandelnde Wasser fließt durch das Harzbett. Abbildung 10 zeigt das frische Harz, und wie es allmählich durch Ionen aus der zu behandelnden Lösung beladen wird. Ionen, die ursprünglich auf dem Harz saßen, werden in die behandelte Lösung abgegeben (hier nicht gezeigt). Am Ende entweichen einige der „blauen“ Ionen, und der Betriebslauf wird gestoppt.

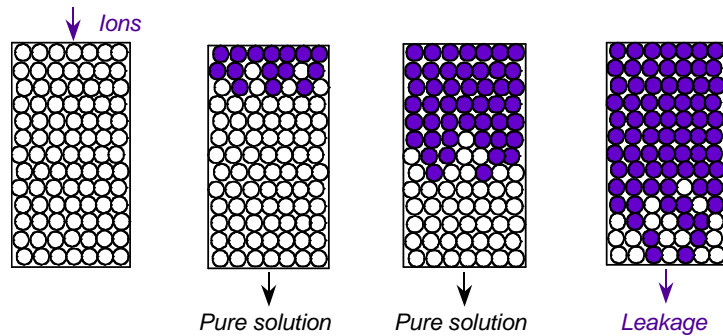


Abb. 10: Säulenbetrieb

Abbildung 11 zeigt eine typische Laborsäule, eine einfache industrielle Säule und das Foto einer realen Amberpack™ Anlage.

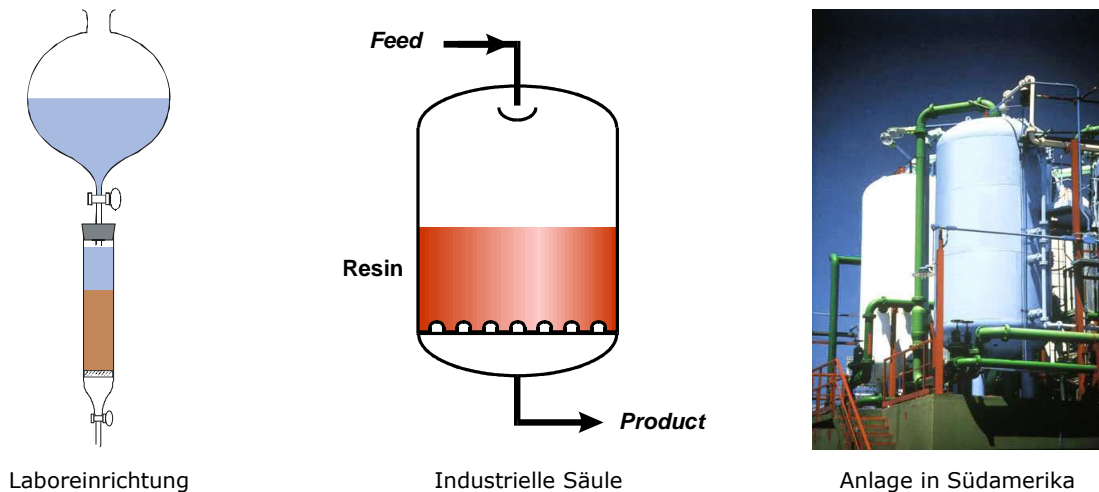
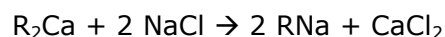


Abb. 11: Ionenaustauschersäulen

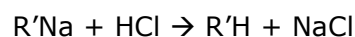
Regeneration: Ionenaustausch ist reversibel!

Wir haben hier einen **Kreisprozess**: wenn die Austauscher am Ende des Betriebslaufs erschöpft sind können sie zum frischen Anfangszustand zurückgebracht werden, und ein neuer Betriebslauf kann durchgeführt werden. Die Regeneration der Ionenaustauscher ist die Umkehrung der Austauschreaktionen, die in den vorigen Seiten vorgestellt wurden. Zum Beispiel wird der Enthärter mit Natriumionen (Na^+) regeneriert, welche von einer Salzlösung (NaCl) geliefert werden. So sieht die Reaktion aus:

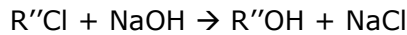


Die Regeneration kann nur dann erfolgreich sein, wenn die Regeneriermittelkonzentration hoch ist, typisch 1000-fach höher als in normalem Wasser. Zum Beispiel wird NaCl als 10%ige Sole (ca. 100 g/L) eingesetzt.

