

Štannikov, E.V.

KUNSTHARZIONENAUSTAUSCHER UND WASSERENTKEIMUNG

Deutsche Übersetzung aus:

Ionoobmennye sorbenty v promyšlennosti.  
(Akademija nauk SSSR. Institut fizičeskoj  
chimii). Moskva: Izdatel'stvo Akademii nauk  
SSSR, 1963, S. 226 - 233.

Russ.: ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ  
Ionoobmennye smoly i obezzaraživanie vody.

Die Entsalzung von Wasser unterschiedlichen Mineralgehalts durch die Ionenaustauscher KU-1 + EDE-10P und KU-2 + AV-17 geht Hand in Hand mit der Wasserentkeimung. Die Desinfektionswirkung auf säureempfindliche Mikroorganismen läßt sich durch den Bakterizideinfluß der hohen Azidität erklären, die aufgrund der Ionenaustauschreaktionen am Kationenaustauscher entsteht. Bei einem Mineralgehalt des Wassers von 10 g/l betrug die Bakterizidwirkung 100 %.

V. Rusakova  
Ref. žurnal Chimija 1964, 9 I 207.

In den letzten Jahren werden Ionenaustauscher erfolgreich eingesetzt, um aus Wasser mit hohem Mineralgehalt Süß- und Trinkwasser zu gewinnen. Gleichzeitig mangelt es in der sowjetischen Literatur an Unterlagen über die mögliche Verwendung dieser Substanzen zur Wasserentkeimung. In der ausländischen Literatur wurde diese Frage von mehreren Forschern untersucht [1 - 4].

Nach Lallis Verständnis [1] können biologische pathogene Stoffe (Toxine, Viren, Bakterienzellen) sich mit aktiven Kunstharzionaustauschergruppen verbinden. Außerdem sind diese biologischen Formen auch nicht uninteressant hinsichtlich der Veränderung des pH-Mediums. Der Verfasser nimmt an, daß die pathogenen amphoteren Stoffe durch die Sorptionsmittel in großen Bereichen des pH-Mediums fixiert werden können. Größere Porosität des Ionenaustauschers wirkt sich ebenfalls positiv auf die Absorption dieser pathogenen Stoffe aus.

Robert Kunin und Robert J. Myers [4] stellten fest, daß poröse Harze eine große Fähigkeit zum Absorbieren von Ionen mit hoher Molekülmasse besitzen. Nach ihrer Meinung können solche Harze am erfolgreichsten zur biologischen Wasserreinigung eingesetzt werden. Diese Verfasser nehmen ebenfalls an, daß stark basische Anionenaustauscher an ihrer Oberfläche Bakterienzellen adsorbieren können; Sporen mit Ladung werden durch diese Harze nicht sorbiert.

Bekanntlich besitzen stark basische Anionenaustauscher (in  $\text{OH}^-$ -Form) und stark saure Kationenaustauscher ( $\text{H}^+$ -Form) die Fähigkeit, aufgrund des Übergangs der Hydroxid- oder Wasserstoffionen ins Filtrat in beträchtlichem Maß den pH-Wert der eluierten Salzlösungen zu verändern. Natürlich müßte man unter solchen Bedingungen aller Wahrscheinlichkeit nach erwarten, daß die hohe Azidität oder Alkalität des Wassers schädlich auf die Mikroorganismen wirkt. Darüber hinaus kann man auch annehmen, daß die Bakterienzellen durch Ionenaustauscher adsorbiert werden, wenn man von ihrer relativ hohen Porosität ausgeht.

Somit war es notwendig, den Einfluß von Wasser mit hohem Säuregehalt, welches nach Kationenaustauscherenthärtung vorlag, auf die Mikroflora zu überprüfen, den Sorptionswert festzustellen sowie das spezifische Gewicht eines jeden Faktors während der Wasserentkeimung zu bestimmen.

