



Schönhammer Wärmetauscher und Lüftungstechnik GmbH

Separation und Wiederverwendung gas- und partikelförmiger Borverbindungen aus Abluftströmen von Glasschmelzen – Phase I

Abschlussbericht über ein Projekt,
gefördert unter dem AZ. 38579/01 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von:

Martin Schönhammer, Ramona Reichl, apl. Prof. Dr.-Ing. habil Daniel Dobslaw,
Christine Dobslaw, Simon-Jona Schulz, Florian Eberhardt

Juni 2024



06/02					
<p>Projektkennblatt</p> <p>der</p> <p>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</p>					
Az	AZ. 38579	Referat	01	Fördersumme	104.700€
Antragstitel		Separation und Wiederverwendung gas- und partikelförmiger Borverbindungen aus Abluftströmen von Glasschmelzen – Phase I			
Stichworte		Bor, Recycling, Abluft, Ionentauscher, Glasindustrie			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
15 Monate	01.02.2023	30.04.2024	Phase 1		
Zwischenberichte	01.02.2023 – 30.09.2023, 8 Monate				
Bewilligungsempfänger	Schönhammer Wärmetauscher und Lüftungstechnik GmbH Niederreuth 1 84152 Mengkofen			Tel	08733 9225 0
				Fax	
				Projektleitung	
				Martin Schönhammer	
				Bearbeiter	
				Martin Schönhammer	
Kooperationspartner	TTI GmbH ALR Umwelt TGU / Dobslaw Nobelstr. 15 70569 Stuttgart Bearbeiter: apl. Prof. Dr.-Ing. habil. Daniel Dobslaw, Christine Dobslaw, Simon-Jona Schulz Schott AG Hattenbergstraße 10 55122 Mainz Bearbeiter: Florian Eberhardt				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Bei der Herstellung borhaltiger Gläser (C-Glas, E-Glas, Spezialglas, Wirtschaftsglas, Emaille) treten staub- und gasförmige Boremissionen auf, wobei jedoch insbesondere gasförmigen Boremissionsanteile mit den etablierten Trockenfiltrationsverfahren nur unzureichend abgereinigt werden können. Sowohl Borsäure als auch Borate gelten auf EU-Ebene gemäß Richtlinie 1272/2008/EG (sog. CLP-Verordnung) als gesundheitsgefährdend; Letzteres sogar als fruchtschädigend. Darüber hinaus wurden schädigende Wirkungen auf verschiedene Pflanzen- und Tierarten bereits mehrfach dokumentiert, weshalb insbesondere gasförmige Boremissionen aufgrund ihrer bis dato mangelhafte Abscheidung aus Abluftströmen eine sehr hohe Umwelt- und Ökosystemrelevanz aufweisen. Aufgrund der unzureichenden Reinigungseffizienz bestehender Anlagen ist daher die Entwicklung eines effizienten Abluftreinigungsverfahrens dringend erforderlich.

Im Rahmen des Projekts SeWieBorG wird der Ansatz verfolgt mittels eines alkalischen bzw. neutralen Wäschers sowohl gasförmige als auch partikuläre Boremissionen aus dem Abluftstrom zu separieren, abgeschiedenes Bor für eine Rückgewinnung aufzukonzentrieren und schwach Bor beladene Abwasserflotten durch Ionentauscher zwecks Boreliminierung nachzubehandeln, so dass eine gefahrlose Einleitung in die Kanalisation möglich ist. Die Separation des Bors, welches als Natriumborat im relevanten Temperatur- und pH-Bereich vorliegt, soll unter Ausnutzung der um einen Faktor 5 unterschiedlichen Löslichkeiten von Borsäure und Natriumborat, durch Ansäuerung gefällt und abgetrennt werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im ersten Schritt der Phase I wurde mit Hilfe eines Wäschers das gasförmige und partikuläre Bor aus der Abluft in die wässrige Phase abgeschieden. Die Versuche haben gezeigt, dass dies sowohl in einem alkalischen als auch neutralem Bereich funktioniert. Das durch Versuche vor Ort gewonnene Abwasser wurde für weitere Versuche gesammelt.

Parallel wurden insgesamt fünf verschiedene Ionentauscher zunächst mit artifiziellem Abwasser beladen und Durchbruchkurven erstellt. Ebenso wurden diese Ionentauscher regeneriert und so der Reduktionsfaktor bestimmt, da für eine Weiterbehandlung die Borkonzentration möglichst hoch aufkonzentriert werden muss.

Dieser Versuch wurde mit dem Abwasser aus dem Wäscher Versuch wiederholt.

Ergebnisse und Diskussion

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass eine Abscheidung des gasförmigen und partikulären Bors in der Abluft sowohl im alkalischen als auch neutralen Wäscher möglich ist.

Bei den Versuchen mit artifiziellem Abwasser, bei dem eine spezifische Borkonzentration eingestellt war, erwiesen sich alle fünf Ionentauscher als geeignet, wobei zwei Ionentauscher die höchste Beladbarkeit aufwiesen.

Die Versuche mit dem Realabwasser zeigten, dass in dem Realabwasser weitere Abwasserkomponenten enthalten sind, die die Abscheidung in den Ionentauscher erheblich beeinflussen können. Die beiden Ionentauscher, die bei der Beladung mit artifiziellem Abwasser die höchste Aufnahmekapazität auswiesen und somit auch den besten Reduktionsfaktor ergaben, schwächelten mit Realabwasser so sehr, dass deren Einsatz im industriellen Einsatz vermutlich keinen Sinn macht.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Es ist zum derzeitigen Zeitpunkt geplant, die Ergebnisse in einem Fachjournal vorzustellen. Wo die Veröffentlichung stattfinden wird, steht noch nicht fest.

Zu einem geeigneten Zeitpunkt wird das Forschungsprojekt und deren Ergebnisse auf den Homepages der beteiligten Projektpartnern präsentiert.

Fazit

Die Versuche haben gezeigt, dass zum einen eine nahezu vollständige Abscheidung von gasförmigen und partikulärem Bor in der Abluft in die wässrige Phase möglich ist und zum anderen eine Aufkonzentration der Borkonzentration im Abwasser mit Hilfe von Ionentauscher ebenfalls machbar ist.

Welcher Ionentauscher schlussendlich für eine industrielle Anwendung geeignet ist, müssen weiterführende Versuche zeigen.

Die Phase II des Projektes ist genehmigt und hat bereits begonnen. Dabei werden die Versuche fortgeführt und eine Pilotanlage mit Wäscher, Abscheidung und Desorption konstruiert, gebaut und vor Ort getestet.

I Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
I Inhaltsverzeichnis	5
II Verzeichnis von Bildern und Tabellen	8
1 Zusammenfassung.....	12
2 Grundlegendes und Stand der Technik	14
2.1 Eigenschaften von Bor.....	14
2.2 Ionenaustauscher	16
2.2.1 Anionentauscher	17
2.2.2 Chelatbildende Ionentauscher	17
2.2.3 Bor-selektive chelatbildende Ionentauscher.....	18
2.3 Säulenverfahren	19
2.4 Stand des Wissens und der Technik bei Boremissionen aus Glas und bestehende Ansätze zur Borabscheidung.....	20
3 Hauptteil	21
3.1 Versuche zur Abscheidung gas- und partikelförmiger Borverbindungen aus der Abluft.....	21
3.1.1 Testanlage	21
3.1.2 Ergebnisse Vor-Ort-Messkampagne 1: Basische Fahrweise	23
3.1.3 Ergebnisse Vor-Ort-Messkampagnen 2: Neutrale Fahrweise	27
3.1.4 Vorbetrachtungen Borseparation Flüssigphase und Reuse	29
3.1.5 Borquantifizierung und Fehlerabschätzung nach DIN38405-17	29
3.2 Versuche zur Abscheidung der Borverbindungen aus dem Abwasser mittels Ionentauscher	30
3.2.1 Material und Methoden.....	30
3.2.1.1 Auswahl der Ionentauscher	30
3.2.1.2 Artifizielle Beladung	31
3.2.1.3 Beladung mit Realabwasser	33
3.2.1.4 pH-Wert als Indikator der vollständigen Beladung.....	33
3.2.1.5 Volumenreduktion des Desorptionsmittel	33
3.2.1.6 Bestimmung des Borgehalts	34
3.2.1.7 Elementaranalyse	36
3.2.1.8 Fehleranalyse.....	36
3.2.1.8.1 Einfluss von Carbonationen auf den Bornachweis	36
3.2.1.8.2 Systematische Fehler durch Verdünnung	36

3.2.2 Ergebnisse und Diskussion	37
3.2.2.1 Artifizielle Beladung	37
3.2.2.1.1 Säule A – Amberlite IRA78	37
3.2.2.1.2 Säule B – Amberlite IRA743	40
3.2.2.1.3 Säule C – Purolite S108	42
3.2.2.1.4 Säule D – Ambersep 800 OH	45
3.2.2.1.5 Säule E – Diaion CRB05	46
3.2.2.2 Volumenreduktion des Desorptionsmittel bei artifizierlicher Beladung	48
3.2.2.2.1 Säule A – Amberlite IRN78	48
3.2.2.2.2 Säule B – Amberlite IRA743	49
3.2.2.2.3 Säule C – Purolite S108	50
3.2.2.2.4 Säule D – Ambersep 800 OH	52
3.2.2.2.5 Säule E – Diaion CRB5	54
3.2.2.3 Beladung mit Realabwasser	55
3.2.2.3.1 Säule A – Amberlite IRN78	55
3.2.2.3.2 Säule B – Amberlite IRA743	57
3.2.2.3.3 Säule C – Purolite S108	59
3.2.2.3.4 Säule D – Ambersep 800 OH	60
3.2.2.3.5 Säule E – Diaion CRB5	62
3.2.2.4 Volumenreduktion des Desorptionsmittel bei Beladung mit Realabwasser	63
3.2.2.4.1 Säule A – Amberlite IRN78	63
3.2.2.4.2 Säule B – Amberlite IRA743	65
3.2.2.4.3 Säule C – Purolite S108	67
3.2.2.4.4 Säule D – Amperep 800 OH	69
3.2.2.4.5 Säule E – Diaion CRB5	70
3.2.2.5 pH-Wert als Indikator vollständiger Beladung	72
3.2.2.5.1 Säule A – Amberlite IRA-78	72
3.2.2.5.2 Säule B – Amberlite IRA- 743	73
3.2.2.5.3 Säule C – Purolite S108	74
3.2.2.5.4 Säule D – Ambersep 800 OH	75
3.2.2.5.5 Säule E – Diaion CRB5	77
3.2.2.6 Elementaranalyse	78
3.2.2.7 Fehleranalyse	79
3.2.2.7.1 Einfluss von Carbonat Ionen auf den Bornachweis	79
3.2.2.7.2 Überprüfung der Messabweichungen durch Verdünnung	79

3.2.2.7.3 Fehler im Versuchsaufbau	80
3.2.2.7.4 Überschreitung der Zulaufkonzentration bei Beladung mit Realabwasser.....	80
4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	81
5 Fazit	81
III Anhänge	83

II Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verteilung von Borsäure und Borat in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert [8].....	14
Abbildung 2: Reaktionsgleichung von Borsäure und Borat-Ionen im Gleichgewicht [3]	15
Abbildung 3: Die Struktur eines borselektiven Chelatharzes mit NMDG-Gruppe [1]	18
Abbildung 4: Reaktionen während der Bor-Komplexbildung [10].....	19
Abbildung 5: Vollständige Reaktion von Borsäure mit der NMDG-Gruppe [10]	19
Abbildung 6: Ionenaustausch im Säulenverfahren [16]	20
Abbildung 7: Testanlage	21
Abbildung 8: Aufbau Probenahme gasförmiges Bor im Rohgas	22
Abbildung 9: Aufbau Probenahme gasförmiges Bor im Reingas	22
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Wäschers	23
Abbildung 11: Borkonzentration in Gas- und Flüssigphase während Betriebsphase I (alkalische Wäscher)	24
Abbildung 12: XRD-Analyse Ablagerungskristalle	27
Abbildung 13: Borkonzentration in Gas- und Flüssigphase während Betriebsphase II (neutrale Wäsche)	28
Abbildung 14: Ablagerung auf benutzter Füllkörperpackung (rohgasseitige Packung)	29
Abbildung 15: Kalibrierfunktionen Bor-Nachweis nach DIN38405-17	30
Abbildung 16: Struktur von Azomethin H und seinem Komplex mit B(III) [29]	34
Abbildung 17: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 1	38
Abbildung 18: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher A.....	38
Abbildung 19: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher A.....	39
Abbildung 20: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 2	39
Abbildung 21: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 1	40
Abbildung 22: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher B	41
Abbildung 23: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 2	41
Abbildung 24: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher B	42
Abbildung 25: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 2	43
Abbildung 26: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 1	43
Abbildung 27: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher C	44

Abbildung 28: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher C	44
Abbildung 29: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers D bei Beladung 1	45
Abbildung 30: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher D	46
Abbildung 31: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschern D bei Beladung 1	47
Abbildung 32: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher E	47
Abbildung 33: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 3	48
Abbildung 34: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 3 von Ionentauscher A.....	49
Abbildung 35: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 3	50
Abbildung 36: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 3 von Ionentauscher B	50
Abbildung 37: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 3	51
Abbildung 38: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 3 von Ionentauscher C	52
Abbildung 39: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentausches D bei Beladung 2	53
Abbildung 40: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher D	53
Abbildung 41: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers E bei Beladung 1	54
Abbildung 42: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher E	55
Abbildung 43: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers A nach Beladung mit Realabwasser.....	56
Abbildung 44: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 1 mit Realabwasser	56
Abbildung 45: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 1 mit Realabwasser	58
Abbildung 46: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers B nach Beladung mit Realabwasser	58
Abbildung 47: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 1 mit Realabwasser	59
Abbildung 48: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers C nach Beladung mit Realabwasser	60
Abbildung 49: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers D bei Beladung 1 mit Realabwasser	61
Abbildung 50: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers D nach Beladung mit Realabwasser	61

Abbildung 51: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers E bei Beladung 1 mit Realabwasser	62
Abbildung 52: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers E nach Beladung mit Realabwasser	63
Abbildung 53: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 2 mit Realabwasser	64
Abbildung 54: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers A nach Beladung mit Realabwasser	65
Abbildung 55: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 2 mit Realabwasser	66
Abbildung 56: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers B nach Beladung mit Realabwasser	67
Abbildung 57: Bor-Konzentration im Ablauf des Ionentauschers C bei der Desorption 2 nach Beladung mit Realabwasser	68
Abbildung 58: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 2 mit Realabwasser	68
Abbildung 59: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers D bei Beladung 2 mit Realabwasser	69
Abbildung 60: Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers D nach Beladung mit Realabwasser.....	70
Abbildung 61: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers E nach Beladung mit Realabwasser	71
Abbildung 62: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers E bei Beladung 2 mit Realabwasser	71
Abbildung 63: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers A während Beladung 1-3.....	72
Abbildung 64: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers A während Beladung mit Realwasser 1-2.....	73
Abbildung 65: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers B während Beladung 2 und Beladung mit Realabwasser 1	74
Abbildung 66: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers C während Beladung 2 und Beladung mit Realabwasser 1-2.....	75
Abbildung 67: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers D während Beladung mit Realwasser 1-2.....	76
Abbildung 68: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers D während Beladung 1-2	76
Abbildung 69: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers E während Beladung 1-2 und Beladung mit Realabwasser 1-2.....	77

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abluftinhaltsstoffe und -parameter nach Trockenfiltration am Standort Mitterteich	23
Tabelle 2: Abscheidewirkungsgrad Bor bei alkalischer Betriebsweise	25
Tabelle 3: ICP-Analyse Flüssigphase	26
Tabelle 4: Abscheidewirkungsgrad Bor bei neutraler Betriebsweise	28
Tabelle 5: Ausgewählte Ionentauscher für Boradsorption	30
Tabelle 6: Betriebs- und Regenerationsbedingungen Ionentauscher	32

Tabelle 7: Verwendete Chemikalien zur Beladung, Desorption und Regeneration der Ionentauscher	33
Tabelle 8: Volumenreduktion Ionentauscher	34
Tabelle 9: Verwendete Chemikalien für Bortest nach DIN 38405-17	35
Tabelle 10: Elementaranalyse der Abwasserprobe	78
Tabelle 11: Ergebnisse der Probe auf Carbonat	79
Tabelle 12: Ergebnisse der Verdünnungsreihe	80
Tabelle 13: Vergleich der gemessenen und berechneten Parameter bei jeweils der ersten Durchläufe mit artifiziellem und realem Abwasser	82

1 Zusammenfassung

Bei der Herstellung borhaltiger Gläser (C-Glas, E-Glas, Spezialglas, Wirtschaftsglas, Emaille) treten staub- und gasförmige Boremissionen auf, wobei jedoch insbesondere gasförmigen Boremissions-anteile mit den etablierten Trockenfiltrationsverfahren nur unzureichend abgereinigt werden können [1]. Sowohl Borsäure als auch Borate gelten auf EU-Ebene gemäß Richtlinie 1272/2008/EG (sog. CLP-Verordnung) [2] als gesundheitsgefährdend; Letzteres sogar als fruchtschädigend. Darüber hinaus wurden schädigende Wirkungen auf verschiedene Pflanzen- und Tierarten bereits mehrfach dokumentiert [3], weshalb insbesondere gasförmige Boremissionen aufgrund ihrer bis dato mangelhafte Abscheidung aus Abluftströmen eine sehr hohe Umwelt- und Ökosystemrelevanz aufweisen. Aufgrund der unzureichenden Reinigungseffizienz bestehender Anlagen ist daher die Entwicklung eines effizienten Abluftreinigungsverfahrens dringend erforderlich.

Im Rahmen des Projekts SeWieBorG wird der Ansatz verfolgt mittels eines alkalischen Wäschers sowohl gasförmige als auch partikuläre Boremissionen aus dem Abluftstrom zu separieren, abgeschiedenes Bor für eine Rückgewinnung aufzukonzentrieren und schwach Bor beladene Abwasserflotten durch Ionentauscher zwecks Boreliminierung nachzubehandeln, so dass eine gefahrlose Einleitung in die Kanalisation möglich ist. Die Separation des Bors, welches als Natriumborat im relevanten Temperatur- und pH-Bereich vorliegt, soll unter Ausnutzung der um einen Faktor 5 unterschiedlichen Löslichkeiten von Borsäure und Natriumborat, durch Ansäuerung gefällt und abgetrennt werden.

In Phase I wurden Versuche vor Ort bei der Schott AG am Standort Mitterteich durchgeführt, um mittels eines Versuchswäschers zunächst die gas- und partikel-förmigen Borverbindungen aus der Abluft zu separieren. Parallel wurden im Labor der ALR Umwelt verschiedene Ionentauscher zunächst mit artifiziellm Abwasser bis zum Durchbruch beaufschlagt und anschließend regeneriert. Ziel dieser Versuche war es, den am besten geeigneten Ionentauscher zu bestimmen. Anschließend wurden ausgewählte Ionentauscher mit dem aus den Versuchen vor Ort gewonnenen Abwasser beaufschlagt und die Versuche wiederholt. Da in realem Abwasser Störkomponenten vorhanden sein können, wurden deren Einfluss auf die Abscheidung der Borverbindungen bestimmt.

Die Versuche vor Ort haben gezeigt, dass eine effektive Abscheidung von Bor aus der Abluft sowohl im sauren Bereich als auch im neutralen Bereich möglich ist.

Alle fünf untersuchten Ionentauscher waren in der Lage Bor-Ionen aus dem Abwasser zu entfernen. Bei den Versuchen mit artifiziellm Abwasser, also deionisiertes Wasser mit einer definierten Bor-Konzentration, zeigten die Anionentauscher A und D eine hohe Kapazität und reduzierten das Abwasservolumen um einen erheblichen Faktor.

Bei der Beladung mit realem Abwasser, das während der Vorversuche gesammelt wurde, stellten sich diese beiden Ionentauscher als ungeeignet heraus, da bedingt durch die Konzentration anderer Anionen, insbesondere Carbonationen, nur noch 10% der im Abwasser befindlichen Bor-Ionen aufgenommen wurden.

Die chelatbildenden Ionentauscher B, C und E erwiesen sich gleichermaßen effektiv bei der Abscheidung von Bor-Ionen, jedoch mit einer geringeren Kapazität.

Schlussbericht SeWieBorG – Phase 1

Zum Teil wurden die Ergebnisse bereits in einem Zwischenbericht dargestellt [4].

Im Rahmen des Förderprojektes wurde die Bachelor-Arbeit „Bilanzierung und Reinigung borhaltiger Wäscherabwässer durch Ionentauscher“ von Simon-Jona Schulz erstellt. Die Ergebnisse der Laborversuche sind Teil dieses Schlussberichtes.

2 Grundlegendes und Stand der Technik

2.1 Eigenschaften von Bor

Bor ist ein chemisches Element mit dem Symbol B und der Ordnungszahl 5 im Periodensystem der Elemente. Bor ist das einzige Nichtmetall unter den Elementen der Gruppe III im Periodensystem, gehört zu den Halbleiter-Elementen und zeigt Eigenschaften, die zwischen Metallen und Nichtmetallen liegen. Das Bor-Atom ist klein und besitzt drei Valenzelektronen. [5], [6]

Bor hat eine Atommasse von 10,811 u, einen Schmelzpunkt von 2.076°C und einen Siedepunkt von 3.927°C [7]. In der Natur kommt Bor nicht in elementarer Form vor [8]. In wässrigen Lösungen liegt Bor in Form von Borsäure und verschiedenen Arten von Boraten vor, abhängig vom pH-Wert der Lösung und der Konzentration von Bor [8]. Abbildung 1 Verteilung von Borsäure und Borat in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert [8] zeigt die Verteilung von Borsäure und Borat in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert. Bei einem neutralen pH-Wert liegt Bor hauptsächlich (~96%) als Borsäure $B(OH)_3$, mit einem geringen Anteil an Borat-Anionen $B(OH)_4^-$ vor [6].

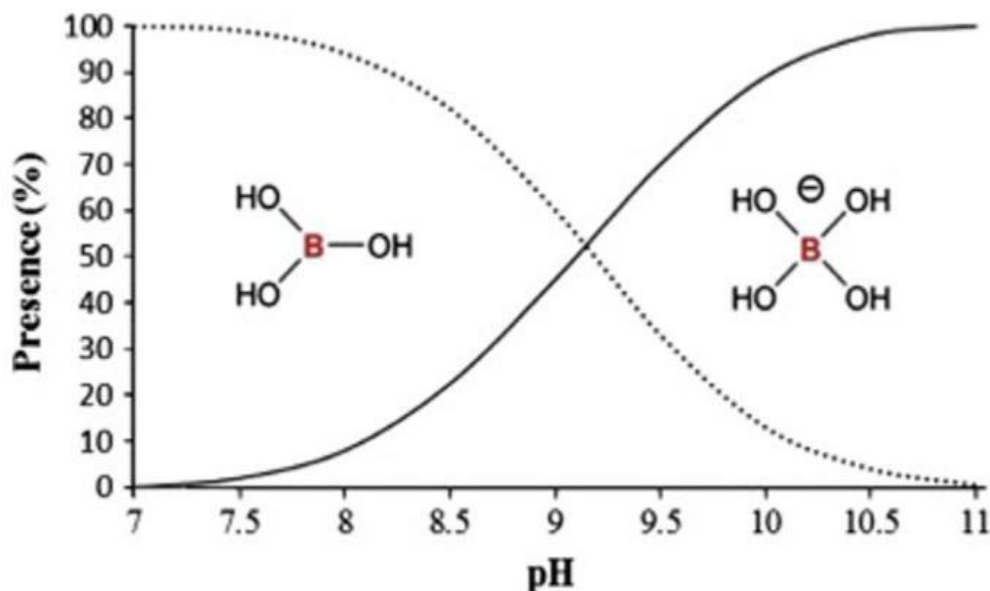


Abbildung 1: Verteilung von Borsäure und Borat in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert [8]

Borsäure verhält sich in wässriger Lösung wie eine schwache Lewis-Säure, Hydroxidionen werden aus der Lösung aufgenommen und Protonen abgegeben, dargestellt in Abbildung 2 Reaktionsgleichung von Borsäure und Borat-Ionen im Gleichgewicht ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$; $pK_a = 9.24$ at 25°C) [1].

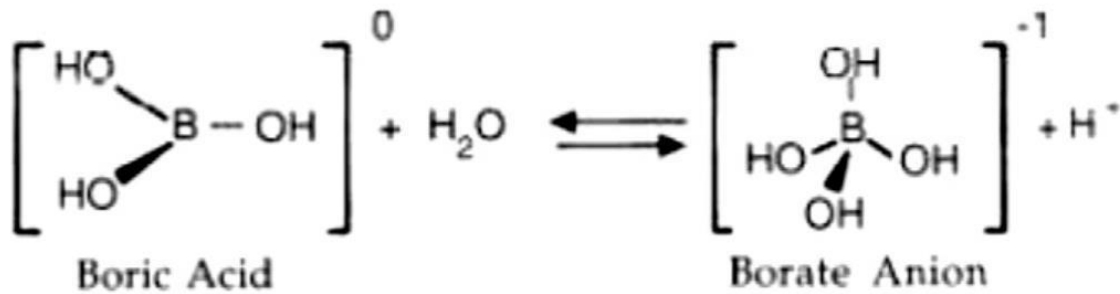


Abbildung 2: Reaktionsgleichung von Borsäure und Borat-Ionen im Gleichgewicht [3]

Bor kommt in der Natur in Form von Boraten in den Ozeanen, sedimentären Gesteinen, Kohle, Schiefergestein und in einigen Böden vor [2]. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit liegen Borate nicht in signifikanter Menge in der Atmosphäre vor [9].

Bor und Borverbindungen finden breite Anwendung in verschiedenen Industriezweigen wie Glas, Elektronik, Keramik, Porzellan, Kosmetik, Halbleitern, Leder, Pharmazeutika, Insektiziden, Katalysatoren, Treibstoffen und Reinigungsmitteln [10]. Die Glasindustrie ist der größte Verbraucher, der mehr als die Hälfte der Gesamtproduktion von Borverbindungen beansprucht [8]. Zusätzlich spielt das Isotop Bor-10 eine bedeutende Rolle in der Nuklearindustrie, kontrolliert, um eine nukleare Explosion zu verhindern [8]. Gewonnen wird Bor vor allem durch den Abbau borhaltiger Erze [11]. In alle oben genannten Industriezweigen wird Bor in die Umwelt freigesetzt, entweder in Form von borhaltigen Emissionen oder durch borhaltige Abwässer. Zusätzlich zu den anthropogenen Quellen werden Borate natürlicherweise aus Ozeanen, geothermischen Dämpfen und der Verwitterung von tonreichen Sedimentgesteinen in die Atmosphäre und Hydrosphäre freigesetzt [2].

Bor ist ein essenzieller Spurenstoff für Menschen, Tiere und Pflanzen. In Pflanzen ist Bor in verschiedenen Prozessen von Bedeutung, darunter im Kohlenhydratstoffwechsel, beim Transport von Zucker, bei der Regulation von Hormonen, für das normale Wachstum, für die Synthese von Nukleinsäuren sowie für die Struktur und Funktion von Zellmembranen. Ein Mangel an Bor kann verschiedene Schäden an Pflanzen verursachen, wie verzögertes Wachstum von Wurzeln und Blättern, Rissbildung der Rinde, Verlangsamung von Enzymreaktionen und der Photosynthese in Blättern, und sogar zum Absterben der Pflanzen führen. [8]

Bei Tieren und Menschen ist Bor mit der Immunfunktion verbunden und beeinflusst den Knochenstoffwechsel sowie die Funktion des zentralen Nervensystems. Ein Mangel an Bor kann zu Fehlbildungen bei sich entwickelnden Embryonen von Wirbeltieren führen und die Effizienz der Nährstoffaufnahme von Elementen wie Calcium, Magnesium und Phosphor beeinträchtigen. [10]

Allerdings ist der Konzentrationsunterschied zwischen Bor-Mangel und Toxizität sehr gering. Bei Pflanzen können toxische Symptome wie Nekrose an den Rändern und Spitzen der Blätter sowie gelbe Flecken auftreten, begleitet von einer Verringerung der Zellteilung in den Wurzeln, Zwergwuchs und letztendlich einer geschwächten

Photosynthese und geringeren Erträgen, möglicherweise sogar dem Absterben der Pflanzen [5].

Für Menschen und Tiere ist der Mechanismus der Toxizität durch übermäßiges Bor zwar nicht vollständig klar, jedoch kann eine langfristige Exposition zu nachteiligen Auswirkungen wie Probleme im Herz-Kreislauf-, koronaren, nervösen und reproduktiven System sowie zu Veränderungen in der Blutzusammensetzung und Entwicklungsverzögerungen bei Kindern führen [2].

Schäden durch Bortoxizität kommen in der Natur häufiger vor als Schäden durch Bormangel. Sowohl Borsäure als auch Borate gelten auf EU-Ebene gemäß Richtlinie 1272/2008/EG als gesundheitsgefährdend [12]. Die WHO hat den Grenzwert für Bor in Trinkwasser von 2,4 mg/L festgelegt [9], während die EU einen Grenzwert von 1,5 mg/L festgelegt hat [13]. Zum aktuellen Zeitpunkt gibt es keine Grenzwerte für Bor und Borverbindungen in der Abluft.

2.2 Ionenaustauscher

Ein Ionentauscher, oder Ionenaustauscher, ist eine wasserunlösliche Substanz, die ihre eigenen Ionen gegen gleichartig geladene Ionen aus einem Medium, mit dem sie in Kontakt steht, austauschen kann. Der Prozess muss vollständig reversibel sein [14]. In der Regel findet der Austausch zwischen einem festen Ionenaustauscher und einer wässrigen Lösung statt [15]. Heute werden hauptsächlich synthetische Austauscher auf Kunstharzbasis verwendet.

Ein Ionenaustauscher besteht aus der Matrix, dem makromolekularen Gerüst, an dem positiv oder negativ geladene Ankergruppen chemisch und fest gebunden sind. Die austauschbaren, heteropolar gebundenen Ionen werden als Gegenionen bezeichnet. Als Poren bezeichnet man die Gänge, die das Gerüst des Ionentauschers umschließt. [16]

Der wichtigste physikalisch-chemische Vorgang beim Ionenaustausch ist die Diffusion. Der sich im Wasser befindliche Ionentauscher enthält Wasser in seinen Poren, in welchem Ionen gleicher Ladung wie die Gegenionen gelöst sind [16]. Jedes Gegenion, das den Ionentauscher verlässt, wird aufgrund der Anforderung der Elektroneutralität durch ein Ion aus der Lösung ausgetauscht [15]. Dieser Vorgang wird Ionenaustausch genannt.

Das Prinzip des Ionentauschs beruht darauf, dass Ionen umso fester an den Ionenaustauscher gebunden werden, je höher ihre Ladung und je kleiner ihr Ionenradius ist. Das Ion mit der stärkeren Bindungsaffinität verdrängt das Ion mit der schwächeren Bindungsaffinität von den Bindungsstellen des Ionenaustauschmaterials. Die Möglichkeit der Regeneration beruht darauf, dass der Ionenaustauschprozess, wie die meisten chemischen Reaktionen, umkehrbar ist. Die Erzwingung der Rückreaktion, also die Regeneration, ist nur möglich, indem ein Überschuss an "schwächeren" Ionen zugegeben wird, da viele schwächere Ionen die stärkeren Ionen verdrängen. [17]

Die wichtigste Kenngröße von Ionentauschern ist die Kapazität. Sie beschreibt das Maß, in dem ein Ionentauscher Ionen aufnehmen kann. Im Fall eines organischen Harzaustauschers wird dies Kapazität mit der Anzahl der Ankergruppen in Verbindung

gebracht. [14] Die Ionenaustauschkapazität wird in Äquivalenten pro Liter Harz [eq/L] ausgedrückt.

Es wird in der Regel unterschieden zwischen Anionentauschern, Kationentauschern, und der Untergruppe der Chelatbildner. Da für diese Arbeit keine Kationentauscher verwendet wurden, wird im Folgenden nur auf die Gruppen der Anionentauscher und Chelatbildner eingegangen.

2.2.1 Anionentauscher

Anionenaustauscher enthalten positiv geladene Ankergruppen wie Aminogruppen, alkylsubstituierte Phosphine (PR_3^+), oder alkylsubstituierte Sulfide (SR_2^+). Diese Gruppen ermöglichen den Durchtritt und Austausch von Anionen. [15]

Für einwertige Ionen lässt sich der Prozess durch folgende stöchiometrische Gleichung beschreiben [EQ.1]



Hierbei steht M^+ für die positiv geladene Ankergruppe, X^- und Y^- stehen für die auszutauschenden Anionen und c bzw. s repräsentiert die gelöste bzw. feste Phase. [14]

Es wird unterschieden zwischen schwachen und starken Anionentauschern. Schwache Anionentauscher können aufgrund geringer Basizität nur die Anionen starker Säuren eintauschen, und benötigen schwache Basen zur Regeneration [16]. Starke Anionentauscher besitzen eine hohe Austauschkapazität, sind stark basisch und benötigen zur Regeneration starke Basen wie NaOH [16].

2.2.2 Chelatbildende Ionentauscher

Chelatisierende Ionenaustauscher sind Polymere, die kovalent an Liganden gebunden sind und über funktionelle Gruppen komplexe Verbindungen mit spezifischen Metallionen bilden. Diese Materialien setzen sich hauptsächlich aus zwei Komponenten zusammen - einer polymeren Matrix und den chelatisierenden Liganden. [18]

Anders als bei Standard-Ionenaustauschern, erfolgt die Aufnahme durch den chemisch-physikalischen Prozess der Adsorption [19]. Hierbei erfolgt die Aufnahme nicht-stöchiometrisch, das aufgenommene Ionen wird nicht durch eine äquivalente Menge Ionen gleicher Ladung ersetzt [15].

Chelatisierende Harze werden in einem zweistufigen Prozess regeneriert. Zunächst wird der pH-Wert reduziert, wodurch die koordinativen Austauschstellen protoniert werden und die Chelatbindung zwischen dem Harz und Metallion eliminiert wird. Nachdem das Metallion mit Säure entfernt wurde, wird das Harz durch Regeneration mit Natriumhydroxid in seine freie Basenform zurückgeführt. [20]

Die Kapazität von chelatisierenden Ionentauschern hängt von der Anzahl der chelatisierenden Liganden ab.

Chelatbildende Harze werden oft eingesetzt, um Metallionen aus wässrigen Lösungen zu eliminieren [21]. Sie weisen im Vergleich zu herkömmlichen Ionentauschern eine hohe Selektivität und Spezifität für ein bestimmtes Metallion auf [18].

In der Fachliteratur besteht Uneinigkeit, ob die chelatisierenden Harze zur Gruppe der Ionentauscher zu zählen sind. Es fällt schwer, eine klare Trennlinie zwischen Ionenaustauschharzen und chelatisierenden Harzen zu ziehen, da einige Polymere je nach chemischem Umfeld als chelatisierende oder nicht-chelatisierende Substanzen agieren können. Sowohl Ionenaustausch als auch Sorption ähneln sich insofern, als beide Phänomene an der Oberfläche stattfinden und ein Feststoff in beiden Fällen eine gelöste Spezies aufnimmt. [15]

Deshalb werden für den Zweck dieser Arbeit die chelatisierenden Harze, auch im Einklang mit den Herstellerangaben ([22–24]) zu den Ionentauschern gezählt.