Im Falle der Entsalzung werden starke Säuren, meistens Salzsäure (HCl) oder Schwefelsäure (H_2SO_4) gebraucht. Diese Säuren sind vollständig dissoziiert und können H^+ -Ionen abgeben, zum Ersatz der Kationen, die aus dem Wasser entfernt wurden und am Ende des Betriebslaufs auf dem Austauscher sitzen:



Zur Regeneration der Anionenaustauscher muss eine starke Base benutzt werden, praktisch immer Natronlauge (NaOH), welche OH⁻ Ionen abgeben kann zum Ersatz der Anionen, die jetzt auf dem Austauscher sitzen:



Aus den letzten zwei Reaktionen ist sichtbar, dass die Regeneration ein Abwasser produziert, das eine gewisse Salzfracht enthält. Dies ist der größte Nachteil des Ionenaustauschverfahrens.

Grenzen des Ionenaustauschs

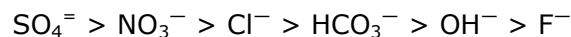
Damit das Ionenaustauschverfahren wirksam ist muss ein **Affinitätsunterschied** existieren zwischen dem Ion auf dem Austauscher und dem Ion, welches aus dem Wasser entfernt werden soll. Der Austauscher muss nämlich eine höhere Affinität aufweisen für das Ion in Lösung als für das Ion im Harz.

Ionenaustausch ist das perfekte Verfahren zur Entfernung oder zum Austausch von Verunreinigungen, die in **niedriger Konzentration** vorliegen. In solchen Fällen ist die Beladungszeit lang, in einem Bereich von einigen Stunden bis mehreren Monaten. Bei Gewässern oder Lösungen mit hohem Salzgehalt, z.B. mehrere Gramm pro Liter, wird der Zyklus sehr kurz, und der Verbrauch an Regeneriermitteln wächst zu unwirtschaftlichen Werten. Brackwasser zum Beispiel wird nicht mit Ionenaustausch entsalzt, sondern durch Destillation oder Umkehrosmose.

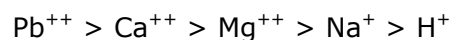
Verunreinigungen, die nicht ionisiert sind, können nicht durch Ionenaustausch entfernt werden. Andere Trennverfahren werden eingesetzt, unter Einsatz von Aktivkohle, nicht-ionogenen Adsorbieren, Molekularsieben und Membranen.

Selektiver Ionenaustausch

Auf Grund von Affinitätsunterschieden zwischen verschiedenen Ionen können herkömmliche Ionenaustauscher für die selektive Entfernung von gewissen Ionen aus dem Wasser eingesetzt werden. Das Musterbeispiel ist hier Enthärtung. Mit Umkehrosmose kann Wasser nicht gut enthärtet werden: man muss es teilweise entsalzen. Ähnlich können andere Ionen aus dem Wasser entfernt werden: Nitrat und Sulfat werden z.B. mit einem Anionenaustauscher in der Chloridform entfernt. Es funktioniert deshalb, weil der Anionenaustauscher eine höhere Affinität für das Nitrat- oder Sulfation als für Chlorid aufweist. Die Affinitätsskala ist:



Für Kationenaustauscher (Enthärtertypen) ist die Affinitätsskala:



Das Pb (Blei) wird hier aufgeführt um zu zeigen, dass gelöstes Blei sehr wirksam von einem Enthärter aufgenommen wird, sowie viele andere Schwermetalle (obwohl nicht alle).

Manche Schadstoffe sind aber mit herkömmlichen Ionenaustauschern nur schwer zu entfernen. Dafür wurden gezielt verschiedene Spezialaustauscher für diese Schadstoffe entwickelt. Selektive Ionenaustauscherharze sind jetzt erhältlich für die Entfernung von:

- Bor
- Cadmium, Quecksilber und anderen Schwermetallen
- Chromat
- Blei
- Nickel
- Nitrat
- Perchlorat

sowie weiteren Schadstoffen.

Schlussfolgerung

Der Ionenaustausch ist ein sehr leistungsfähiges Verfahren, um Verunreinigungen und Schadstoffe aus Wasser und anderen Lösungen zu entfernen. Viele Industrien verlassen sich auf Ionenaustausch um extrem reines Wasser herzustellen. Darunter:

- Kernkraftwerke
- Kraftwerke mit Öl-, Gas- und Kohlefeuerung
- Halbleiterproduktion
- Flachbildschirme

Dazu kommen noch zahlreiche Anwendungen im Trinkwasserbereich, aber auch in anderen Industriebranchen:

- Lebensmittelindustrie
- Petrochemische Industrie
- Katalyse
- Abwasserbehandlung
- Galvanik

...und viele andere mehr.