Die Untersuchungen wurden an destilliertem Wasser und Wasser mit hohem Mineralgehalt durchgeführt; das Wasser war mit einer 24-Stunden-Darmbakterienkultur (E. coli) infiziert. Die Wasserproben wurden sowohl durch ein Harz (Kationenaustauscher oder Anionenaustauscher) als auch nacheinander durch beide Harze gefiltert. Das Volumen der Kunstharzkationenaustauscher KU-1 und KU-2 betrug im gequollenen Zustand 230 - 250 ml und nahm 75 cm von der Rohrhöhe ein; das Volumen der Kunstharzanionenaustauscher EDE-10P und AV-17 betrug 75 - 80 ml bei 25 - 30 cm Rohrhöhe. Durch die gewählten Kunstharzmengen ließ sich nach Behandlung des Wassers mit dem H-Kationenaustauscher und dem OH-Anionenaustauscher ein Filtrat mit neutraler Reaktion gewinnen.

Zur Kontrolle der Entkeimung des mit Ionenaustauschern behandelten Wassers wurden bestimmte Filtratmengen entnommen und Proben davon von 0,1 und 0,5 ml auf normalen Fleischbrüh-Agar und Fuchsin-sulfitmedium gegeben und dort unter den üblichen Bedingungen inkubiert. Als Kontrolle dienten Proben von dem ursprünglich infizierten Wasser. Eine entsprechende Konstruktion der Ionenaustauschanlage verhinderte das Eindringen von Keimen aus der Luft.

Um einen möglichen schädlichen Einfluß der in der Säule verbliebenen Regenerationslösungen (Säure oder Lauge) auf die Mikroflora des untersuchten Wassers zu vermeiden, wurden diese durch sorgfältiges Auswaschen der Ionenaustauscher mit destilliertem Wasser mit einem pH-Wert von 6,8 - 7,0 entfernt. Jeder Versuch wurde unter gleichen Bedingungen 4 - 5 mal wiederholt.

Die Versuche, mit denen die Mikrobenzellensorption durch das Harz aufgezeigt werden sollten, wurden mit destilliertem Wasser durchgeführt, das mit Darmbakterien infiziert worden war. Unter diesen Bedingungen war ein Säureeinfluß völlig ausgeschlossen.

T a b e l l e 1

Ergebnisse der Mikrobensorption aus Wasser durch den Kationenaustauscher KU-1 (H<sup>+</sup>-Form)

Nr. des Versuches	E. coli-Menge in 1 ml	Portions-Nr. des Filtrats	Portions-Volumen des Filtrats, l	Abnahme der Mikrobenzahl im Filtrat, %
1	3450	1	0,25	91
		2	0,25	90
		3	0,25	89
		4	0,25	88
		5	1,0	79
		6	1,0	74
2	6450	1	0,25	90,5
		2	0,25	84
		3	0,25	87
		4	1,0	80
		5	1,0	80
		6	1,0	71

Wie aus den Angaben hervorgeht (Tab. 1 und 2) besitzen die Kationenaustauscher KU-1 und KU-2 ein hohes Vermögen, Mikroben aus dem durch sie gefilterten Wasser zu adsorbieren. Besondere Unterschiede hinsichtlich der Adsorptionseigenschaft zwischen den Harzen wurden nicht festgestellt.

T a b e l l e 2

Ergebnisse der Mikrobensorption aus Wasser durch den Kationenaustauscher KU-2 (H<sup>+</sup>-Form)

E. coli-Menge in 1 ml	Portions-Nr. des Filtrats	Portions-Volumen des Filtrats, l	Abnahme der Mikrobenzahl im Filtrat, %
6500	1	0,5	93
	2	0,5	87
	3	0,5	86
	4	0,5	74
	5	1,0	72
	6	1,0	73

In Tab. 3 sind die Untersuchungsergebnisse der Adsorptionseigenschaften der Kunstharzionaustauscher EDE-10P und AV-17 gegenüber Mikroorganismen angegeben. Ungeachtet der starken Infizierung des Wassers betrug der Reinigungseffekt mit diesen