2.2.3 Bor-selektive chelatbildende Ionentauscher

Ein Großteil der auf dem Markt verfügbaren und alle in dieser Arbeit verwendeten bor-selektiven chelatbildenden Ionentauscher besitzen N-Methyl-D-glucamin (NMDG) als funktionelle Gruppe, dargestellt in Abbildung 3.

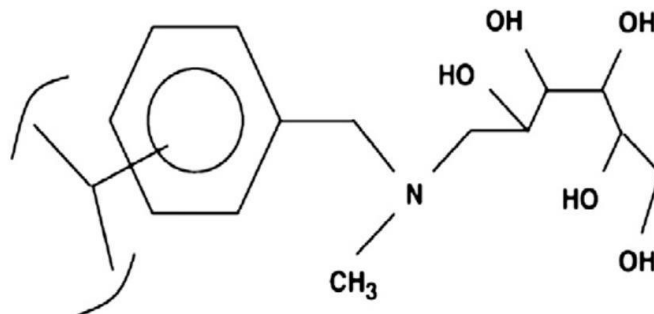


Abbildung 3: Die Struktur eines borselektiven Chelatharzes mit NMDG-Gruppe [1]

Diese Gruppe weist eine hohe Selektivität für Bor auf, während sie nicht mit anderen Metallen und Elementen reagiert. Die Anwesenheit einer an die Polymermatrix gebundenen tertiären Aminogruppe ist für die Chelatisierung von Bor entscheidend. Sie dient als Neutralisationsmittel für Protonen während der Bildung von Boratkomplexen durch Hydroxylfunktionalitäten. [25]

Die Vis-Diol-Gruppen, benachbarte Hydroxylgruppen in cis-Position, zeigen eine hohe Selektivität für Bor, indem sie verschiedene stabile Boratkomplexe bilden. Die Glucamin-Gruppe reguliert den pH-Wert der Lösung, indem sie Protonen bindet, die während der dissoziierten Reaktion freigesetzt werden. [10]

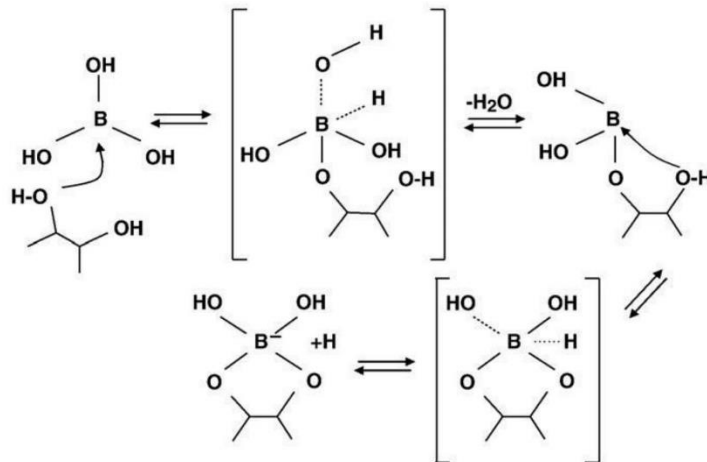


Abbildung 4: Reaktionen während der Bor-Komplexbildung [10]

Die vollständige Reaktion von Borsäure mit der funktionellen NMDG-Gruppe der borselektiven Harze ist in Abbildung 4 dargestellt.

2.3 Säulenverfahren

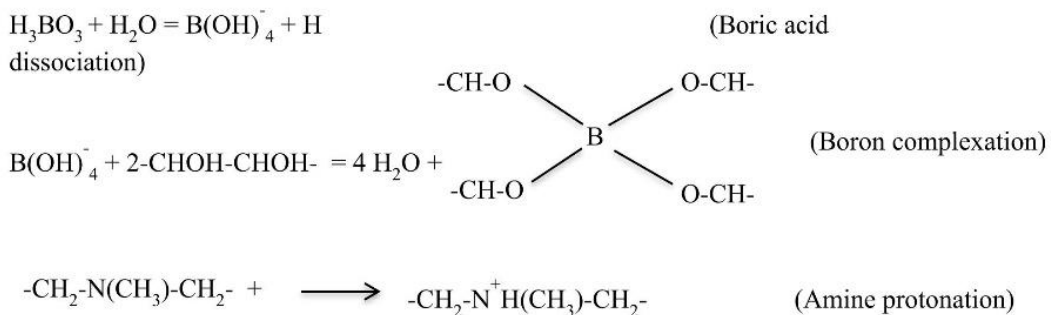


Abbildung 5: Vollständige Reaktion von Borsäure mit der NMDG-Gruppe [10]

Das Säulenverfahren ist das wichtigste und im Labor am häufigsten angewendete Verfahren im Umgang mit Ionentauschern. Der Ionentauscher wird in eine Glassäule geschichtet, und alle Operationen werden in der so entstandenen Packung durchgeführt. Hierbei kann entweder mit aufsteigender oder absteigender Flüssigkeit gearbeitet werden.

In der Säule liegen die Gegenionen G1 vor, welche gegen die in der Lösung enthaltenen Ionen G2 ausgetauscht werden sollen. Zuerst werden die Ionen im oberen Teil der Säule ausgetauscht, bis dieser Teil der Säule vollständig mit G2 Ionen beladen ist. Die Austauschzone bewegt sich weiter durch die Säule, es werden zunehmend G1 Ionen ausgetauscht. Die freigesetzten Ionen treten am unteren Ende der Säule aus. Dieser Prozess wird wiederholt, bis sich die Austauschzone bis zum unteren Ende der Säule bewegt hat, wodurch schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem sowohl Ionen G1 als auch G2 aus der Säule austreten. Nach diesem Durchbruch steigt die Konzentration der G2-Ionen im Ablauf stark an, bis sie schließlich die gleiche Konzentration wie die in die Säule eingebrachte Lösung erreicht. Wenn mehr G2-Ionen

zugegeben werden, kann kein weiterer Ionenaustausch stattfinden, da der Austauscher bereits mit G₂ beladen ist und die Ionen ungehindert durch die Säule gelangen. [16] Dieser Prozess wird Beladung genannt.

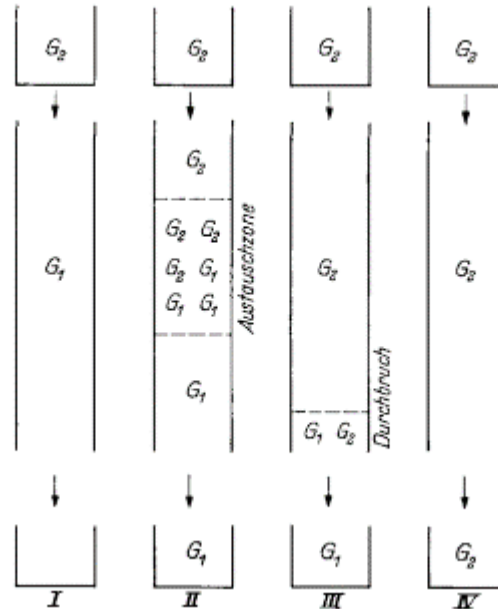


Abbildung 6: Ionenaustausch im Säulenverfahren [16]

Ionenaustauscher können im Festbett- oder Gleichstromverfahren betrieben werden. Hierbei erfolgt die Beladung, die Regeneration und das Auswaschen der Regenerierchemikalien in derselben Richtung von oben nach unten. Bei der anderen gängigen Methode, dem Gegenstrom- oder Schwebebettverfahren, erfolgt die Beladung von oben nach unten, während die Regeneration und Spülung von unten nach oben erfolgt. [26]

2.4 Stand des Wissens und der Technik bei Boremissionen aus Glas und bestehende Ansätze zur Borabscheidung

Diese Punkte wurden im bereits genehmigten Folgeantrag SeWieBorG – Phase II ausführlich erläutert. Daher wird hier auf eine erneute Ausführung verzichtet.

3 Hauptteil

3.1 Versuche zur Abscheidung gas- und partikelförmiger Borverbindungen aus der Abluft

3.1.1 Testanlage

Da CO_2 im alkalischen Milieu zur Absorption und Bildung von Hydrogencarbonaten bzw. Carbonaten führt, CO_2 parallel im Abgasstrom mit einer Konzentration von ca. 5,5 Vol% gemessen wurde, musste die Praktikabilität und Prozessstabilität eines Basenwäschers durch eine Testanlage geprüft werden. Insofern wurde über die geplanten Inhalte der Phase 1 hinausgehend bereits eine Testanlage zur alkalischen Wäsche von Bor Vor-Ort aufgebaut (Volumenstrom bis $750 \text{ Bm}^3/\text{h}$; vgl. Abbildung 7) und selbige im Rahmen von Vor-Ort-Messkampagnen im Rohgas (vgl. Abbildung 8) und Reingas (vgl. Abbildung 9) auf gasförmige Boremissionen beprobt.



Abbildung 7: Testanlage

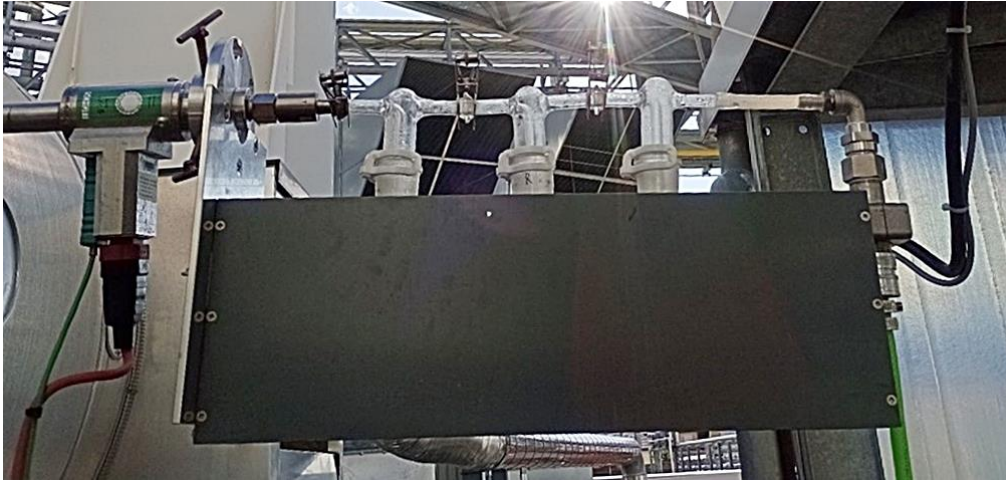


Abbildung 8: Aufbau Probenahme gasförmiges Bor im Rohgas

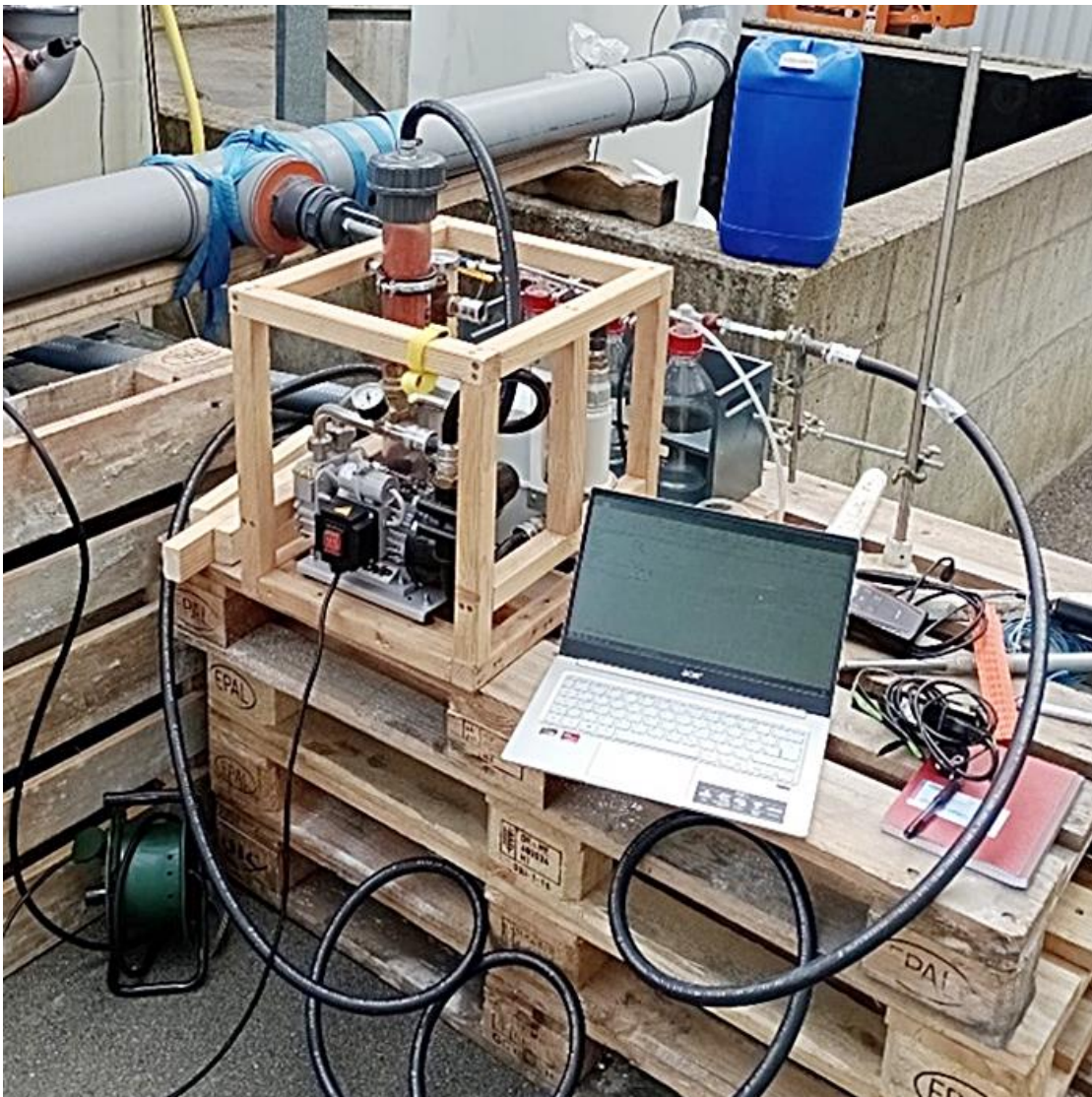


Abbildung 9: Aufbau Probenahme gasförmiges Bor im Reingas

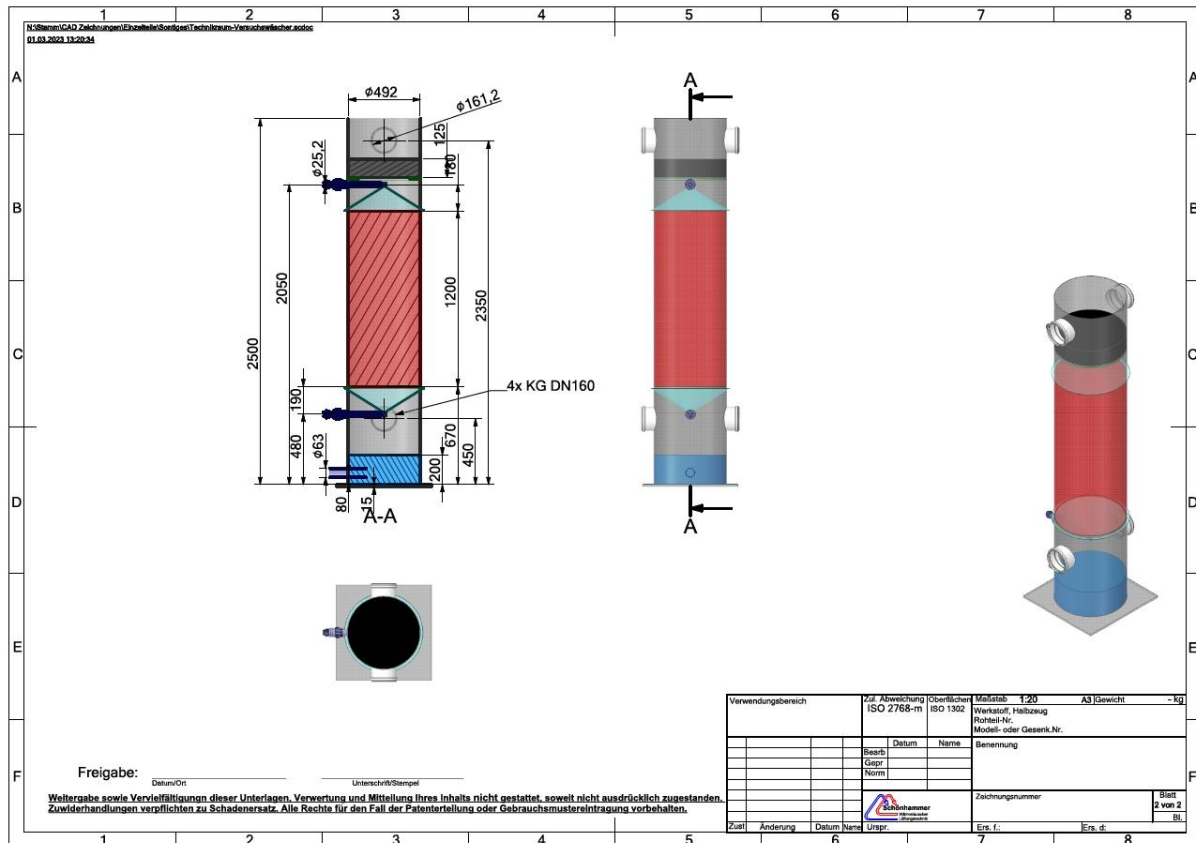


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Wäschers

Für die Bewertung der Abluftsituation und der Auswahl eines geeigneten Abluftreinigungskonzepts ist die Kenntnis der realen Abluftsituation erforderlich. Hierzu wurde am Standort Mitterteich der Firma Schott die am Kamin (nach Trockenfiltration) auftretende Abluft auf ihre Inhaltsstoffe hin analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Abluftinhaltsstoffe und -parameter nach Trockenfiltration am Standort Mitterteich

Parameter	Konzentration
Temperatur [°C]	120
Feuchte [% r.F.]	5
CO ₂ [Vol%]	5,5
NO [mg/m ³]	500
B [mg/m ³]	0,15-2,76

3.1.2 Ergebnisse Vor-Ort-Messkampagne 1: Basische Fahrweise

Im Zeitraum vom 23.05.2023 – 07.07.2023 wurde die in Abbildung 1 dargestellte Wäscherstufe alkalisch bei einem pH-Wert von 8,9-9,0 gefahren, um eine übermäßige Abscheidung von Carbonaten zu verhindern. Um den pH-Einfluss auf die Abscheideleistung zu prüfen, wurde bei der Messkampagne vom 14.06.2023 der pH-Wert auch auf Niveaus von 9,5 sowie 10,0 mittels Natronlauge dosierung eingestellt. Abbildung 4

zeigt die für diesen Zeitraum relevanten Bor-Konzentrationen in Roh- und Reingas, jeweils gemessen an Vor-Ort-Messkampagnen, sowie die Bor-Konzentrationen in den arbeitstäglich entnommenen Sumpfproben. Die Bor-Quantifizierung erfolgte gemäß DIN 38405-17 und Doppelbestimmungen.

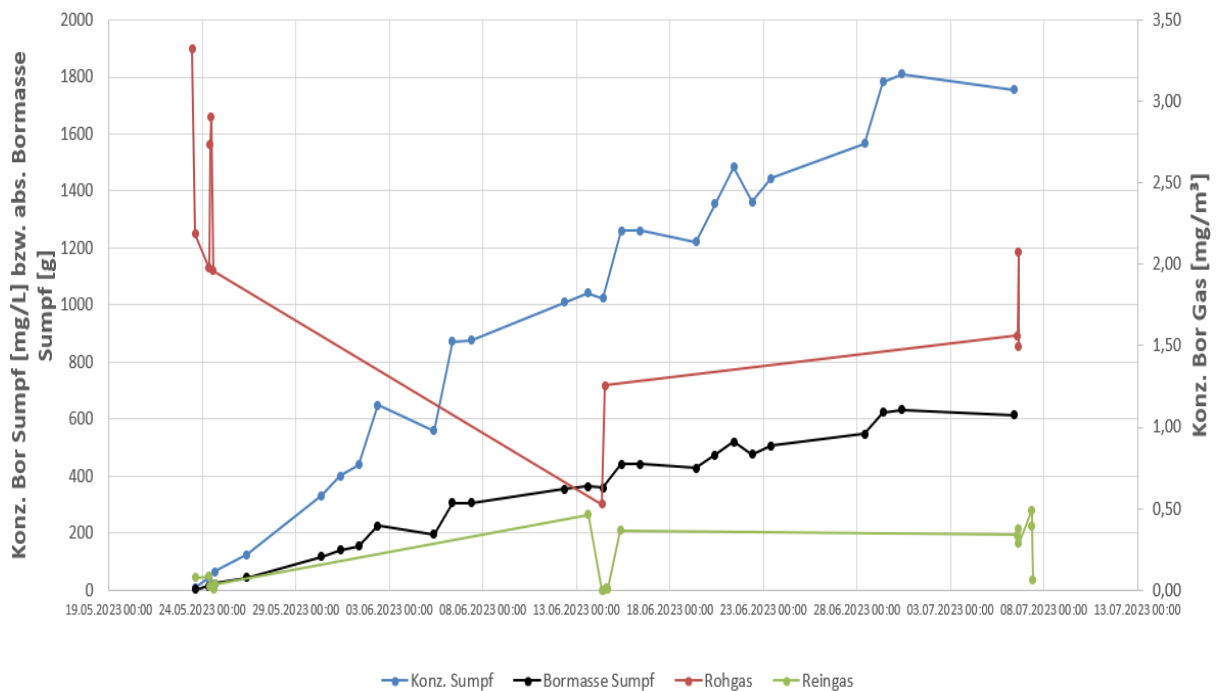


Abbildung 11: Borkonzentration in Gas- und Flüssigphase während Betriebsphase I (alkalische Wäscher)

Den Abbildungen kann entnommen werden, dass der gewählte pH-Wert keinen signifikanten Einfluss auf die Abscheideleistung von Bor aufweist. Die Abscheideleistung liegt bei fehlerfreiem Anlagenbetrieb zwischen 96 – 100 %. Allerdings zeigten sich über die installierte Differenzdrucküberwachung, dass innerhalb weniger Tage der Differenzdruck stark zunahm und eine wöchentliche Wartung der Anlage aufgrund der Bildung von Ablagerungen erforderte. Im Vorgang der Messkampagne vom 6.7./7.7.2023 wurde bewusst auf eine Wartung verzichtet. Hier zeigt sich anhand der Abscheidegrade ein klarer Abfall auf ca. 78-82 % (vgl. Tab. 2), der klar mit Salzablagerungen im Sumpfbehälter, in der Abluftquench sowie der Packung korreliert werden konnte. Parallel hierzu stieg der Differenzdruck im System stark an und der Gasvolumenstrom brach von 750 Bm³/h auf 400 Bm³/h ein. Die Ablagerungen sowie die finale Sumpfprobe wurden tiefergehend mittels XRD-Analyse (Feststoff) bzw. ICP-MS/OES (Flüssigprobe) analysiert (vgl. Tab. 3). Die ICP-Analysen zeigen eine klare Dominanz von Bor- und Natrium-Ionen in der Waschflüssigkeit, was aufgrund der Betriebsweise zunächst zu erwarten war, da von der Bildung von Natriumborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) auszugehen war.

Natriumborat weist ein Bor : Natrium-Verhältnis von 11 : 46 und somit ca. 1 : 4 auf. Im Falle der ICP-Analyse tritt ein Bor : Natrium-Verhältnis von 1 : 22 auf, d.h. es wird ein Überschuss an Natrium verbraucht, der nicht der Borfixierung dient. Die XRD-Analysen der Feststoffproben (vgl. Abb. 12) zeigen eine starke Dominanz von Natriumhydrogencarbonat; erst an Pos. 11 der Häufigkeitstabelle ist Natriumborat nachweisbar. Auf Basis einer semiquantitativen Betrachtung liegt der Anteil an Natriumborat in der Kristallstruktur bei ca. 10 - 13 % - der klare Überschuss entfällt auf Natriumhydrogencarbonat, welches dominant für die auftretenden Ablagerungen

verantwortlich ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der Realgasmessung, wo CO₂ mit 5,5 Vol% - Anteil auftritt.

Wenngleich Carbonate im Sinne des Reuse-Ansatzes nicht störend sind, so weist die alkalische Betriebsweise dennoch folgende zwei Hauptnachteile auf:

- Kein stabiler, wartungsarmer Betrieb aufgrund von Ablagerungen möglich.
- Hoher Anteil an CO₂-Absorption führt zu einem erhöhten Einsatz an Natronlauge, der sich betriebswirtschaftlich als auch ökologisch negativ auswirkt.

Als Folge dieser Einschätzung wurde eine zweite Betriebsphase mit Deionat durchgeführt.

Tabelle 2: Abscheidewirkungsgrad Bor bei alkalischer Betriebsweise

NaOH-Reihe - Borkonz. [mg B/Nm³]	Rohgas	Reingas	Wirkungsgrad [%}
23.05.2023 11:20	3,33	0	100,0
23.05.2023 15:00	2,19	0	100,0
24.05.2023 08:50	1,98	0,08	96,0
24.05.2023 10:00	2,73	0,09	96,7
24.05.2023 11:20	2,91	0,02	99,3
24.05.2023 13:46	1,96	0,02	99,0
14.06.2023 09:15	0,53	0	100,0
14.06.2023 12:50	1,26	0	100,0
06.07.2023 14:15	1,56	0,34	78,2
06.07.2023 15:16	2,08	0,38	81,7
06.07.2023 15:16	1,5	0,29	80,7

Tabelle 3: ICP-Analyse Flüssigphase

Parameter	Methode	Einheit	CA-23-02163
Li	ICP-MS	mg/L	0,031
Be	ICP-MS	mg/L	0,012
B ^{III}	ICP-OES	mg/L	1170
Na	ICP-OES	g/L	55
Mg ^{II}	ICP-OES	mg/L	47
Al	ICP-MS	mg/L	0,091
Si ^{IV}	ICP-OES	mg/L	38
P ^V	ICP-OES	mg/L	<1
S ^{IV}	ICP-OES	mg/L	127
K ⁺	ICP-OES	mg/L	31
Ca ^{II}	ICP-OES	mg/L	8,7
Sc	ICP-MS	mg/L	<0,10
Ti	ICP-MS	mg/L	0,013
V	ICP-MS	mg/L	<0,001
Cr	ICP-MS	mg/L	0,015
Mn	ICP-MS	mg/L	0,0087
Fe ^{II}	ICP-OES	mg/L	1,5
Co	ICP-MS	mg/L	<0,001
Ni	ICP-MS	mg/L	0,029
Cu	ICP-MS	mg/L	3,7
Zn	ICP-MS	mg/L	1,2
Ga	ICP-MS	mg/L	<0,001
Ge	ICP-MS	mg/L	<0,001
As	ICP-MS	mg/L	0,0044
Se	ICP-MS	mg/L	<0,005
Rb	ICP-MS	mg/L	0,040
Sr	ICP-MS	mg/L	0,0030
Y	ICP-MS	mg/L	0,0047
Zr	ICP-MS	mg/L	<0,001
Nb	ICP-MS	mg/L	<0,001
Mo	ICP-MS	mg/L	0,0019
Ru	ICP-MS	mg/L	0,001
Rh	-	-	interner Standard
Pd	ICP-MS	mg/L	<0,001
Ag	ICP-MS	mg/L	<0,001
Cd	ICP-MS	mg/L	<0,001
In	ICP-MS	mg/L	<0,001
Sn	ICP-MS	mg/L	0,19
Sb	ICP-MS	mg/L	0,0046
Te	ICP-MS	mg/L	<0,001
Cs	ICP-MS	mg/L	<0,005
Ba	ICP-MS	mg/L	0,0011
La	ICP-MS	mg/L	<0,001
Ce	ICP-MS	mg/L	<0,001
Pr	ICP-MS	mg/L	<0,001
Nd	ICP-MS	mg/L	<0,001
Sm	ICP-MS	mg/L	<0,001
Eu	ICP-MS	mg/L	<0,001
Gd	ICP-MS	mg/L	<0,001
Tb	ICP-MS	mg/L	<0,001
Dy	ICP-MS	mg/L	<0,001
Ho	ICP-MS	mg/L	<0,001
Er	ICP-MS	mg/L	<0,001
Yb	ICP-MS	mg/L	<0,001
Lu	ICP-MS	mg/L	<0,001
Hf	ICP-MS	mg/L	<0,001
Ta	ICP-MS	mg/L	<0,001
W	ICP-MS	mg/L	<0,001
Re	ICP-MS	mg/L	<0,001
Os	ICP-MS	mg/L	<0,001
Ir	ICP-MS	mg/L	<0,001
Pt	ICP-MS	mg/L	<0,001
Au	ICP-MS	mg/L	<0,001
Hg	ICP-MS	mg/L	<0,001
Tl	ICP-MS	mg/L	<0,001
Pb	ICP-MS	mg/L	0,080
Bi	ICP-MS	mg/L	<0,001
Th	ICP-MS	mg/L	<0,001
U	ICP-MS	mg/L	<0,001

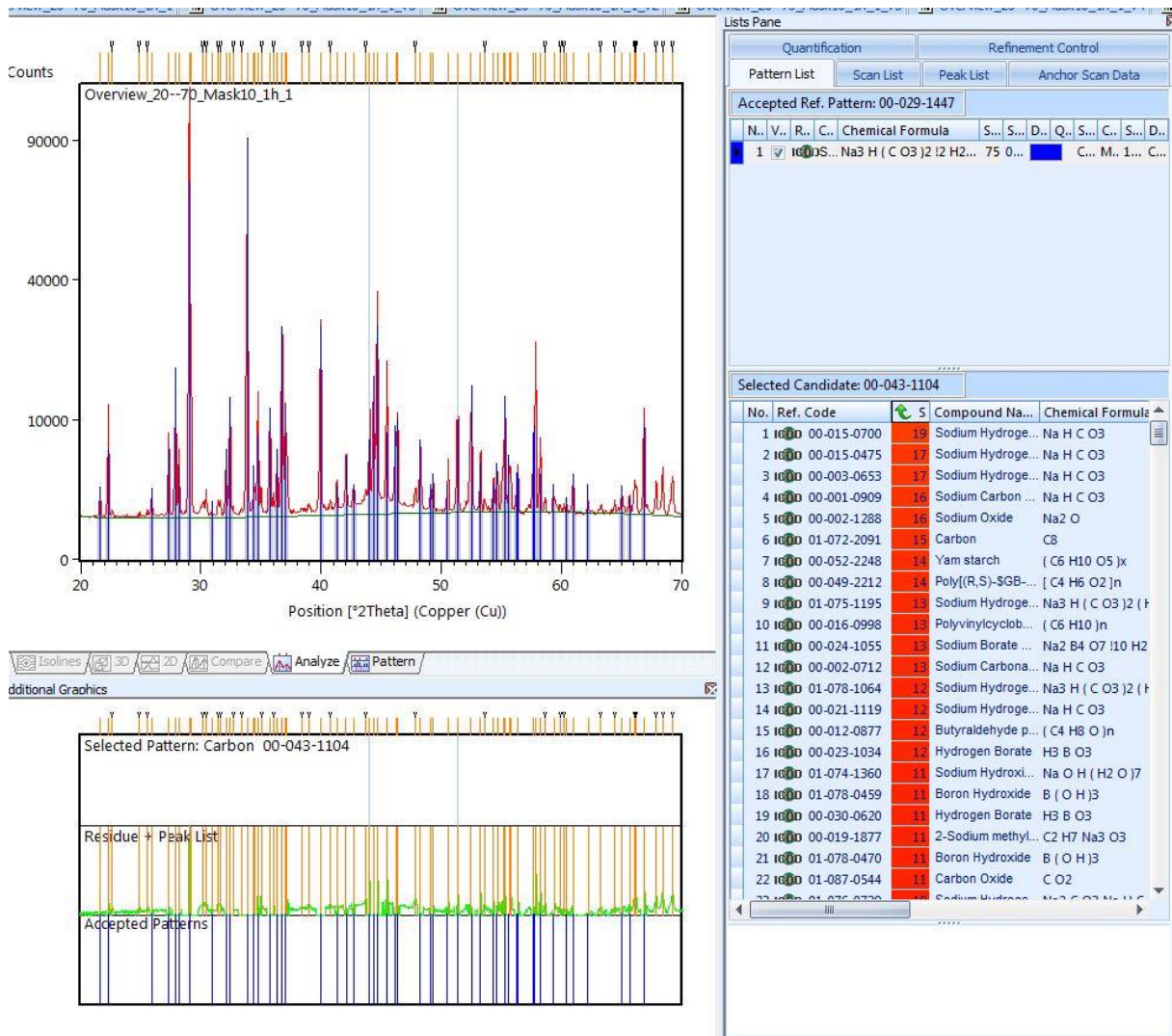


Abbildung 12: XRD-Analyse Ablagerungskristalle

3.1.3 Ergebnisse Vor-Ort-Messkampagnen 2: Neutrale Fahrweise

Nach Reinigung des Wäschers am 7.7.2023 wurde die Testanlage im Zeitraum 7.7.2023 – 12.09.2023 mit teilsalzigem Wasser betrieben. Die Ergebnisse der Vor-Ort-Messkampagnen zur Borabscheidung (Roh- und Reingaskonzentration, Sumpfkonzentration sowie Absolutkonzentration Bor im Sumpf) sind in Abbildung 6 dargestellt. Über den gesamten Messzeitraum war reingasseitig nahezu kein Bor nachweisbar, wodurch ein Abscheidegrad von 97,6-100% resultiert (vgl. Tab. 4). Erste Versuche zur Variation der Berieselungsdichte zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Abscheideleistung, sind jedoch vor Auslegung einer Realanlage weiter zu charakterisieren. Der Betrieb in Betriebsphase II war stabil ohne Wartungsarbeiten möglich. Lediglich sehr geringe Ablagerungen an der rohluftseitigen Packung waren feststellbar, die noch aus vorgelagerter Betriebsphase I resultieren können.

Hieraus ableitbar ist:

- Eine Borabscheidung ist grundsätzlich auch mit Neutralwäscher bei somit deutlich geringerem Verbrauch an Natronlauge sowie Bildung an Carbonaten möglich.
- Ein wartungsfreier Betrieb der Anlage war möglich.

Schlussbericht SeWieBorG – Phase 1

- Neben betriebswirtschaftlichen, operativen und ökologischen Aspekten wird dadurch auch die Qualität des Borsalzes zwecks Wiederverwendung verbessert.