T a b e l l e 3

Ergebnisse der Mikrobensorption aus Wasser durch die Anionenaustauscher EDE-10P und AV-17 (OH<sup>-</sup>-Form)

Nr. des Versuches	Sorptionsmittel	E. coli-menge in 1 ml	Portions-Nr. des Filtrats	Portionsvolumen des Filtrats, l	Abnahme der Mikrobenzahl im Filtrat, %
1	EDE-10P	20 000	1	0,5	53
			2	0,5	61
			3	1,0	55
			4	0,5	49
			5	1,0	40
			6	1,0	23
2	EDE-10P	24 000	1	0,5	73
			2	0,5	65
			3	1,0	57
			4	0,5	49
			5	0,0	38
			6	1,0	40
3	AV-17		1	0,5	63
			2	0,5	66
			3	1,0	58
			4	0,5	53
			5	0,5	46
			6	4,0	27

Sorptionsmitteln 23 bis 70 %. Die maximale Wasserreinigung findet wie bei den Kunstharzkationenaustauscher in den ersten Portionen des Filtrats statt (80 bis 90 %).

Die darauffolgenden Versuche sollten klären, ob eine Wasserentkeimung möglich ist, indem man es nacheinander durch den Kationenaustauscher und den Anionenaustauscher filtert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 4 angegeben. Wie daraus hervorgeht, ist die Wasserreinigungswirkung in diesem

Fall wesentlich größer als in den Versuchen, wo nur ein Kunstharz verwendet wurde. Auch bei hoher Konzentration an Mikroorganismen (22 000 bis 28 000 /ml) blieb die Entkeimungswirkung unveränderlich stark (99 - 100 %).

T a b e l l e 4

Ergebnisse der Mikrobensorption aus Wasser, das zuerst mit dem Kationenaustauscher KU-1 ( $H^+$ -Form) und danach mit dem Anionenaustauscher EDE-10P ( $OH^-$ -Form) behandelt wurde

Nr. des Versuchs	E.coli-Menge in l ml	Portions-Nr. des Filtrats	Portionsvolumen des Filtrats	Abnahme der Mikrobenzahl im Filtrat, %	
				nach KU-1	nach EDE-10P
1	800	1	1,0	100	100
		2	1,0	75	100
		3	1,0	72	100
		4	1,0	57	100
		5	1,0	42	82
2	22 000	1	0,5	79	97
		2	0,5	77	98
		3	0,5	74	99,4
		4	0,5	75	99,6
		5	0,5	72	99,5
		6	0,5	70	99,8
		7	1,0	75	99,7
3	28 000	1	1,0	81	100
		2	1,0	82	100
		3	1,0	79	100
		4	1,0	78	100
		5	1,0	75	100
		6	1,0	72	100
		7	1,0	74	100
		8	1,0	67	100
		9	1,0	-	100
		10	1,0	-	99,5

Mit unseren Werten vergleichbare Ergebnisse hat auch Lalli [1] ermittelt. Er filterte mit Darmbakterien infiziertes Wasser (12 000 /ml) durch annähernd dieselben Kationenaustauschermengen IR = 120 ( $H^+$ -Form) und Anionenaustauschermengen IRA = 400 ( $OH^-$ -Form). Wie in unseren Versuchen lag die Reinigungs-

wirkung in seinen Versuchen bei 99,3 - 99,9 %. Somit hat sich gezeigt, daß das Filtern von infiziertem Wasser zuerst durch den Kationenaustauscher und dann durch den Anionenaustauscher ein wirksames Mittel zur Wasserentkeimung ist, als wenn man es nur mit einem Adsorptionsmittel behandelt.

Im zweiten Teil der Untersuchungen sollte geklärt werden, ob eine Wasserentkeimung bei einer ganz typischen Verwendung von Kunstharzionenaustauschern möglich ist: nämlich beim Entsalzen von Salzwasser. In der Literatur wurden dazu einige Versuchsan-gaben veröffentlicht [1 - 3].

Nach Lallis Angaben [1] hat das stark saure Sorptionsmittel IR = 120 ( $H^+$ -Form) keine starke Wirkung bei der Reinigung von destilliertem Wasser, das mit E. coli infiziert wurde, hingegen aber bei Salzwasser. Besonders hoch ist die Abnahme der Bakterienanzahl bei jenen Mikrobenarten, die gegen saures Me-dium empfindlich sind. Dieses Kunstharz entkeimt Wasser bei einem pH-Wert von 2,5 - 1,5 am wirkungsvollsten.

Nach Quinns Angaben [5] besitzen Kunstharzionenaustauscher auch die Eigenschaft, Wasser von Bakterien-Toxinen frei zu machen. Die Reinigungswirkung beträgt 10 - 30 %.

Um annähernde Angaben über den Einfluß des pH-Werts auf Darm-bakterien zu erhalten, wurden Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 5 wiedergegeben sind.

Diese Tabellenwerte zeigen, daß bei einem pH-Wert von 1 - 1,2 und einer 6minütigen Kontaktzeit eine Bakterizidwirkung ein-tritt. Bei abnehmendem Säuregehalt des Wassers (pH über 1,5) wird nicht bewirkt, daß die Darmbakterien auch bei 15minütiger Kontaktzeit absterben; und bei einem pH-Wert von 2,8 - 5 gehen die Bakterien nicht einmal bei längerem Kontakt zugrunde.

T a b e l l e 5

Abhängigkeit der Bakterizidwirkung von der Kontaktzeit und dem pH-Wert des Wassers

pH-Wert des Wassers	Kontaktzeit von E. coli mit Wasser						
	3	6	10	12	15	30	60
1	-	-	-	-	-		
1,2	-	-	-	-	-		
1,5	+	+	+	+	+	-	-
2,0	+	+	+	+	+	-	-
2,8			+	+	+	+	+
3,5					+	+	+
4,0						+	+
5,0						+	+

A n m e r k u n g. Minus (-): keine Darmbakterien festgestellt; plus (+): Darmbakterien festgestellt.

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen kann man somit annehmen, daß ein Filtrat mit einem pH-Wert von 1,5 und weniger in der Regel steril sein müßte. Die zu diesem Zweck durchgeführten Untersuchungen (Tab. 6, Versuch 1) mit kaum mineralhaltigem Wasser (0,1 g/l), das durch KU-1 und EDE-10P gefiltert wurde, wiesen darauf hin, daß der Säuregehalt des Filtrats nur unwesentlich zunahm (pH-Wert 4,7 - 4,9). Wie zu vermuten war, waren nur die ersten Portionen (0,5 l) des Filtrats steril, was nicht auf den geringen Säuregehalt zurückzuführen ist, sondern auf die Sorption. Die in diesen Versuchen ermittelten Angaben stimmen mit denen von Lalli [1] überein. In seinen Versuchen wurde infiziertes Wasser aus einem Gefäß mit 0,509 g Trockensubstanz und 11 000 Mikroben/ml) durch eine Schicht Kunstharz IR - 120 (H<sup>-</sup>-Form) mit 60 Höhe und 150 ml Volumen mit 30 ml/min gefiltert. Der Säuregehalt (pH-Wert) einer jeden Portion des Filtrats betrug durchschnittlich 2,4 - 2,7. Bei einem solchen pH-Wert kommt es natürlich zu keiner Sterilisationswirkung durch den Säuregehalt.