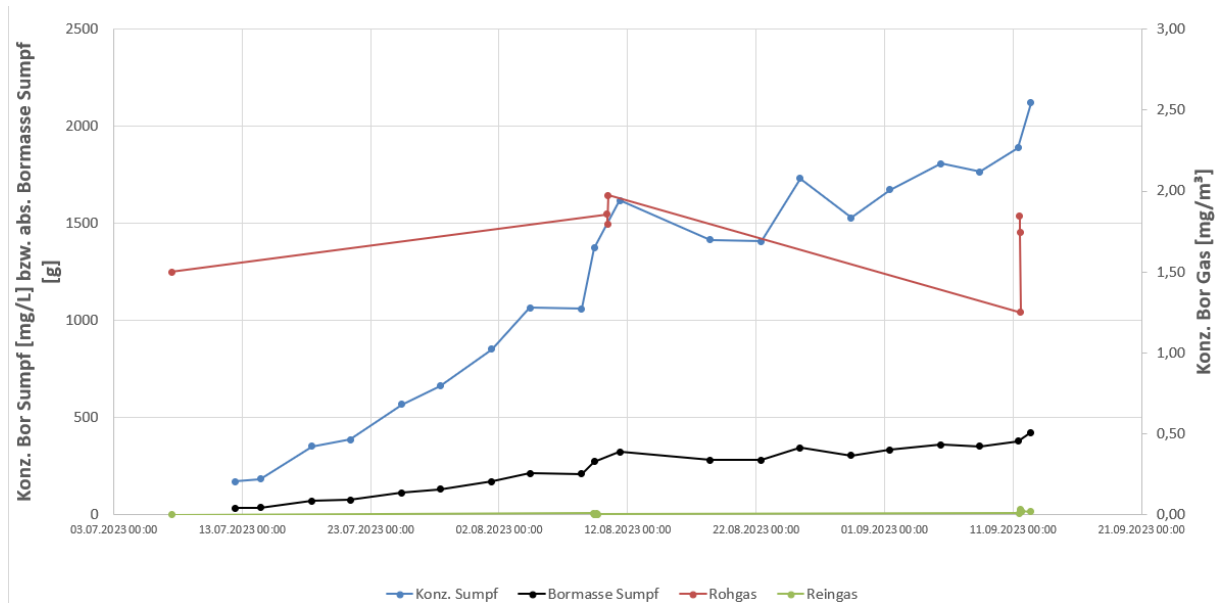


Abbildung 13: Borkonzentration in Gas- und Flüssigphase während Betriebsphase II (neutrale Wäsche)

Tabelle 4: Abscheidewirkungsgrad Bor bei neutraler Betriebsweise

Wasser-Reihe - Borkonz. [mg B/Nm ³]	Rohgas	Reingas	Wirkungsgrad [%]
07.07.2023 12:00	1,5	0	100,0
10.08.2023 10:00	1,86	0	100,0
10.08.2023 10:50	1,79	0	100,0
10.08.2023 11:27	1,97	0,01	99,5
11.09.2023 12:00	1,84	0,01	99,5
11.09.2023 13:40	1,75	0,02	98,9
11.09.2023 14:20	1,25	0,03	97,6



Abbildung 14: Ablagerung auf benutzter Füllkörperpackung (rohgasseitige Packung)

3.1.4 Vorbetrachtungen Borseparation Flüssigphase und Reuse

Die Ergebnisse der ersten Betriebsphase zeigen, dass die alkalische Fahrweise zu einem instabilen Betrieb der Anlage führt, so dass eine Aufkonzentrierung des Natriumborats bis ca. 70% der alkalischen Sättigung nicht umsetzbar ist. Somit ist eine Fällung aus dem alkalischen Milieu heraus technisch nicht umsetzbar.

Als Alternativen zur Separation wurden daher die Möglichkeiten der Separation über selektive Membranen sowie über Ionentauscher betrachtet. Im Falle von Membranverfahren kann festgestellt werden, dass ein Leitfähigkeitsanstieg von 1mS/cm bei einem Aufkonzentrationsfaktor von 40-50 eine Zunahme des Pumpendrucks von ca. 10 bar erfordert. Da die Leitfähigkeit der Sumpfflüssigkeit bereits nach halber Betriebszeit bei ca. 20 mS/cm lag, wäre der Einbau extrem teurer 200 bar-Pumpen erforderlich. Auch müsste die Gesamtanlage für die Wasseraufbereitung auf diesen Druckbereich druckstabil ausgelegt werden, wodurch eine Rückgewinnung betriebswirtschaftlich nicht tragbar ist.

Der Einsatz von Ionentauschern stellt nach Papierlage hingegen eine praktikable Lösung dar, insbesondere da das Durchbruchverhalten des Ionentauschers von der Zulaufkonzentration nahezu unabhängig ist. Somit erscheint auch Sumpfflüssigkeitsregeneration auch bei niedrigeren Bor-Konzentrationen ohne Effizienzverlust möglich.

3.1.5 Borquantifizierung und Fehlerabschätzung nach DIN38405-17

Der Nachweis von Bor erfolgt gemäß DIN38405-17 über den photometrischen Nachweis des von Azomethin H mit Bor gebildeten Chromophors. Für die Fehlerabschätzung des Nachweisverfahrens wurden 5 unabhängige Kalibrierkurven mit jeweils 4 Konzentrationen in Doppelbestimmung (entspricht Stichprobenumfang 20) herangezogen. Abbildung 15 zeigt die grafische Darstellung dieser Kalibrierkurven.

Aus der Stichprobenstandardabweichung ergibt sich ein Fehler in der Quantifizierung von $\pm 6,7\%$ zum Mittelwert.

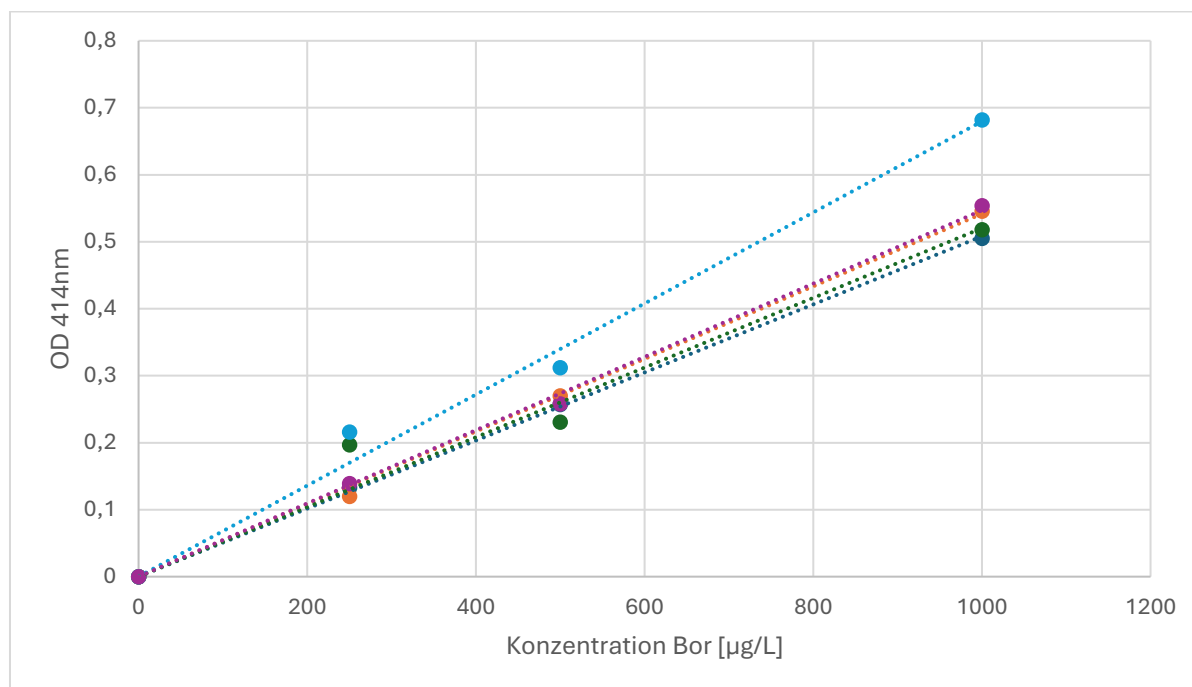


Abbildung 15: Kalibrierfunktionen Bor-Nachweis nach DIN38405-17

3.2 Versuche zur Abscheidung der Borverbindungen aus dem Abwasser mittels Ionentauscher

3.2.1 Material und Methoden

3.2.1.1 Auswahl der Ionentauscher

Unter Berücksichtigung der Kriterien wie kommerzielle Verfügbarkeit, Regenerationsanforderungen und Kapazität wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Ionentauscher für die Labortests ausgewählt.

Tabelle 5: Ausgewählte Ionentauscher für Boradsorption

Ionentauscher	Säule	CAS-Nr.	Trennprinzip	funktionelle Gruppe	Kapazität [eq/L]
Amberlite IRN78	A	11128-95-3	starker Anionentauscher	Trimethylammonium	1,2
Amberlite IRA743	B	63181-98-6	Chelatbildner	N-Methylglucamin	0,6
Purolite S108	C		Chelatbildner	N-Methylglucamin	0,6
Ambersep 900OH	D	9017-79-2	Anionentauscher	Quartäres Ammonium	0,8
Diaion CRB05	E	71799-50-3	Chelatbildner	N-Methylglucamin	0,95

Zur Beprobung wurde je ein Bettvolumen von 400 mL der Ionentauscher in Chromatographiesäulen gefüllt. Die Proben wurden in 250 mL Bechergläser aufgefangen.

3.2.1.2 Artificielle Beladung

Zunächst wurden alle Ionentauscher mit Borsäure beladen, um die Funktionsweise und Adsorptionskapazität, sowie die generelle Eignung der gewählten Ionentauscher für die Borextraktion ohne Interferenzen mit sonstigen Inhaltsstoffen festzustellen. Hierzu wurde Borsäure aus 11,440 g Borat und 1L Wasser hergestellt. Dies entspricht einer Borkonzentration von 2 g Bor/L. Zur Beladung der Ionentauscher wurde die Säure um den Faktor 20 verdünnt, um eine Konzentration von 0,1 g Bor/L zu erreichen, und über die Säulen laufen gelassen, bis die Säule vollständig beladen war. Hierbei wurde eine Probe pro 250 mL genommen und der pH-Wert sowie der Borgehalt durch einen Farbttest bestimmt. Vollständige Beladung war erreicht, wenn der Borgehalt im Zulauf dem Borgehalt im Ablauf entspricht.

Anschließend wurde die Desorption, Spülung, und Regeneration entsprechend den Herstellerangaben ([27], [24], [23], [28], [22]), beschrieben in Tabelle 2, durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3 aufgeführt. Während der Desorption und ersten Spülung wurde eine Probe pro 100 mL genommen, danach ist davon auszugehen, dass kein Bor mehr vorliegt. Die Wiederfindungsrate des Bors wurde bestimmt.

Tabelle 6: Betriebs- und Regenerationsbedingungen Ionentauscher

Ionentauscher	Säule	Service	Desorption	Spülung	Regeneration	Spülung
Amberlite IRN78	A	8-60 BV/h	1-2 BV/h 2 mol/L H ₂ SO ₄ 3 h	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV	3-4 BV/h 1 mol/L NaOH bis pH basisch	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV bis pH 7
Amberlite IRA743	B	8-60 BV/h	2,5-3 BV/h 10% H ₂ SO ₄ 30-40 min	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV	3-4 BV/h 50% NaOH 30 min	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV bis pH 7
Purolite S108	C	8-60 BV/h	2,3-3 BV/h 5% H ₂ SO ₄ 30-40 min	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV	3-4 BV/h 2% NaOH 30 min	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV
Ambersep 900OH	D	8-24 BV/h	1-2 BV/h 2 mol/l H ₂ SO ₄ 3 h	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV	2-8 BV/h 4% NaOH 30 min	3-4 BV/h deion. H ₂ O 30-40 min 2 BV
Diaion CRB05	E	5-20 BV/h	1-3 BV/h 5% H ₂ SO ₄ 30-40 min	10 BV deion. H ₂ O	1-3 BV/h 4% NaOH 30 min	10 BV deion. H ₂ O

Tabelle 7: Verwendete Chemikalien zur Beladung, Desorption und Regeneration der Ionentauscher

chemischer Name	CAS-Nr.	Summenformel
Natriumhydroxid	1310-73-2	NaOH
Schwefelsäure, 50%	7664-93-9	H ₂ SO ₄
ortho-Borsäure	10043-35-3	H ₃ BO ₄

Alle Chemikalien wurden in per analysis-Qualität eingesetzt.

3.2.1.3 Beladung mit Realabwasser

Um festzustellen, ob andere Inhaltsstoffe im Realwasser Auswirkungen auf die Adsorptionskapazität der Ionentauscher haben, wurden erneut zwei Durchläufe mit Realwasser durchgeführt. Hierzu wurde zunächst die Borkonzentration des Realwassers bestimmt, und um den Faktor 20 auf ebenfalls eine Konzentration von ca. 0,1 g Bor/L verdünnt. Das Realwasser wurde über die Säulen laufen gelassen, bis die Säulen vollständig beladen waren. Hierbei wurde eine Probe pro 250 mL genommen, der pH-Wert gemessen und der Borgehalt durch einen Farbttest bestimmt. Vollständige Beladung wurde erreicht, wenn der Borgehalt im Zulauf dem Borgehalt im Ablauf entspricht. Anschließend wurde die Desorption, Spülung, und Regeneration entsprechend der Herstellerangaben, dargestellt in Tabelle 2, durchgeführt. Während der Desorption und ersten Spülung wurde eine Probe pro 100 mL genommen, danach ist davon auszugehen, dass kein Bor mehr vorliegt. Die Wiederfindungsrate des Bors wurde bestimmt.

3.2.1.4 pH-Wert als Indikator der vollständigen Beladung

Da der pH-Wert direkt mit der Anzahl der vorliegenden Ionen und somit auch mit dem Beladungszustand der Ionentauscher korreliert, wurde der pH-Wert der entnommenen Proben gemessen, um zu überprüfen, ob der Durchbruch einen zeitgleichen, sprunghaften Abfall des pH-Werts auslöst und somit als Kenngröße für eine vollständige Beladung, ohne kontinuierliche Messung des Borgehalts, dienen kann.

Zur Messung des pH-Werts wurde das WTW Multi 3630 IDS Set G verwendet.

3.2.1.5 Volumenreduktion des Desorptionsmittel

Um ein möglichst geringes Volumen des Desorptionsmittels zu erhalten, wurde in einem weiteren Durchlauf von den empfohlenen Herstellerangaben abgewichen. Zur Desorption wurde, falls praktisch umsetzbar, ein geringeres Volumen der geforderten Säure mit höherer Konzentration eingesetzt. Die Desorptionsmittel wurden 10 Mal über die Säule laufen gelassen. Das verwendete Volumen orientierte sich am Hohlraumvolumen der Säulen plus 50%. Genauere Informationen über die verwendeten Volumina und Konzentrationen lassen sich Tabelle 4 entnehmen.

Tabelle 8: Volumenreduktion Ionentauscher

Ionentauscher	Säule	Eingesetztes Volumen	Konzentration	Probenvolumen
Amberlite IRN78	A	150 mL	10% H ₂ SO ₄	3 Proben, 50 mL
Amberlite IRA743	B	150 mL	10% H ₂ SO ₄	3 Proben, 50 mL
Purolite S108	C	180 mL	10% H ₂ SO ₄	2 Proben, 50 mL, 1 Probe, 80 mL
Ambersep 800OH	D	150 mL	10% H ₂ SO ₄	3 Proben, 50 mL
Diaion CRB05	E	150 mL	10% H ₂ SO ₄	3 Proben, 50 mL

3.2.1.6 Bestimmung des Borgehalts

Die Bestimmung der Borat-Ionenkonzentration wurde photometrisch gemäß DIN 38405-17 durchgeführt. Grundlage des Verfahrens ist die Bildung von Komplexen mit gelber Farbe aus Borat-Ionen und Azomethin-H in gepufferten Lösungen [29] (Abbildung 7 Struktur von Azomethin H und seinem Komplex mit B(III)). Hierzu wurde eine Stammlösung aus 0,572 g Borsäure und 1000 mL destilliertem Wasser hergestellt. Die Lösung hat eine Konzentration von 50 mg und wurde in weiteren Messkolben verdünnt auf 1000 µg/L, 500 µg/L und 250 µg/L. [30]

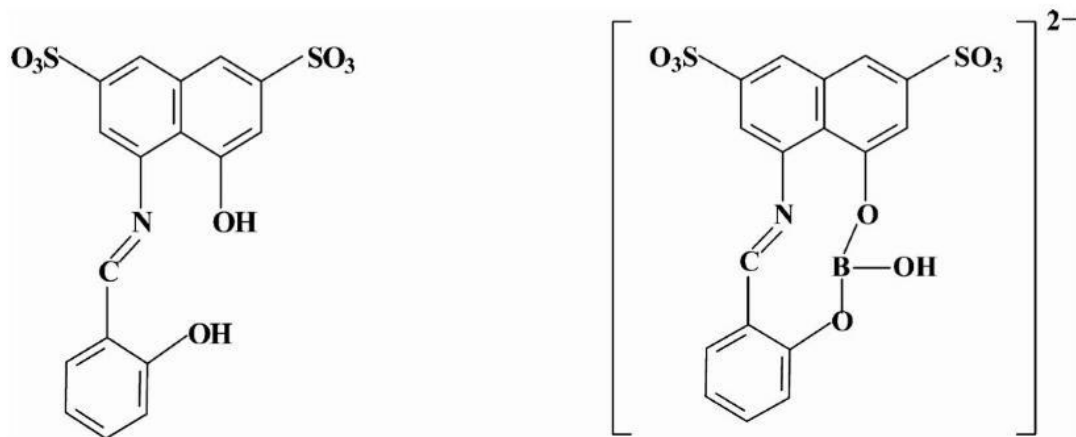


Abbildung 16: Struktur von Azomethin H und seinem Komplex mit B(III) [29]

Die Azomethin-H-Lösung wurde aus 100 mL destilliertem Wasser, 1 g Azomethin-H und und 3 g Ascorbinsäure hergestellt und am Tag der Analyse mit 100 mL Pufferlösung zur Reagenzlösung vermischt. [30]

Zur Analyse wurde 2,5 mL der Probe mit 1 mL der Reagenzlösung in 15 mL Falcon-Tubes vermischt, umgeschwenkt und 2 Stunden im Dunkeln aufbewahrt, bevor die Extinktion bei einer Wellenlänge von 414 nm gemessen wurde. Gleichmaßen wurde mit den vorbereiteten Standardlösungen, der Boratlösung im Zulauf und einer Blindprobe aus destilliertem Wasser verfahren. [30]

Bei einer Massenkonzentration der Borationen höher als 1 mg/L, musste die Probe verdünnt werden [30].

Zur Messung der Extinktion wurde das VWR P4 UV/Vis-Spektralphotometer verwendet, die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Verwendete Chemikalien für Bortest nach DIN 38405-17

Chemischer Name	CAS-Nr	Chemische Struktur
Azomethin-H Mononatriumsalz Hydrat	206752-32-1	$C_{17}H_{12}NNaO_8S_2 \cdot xH_2O$
Azomethin H Natriumsalz	5941-07-1	$C_{17}H_{12}NNaO_8S_2$
L(+)-Ascorbinsäure	50-81-7	$C_6H_8O_6$
Pufferlösung pH 5,9 zur Boratbestimmung		

Um aus der gemessenen Extinktion den Borgehalt zu bestimmen, wurde mit den Extinktionen der Standardlösungen eine Kalibriergerade erzeugt und deren Steigung ermittelt.

Anschließend konnte die Massenkonzentration von Bor durch folgende Gleichung ermittelt werden [EQ.2]

$$\rho = \frac{(E - E_0) \cdot DV}{m} \quad (2)$$

- ρ Massenkonzentration der Wasserprobe an Borat-Ionen, ausgedrückt als Bor, in mg/L
- E spektrales Absorptionsmaß (Extinktion) der Wasserprobe
- E_0 spektrales Absorptionsmaß (Extinktion) der Blindprobe
- DV Verdünnungsfaktor
- m Steigung der Kalibriergerade in mg/L

Aus der Borkonzentration des Zulaufs und Ablaufs und dem Probenvolumen wurde die aufgenommene Masse an Bor berechnet [EQ.3], die zur kumulativen Masse aufsummiert wurde [EQ.4].

$$m_{Bor} = (\rho_{zu} - \rho_{ab}) \cdot V_{Probe} \quad (3)$$

$$m_{Gesamt} = \sum_{n=0}^k m_{Bor} \quad (4)$$

m_{Bor}	Aufgenommene Masse an Bor in mg
ρ_{zu}	Massenkonzentration an Bor im Zulauf in mg/L
ρ_{ab}	Massenkonzentration an Bor im Ablauf in mg/L
V_{Probe}	Probenvolumen
m_{Gesamt}	Kumulative aufgenommene Masse an Bor in mg

Aus der kumulierten Masse des Bor-Eintrags aus der Beladungsphase und der kumulierten Massen des Boraustrags aus der Desorption und Spülung wurde die Wiederfindungsrate berechnet [EQ.5].

$$WFR = \frac{m_{\text{aus}}}{m_{\text{ein}}} \cdot 100 \quad (5)$$

WFR	Wiederfindungsrate in %
m_{aus}	Gesamtmasse an Boraustrag in mg
m_{ein}	Gesamtmasse an Bor-Eintrag in mg

3.2.1.7 Elementaranalyse

Um die Inhaltsstoffe des Wäscherabwassers zu ermitteln, wurde eine Elementaranalyse des Wäscherabwassers bei dem Lehr- und Forschungslabor des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft in Auftrag gegeben. Diese Analyse sollte Aufschluss über die genaue Zusammensetzung des Abwassers geben, insbesondere hinsichtlich der Konzentrationen relevanter Ionen.

3.2.1.8 Fehleranalyse

3.2.1.8.1 Einfluss von Carbonationen auf den Bornachweis

Zur Überprüfung des Einflusses von Carbonationen wurden je 2 Proben eines Mineralwassers mit einer Konzentration von 362 mg/L Hydrogencarbonat um die Faktoren 1, 2, 4, 10 und 100 verdünnt, und entsprechend der Vorgehensweise wie in Kapitel 3.6 beschrieben auf die Konzentration an Borverbindungen untersucht. Der Mittelwert der Konzentrationen wurde bestimmt.

3.2.1.8.2 Systematische Fehler durch Verdünnung

Zur Überprüfung des systematischen Fehlers durch Verdünnung und dem Messgerät wurde eine Standardlösung mit einer Konzentration von 1 mg/L Bor um die Faktoren 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 50, 80 und 100 entsprechend der Vorgehensweise wie in Kapitel 3.6 beschrieben auf die Konzentration an Borverbindungen untersucht. Der Mittelwert der Konzentrationen und die prozentuale Abweichung wurde bestimmt.

3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.2.1 Artificielle Beladung

3.2.2.1.1 Säule A – Amberlite IRA78

Die Abbildung 17 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A. Nach ca. 75,5 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 8,33 g berechnet.

Die Abbildung 18 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers A. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 1x24 und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen. Während der Desorption erfolgte eine Veränderung der Farbe des Ionenaustauschers von Rot zu Gelb, während der Regeneration kehrte die Farbe wieder zu Rot zurück.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 9,19 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 110,34%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 75,5 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 23.

Für Ionentauscher A wurde derselbe Prozess erneut durchgeführt, dargestellt in Abbildung 19 und Abbildung 20. Da Ionentauscher A eine sehr große Kapazität aufweist und hohe Mengen an Bor aufnehmen kann, wurde zur Beladung eine Borlösung der Konzentration 1.000 mg/L verwendet. Nach ca. 5 L trat ein Durchbruch auf. Hierbei wurde ein Bor-Eintrag von 5,35 g und ein Bor-Austrag von 6,99 g berechnet. Die Wiederfindungsrate entspricht 130,63%. Es gelingt eine Reduktion des Abwasservolumen um einen Faktor 1,5.

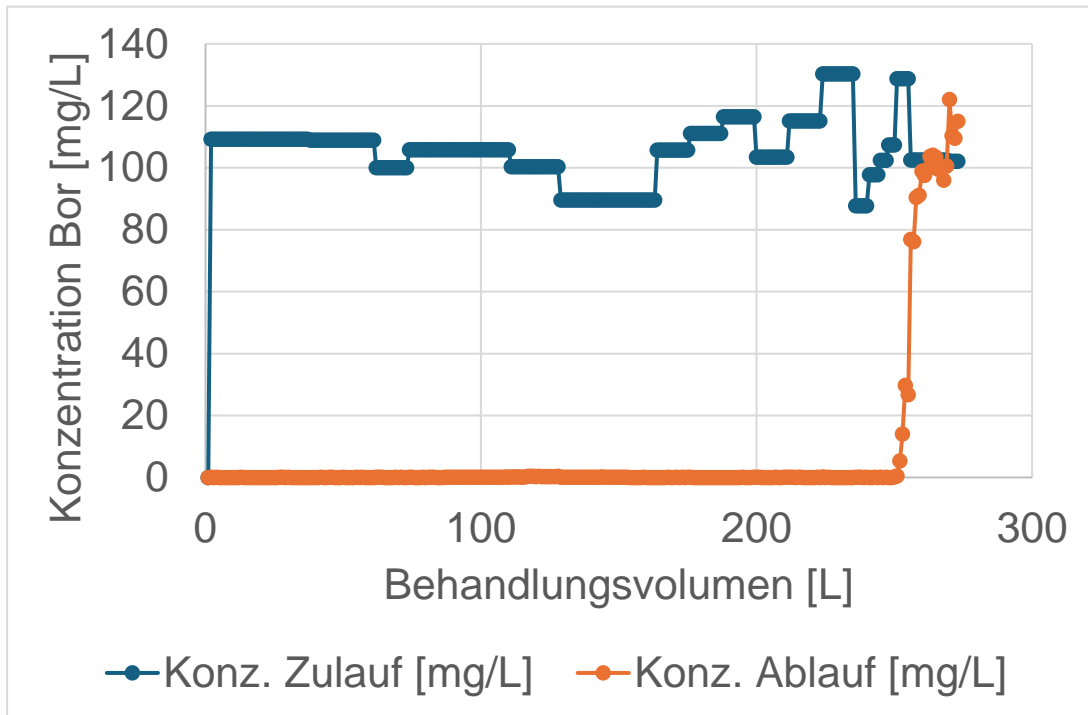


Abbildung 17: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 1

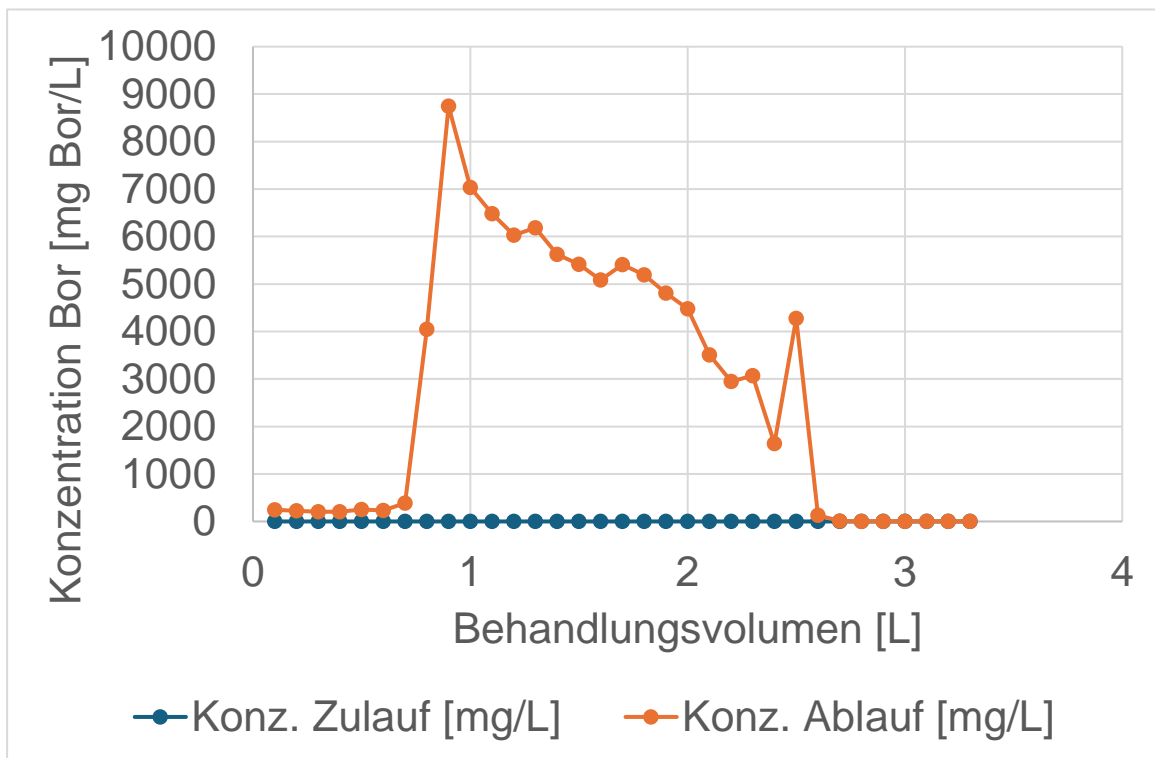


Abbildung 18: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher A

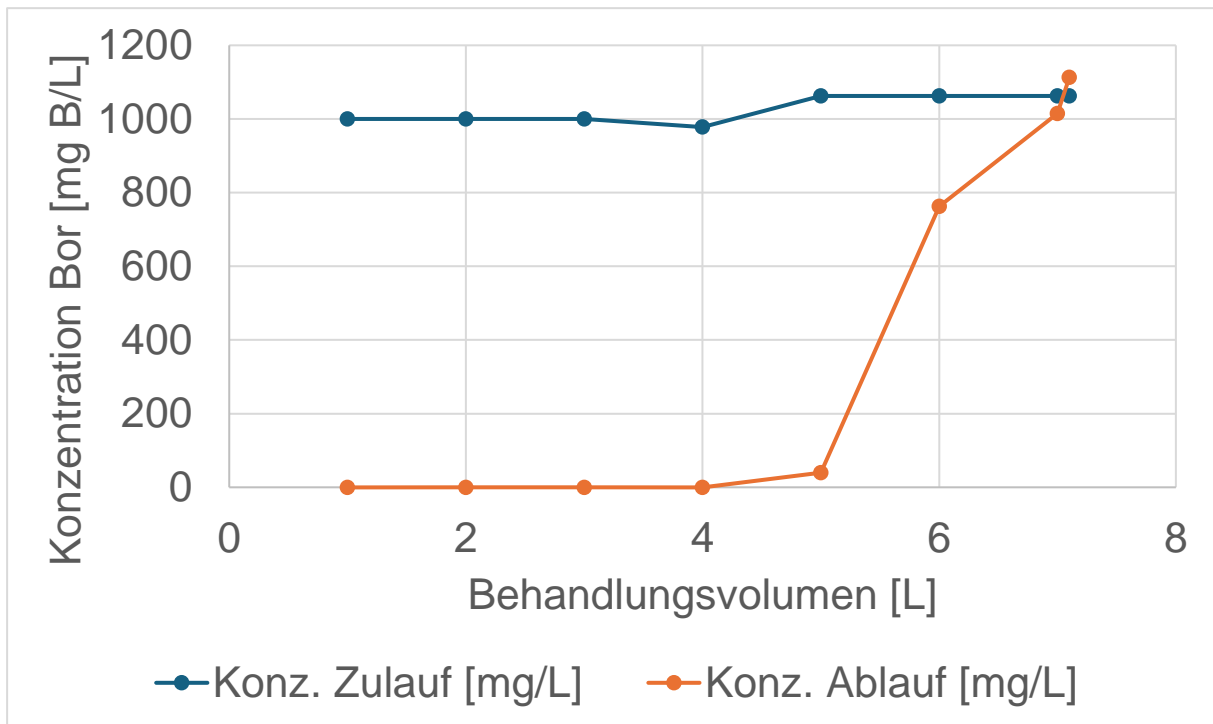


Abbildung 19: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 2

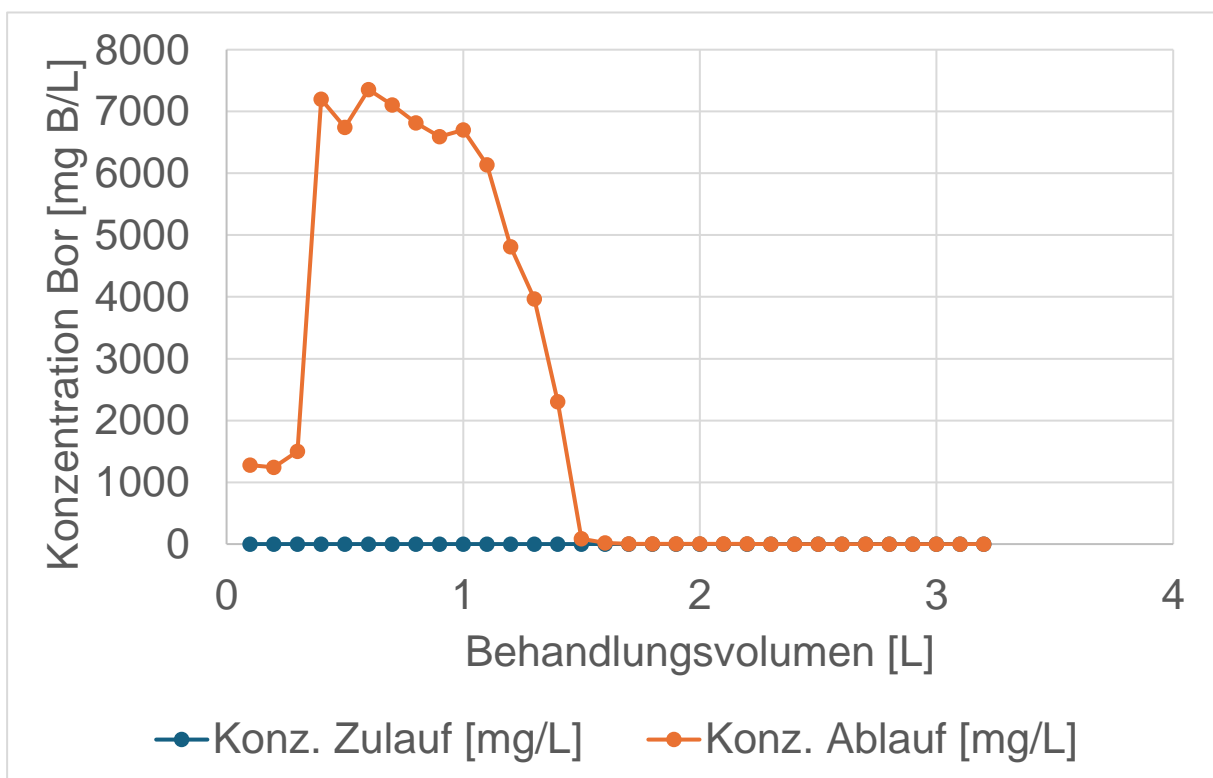


Abbildung 20: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher A

3.2.2.1.2 Säule B – Amberlite IRA743

Die Abbildung 21 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B. Nach ca. 13,5 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.1.2.6 wurde ein Bor-Eintrag von 1,74 g berechnet.

Die Abbildung 22 von Ionentauscher B zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers B. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 2x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 1,75 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 100,2 %. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 13,5 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 8.

Für Ionentauscher B wurde derselbe Prozess erneut durchgeführt, dargestellt in Abbildung 23 und Abbildung 24. Nach ca. 13,5 L trat ein Durchbruch auf. Hierbei wurde ein Bor-Eintrag von 1,41g und ein Bor-Austrag von 2,01 g berechnet. Die Wiederfindungsrate entspricht 142,54%. Es gelingt eine Reduktion des Abwasservolumen um einen Faktor 8.