Tabelle 6

Ergebnisse der Entkeimung von Wasser mit unterschiedlichem Mineralgehalt durch die Kunstharze KU-1 (H<sup>+</sup>-Form) und EDE-10P (OH<sup>-</sup>-Form)

Nr. des Versuches	Mineralgehalt des Rohwassers, g/l	E. coli-Menge in 1 ml	Portions-Nr. des Filtrats	Portionsvolumen des Filtrats, l	pH-Wert nach dem Kationenaustauscher	Abnahme der Mikrobemenge im Filtrat, %	
						nach dem Kationenaustauscher	nach dem Anionenaustauscher
1	0,1	1 600	1	0,5	4,9	85	100
			2	0,5	4,5	82	99
			3	0,5	4,7	80	94
			4	0,5	4,6	81	89
			5	0,5	4,5	77	92
			6	0,5	4,7	79	90
			7	1,0	4,5	-	90
			8	1,0	4,7	90	84
			9	1,0	4,5	82	92
			10	1,0	-	85	86
			11	1,0	-	70	83
			12	1,0	-	73	70
2	3,6	24 000	1	0,5	1,2	100	100
			2	0,5	2,3	99,9	100
			3	0,5	2,7	99,9	99,9
			4	0,5	2,9	99,0	99,5
			5	0,5	3,0	99,0	99
			6	0,5	3,7	98,0	98,5
			7	0,5	4,5	-	-
3	3,6	45 000	1	0,5	1,4	100	100
			2	0,5	2,2	99,8	99,9
			3	0,5	2,4	99,9	99,9
			4	0,5	2,4	99,7	99,1
			5	0,5	3,6	99	99,3
			6	0,5	4,5	98	99,1
			7	0,5	5,0	-	-

Ungeachtet der hohen Mikrobekonzentration im Rohwasser (24 000 /ml) war die Bakterizidwirkung in den Versuchen (Tab. 6, Versuch 2) mit Wasser höheren Mineralgehalts (3,6 g/l) wirkungsvoller. In diesem Fall betrug die Entkeimung 99,9 - 100 %.

Auch wenn die Mikrobenanzahl beinahe verdoppelt wurde (Tab. 6, Versuch 3), blieb die Bakterizidwirkung bei Wasser mit demselben Mineralgehalt (3,6 g/l) gleich (99 - 100 %).

T a b e l l e 7

Ergebnisse der Entkeimung von Salzwasser durch die Kunstharze KU-1 und EDE-10P, KU-2 und AV-17

Nr. des Versuches	Sorptionsmittel	Mineralgehalt des Rohwassers, g/l	E. coli-Menge in 1 ml	Portionsnummer des Filtrats	Portionsvolumen des Filtrats, l	pH-Wert nach dem Kationenaustauscher	Abnahme der Mikrobenmenge im Filtrat, %	
							nach dem Kationenaustauscher	nach dem Anionenaustauscher
1	KU-1 + EDE-10P	7	44 000	1	0,25	1,2	100	100
				2	0,25	1	100	100
				3	0,25	1	100	100
				4	0,25	1	100	100
				5	0,5	1,2	100	100
				6	0,5	1,8	93	100
				7	0,5	2,7	93	99
				8	0,5	3,6	95	99,4
				9	0,5	4,5	94	99,2
				10	0,5	5,2	92	
2	KU-2 + AV-17	7	45 000	1	0,25	1	100	100
				2	0,25	1,1	100	100
				3	0,25	1,2	100	100
				4	0,25	1,2	100	100
				5	0,5	1,2	100	100
				6	0,5	1,6	100	100
				7	0,5	2,4	92	100
				8	0,5	3,7	96	99
				9	1	4,5	92	99