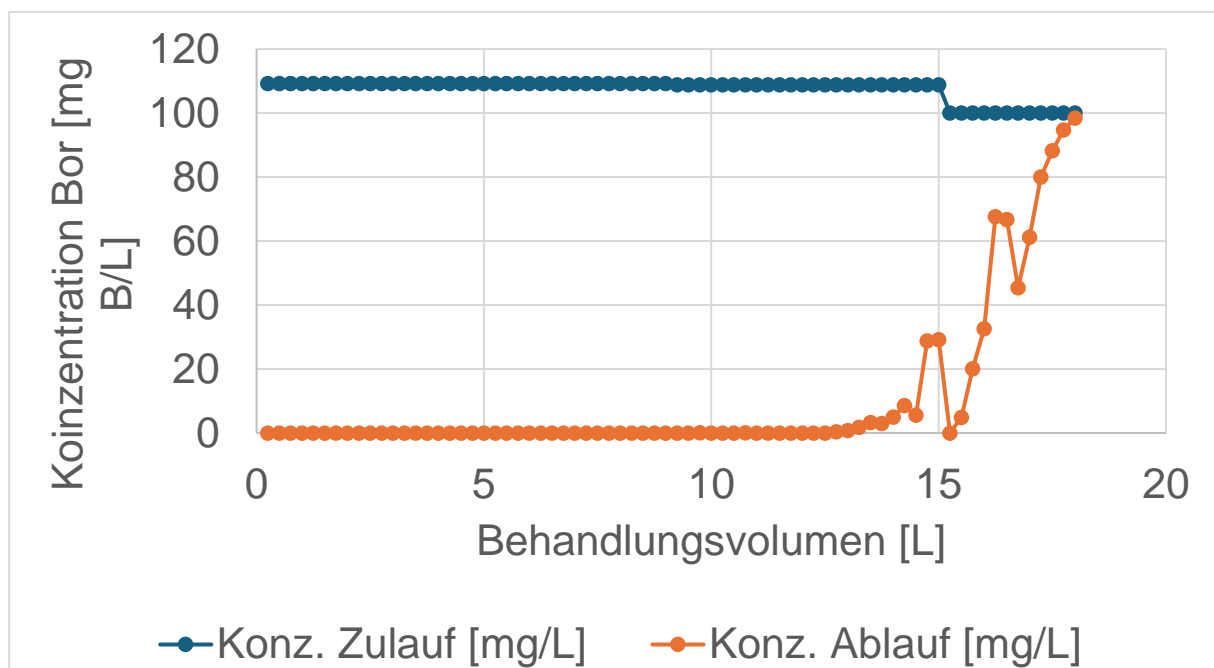


Abbildung 21: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 1

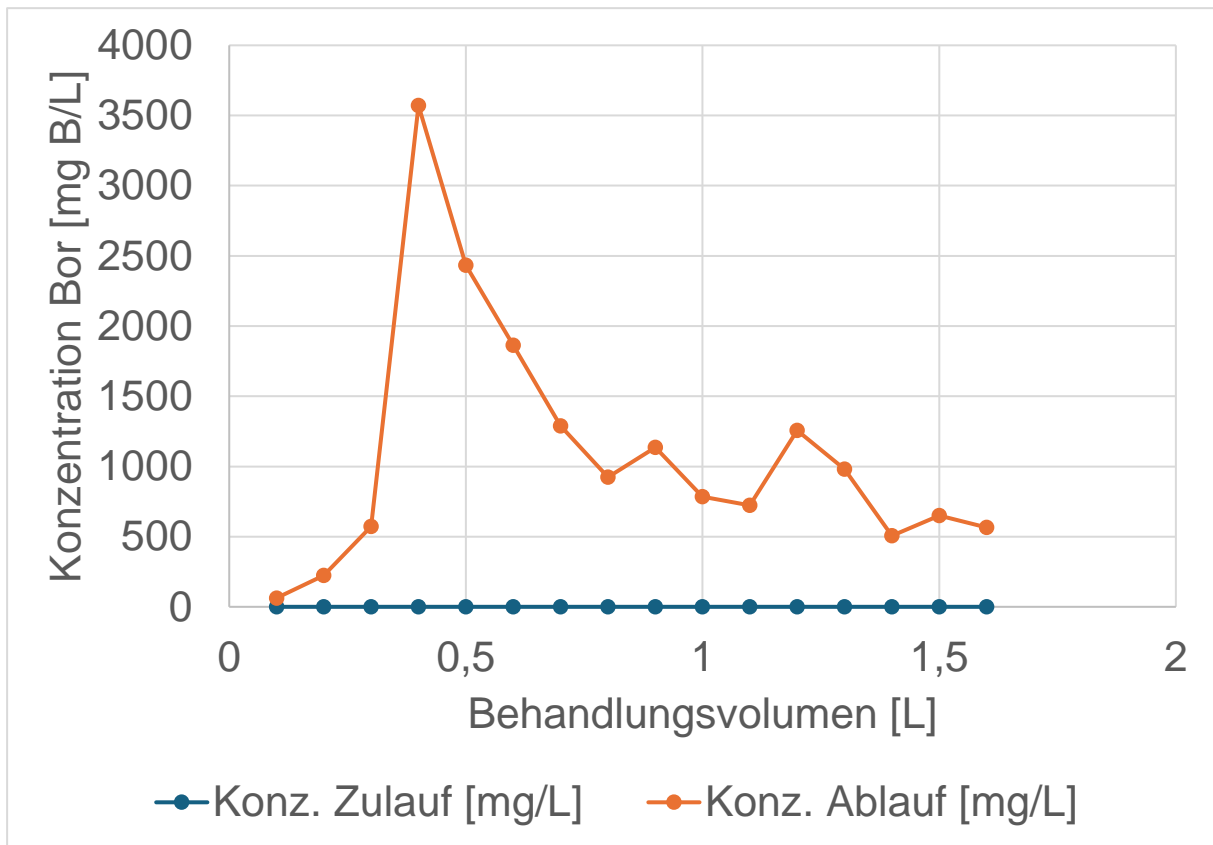


Abbildung 22: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher B

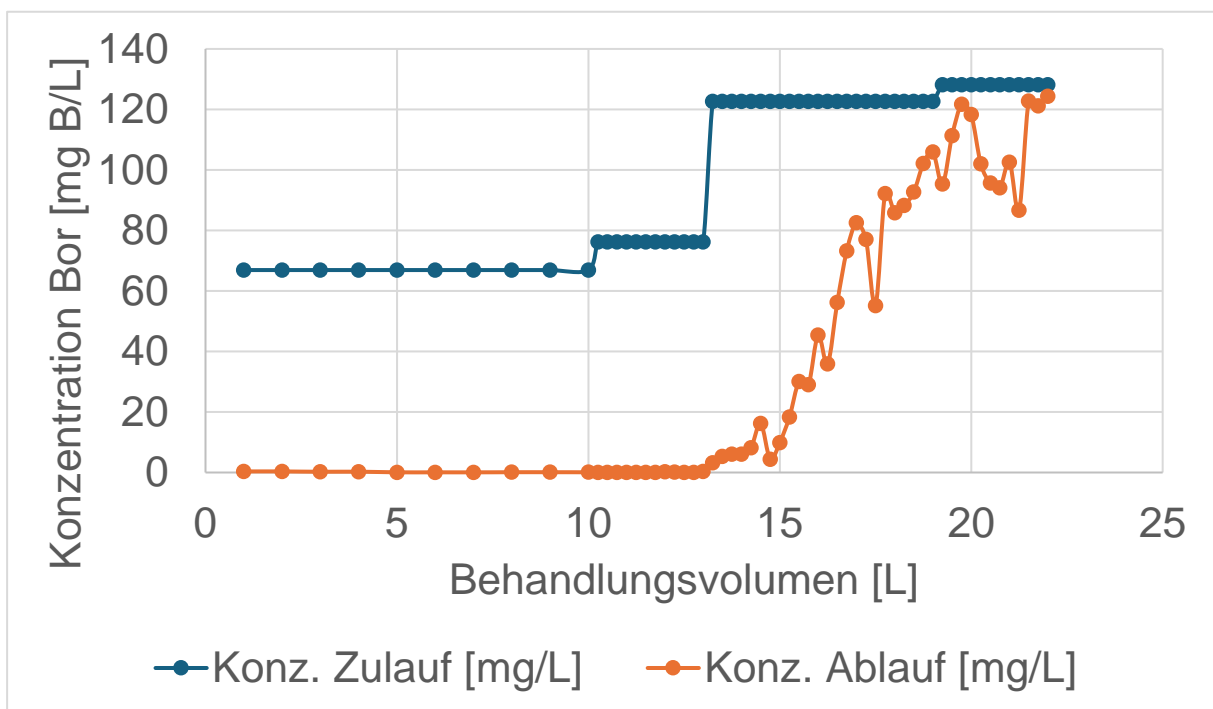


Abbildung 23: Bor-Konzentration in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 2

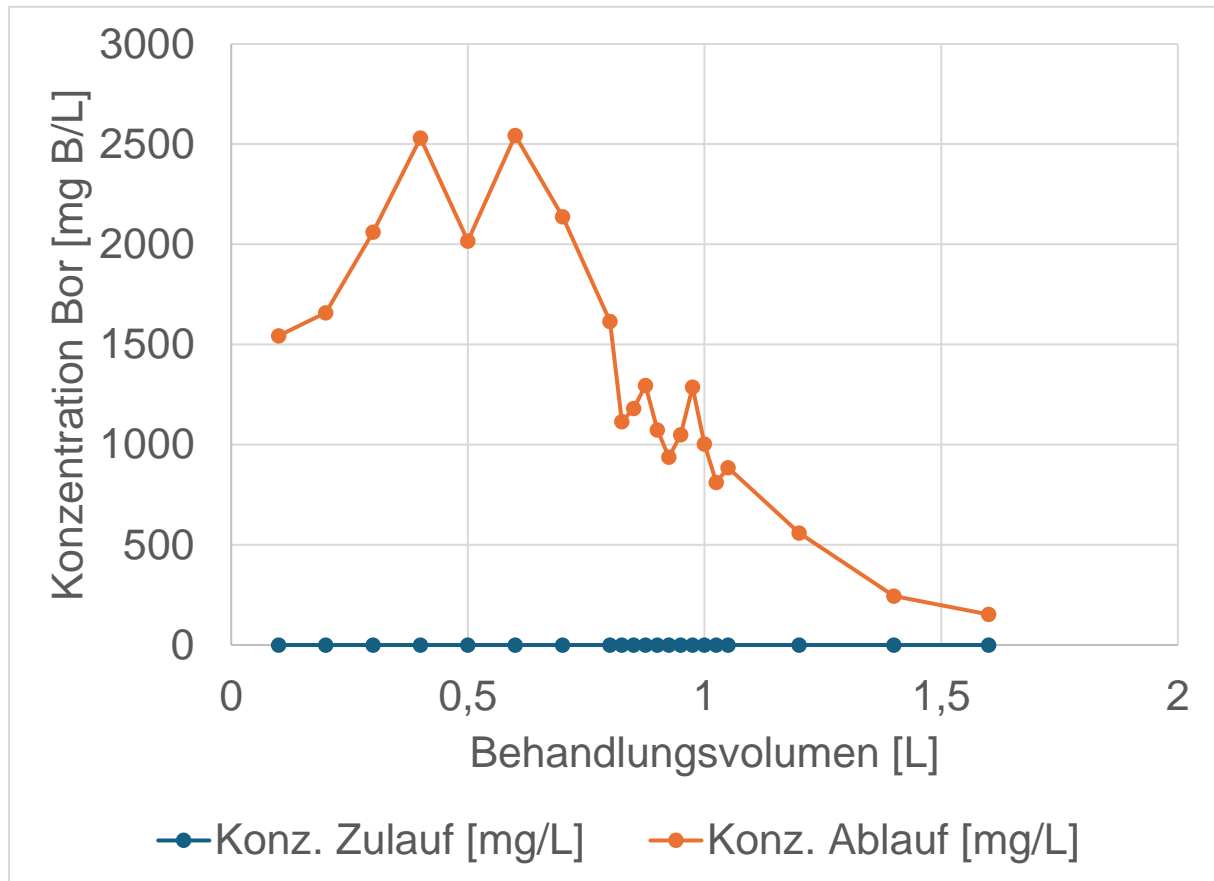


Abbildung 24: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher B

3.2.2.1.3 Säule C – Purolite S108

Die Abbildung 25 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers C. Nach ca. 14 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 1,92 g berechnet.

Die Abbildung 26 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers C. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 2x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 2,20 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 114,65 %. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 14 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 9.

Für Ionentauscher C wurde derselbe Prozess erneut durchgeführt, dargestellt in Abbildung 27 und Abbildung 28. Nach ca. 16,5 L trat ein Durchbruch auf. Hierbei wurde ein Bor-Eintrag von 1,48 g und ein Bor-Austrag von 2,22 g berechnet. Die Wiederfindungsrate entspricht 149,54%. Es gelingt eine Reduktion des Abwasservolumen um einen Faktor 10.

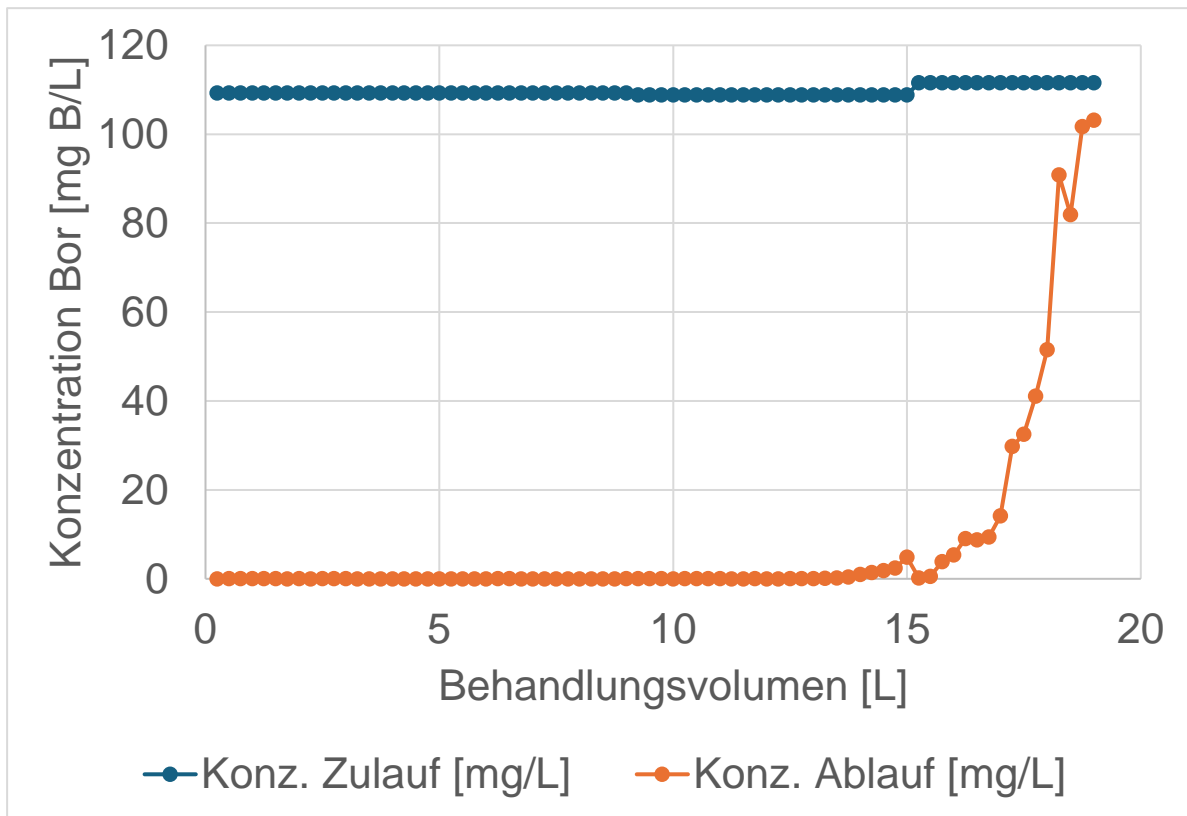


Abbildung 26: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 1

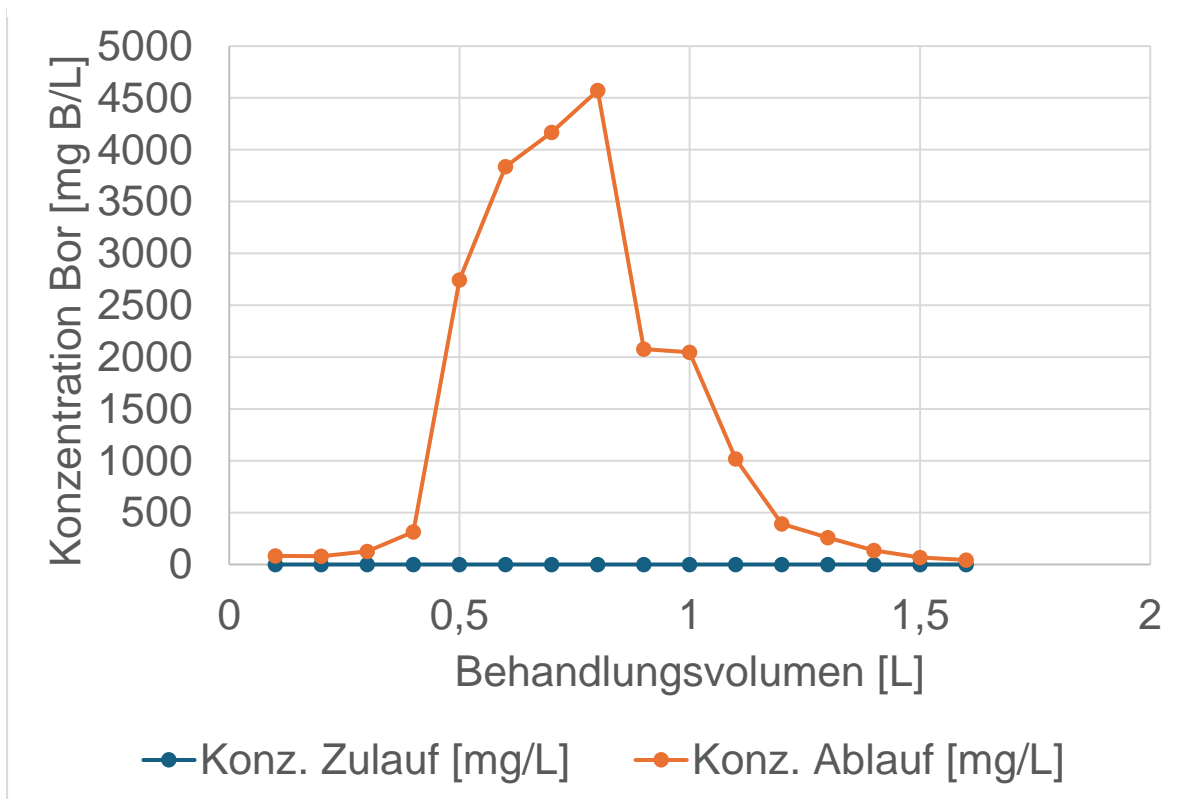


Abbildung 25: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 2

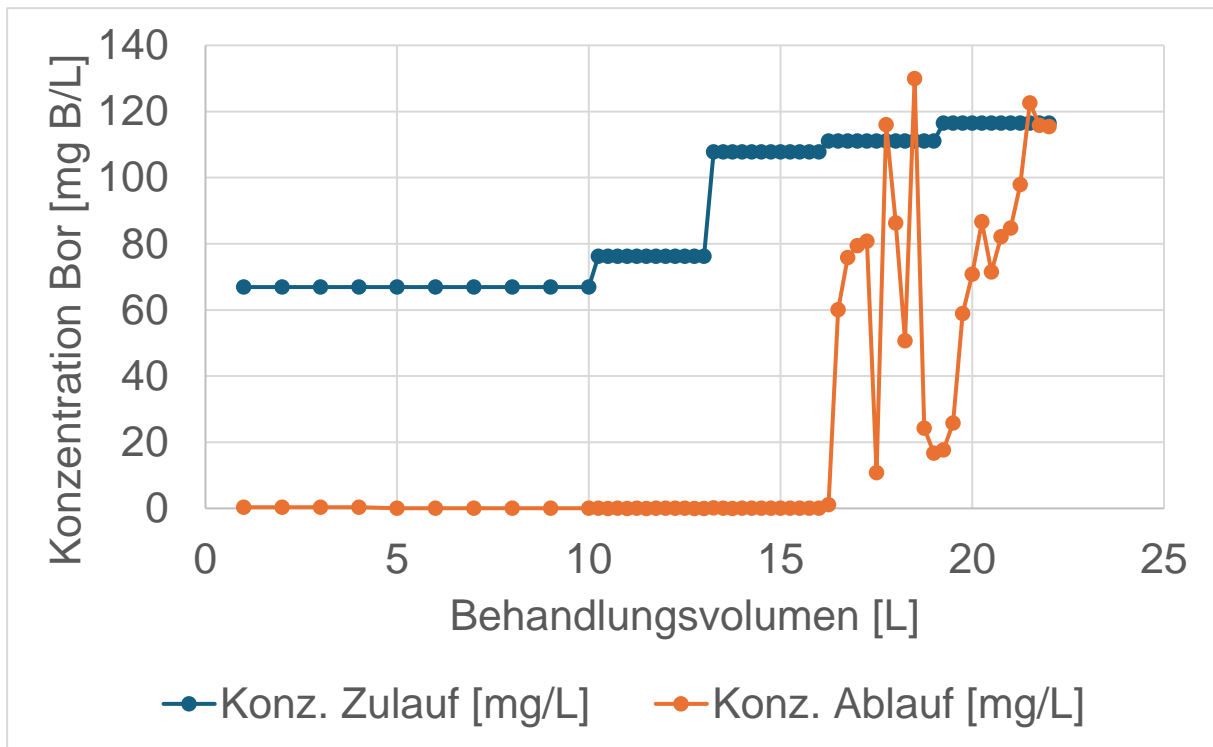


Abbildung 27: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher C

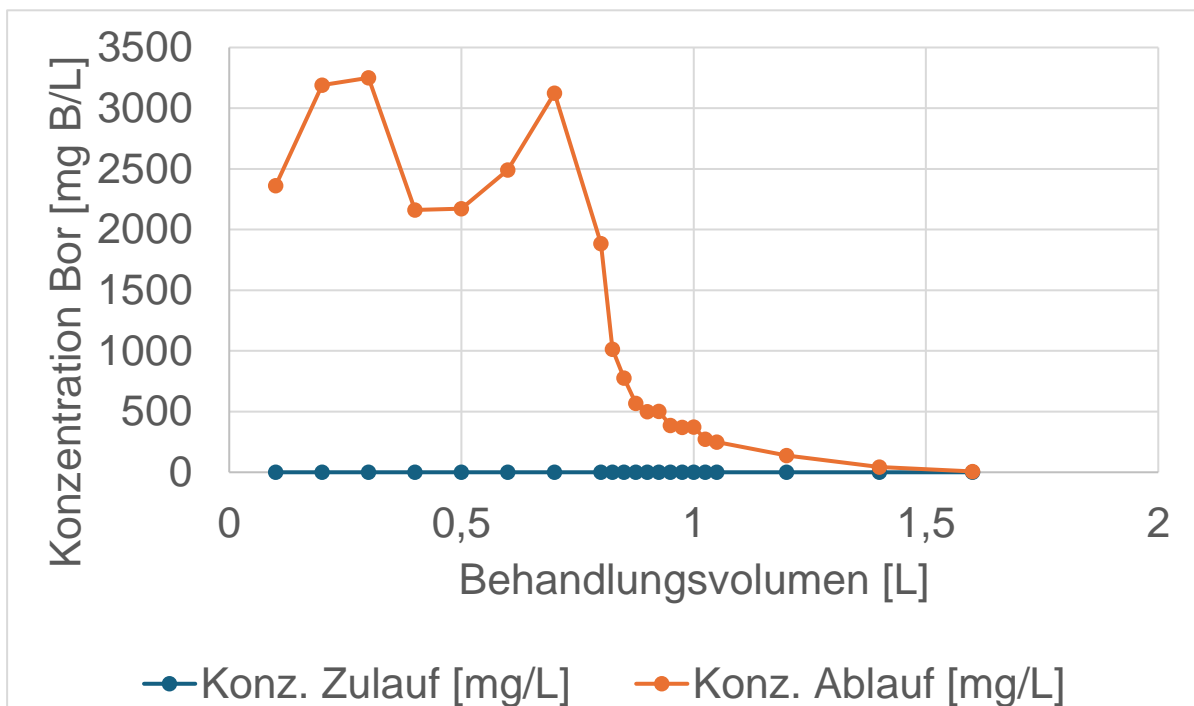


Abbildung 28: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher C

3.2.2.1.4 Säule D – Ambersep 800 OH

Die Abbildung 29 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers D. Nach ca. 46 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 4,93 g berechnet.

Die Abbildung 30 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers D. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 1x24 und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 5,62 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 113,86%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 46 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 14.

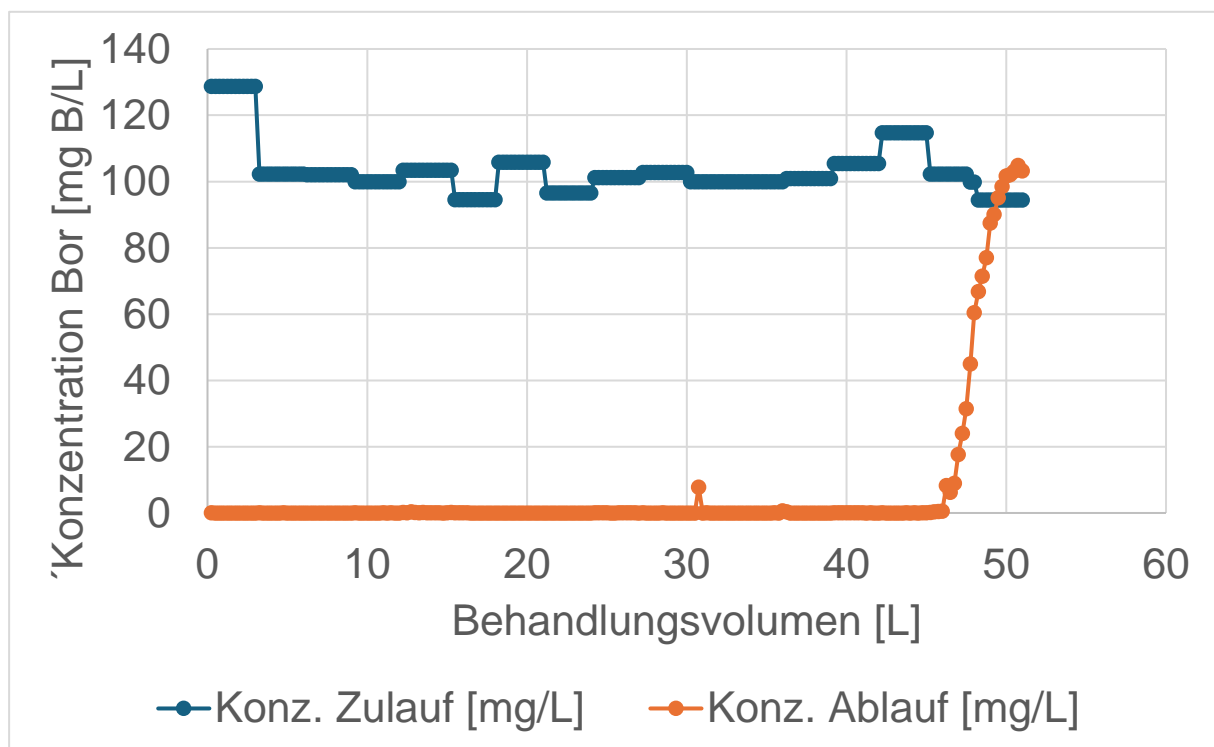


Abbildung 29: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers D bei Beladung 1

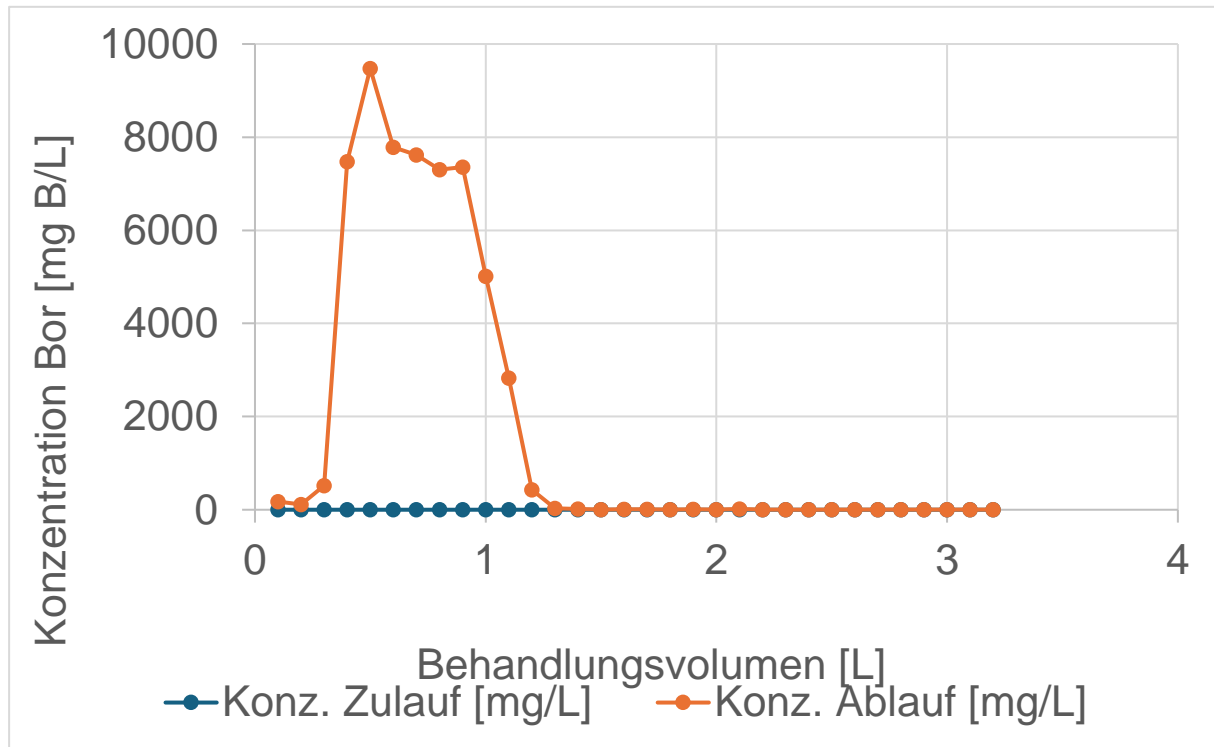


Abbildung 30: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher D

3.2.2.1.5 Säule E – Diaion CRB05

Die Abbildung 31 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers E. Nach ca. 25,5 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 2,86 g berechnet.

Die Abbildung 32 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers E. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen und 1x16 Proben zu 250 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 3,04 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 106,39%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 25,5 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 5.

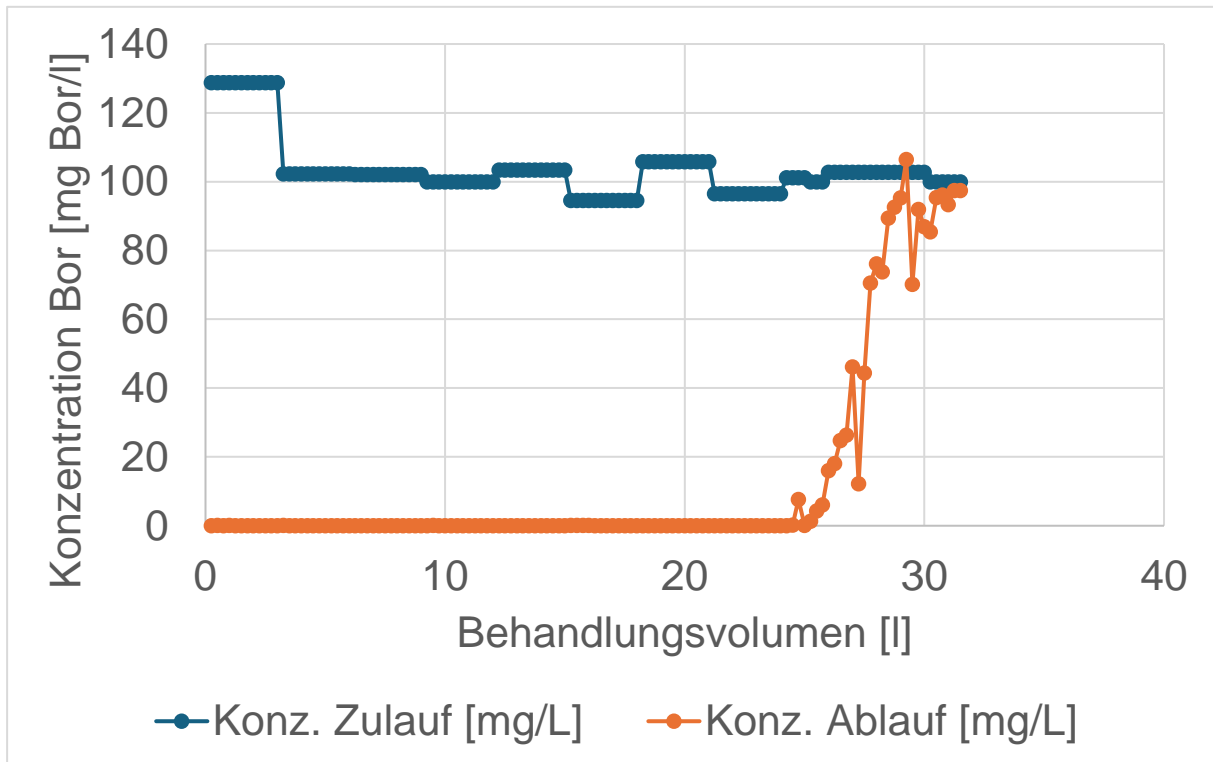


Abbildung 31: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschern D bei Beladung 1

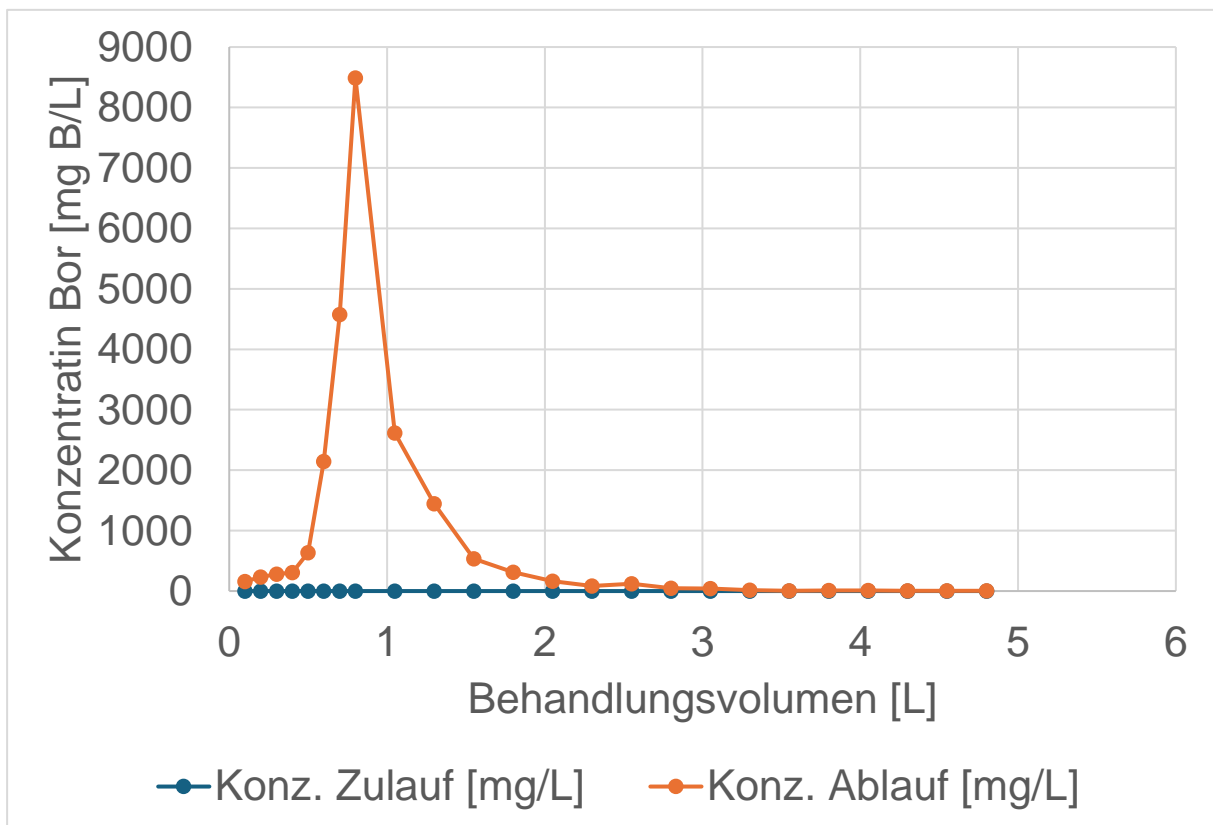


Abbildung 32: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher E

3.2.2.2 Volumenreduktion des Desorptionsmittel bei artifizierter Beladung

3.2.2.2.1 Säule A – Amberlite IRN78

Die Abbildung 33 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A. Da Ionentauscher A eine sehr große Kapazität aufweist und hohe Mengen an Bor aufnehmen kann, wurde zur Beladung eine Borlösung der Konzentration 1.000 mg/L verwendet. Nach ca. 7 L trat einen Durchbruch auf. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 7,81 g berechnet.

Die Abbildung 34 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers A. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 7,73 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 100,95 %. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 7 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 7.

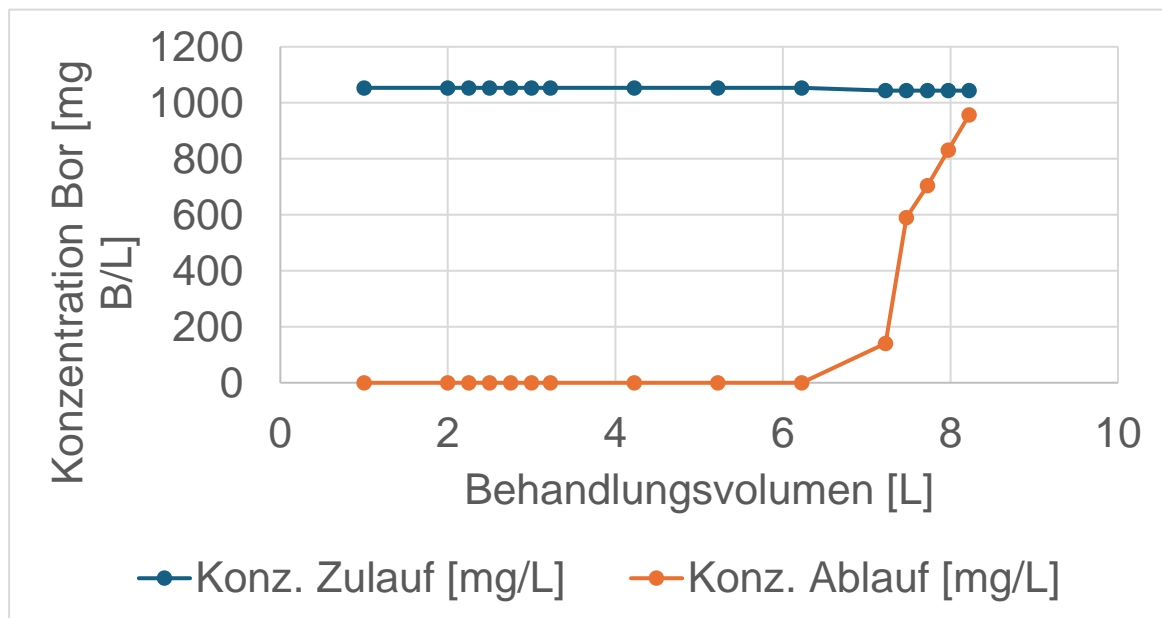


Abbildung 33: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 3

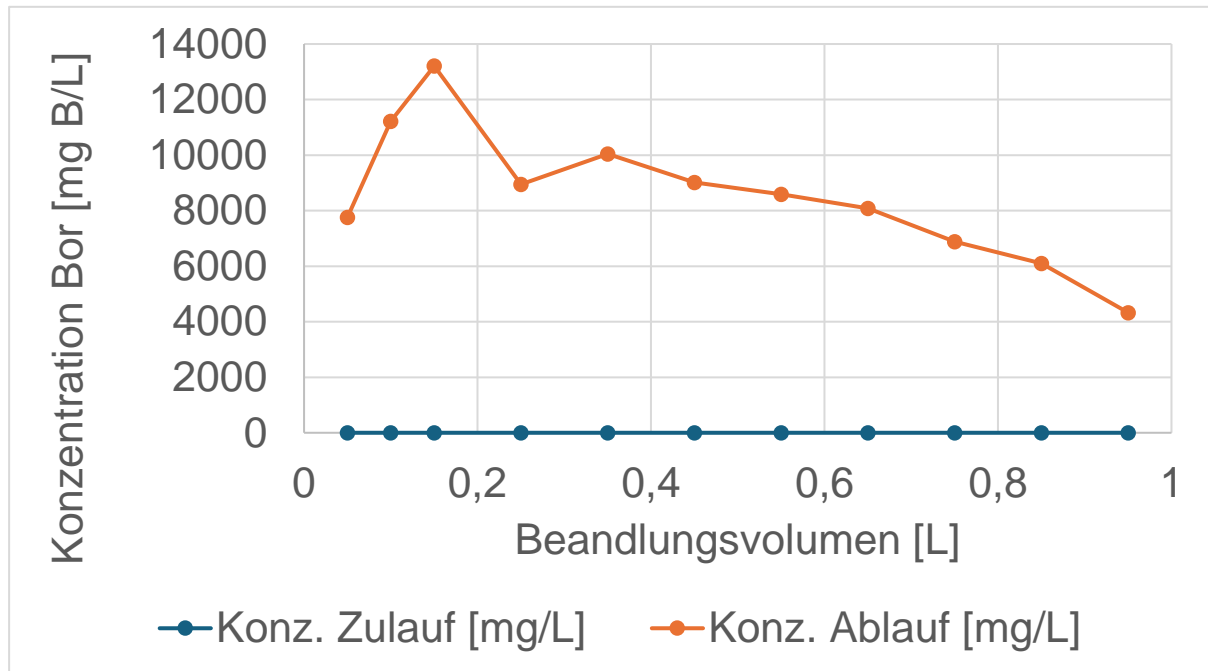


Abbildung 34: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 3 von Ionentauscher A

3.2.2.2.2 Säule B – Amberlite IRA743

Die Abbildung 35 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B. Nach ca. 14,75 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Gemäß Kapitel 3.6 wurde ein Bor-Eintrag von 1,78 g Bor berechnet.

Die Abbildung 36 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers B. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen, 1 Probe zu 30 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 1,72 g Bor berechnet. Bezogen auf die Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 96,13%. Somit kann das eingesetzte Bor fast vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 14,75 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 15.

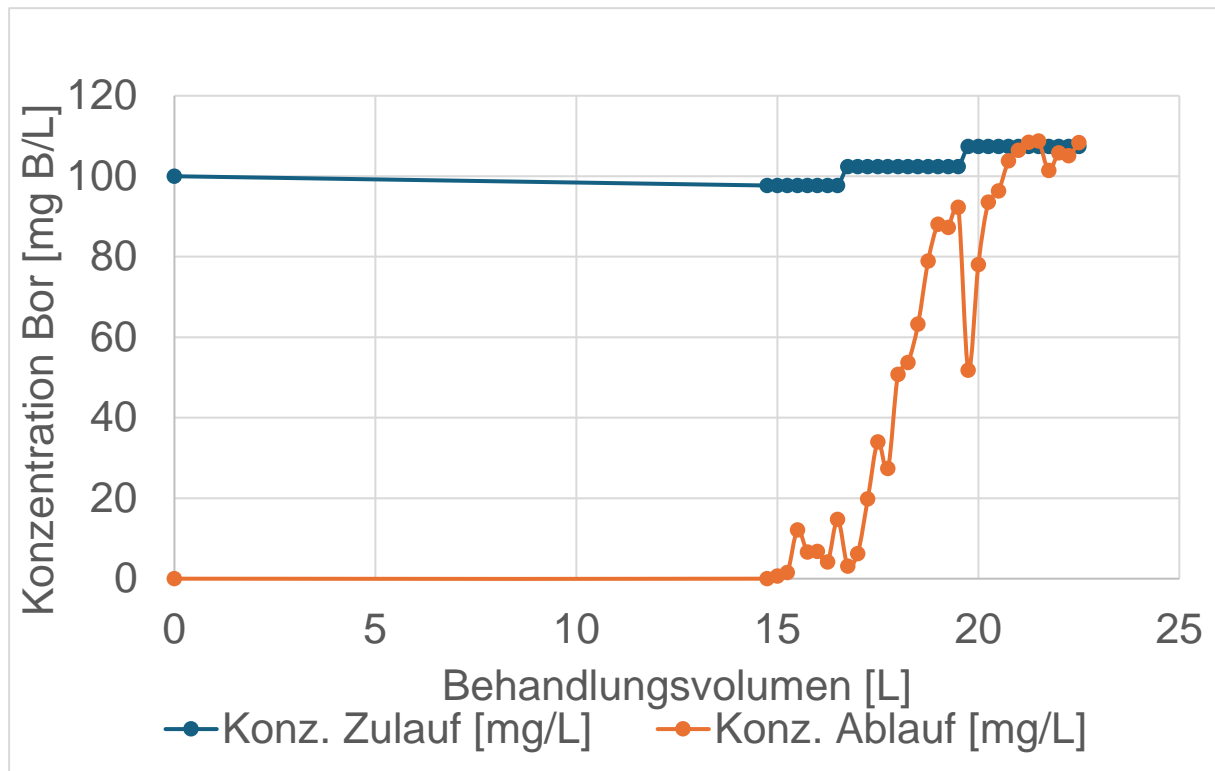


Abbildung 35: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 3

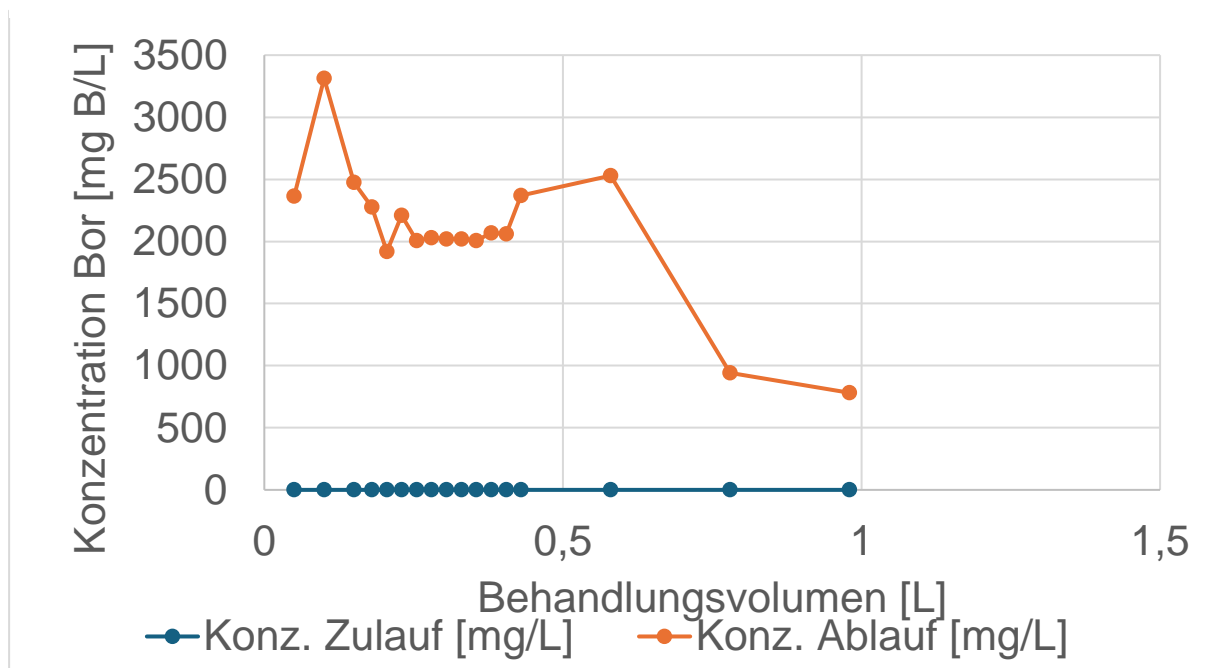


Abbildung 36: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 3 von Ionentauscher B

3.2.2.2.3 Säule C – Purolite S108

Die Abbildung 37 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers C. Nach ca. 16,25 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 2,01 g Bor berechnet.

Die Abbildung 38 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers C. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 2,04 g berechnet. Bezogen auf die Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 101,52%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 16,25 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 17.

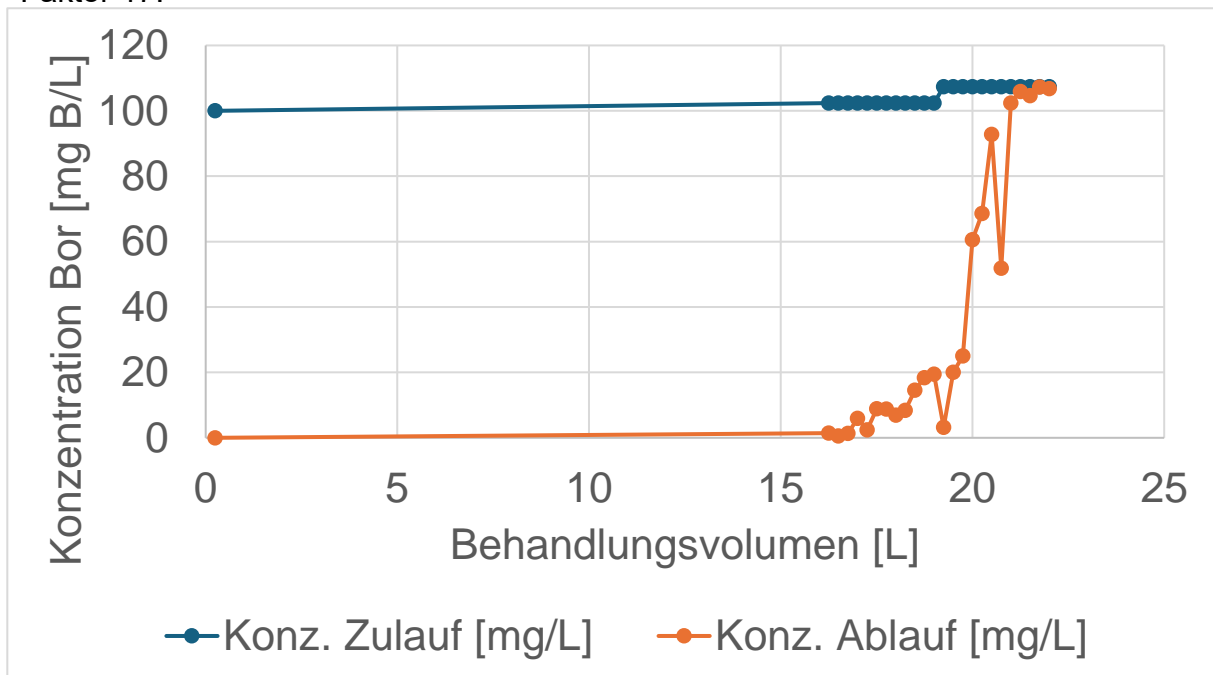


Abbildung 37: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 3

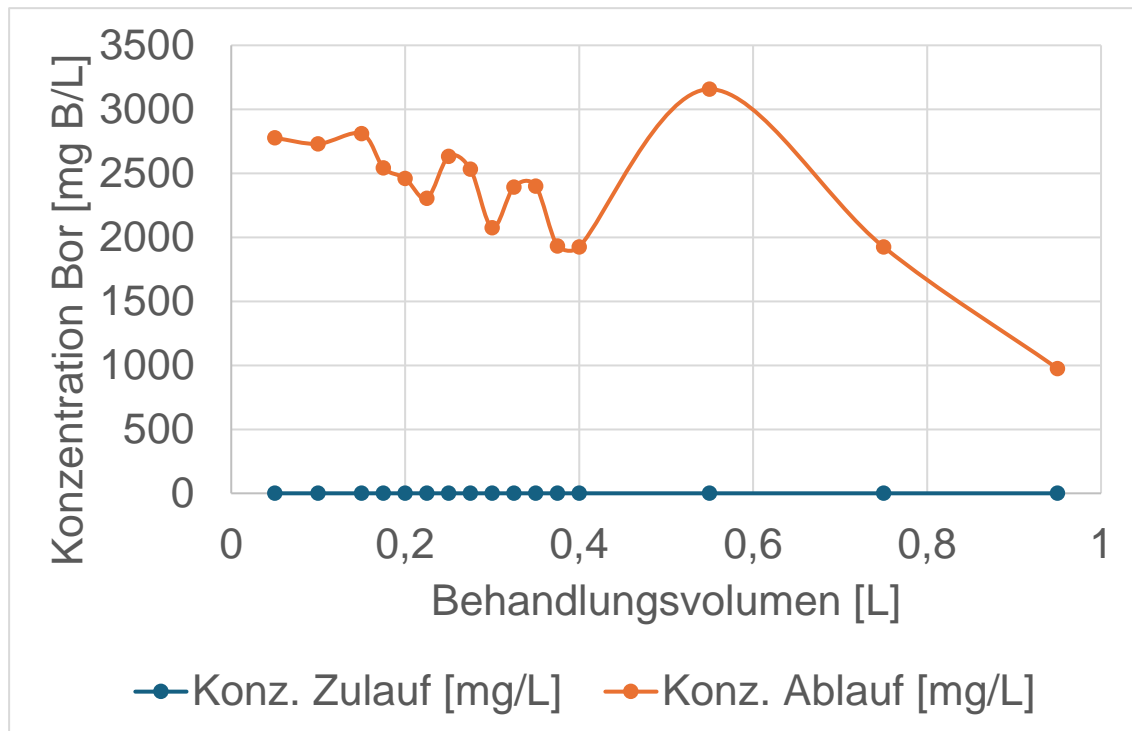


Abbildung 38: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 3 von Ionentauscher C

3.2.2.2.4 Säule D – Ambersep 800 OH

Die Abbildung 39 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers D. Nach ca. 40,75 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Auffällig ist zudem, dass die gemessene Konzentration an Bor im Ablauf die Zulauf-Konzentration deutlich übersteigt. Mögliche Ursachen werden im Kapitel 3.2.2.7 diskutiert. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 2,28 g Bor berechnet.

Die Abbildung 40 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers D. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 3,42 g B/L berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 156,17%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 40,75 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 43.

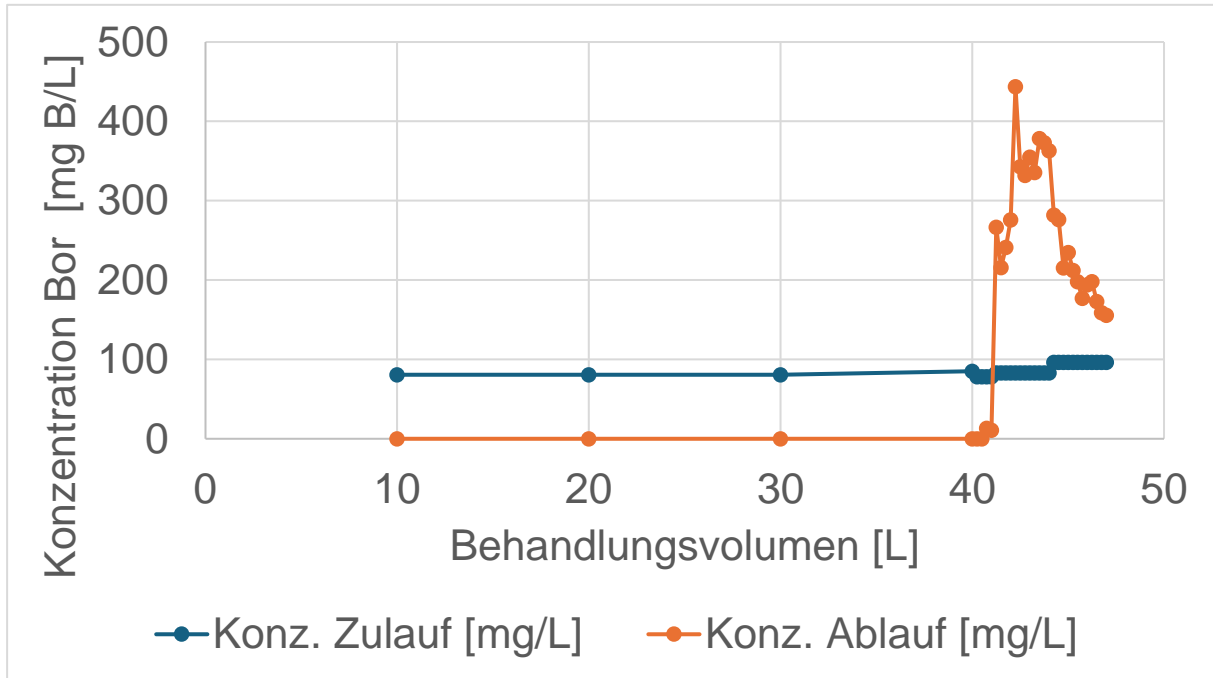


Abbildung 39: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentausches D bei Beladung 2

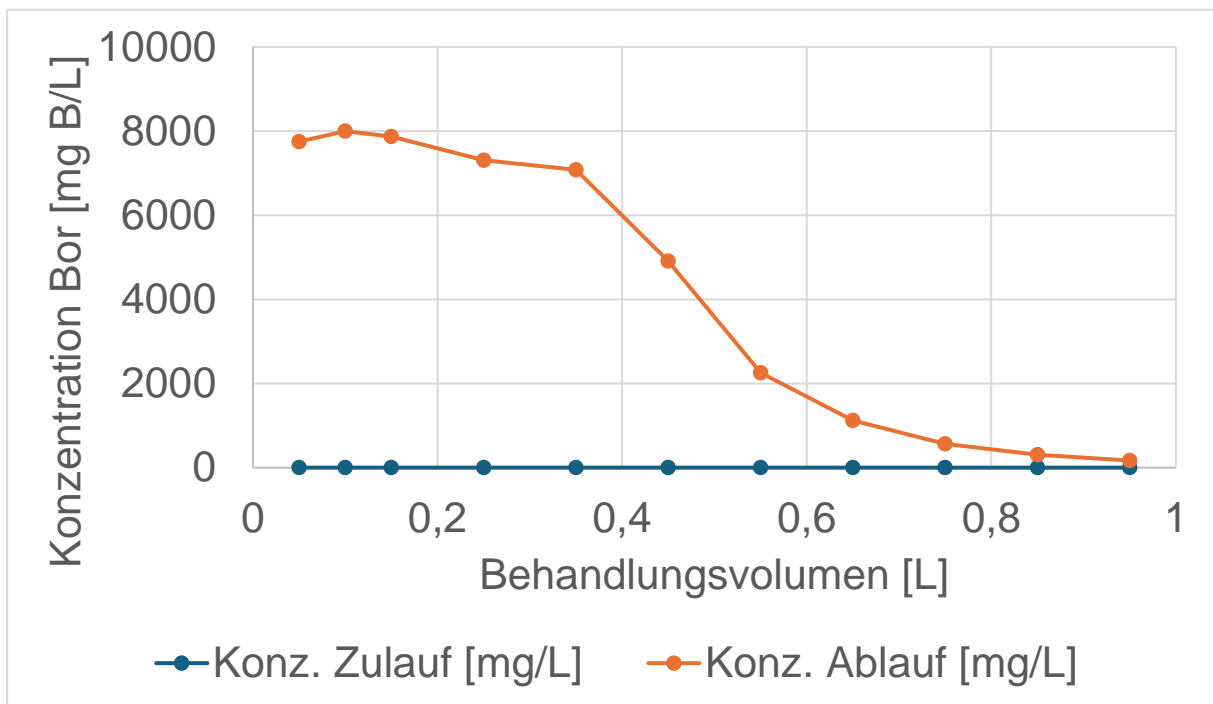


Abbildung 40: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 von Ionentauscher D

3.2.2.2.5 Säule E – Diaion CRB5

Die Abbildung 41 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers E. Nach ca. 27 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 2,57 g berechnet.

Die Abbildung 42 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers E. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 2,30 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 93,11%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder fast vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 27 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 7.

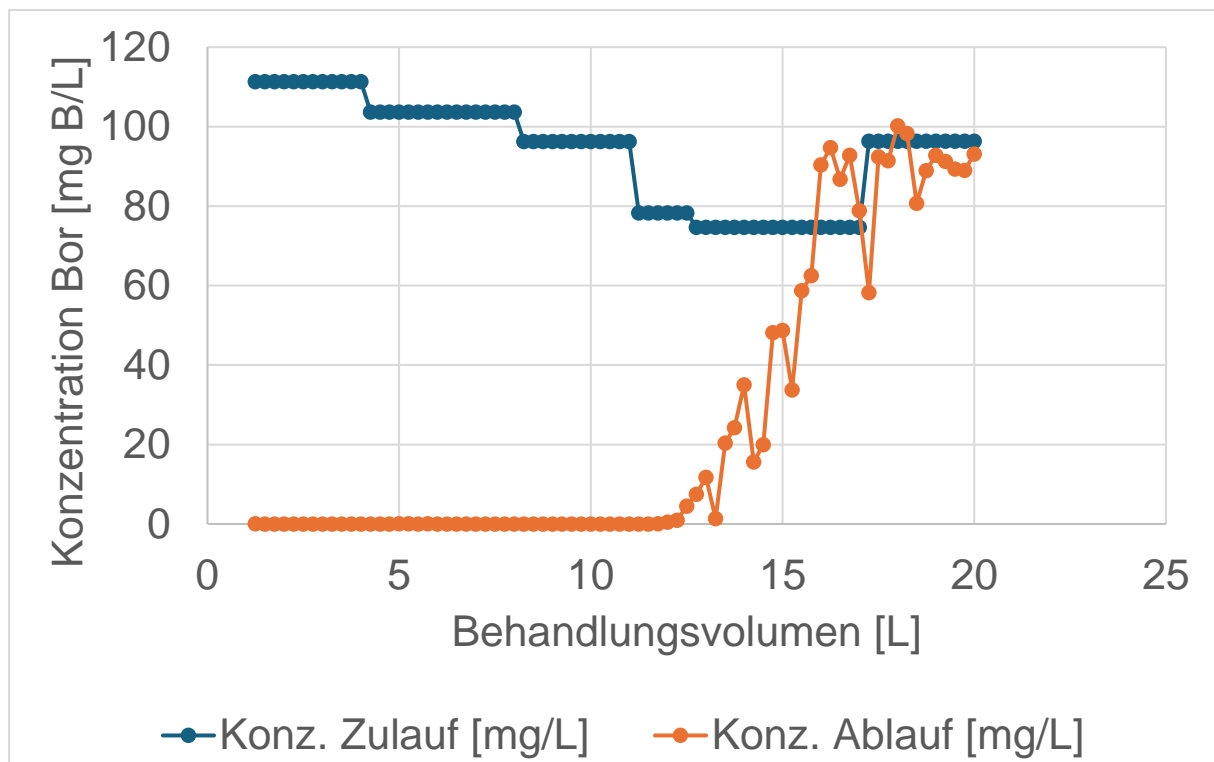


Abbildung 41: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers E bei Beladung 1

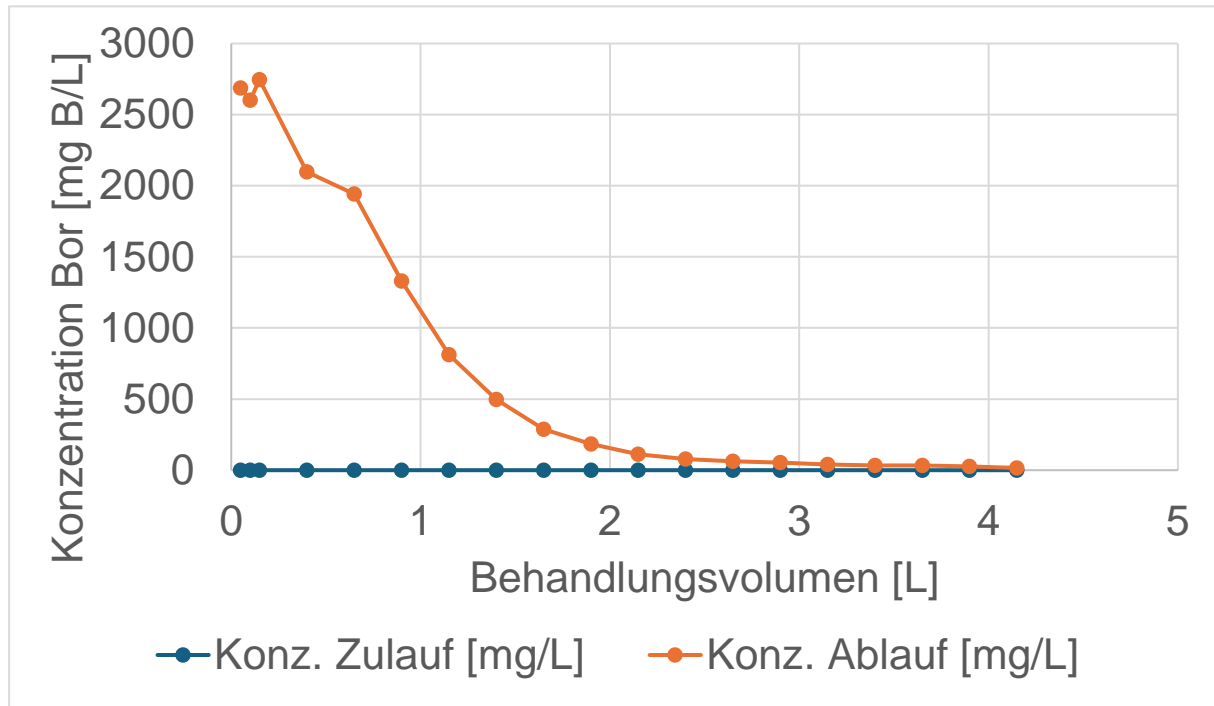


Abbildung 42: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 von Ionentauscher E

3.2.2.3 Beladung mit Realabwasser

3.2.2.3.1 Säule A – Amberlite IRN78

Die Abbildung 43 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A. Nach ca. 5 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Auffällig ist zudem, dass die gemessene Konzentration an Bor im Ablauf die Zulauf-Konzentration deutlich übersteigt. Mögliche Ursachen werden im Kapitel 3.2.2.7 diskutiert. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 0,57 g berechnet. Im Realabwasser sind andere Anionen enthalten, die auch von dem nicht-spezifischen Ionentauscher aufgenommen werden. So kann weniger Bor aufgenommen werden.

Die Abbildung 44 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers A. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 1x24 und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen. Während der Desorption erfolgte eine Veränderung der Farbe des Ionenaustauschers von Rot zu Gelb, während der Regeneration kehrte die Farbe wieder zu Rot zurück.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 0,11 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 19,12%. Somit kann das eingesetzte Bor nicht wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 5 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 1,5.

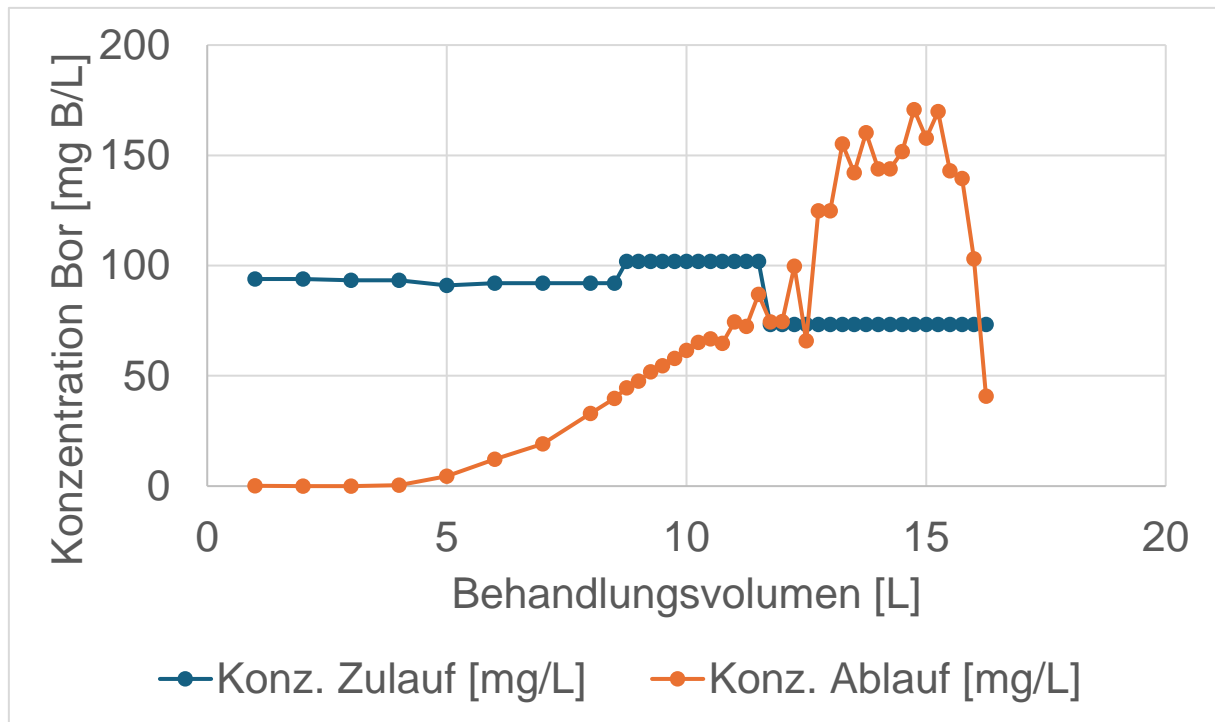


Abbildung 44: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 1 mit Realabwasser

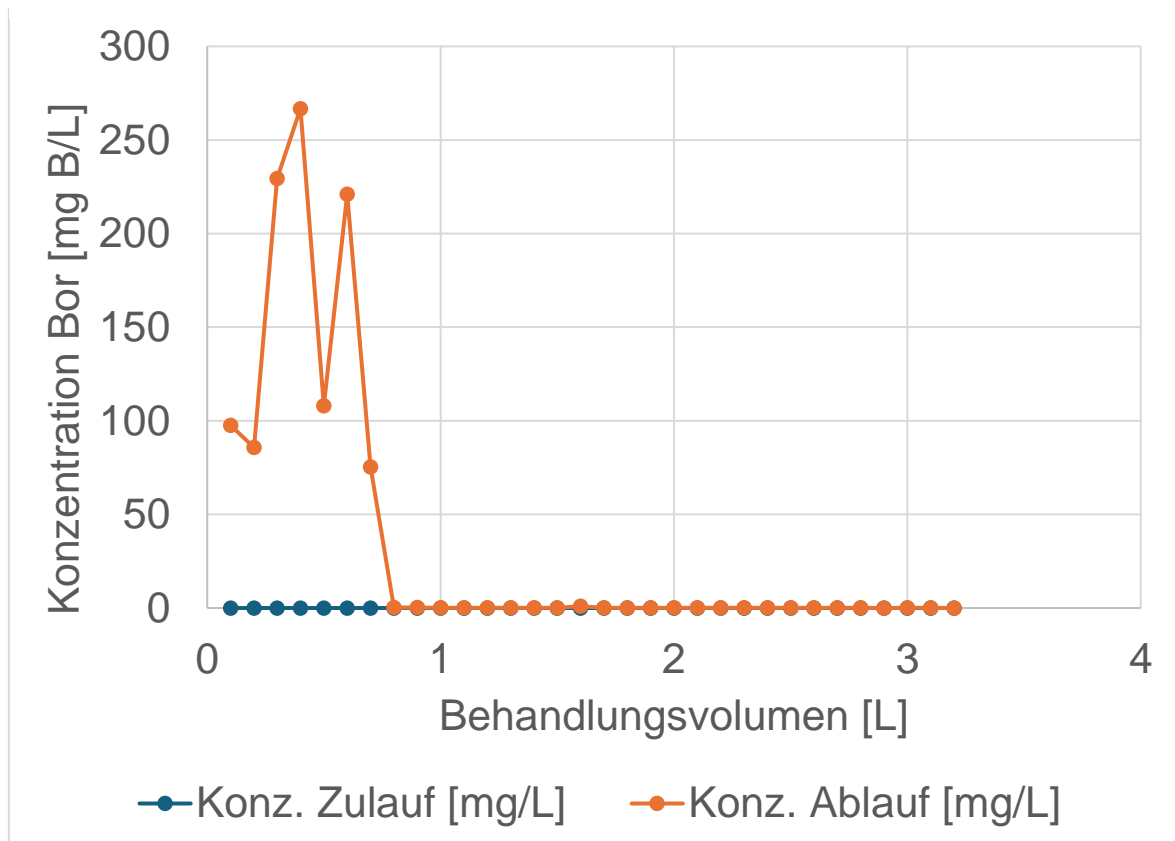


Abbildung 43: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers A nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.3.2 Säule B – Amberlite IRA743

Die Abbildung 45 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B. Nach ca. 18,5 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 1,53 g berechnet.

Die Abbildung 46 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers B. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 2x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 1,81 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 118,21 %. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 18,5 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 12.

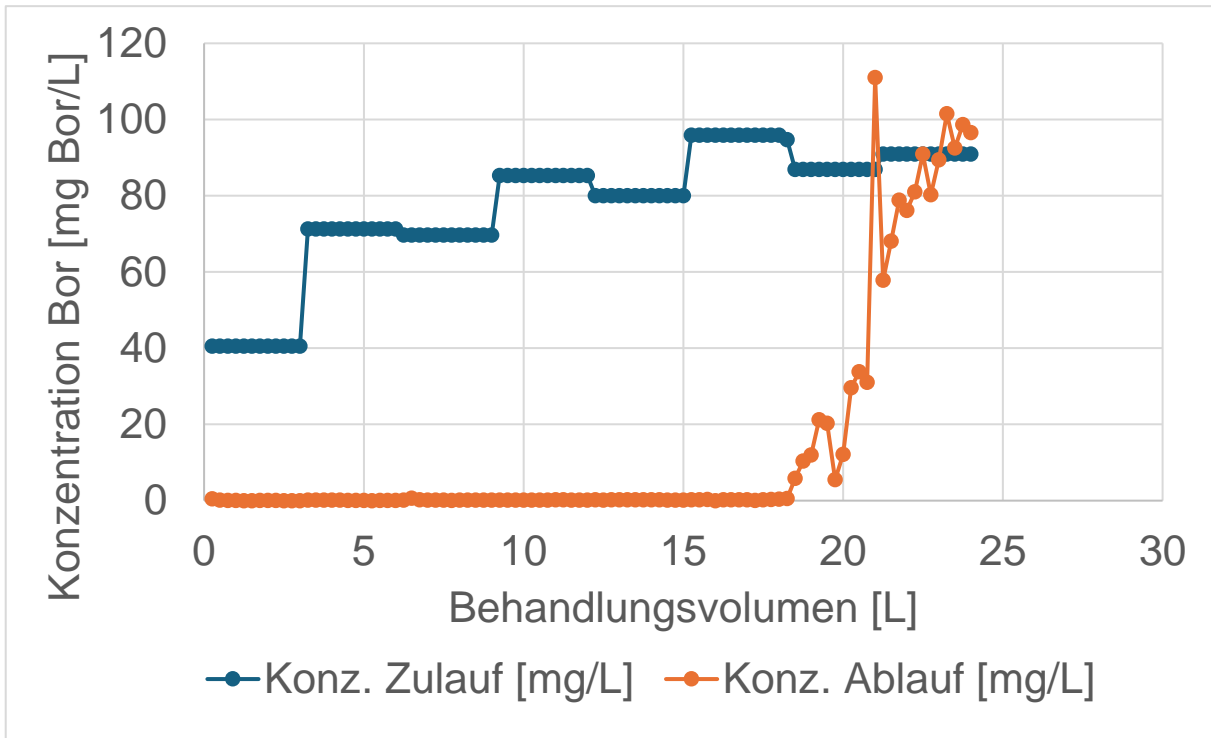


Abbildung 45: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 1 mit Realabwasser

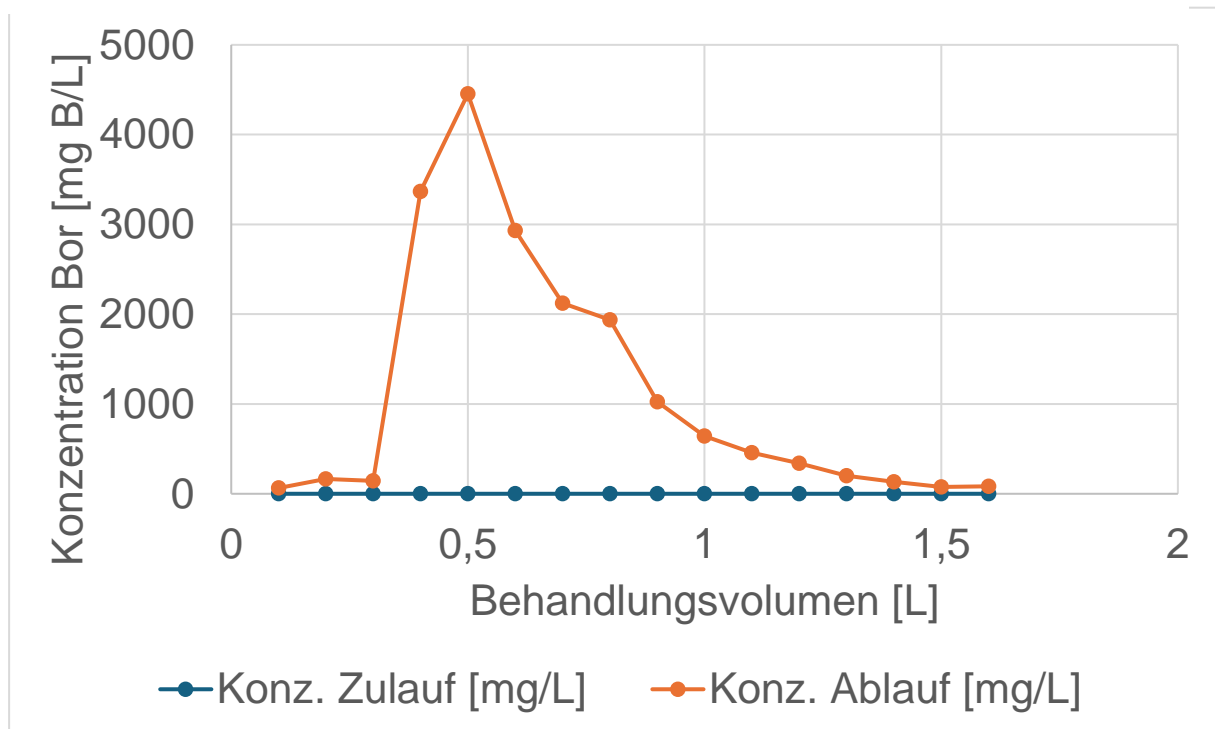


Abbildung 46: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers B nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.3.3 Säule C – Purolite S108

Die Abbildung 47 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers C. Nach ca. 22,25 L trat einen Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 1,87 g berechnet.

Die Abbildung 48 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers C. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 2 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 2x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 2,37 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 127,26%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 22,25 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 14.

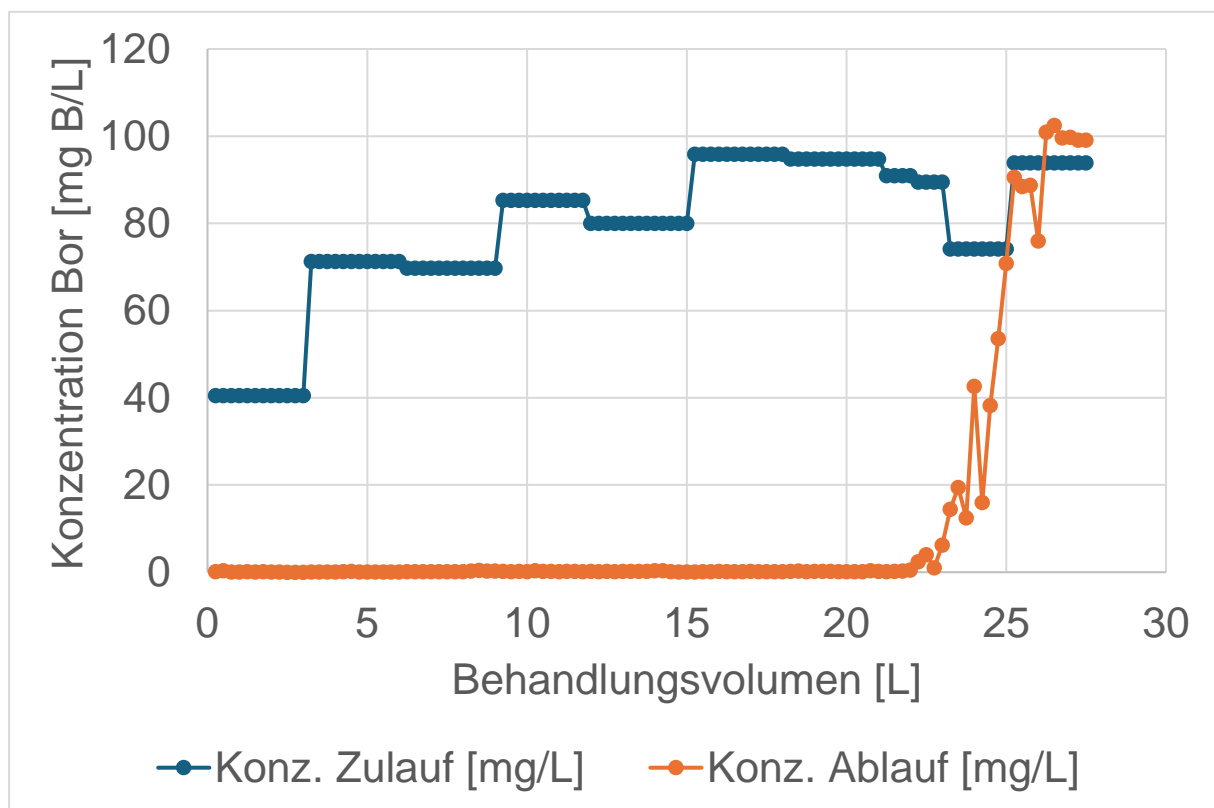


Abbildung 47: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 1 mit Realabwasser

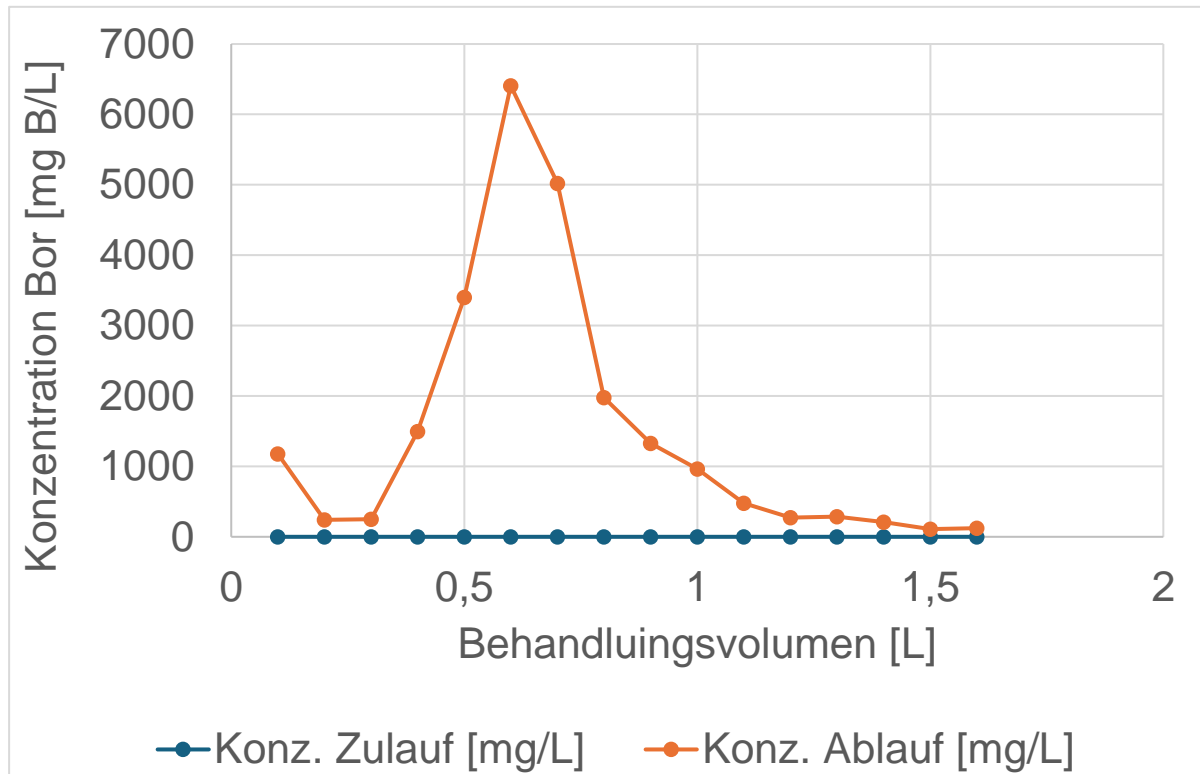


Abbildung 48: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers C nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.3.4 Säule D – Ambersep 800 OH

Die Abbildung 49 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers D. Nach ca. 4 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Auffällig ist zudem, dass die gemessene Konzentration an Bor im Ablauf die Zulauf-Konzentration deutlich übersteigt. Mögliche Ursachen werden im Kapitel 3.2.2.7 diskutiert. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 0,35 g berechnet. Im Realabwasser sind andere Anionen enthalten, die auch von dem nicht-spezifischen Ionentauscher aufgenommen werden. So kann weniger Bor aufgenommen werden.

Die Abbildung 50 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers D. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 1x24 und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 0,36 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 102,39 %. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 4 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 1,25.

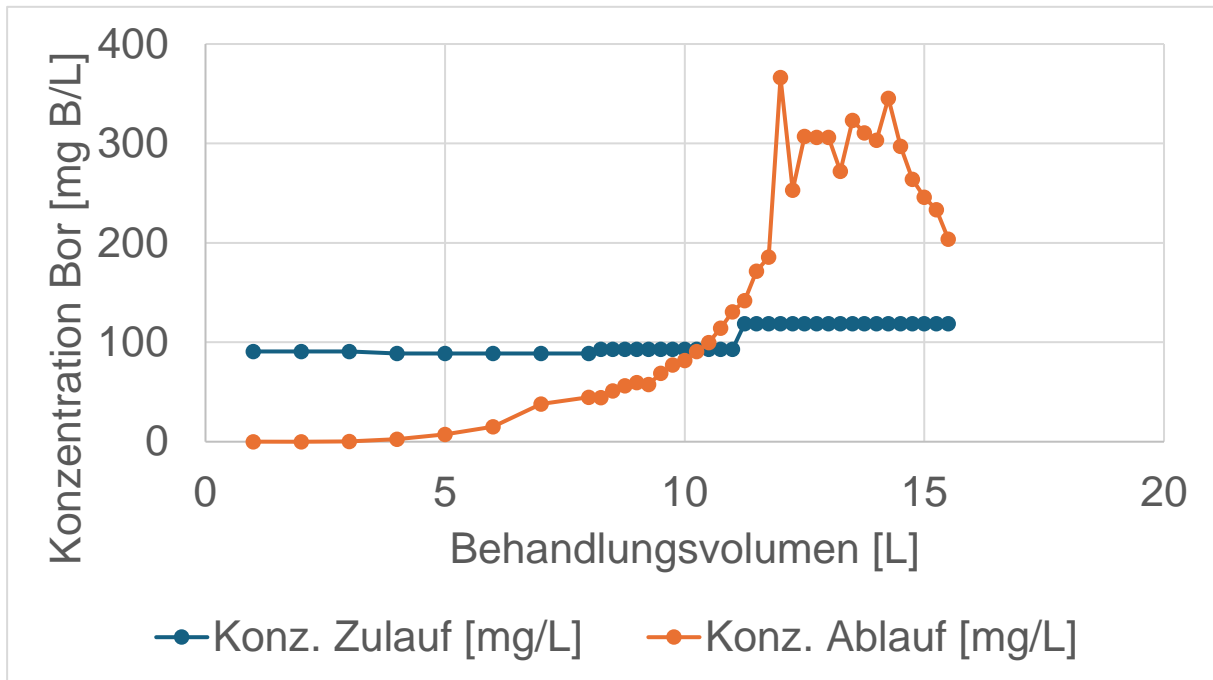


Abbildung 49: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers D bei Beladung 1 mit Realabwasser

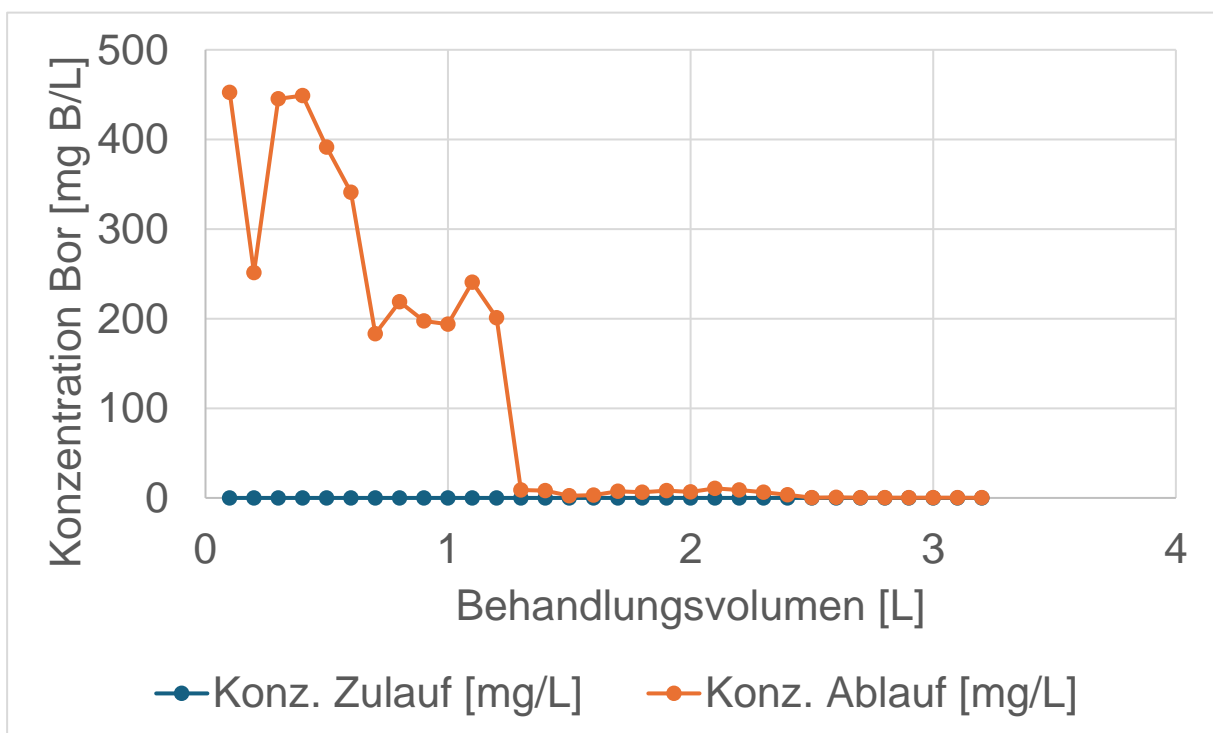


Abbildung 50: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers D nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.3.5 Säule E – Diaion CRB5

Die Abbildung 51 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers E. Nach ca. 22 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 2,61 g berechnet.

Die Abbildung 52 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers E. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher und der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen resultiert die Desorption und Spülung in 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen und 1x16 Proben zu 250 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 2,67 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 102,61 %. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 22 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 4,5.

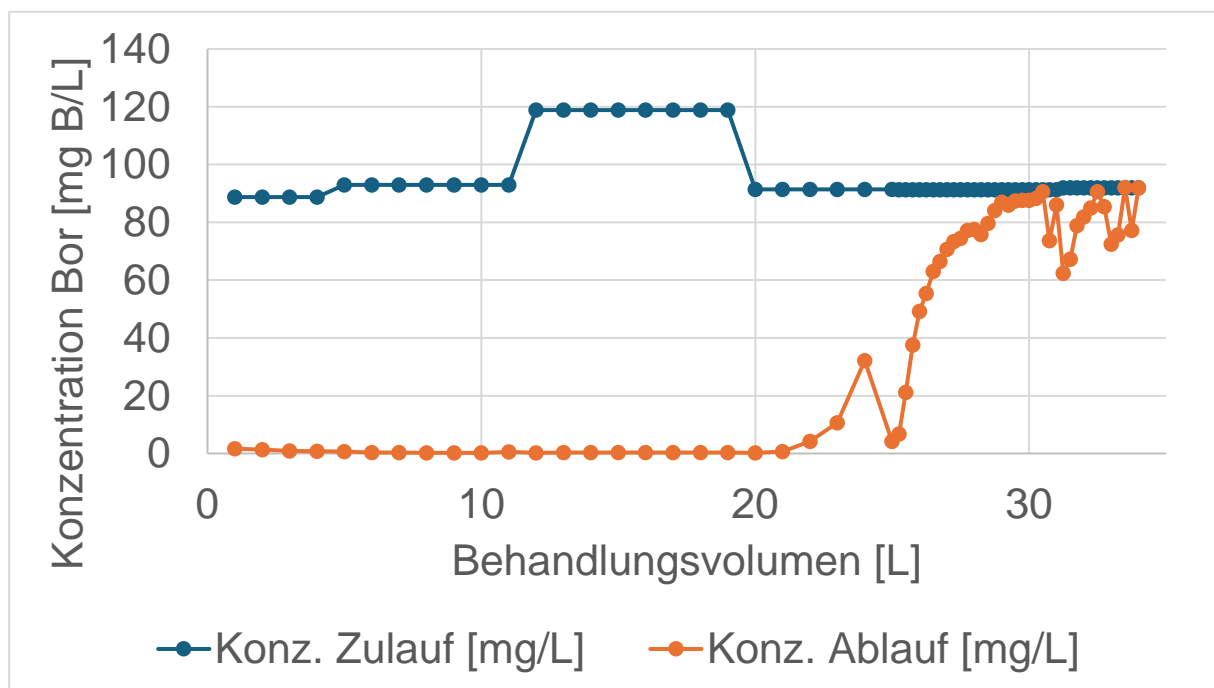


Abbildung 51: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers E bei Beladung 1 mit Realabwasser

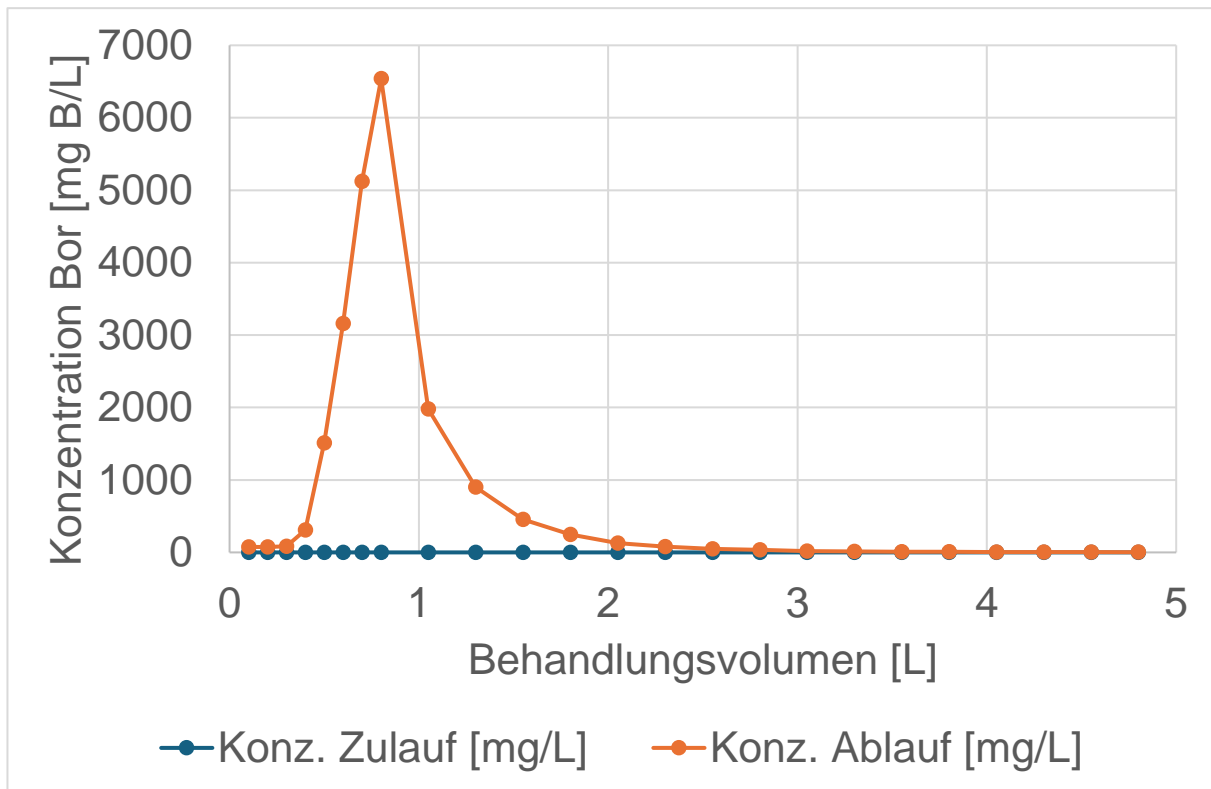


Abbildung 52: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 1 des Ionentauschers E nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.4 Volumenreduktion des Desorptionsmittel bei Beladung mit Realabwasser

3.2.2.4.1 Säule A – Amberlite IRN78

Die Abbildung 53 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers A. Nach ca. 9 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Da in Chargen gearbeitet wurde, wurde am Tagesende die Säule gestoppt. Die längere Kontaktzeit erlaubte es dem Bor nochmals zu adsorbieren. Auffällig ist zudem, dass die gemessene Konzentration an Bor im Ablauf die Zulauf-Konzentration deutlich übersteigt. Mögliche Ursachen werden im Kapitel 3.2.2.7 diskutiert. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 0,5 g berechnet. Im Realabwasser sind andere Anionen enthalten, die auch von dem nicht-spezifischen Ionentauscher aufgenommen werden. So kann weniger Bor aufgenommen werden.

Die Abbildung 54 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers A. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 0,27 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 53,2%. Somit kann das eingesetzte Bor nicht wieder vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 9 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 9,5.

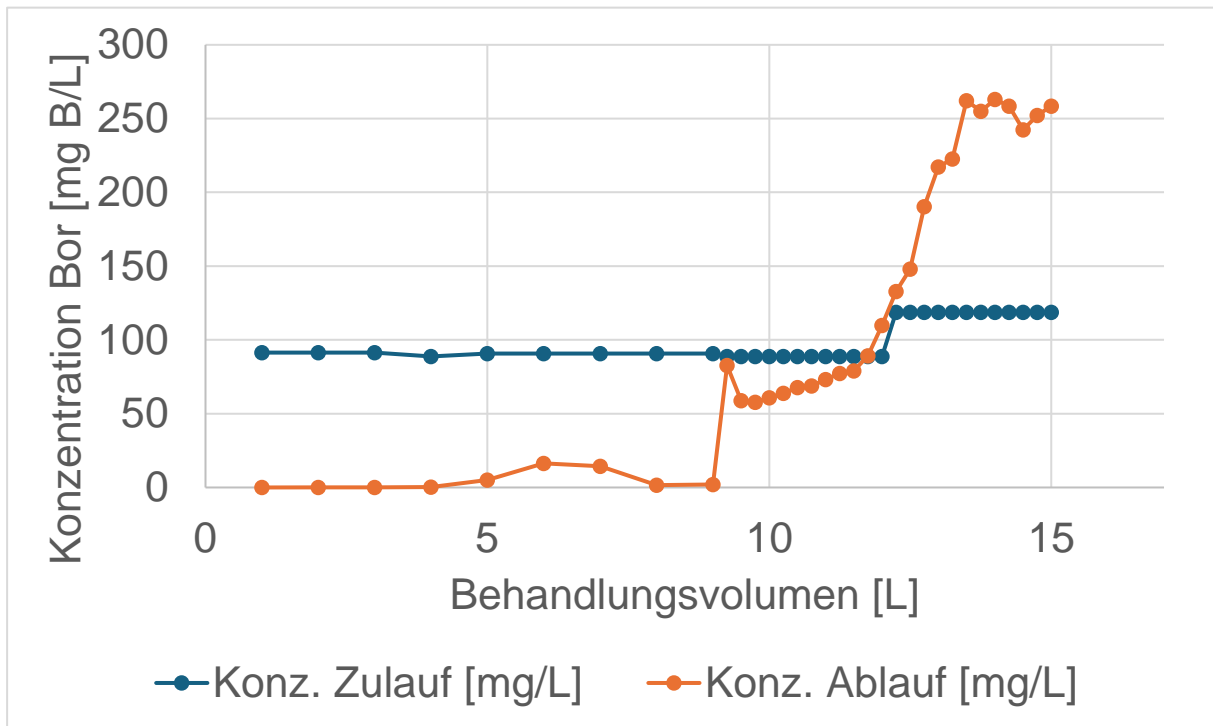


Abbildung 53: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers A bei Beladung 2 mit Realabwasser

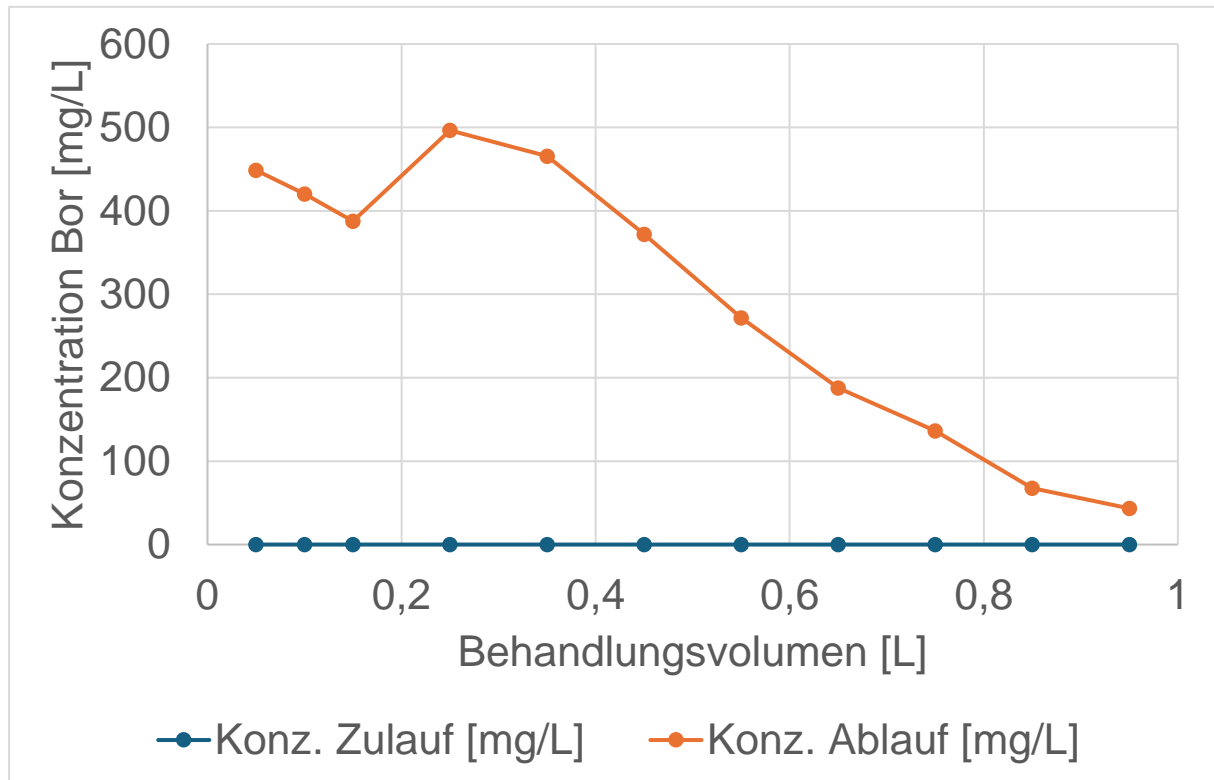


Abbildung 54: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers A nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.4.2 Säule B – Amberlite IRA743

Die Abbildung 55 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers B. Nach ca. 18,25 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 1,84 g Bor berechnet.

Die Abbildung 56 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers B. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen, 1 Probe zu 30 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 2,49 g Bor berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 135,37%. Somit kann das eingesetzte Bor vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 18,25 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 18.

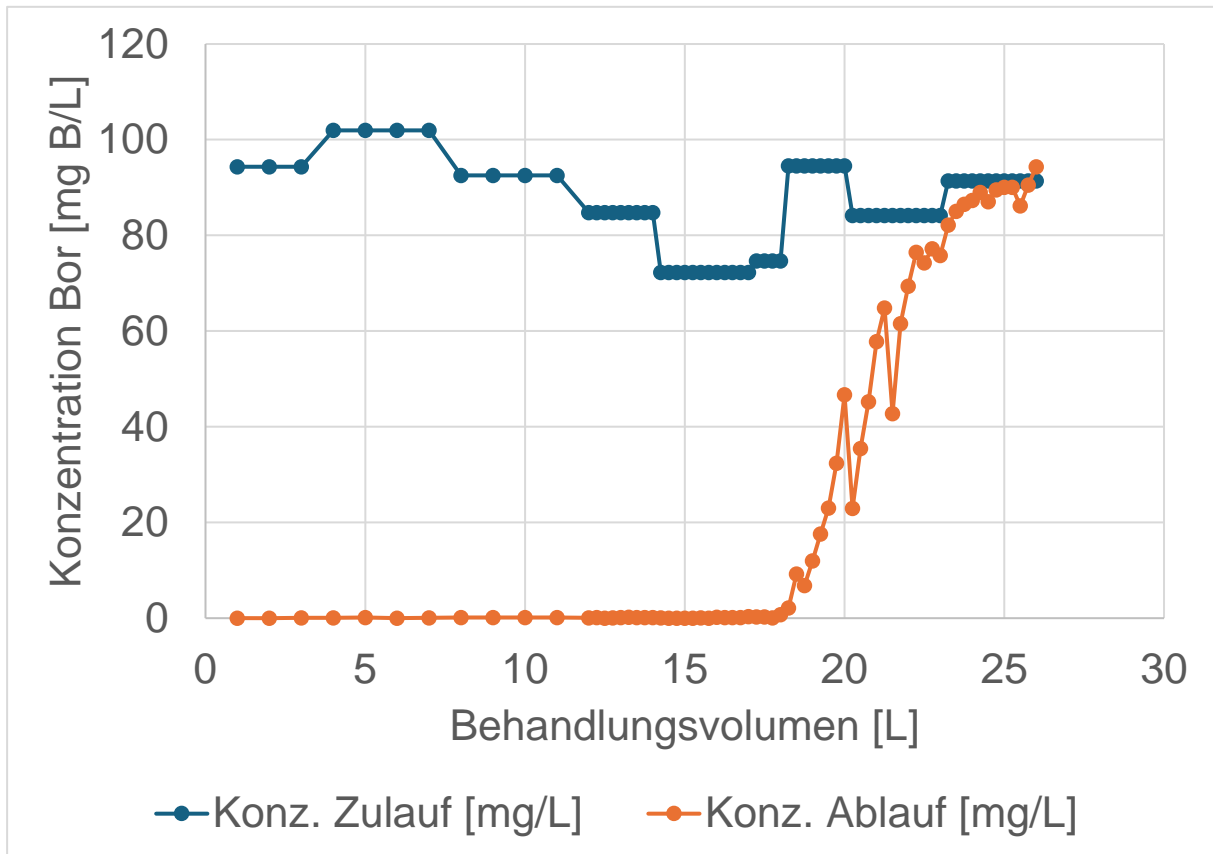


Abbildung 55: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers B bei Beladung 2 mit Realabwasser

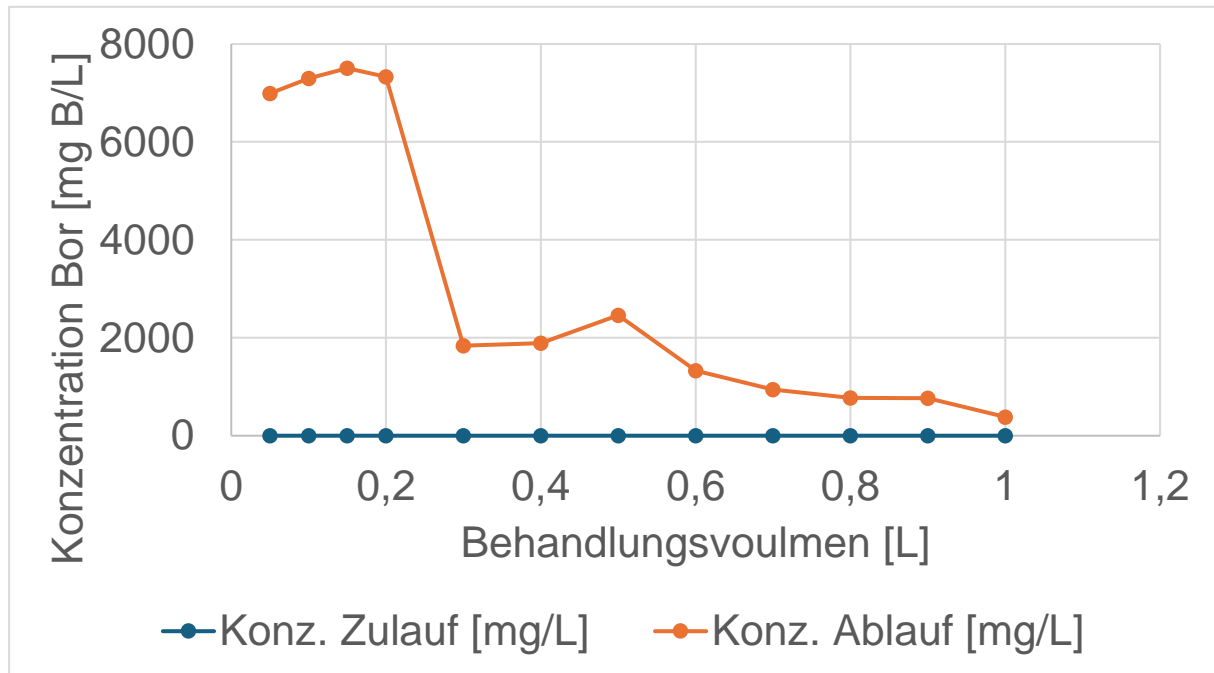


Abbildung 56: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers B nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.4.3 Säule C – Purolite S108

Die Abbildung 57 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers C. Nach ca. 19,25 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 1,89 g Bor berechnet.

Die Abbildung 58 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers C. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 1,71 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 90,27%. Somit kann das eingesetzte Bor fast vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 119,25 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 20.

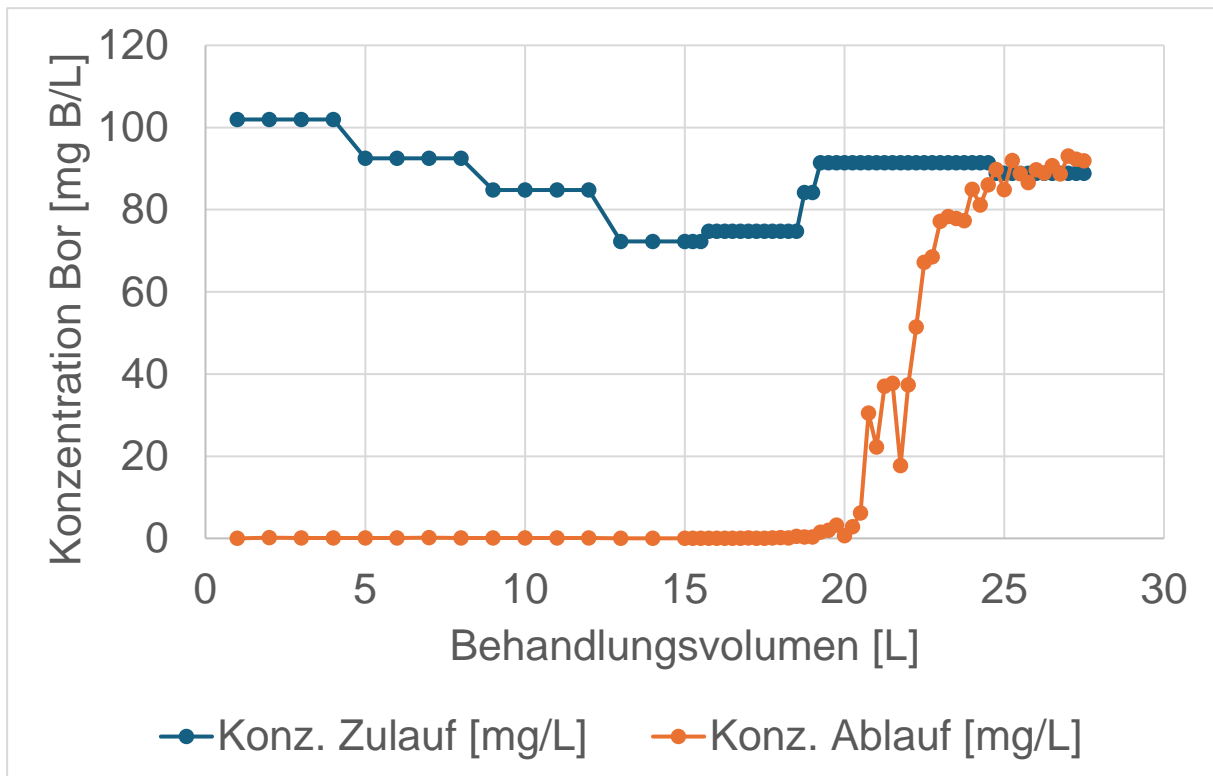


Abbildung 58: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers C bei Beladung 2 mit Realabwasser

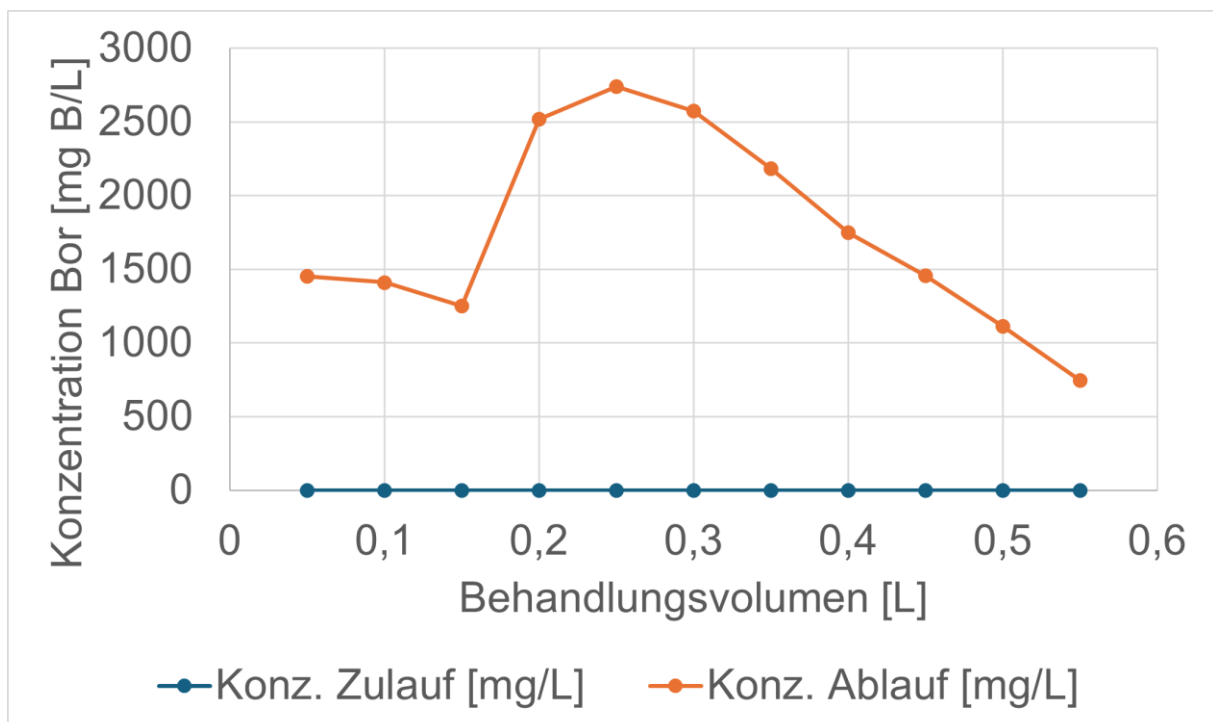


Abbildung 57: Bor-Konzentration im Ablauf des Ionentauschers C bei der Desorption 2 nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.4.4 Säule D – Amperssep 800 OH

Die Abbildung 59 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers D. Nach ca. 6 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Auffällig ist zudem, dass die gemessene Konzentration an Bor im Ablauf die Zulauf-Konzentration deutlich übersteigt. Mögliche Ursachen werden im Kapitel 3.2.2.7 diskutiert. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 0,46 g Bor berechnet. Im Realabwasser sind andere Anionen enthalten, die auch von dem nicht-spezifischen Ionentauscher aufgenommen werden. So kann weniger Bor aufgenommen werden.

Die Abbildung 60 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers D. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen.

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 0,36 g B/L berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 83,87%. Somit kann das eingesetzte Bor nicht vollständig rückgewonnen werden. Ausgehend von 6 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 6.

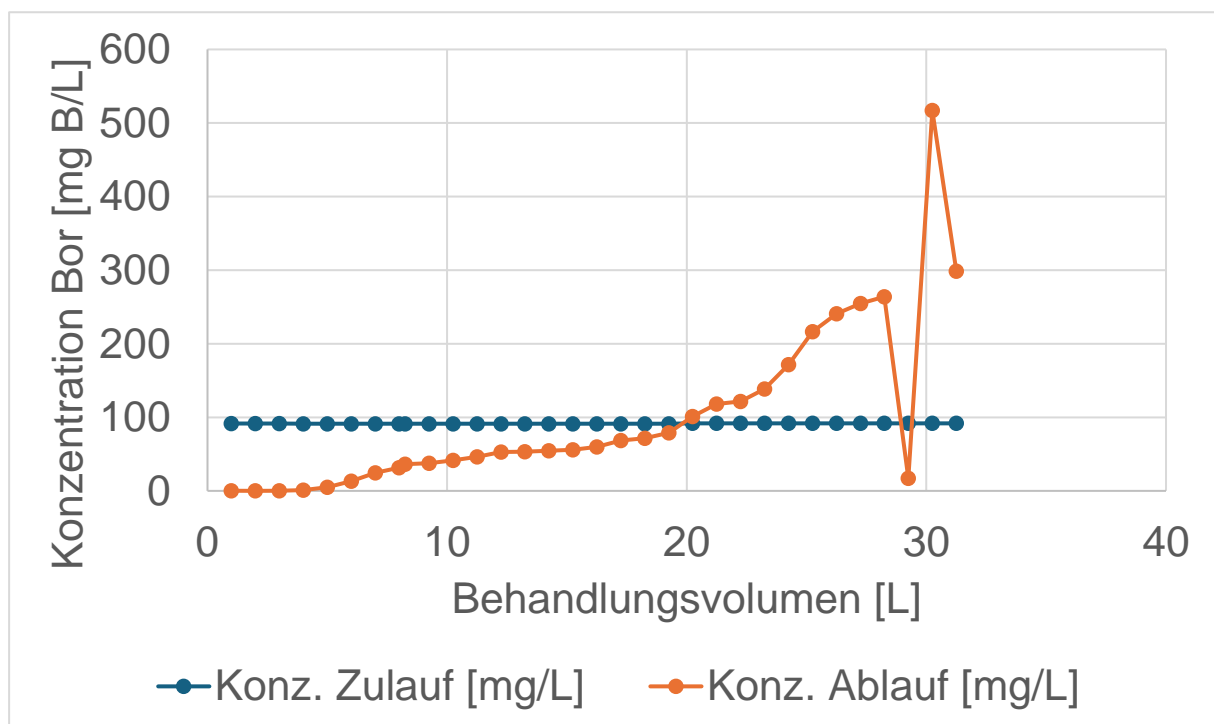


Abbildung 59: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers D bei Beladung 2 mit Realabwasser

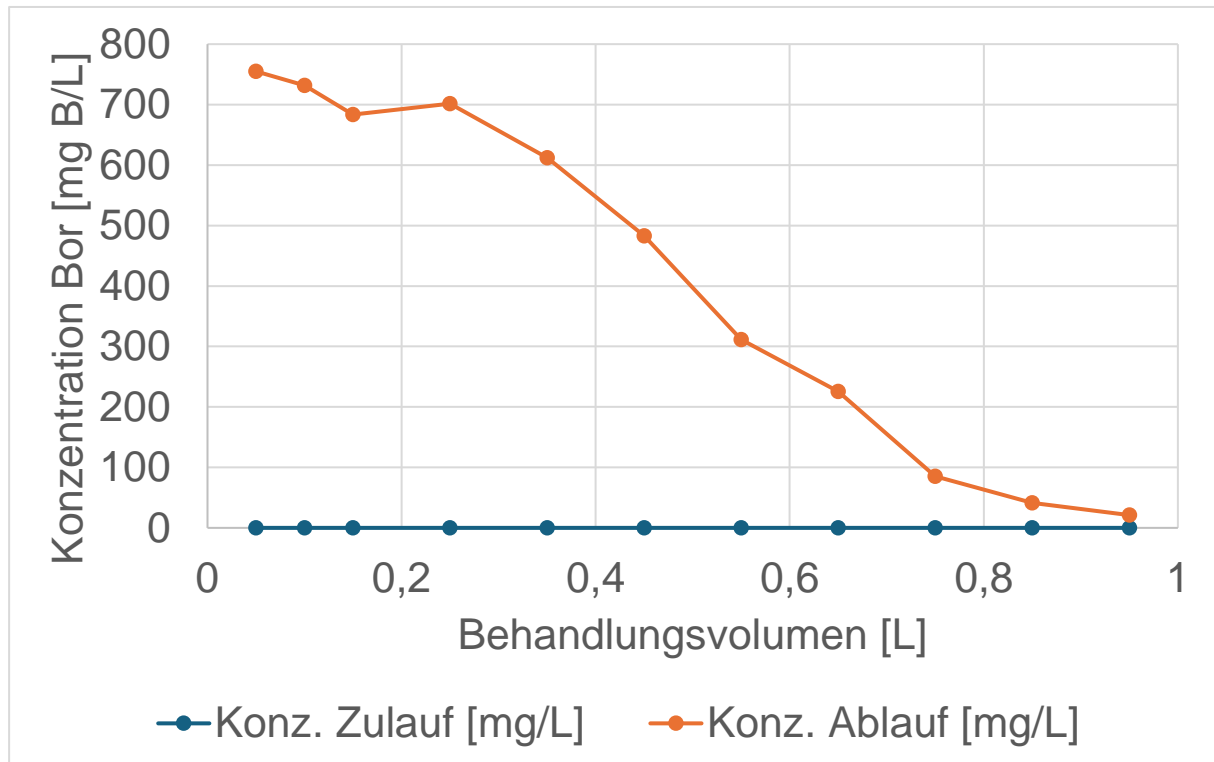


Abbildung 60: Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers D nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.4.5 Säule E – Diaion CRB5

Die Abbildung 61 zeigt die Borkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Ionentauschers E. Nach ca. 25 L trat ein Durchbruch auf. Die Einbrüche in der Ablaufkonzentration ergeben sich jeweils durch die Standzeit der Säule. Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Eintrag von 2,67 g berechnet.

Die Abbildung 62 zeigt den Desorptionszyklus des Ionentauschers E. Aufgrund des Einsatzes von 400 mL Ionentauscher, der in Tabelle 6 beschriebenen Desorptionsbedingungen und der in Tabelle 8 dargestellten Volumenreduktion, resultiert die Desorption und Spülung in 1x3 Proben zu 50 mL Probenvolumen und 1x8 Proben zu 100 mL Probenvolumen. Die maximale Fließgeschwindigkeit betrug ca. 0,75 BV/h und war somit deutlich kleiner als die geforderten 3 BV/h

Gemäß Kapitel 3.2.1.6 wurde ein Bor-Austrag von 5,30 g berechnet. Bezogen auf den Bor-Eintrag entspricht dies einer Wiederfindungsrate von 198,49%. Somit kann das eingesetzte Bor wieder vollständig rückgewonnen werden. Durch die längere Kontaktzeit während der Desorption werden zusätzlich weitere Borreste aus vorherigen Beladungen desorbiert. Ausgehend von 25 L an borhaltigem Abwasser gelingt somit die Reduktion des Abwasservolumens um einen Faktor 6.

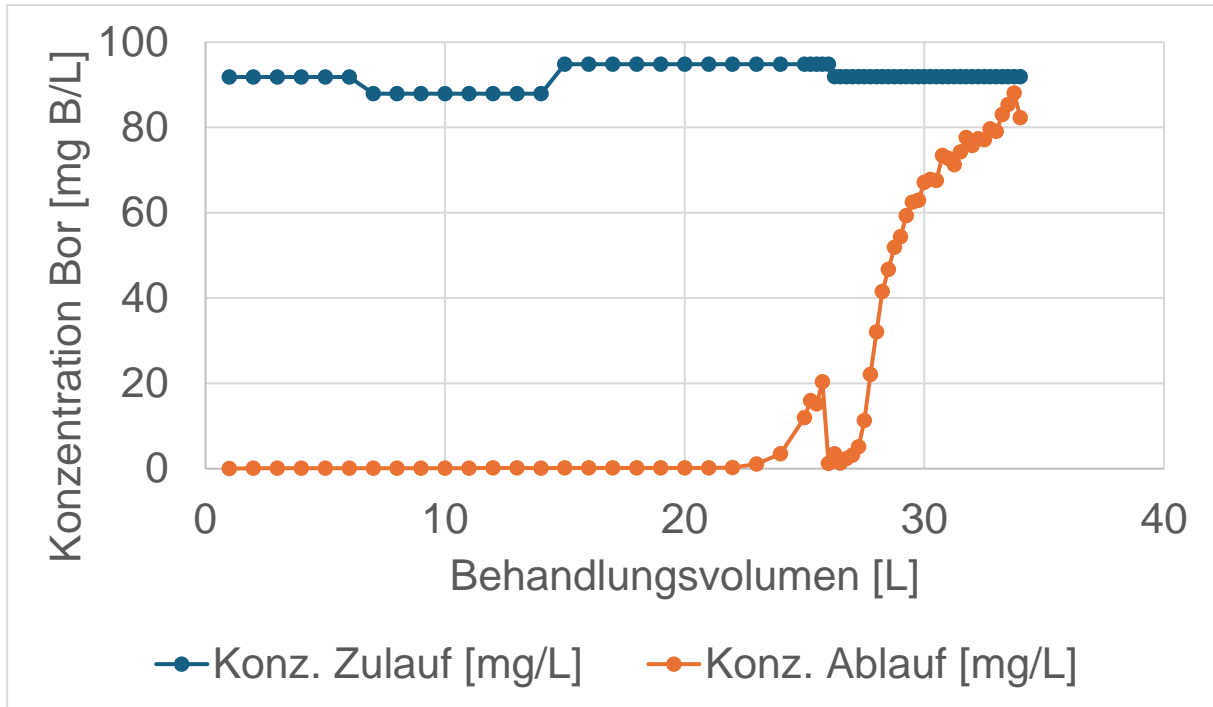


Abbildung 61: Bor-Konzentration im Zu- und Ablauf des Ionentauschers E bei Beladung 2 mit Realabwasser

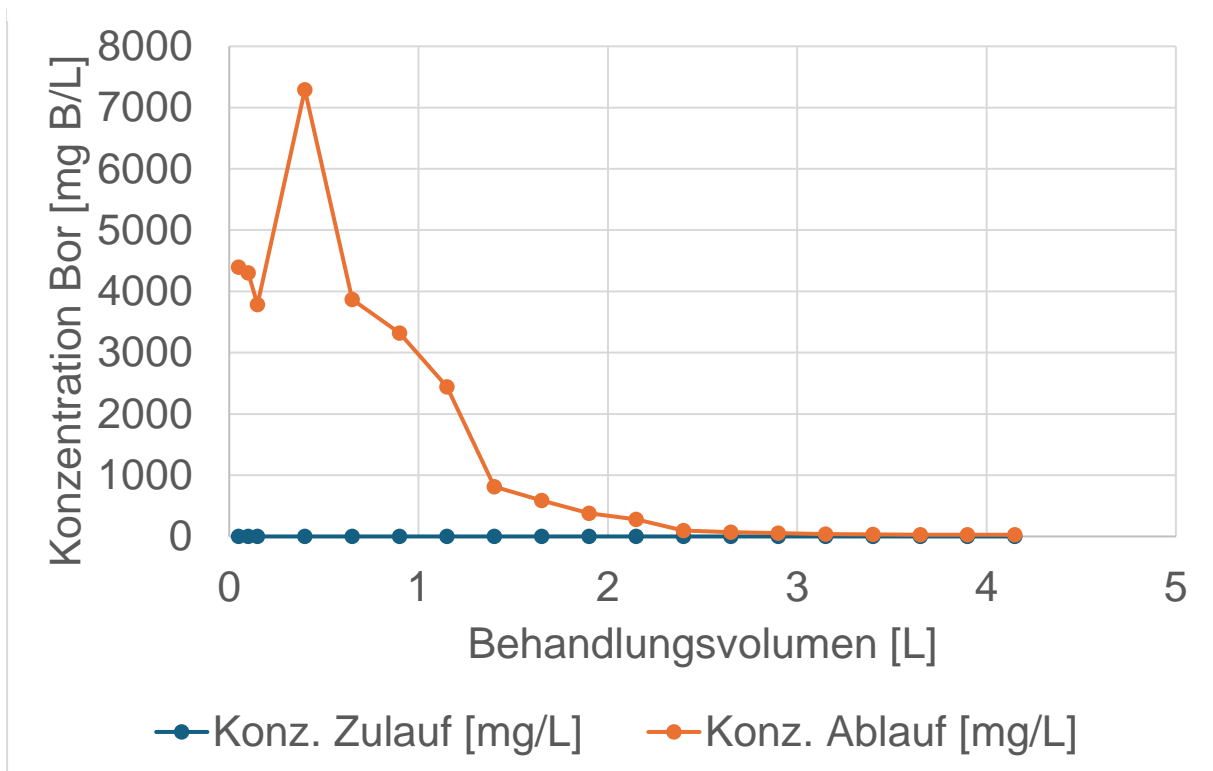


Abbildung 62: Bor-Konzentration im Ablauf während der Desorption 2 des Ionentauschers E nach Beladung mit Realabwasser

3.2.2.5 pH-Wert als Indikator vollständiger Beladung

3.2.2.5.1 Säule A – Amberlite IRA-78

Die Abbildung 63 zeigt den pH-Wert im Ablauf des Ionentauschers A für die Adsorption 1-3.

Aufgrund der hohen Anzahl an Daten wurde zur besseren Übersichtlichkeit der Mittelwert von je 10 Proben ermittelt und im Diagramm dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Behandlungsvolumen der 2. und 3. Adsorption von 1 L mit der Konzentration 1000 mg/L auf 10 L der Konzentration 100 mg/L umgerechnet.

Während der Adsorption 1 wurde zu Beginn die Messmethode vom pH-Meter auf Indikatorpapier gewechselt. Das Indikatorpapier lieferte generell niedrigere Ergebnisse, wodurch die starken Schwankungen zu Beginn der Messung erklärt werden können. Der Durchbruch trat bei 75,5 L auf. Es findet kein signifikantes Absinken des pH-Werts statt.

Für Adsorption 2 und 3 trat der Durchbruch bei 50 L bzw. 70 L auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 7,5 bzw. 9,5 auf 5,5 statt. Das Absinken des pH-Werts trat kurz vor dem Durchbruch auf.

Die Abbildung 64 zeigt den pH-Wert im Ablauf des Ionentauschers A für die Adsorption des Realabwassers 1 und 2.

Für die Adsorption des Realabwassers 1 und 2 trat der Durchbruch bei 5 L auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 12 auf 9,5 statt. Das Absinken des pH-Werts trat ca. 7,5 L nach dem Durchbruch auf.

Der pH-Wert liefert definitiv Hinweise auf den Beladungszustand des Ionenaustauschers, jedoch tritt dieser Effekt zeitlich versetzt auf und ist oft nicht signifikant genug, um daraus eindeutige Rückschlüsse zu ziehen. Dies bedeutet, dass der pH-Wert als Indikator für die Beladung zwar nützlich sein kann, aber nicht immer zuverlässig ist, um den genauen Zustand des Ionenaustauschers zu bestimmen.

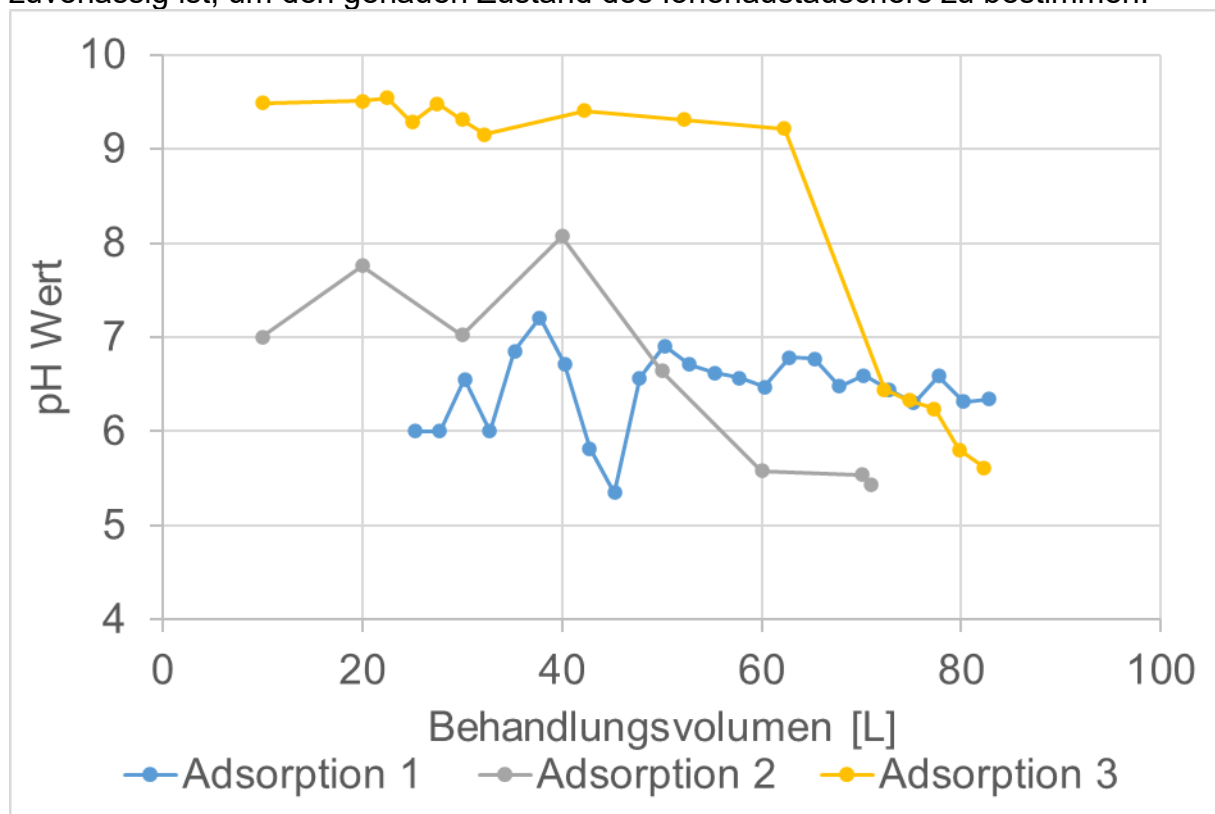


Abbildung 63: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers A während Beladung 1-3

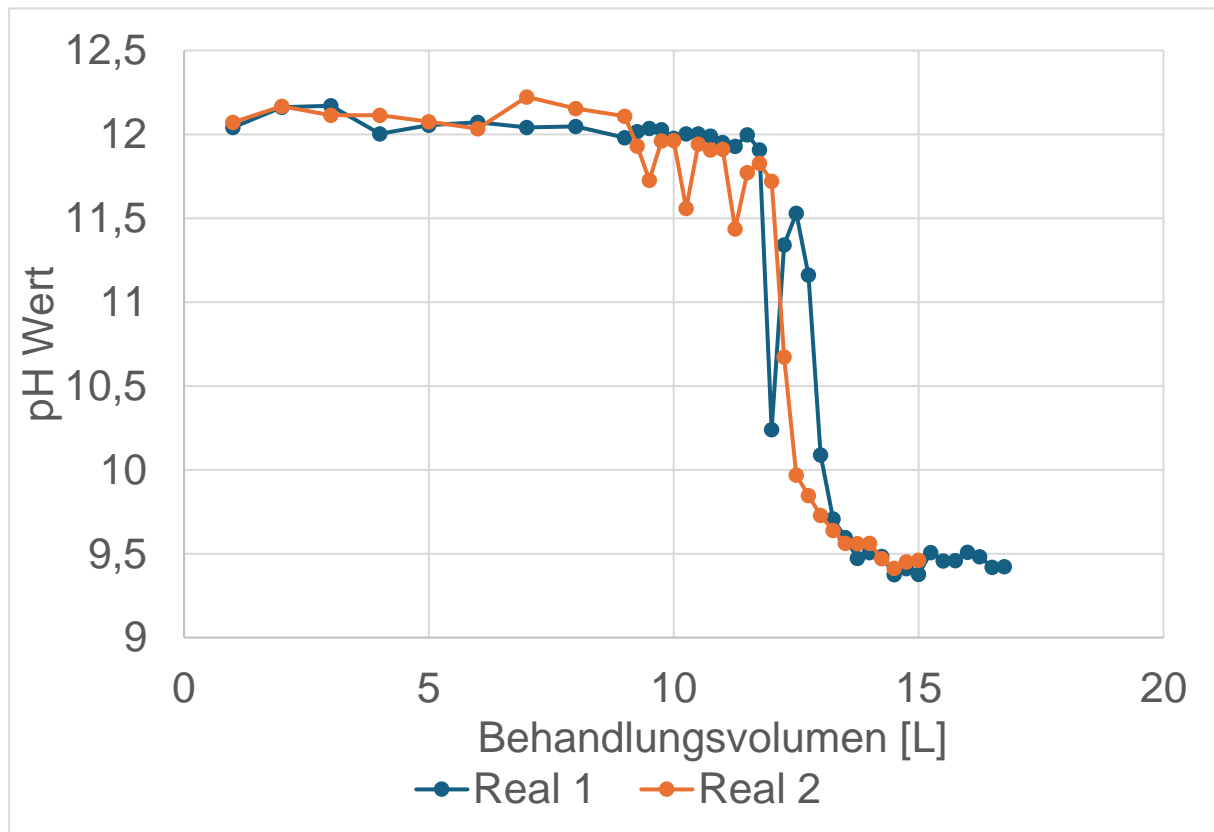


Abbildung 64: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers A während Beladung mit Realwasser 1-2

3.2.2.5.2 Säule B – Amberlite IRA- 743

Die Abbildung 65 zeigt den pH-Wert im Ablauf des Ionentauschers B für die Adsorption 2 und die Adsorption des Realabwassers 1 und 2.

Für Adsorption 2 trat bei 14,75 L der Durchbruch auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 7 auf 4,5 statt. Das Absinken des pH-Werts trat kurz nach dem Durchbruch auf.

Für die Adsorption des Realabwassers 1 und 2 trat der Durchbruch bei 18,5 L auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 9 bzw. 8 auf 7 statt. Das Absinken des pH-Werts trat kurz nach dem Durchbruch auf.

Der pH-Wert liefert definitiv Hinweise auf den Beladungszustand des Ionenaustauschers, jedoch tritt dieser Effekt zeitlich versetzt auf und ist oft nicht signifikant genug, um daraus eindeutige Rückschlüsse zu ziehen. Dies bedeutet, dass der pH-Wert als Indikator für die Beladung zwar nützlich sein kann, aber nicht immer zuverlässig ist, um den genauen Zustand des Ionenaustauschers zu bestimmen.

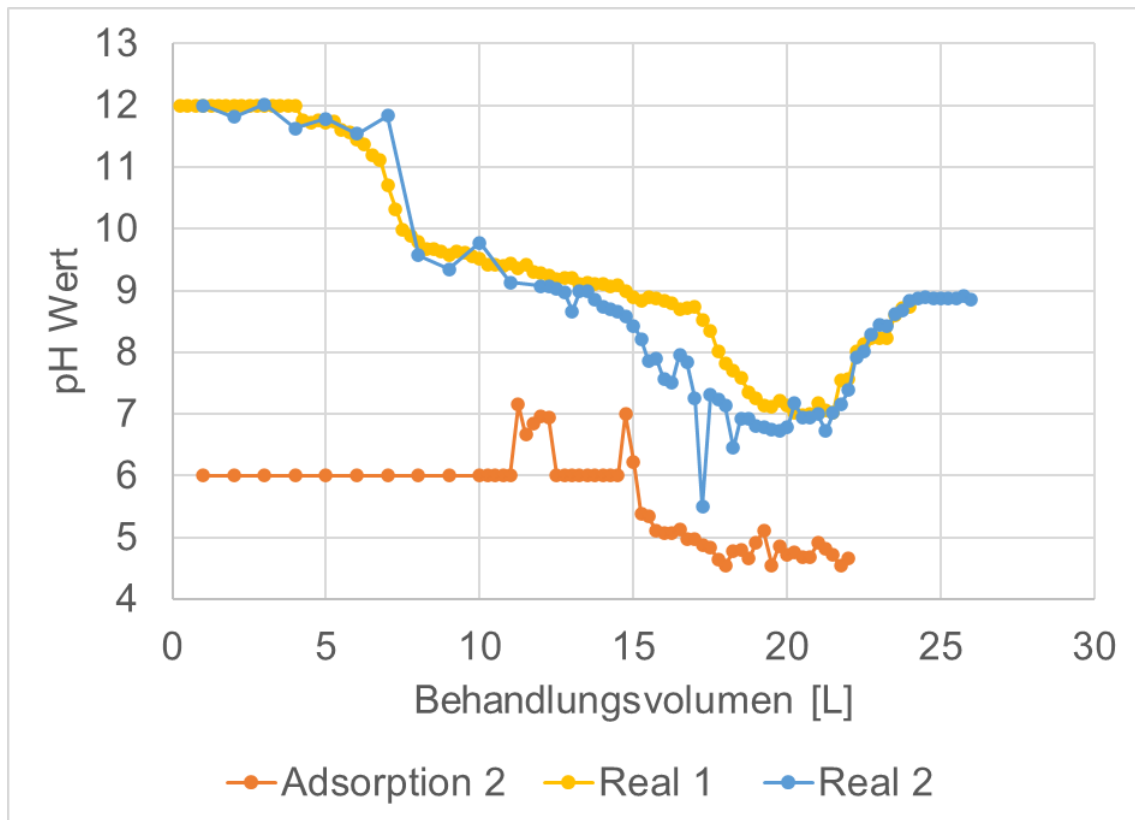


Abbildung 65: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers B während Beladung 2 und Beladung mit Realabwasser 1

3.2.2.5.3 Säule C – Purolite S108

Die Abbildung 66 zeigt den pH-Wert im Ablauf des Ionentauschers C für die Adsorption 2 und die Adsorption des Realabwassers 1 und 2.

Für Adsorption 2 trat bei 16,25 L der Durchbruch auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 7 auf 4 statt. Das Absinken des pH-Werts trat kurz nach dem Durchbruch auf.

Für die Adsorption des Realabwassers 1 und 2 trat der Durchbruch bei 22,25 L bzw. 19,25 L auf. Es fand ein kein deutliches Absinken des pH-Werts statt. Für die erste Beladung blieb der pH-Wert bei ca. 9, für die Beladung 2 stieg der pH-Wert von ca. 8 auf 9 nach dem Durchbruch.

Der pH-Wert liefert definitiv Hinweise auf den Beladungszustand des Ionenaustauschers, jedoch tritt dieser Effekt zeitlich versetzt auf und ist oft nicht signifikant genug, um daraus eindeutige Rückschlüsse zu ziehen. Dies bedeutet, dass der pH-Wert als Indikator für die Beladung zwar nützlich sein kann, aber nicht immer zuverlässig ist, um den genauen Zustand des Ionenaustauschers zu bestimmen.

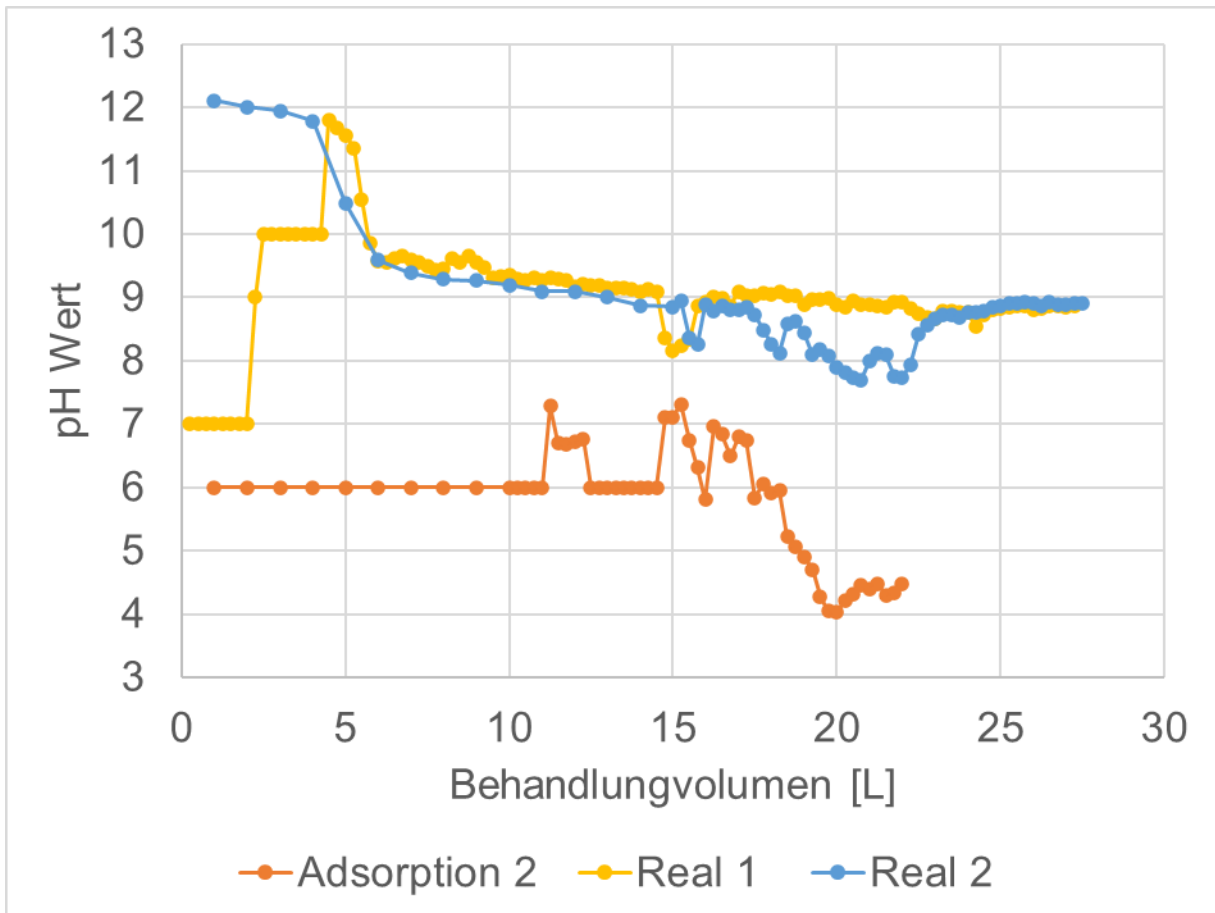


Abbildung 66: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers C während Beladung 2 und Beladung mit Realabwasser 1-2

3.2.2.5.4 Säule D – Ambersep 800 OH

Die Abbildung 67 zeigt den pH-Wert im Ablauf des Ionentauschers D für die Adsorption 1 und 2. Aufgrund der hohen Anzahl an Daten wurde zur besseren Übersichtlichkeit der Mittelwert von je 10 Proben ermittelt und im Diagramm dargestellt.

Bei Adsorption 1 trat der Durchbruch bei 40,25 L auf. Es fand kein signifikantes Absinken des pH-Werts statt.

Für Adsorption 2 trat der Durchbruch bei 40,75 L auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 8 auf 6,5 statt. Das Absinken des pH-Werts trat zeitgleich mit dem Durchbruch auf.

Die Abbildung 68 zeigt den pH-Wert im Ablauf des Ionentauschers A für die Adsorption des Realabwassers 1 und 2.

Für die Adsorption des Realabwassers 1 und 2 trat der Durchbruch bei 4 L auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 12 auf 9,5 statt. Das Absinken des pH-Werts trat ca. 7,5 L nach dem Durchbruch auf.

Der pH-Wert liefert definitiv Hinweise auf den Beladungszustand des Ionenaustauschers, jedoch tritt dieser Effekt zeitlich versetzt auf und ist oft nicht signifikant genug, um daraus eindeutige Rückschlüsse zu ziehen. Dies bedeutet, dass der pH-Wert als Indikator für die Beladung zwar nützlich sein kann, aber nicht immer zuverlässig ist, um den genauen Zustand des Ionenaustauschers zu bestimmen.

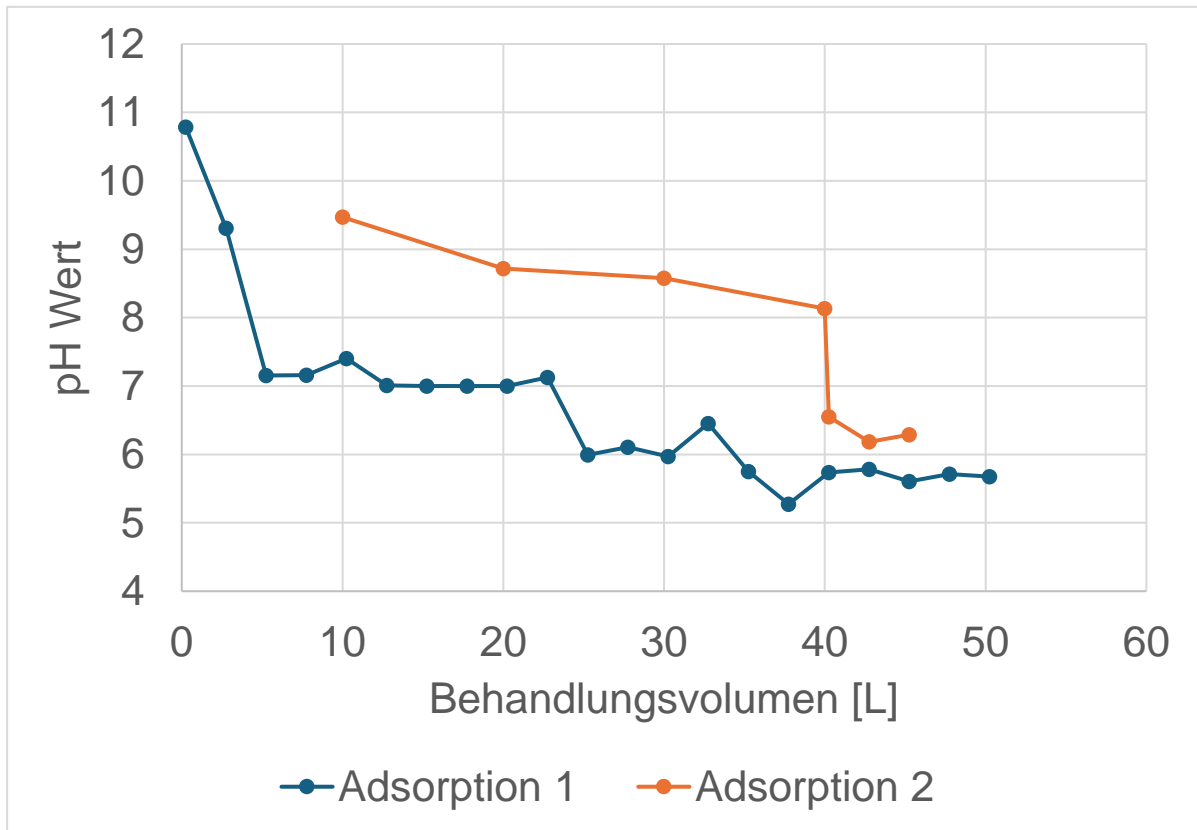


Abbildung 67: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers D während Beladung 1-2

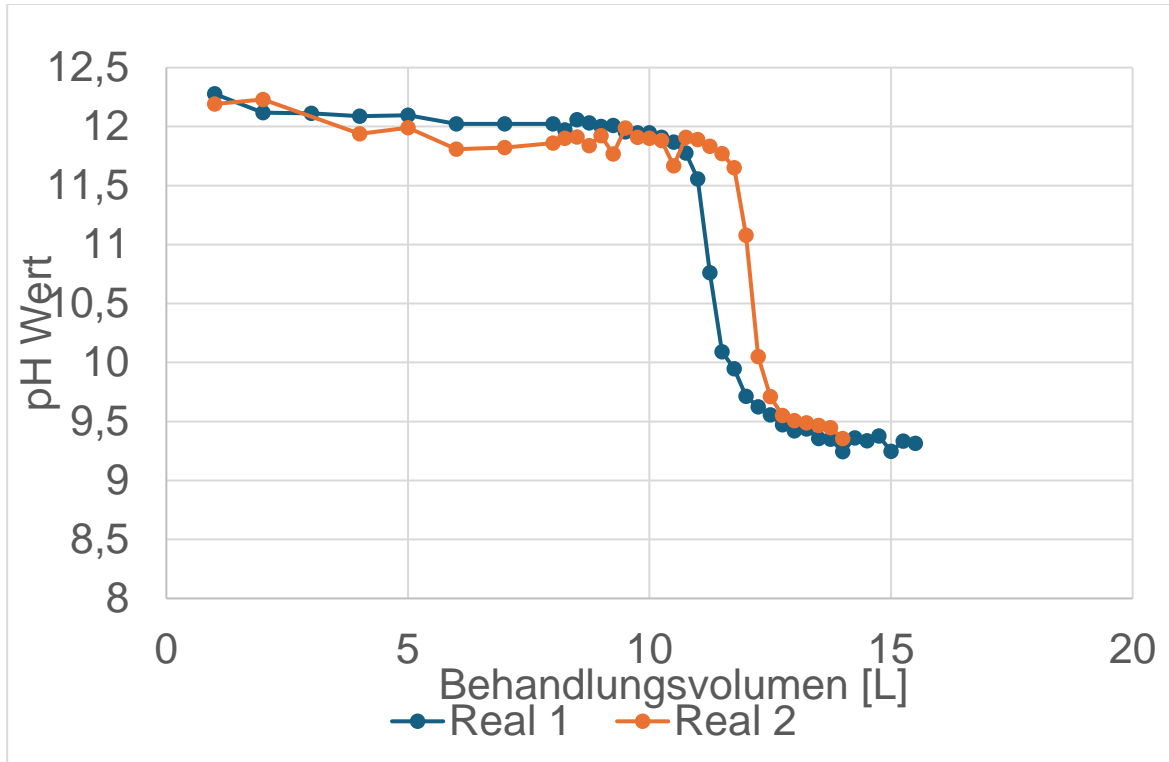


Abbildung 68: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers D während Beladung mit Realwasser 1-2

3.2.2.5.5 Säule E – Diaion CRB5

Die Abbildung 69 zeigt den pH-Wert im Ablauf des Ionentauschers C für die Adsorption 1 und 2 und die Adsorption des Realabwassers 1 und 2.

Für Adsorption 1 trat der Durchbruch bei 25,5 L auf. Es fand ein deutliches Absinken des pH-Werts von ca. 6 auf 4,5 statt. Das Absinken des pH-Werts trat ca. 2 L vor dem Durchbruch auf. Für Adsorption 2 trat der Durchbruch bei 27 L auf. Es fand ein Absinken des pH-Werts von ca. 7 auf 5,5 statt. Das Absinken des pH-Werts trat zeitgleich mit dem Durchbruch auf.

Für die Adsorption des Realabwassers 1 und 2 trat der Durchbruch bei 22 L bzw. 25,5 L auf. Es fand ein kein deutliches Absinken des pH-Werts statt. Für die erste Beladung blieb der pH bei ca. 9, für die Beladung 2 sank der pH-Wert von ca. 9 auf 8 und stieg nach dem Durchbruch wieder auf 9.

Der pH-Wert liefert definitiv Hinweise auf den Beladungszustand des Ionenaustauschers, jedoch tritt dieser Effekt zeitlich versetzt auf und ist oft nicht signifikant genug, um daraus eindeutige Rückschlüsse zu ziehen. Dies bedeutet, dass der pH-Wert als Indikator für die Beladung zwar nützlich sein kann, aber nicht immer zuverlässig ist, um den genauen Zustand des Ionenaustauschers zu bestimmen.

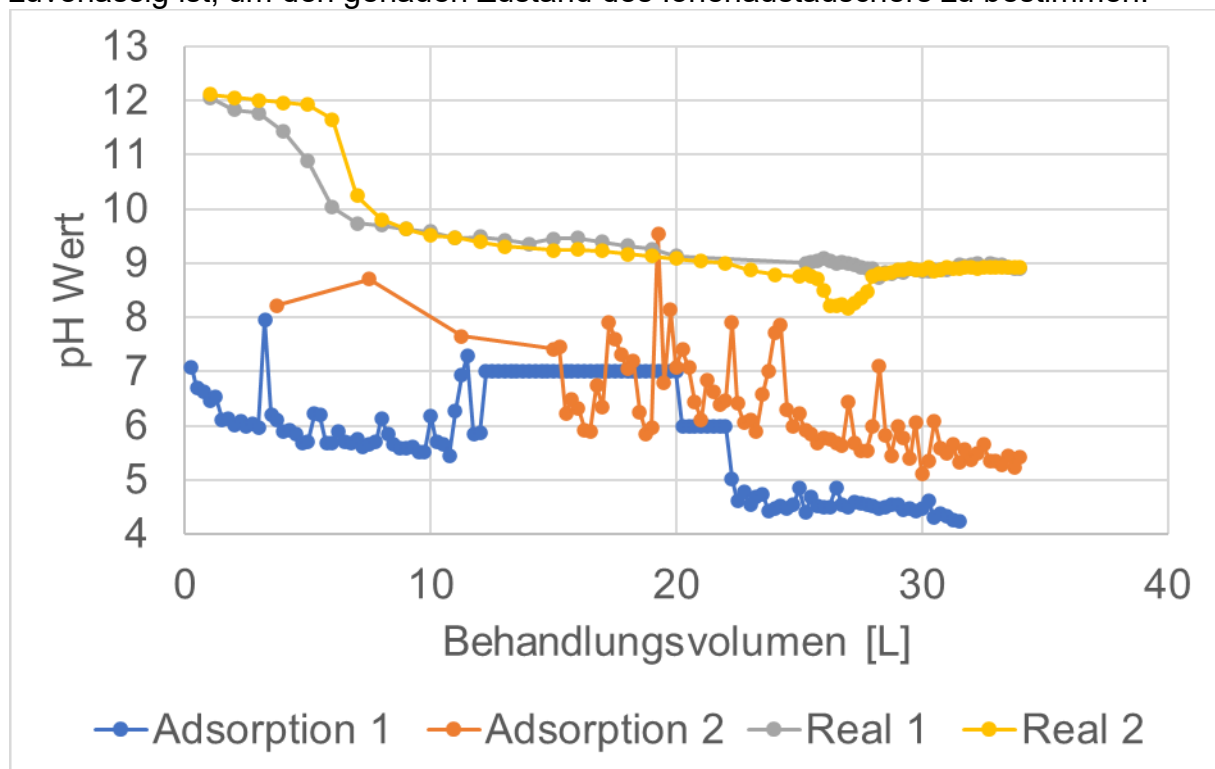


Abbildung 69: pH-Wert im Ablauf von Ionentauschers E während Beladung 1-2 und Beladung mit Realabwasser 1-2

3.2.2.6 Elementaranalyse

Am 29.04.2024 wurde eine Elementaranalyse des Wäscherabwassers durch das Lehr- und Forschungslabor des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft durchgeführt. Die Ergebnisse der neutralen Wäsche ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 10: Elementaranalyse der Abwasserprobe

Norm	Analyt	Konzentration [mg/L]
HACH / M&N	NO ₂ -N	1.600
HACH / M&N	NO ₃ -N	18,0
HACH / M&N	SO ₄	77
HACH / M&N	PO ₄ -P	0,62
DIN 38405-1	CL	39
DIN EN 1484	TC	1.860
DIN EN 1484	TOC	497
Hausmethode	TIC	1.360
DIN EN ISO 17294-2	Ca	562
DIN EN ISO 17294-2	Na	4.497
DIN EN ISO 17294-3	Mg	54,9
DIN EN ISO 17294-2	K	1.245
DIN EN ISO 17294-2	Fe	19,4
DIN EN ISO 17294-2	Al	46,9
DIN EN ISO 17294-2	Cu	1,9
DIN EN ISO 17294-2	Bor	352

Beim Bornachweis nach DIN 38405-17 können unter anderem Eisen-, Aluminium-, und Kupferionen Bor vortäuschen. Aufgrund der hohen Konzentration an anorganischem Kohlenstoff ist auch eine Nebenwirkung mit Carbonationen nicht auszuschließen und wird in Kapitel 3.2.2.7 näher untersucht.

3.2.2.7 Fehleranalyse

3.2.2.7.1 Einfluss von Carbonat Ionen auf den Bornachweis

Zur Überprüfung des Einflusses von Carbonationen wurde ein Mineralwasser mit einer Konzentration von 362 mg/L Hydrogencarbonat in unterschiedlichen Verdünnungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der Probe auf Carbonat

Soll Konzentration [mg/L]	Verdünnungsfaktor	Ist Konzentration [mg/L]	Abweichung [%]
0	1	0,364	0,364
0	2	0,343	0,343
0	4	0,323	0,323
0	10	0,333	0,333
0	100	0	0

Da unabhängig von der Verdünnung eine Abweichung von ca. 0,3 mg/L berechnet wurde, ist anzunehmen, dass Carbonationen in niedriger Konzentration einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf den Bornachweis haben. Bei einer hohen Verdünnung (z.B. Faktor 100) sind diese Carbonationen nicht mehr detektierbar. Da jedoch Carbonationen überhaupt detektiert werden und im Realabwasser in einer Konzentration von 1.360 mg/L vorliegen, ist davon auszugehen, dass das Vorhandensein von Carbonationen in signifikanter Konzentration im Realabwasser theoretisch den Bornachweis beeinflussen könnte. Es wäre sinnvoll, weitere Untersuchungen durchzuführen, um den genauen Einfluss von Carbonationen auf die Borbestimmung bei unterschiedlichen Verdünnungsgraden zu verstehen und sicherzustellen, dass die Messergebnisse auch in schwach verdünnten Proben zuverlässig bleiben.

3.2.2.7.2 Überprüfung der Messabweichungen durch Verdünnung

Zur Überprüfung des systematischen Fehlers durch Verdünnung und das Messgerät wurde eine Standardlösung mit einer Konzentration von 1 mg/L Bor mit unterschiedlichen Faktoren verdünnt und auf die Borkonzentration untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Die Beobachtung, dass die Abweichung ausschließlich positiv ist und mit zunehmender Verdünnung größer wird, legt den Schluss nahe, dass das Messgerät systematisch mehr Bor detektiert, als tatsächlich vorhanden ist. Besonders in den stärker verdünnten Proben scheint der Fehler signifikant zuzunehmen. Dies könnte darauf hindeuten, dass das Messgerät bei geringeren Konzentrationen von Bor eine höhere Empfindlichkeit aufweist oder dass bei den Verdünnungsschritten systematische Fehler auftreten, die zu einer Überschätzung der Bor-Konzentration führen. Dies hat vor allem Auswirkungen auf die hohen Verdünnungen während der Desorption, was zu den Wiederfindungsraten über 100% beitragen kann.

Tabelle 12: Ergebnisse der Verdünnungsreihe

Soll Konzentration [mg/L]	Verdünnungsfaktor	Ist Konzentration [mg/L]	Abweichung [%]
1	1	1,009	0,9
1	2	1,033	3,2
1	4	1,045	4,3
1	8	1,105	9,5
1	10	1,137	12,0
1	20	1,375	27,3
1	40	1,686	40,7
1	50	2,884	65,3
1	80	2,263	55,8
1	100	2,385	58,1

3.2.2.7.3 Fehler im Versuchsaufbau

Durch den Höhenunterschied zwischen der Chromatographiesäule und dem Becherglas, in dem die Proben aufgefangen wurden, kam es während der Probenahme zu Volumenverlusten durch Herausspritzen. Über die gesamte Beladung aufsummiert, ist somit das zugegebene Volumen höher als das in der Probenahme erfasste Volumen. Wenn das tatsächliche Probenvolumen geringer ist als das zugegebene Volumen, wird die Konzentration der nachgewiesenen Substanzen in den aufgefangenen Proben höher erscheinen, als sie tatsächlich im Originalvolumen ist. Diese Volumenverluste durch Herausspritzen während der Probenahme können eine Überschätzung der Wiederfindungsraten verursachen.

3.2.2.7.4 Überschreitung der Zulaufkonzentration bei Beladung mit Realabwasser

Während der Beladung der Säulen D und E mit Realabwasser wurde beobachtet, dass die Ablaufkonzentration die Zulaufkonzentration um bis zu dem Zehnfachen überschreitet. Bei normaler Funktion sollte die maximale Ablaufkonzentration jedoch der Zulaufkonzentration entsprechen. Eine mögliche Erklärung für diese ungewöhnlich hohe Ablaufkonzentration ist die Anwesenheit von Sulfaten und Chloridionen im Realwasser.

Sowohl Schwefelsäure (H₂SO₄) als auch Salzsäure (HCl) werden zur Desorption der Ionenaustauscher verwendet, indem Sulfat- und Chloridionen, die eine höhere Affinität zu den Bindungsstellen im Harz haben, die an das Harz gebundenen Borationen verdrängen.

Dies führt dazu, dass die Boratkonzentration im Ablauf stark ansteigt.

Es wäre ratsam, detaillierte Analysen der Ionenkonzentrationen im Zu- und Ablauf des Ionenaustauschverhaltens unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen, um die genauen Mechanismen zu verstehen und mögliche Lösungen zu testen.

4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In Phase I konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass mit Hilfe des Versuchswäschers effektiv Bor aus der Abluft abgeschieden werden kann. Ziel des Projektes ist eine Pilotanlage zu konzeptionieren, die nicht nur das Bor abscheidet, sondern auch das Bor im Abwasser so aufkonzentriert, dass eine Wiedergewinnung möglich ist.

Da dies Teil der Phase II des bereits genehmigten Folgeantrages ist, entfällt die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung in Phase I.

5 Fazit

Alle ausgewählten Ionentauscher wurden darauf untersucht Borationen aus wässrigen Lösungen zu entfernen. Während der Beladung mit Borsäure zeigten die starken Anionentauscher A und D eine hohe Kapazität und konnten das Abwasservolumen um erhebliche Faktoren reduzieren, was sie zunächst als vielversprechende Optionen erscheinen ließ. Während der Beladung mit Realabwasser stellte sich heraus, dass aufgrund der hohen Konzentration anderer Anionen im Realabwasser, insbesondere Carbonationen, nur etwa 10% der ursprünglichen Bor-Masse aufgenommen werden konnte. Somit erwiesen sich die Ionentauscher A und D als ungeeignet für die Anwendung im Projekt SeWieBorG.

Die chelatbildenden Ionentauscher B, C und E hingegen funktionieren unabhängig von der Beladung mit Borsäure und Realabwasser gleichermaßen effektiv. Durch Verlängerung der Kontaktzeit konnte das Volumen weiter reduziert werden, wobei Ionentauscher C die höchste Volumenreduktion aller getesteten Tauscher um den Faktor 20 erreichte. Jedoch weisen diese Ionentauscher, im Vergleich zu den anderen getesteten, eine niedrigere Kapazität auf. Ionentauscher B erfordert zudem zur Regeneration eine 50%ige Natronlauge, was als nachteilig zu bewerten ist. Ionentauscher E hat zwar die höchste Kapazität unter den chelatbildenden Ionentauschern, jedoch ist ein erhebliches Spülvolumen erforderlich, sodass selbst bei Volumenreduktion nur eine 5%ige Reduktion des Abwasservolumens erreicht wird.

Tabelle 13: Vergleich der gemessenen und berechneten Parameter bei jeweils der ersten Durchläufe mit artifiziellem und realem Abwasser

Säule	Ionentauscher	Bor-Eintrag [g]		Bor-Austrag [g]		Wiederfindungsrate [%]		Reduktionsfaktor	
		art.	real	art.	real	art.	real	art.	real
A	Amberlite IRN78	8,33	0,57	9,19	0,11	110,3	19,1	23	1,5
B	Amberlite IRA743	1,74	1,53	1,75	1,81	100,2	118,2	8	12
C	Purolite S108	1,92	1,87	2,2	2,37	114,7	127,3	9	14
D	Ambersep 800 OH	4,93	0,35	5,62	0,36	113,6	102,4	14	1,25
E	Diaion CRB05	2,86	2,61	3,04	2,67	106,4	102,6	5	4,5

Trotz dieser Einschränkungen erweist sich Ionentauscher E aufgrund seiner höheren Kapazität als die am besten geeignete Option unter den ausgewählten Ionentauschern, da die Kapazität höher zu priorisieren ist, um häufiges Desorbieren zu vermeiden.

Eine vielversprechende Möglichkeit zur weiteren Reduktion des Abwasservolumens besteht in der Einwirkung der Säure in der stehenden Ionentauschersäule. Durch diese zusätzliche Maßnahme könnte eine weitere Effizienzsteigerung erreicht werden. Darüber hinaus ist zu prüfen, ob sich das Spülungsvolumen, insbesondere für den Ionentauscher E, reduzieren lässt, ohne den Boraustrag zu beeinträchtigen.

Ein weiterer Aspekt war die Messung des pH-Wertes während des Beladens und der Desorption, um den jeweiligen Durchschlagpunkt bestimmen zu können. Leider haben die Messungen ergeben, dass durchaus der pH-Wert einen Hinweis liefern kann, aber da der Wert sich zeitversetzt zum Durchschlagpunkt entsprechend verändert oder sehr gering ausfällt, kann zum jetzigen Zeitpunkt der pH-Wert nicht als Indikator herangezogen werden.

Der proof-of-concept des Verfahrens konnte in Phase I des SeWieBorG-Projektes gezeigt werden.

Die in Phase I gewonnenen Erkenntnisse werden in den Bau der Verfahrenskombination, bestehend aus einer Kombination aus einem Neutralwäscher zur Absorption gasförmiger und partikulärer Boremissionen in einer Waschphase und deren Regeneration über einen Ionentauscher, einfließen (Phase II des SeWieBorG). Parallel dazu werden die bereits analysierten Ionentauscher erneut analysiert und dabei die Beladungs- und Desorptionsverfahren variiert sowie zwei weitere, bisher noch nicht getestete Ionentauscher (Purolite NRW100 und NRW600) untersucht.

III Anhänge

Literaturverzeichnis

- [1] Thiele (2016). Doktorarbeit RWTH Aachen
- [2] BV Glas-Stellungnahme TA-Luft (28.01.2016)
- [3] Nielsen (1997). *Plant Soil*. 193
- [4] Zwischenbericht DBU SeWieBorG I (2023)
- [5] Nable RO, Bañuelos GS, Paull JG. Boron toxicity. *Plant and Soil* 1997; 193: 181–198.
- [6] Bolaños L, Lukaszewski K, Bonilla I, Blevins D. Why boron? *Plant Physiology and Biochemistry* 2004; 42: 907–912.
- [7] Lee C-H, Chen P-H, Chen W-S. Recovery of boron from desalination brine through amberlite IRA 743 resin. *DWT* 2022; 264: 133–140.
- [8] Guan Z, Lv J, Bai P, Guo X. Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review. *Desalination* 2016; 383: 29–37.
- [9] Boron in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality 2009.
- [10] NGUYEN TTH. Study of new exchangers for boron removal from water containing high concentration of boron.
- [11] Argust P. Distribution of boron in the environment. *Biol Trace Elem Res* 1998; 66: 131–143.
- [12] VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (Text von Bedeutung für den EWR): L353 2008 Dec 31.
- [13] Office P. Richtlinie (EU) 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung).
- [14] Dyer A. ION EXCHANGE. In: *Encyclopedia of Separation Science*: Elsevier; 2000: 156–173.
- [15] Kumar S, Jain S. History, Introduction, and Kinetics of Ion Exchange Materials. *Journal of Chemistry* 2013; 2013: 1–13.
- [16] Dorfner K. Ionenaustauscher. 3rd ed. Berlin, Boston: De Gruyter 1970.
- [17] Martinola F. Ionenaustauscher und Adsorber — vielseitige Hilfsmittel der chemischen Industrie. *Chemie Ingenieur Technik* 1979; 51: 728–736.
- [18] Sud D. Chelating Ion Exchangers: Theory and Applications. In: Inamuddin 1, Luqman M, editors. *Ion-exchange technology*. Dordrecht: Springer; 2012: 373–401.
- [19] Arias MFC, Bru LVi, Rico DP, Galvañ PV. Comparison of ion exchange resins used in reduction of boron in desalinated water for human consumption. *Desalination* 2011; 278: 244–249.
- [20] Peter Meyers, Dan Wilcox, Marcel Montalvo, Scott Walsh. Boron Rem From Ultrapure Water By Selective Resin, SPWCC,...
- [21] Al-dhawi B, Kutty S, Hayder G, et al. Adsorptive Removal of Boron by DIAION™ CRB05: Characterization, Kinetics, Isotherm, and Optimization by Response Surface Methodology. *Processes* 2023; 11: 453.
- [22] Rohm&Haas-lenntech. Rohm&Haas-Dow-ambersep-900-OH-lenntech.
- [23] Purolite® S108 - SDB
- [24] Product Data Sheet DIAION CRB05.

- [25] Güler E, Kaya C, Kabay N, Arda M. Boron removal from seawater: State-of-the-art review. *Desalination* 2015; 356: 85–93.
- [26] Kommer T. Verfahrensentwicklung zur Schwermetall-abscheidung durch selektive Fällung und Selektiv-ionenaustauscher. Hamburg: diplom.de 2009.
- [27] DuPont™ AmberSep™ IRA743 Chelating Resin Product Data Sheet.
- [28] Rohm and Haas - Lenntech. Amberlite IRN78 -- Technical Data Sheet.
- [29] İsbir AA. Electrochemical Determination of Boron in Natural Waters. *Analytical Letters* 2006; 39: 2835–2847.
- [30] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Borat-Ionen (D 17): Beuth Verlag GmbH; 1981-03-00 1981-03-00.