Bei der Entsalzung von stark mineralhaltigem Wasser (7 - 10 g/l) war ganz selbstverständlich zu erwarten, daß die Sterilisationswirkung bei höherem Säuregehalt stärker ist. So zeigte sich bei der Behandlung von Wasser mit einem Mineralgehalt von 7 g/l (Tab. 7, Versuch 1) mit den Kunstharzen KU-1 ( $H^+$ -Form) und EDE-10P ( $OH^-$ -Form) in einer beträchtlich größeren Filtratmenge (2 l) eine Sterilisationswirkung, verglichen mit Wasser mit geringerem Salzgehalt. Die pH-Werte dieser Portionen betrugen 1,2. Bei den Versuchen, die unter gleichen Bedingungen mit den Kunstharzen KU-2 ( $H^+$ -Form) und AV-17 ( $OH^-$ -Form) (Tab. 7, Versuch 2) durchgeführt wurden, wurden keine Besonderheiten in der Wasserentkeimung gegenüber den anderen Sorptionsmittel gefunden.

Bei der Entsalzung von Wasser mit höherem Mineralgehalt (10 g/l) nimmt der Säuregrad des Filtrats noch stärker zu (pH 0,8); deshalb sind diese Portionen ebenfalls steril (Tab. 8, Versuch 1). Sogar bei äußerst hoher Anzahl von Mikroorganismen in Wasser mit einem solchen Mineralgehalt (625 000/ml) kommt es ebenfalls zu einer Sterilisationswirkung (Tab. 8, Versuch 2). Bei Verwendung der Kunstharze KU-2 und AV-17 unter denselben Bedingungen zur Wasserentkeimung bestätigte sich, daß sie ebenfalls Wasser von Mikroben frei machen können (Tab. 8, Versuch 3).

Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, hat ein Entsalzen von Wasser mit unterschiedlichem Mineralgehalt durch die Kunstharzionaustauscher KU-1 + EDE-10P und KU-2 + AV-17 eine Entkeimung desselben zur Folge. Die Entkeimungswirkung läßt sich durch den Bakterizideinfluß des hohen Säuregehalts auf die Mikroorganismen erklären, die gegenüber einem sauren Medium empfindlich reagieren; die Bakterizidwirkung kommt aufgrund der Ionenaustauschreaktionen im Kationenaustauscher zustande. Dabei gilt: je größer der Mineralgehalt des Wassers, desto höher ist der Säuregehalt des Filtrats, und folglich ist auch die Bakterizidwirkung stärker. Unter diesen Bedingungen spielt auch die Sorption eine bestimmte Rolle.

T a b e l l e 8

Ergebnisse der Entkeimung von Salzwasser durch die Kunstharze KU-1 (H<sup>+</sup>-Form) und EDE-1OP (OH<sup>-</sup>-Form), KU-2 (H<sup>+</sup>-Form) und AV-17 (OH<sup>-</sup>-Form)

Nr. des Versuches	Sorptionsmittel	Mineralgehalt des Rohwassers, g/l	E. coli-Menge in 1 ml	Portionsnummer des Filtrats	Portionsvolumen des Filtrats, l	pH-Wert nach dem Kationenaustauscher	Abnahme der Mikrobenmenge im Filtrat, %	
							nach dem Kationenaustauscher	nach dem Anionenaustauscher
1	KU-1 + EDE-1OP	10	30 000	1	0,25	0,8	100	100
				2	0,25	0,85	100	100
				3	0,25	0,85	100	100
				4	0,25	4,2	100	100
				5	0,25	1,9	<100	100
2	KU-1 + EDE-1OP	10	625 000	1	0,25	0,8	100	100
				2	0,25	0,8	100	100
				3	0,25	0,85	100	100
				4	0,25	0,85	100	100
				5	0,25	1,2	<100	100
3	KU-2 + AV-17	10	720 000	1	0,25	0,8	100	100
				2	0,25	0,9	100	100
				3	0,25	0,85	100	100
				4	0,25	0,8	100	100
				5	0,5	4,7	99	100
				6	0,5	2,6	76	91
				7	0,5	3,4	46	53

Beim Entsalzen von Salzwasser durch Ionenaustauscher läßt sich somit die Entkeimungswirkung durch die Kombinationswirkung zweier Faktoren erklären: einerseits durch den Einfluß des Säuregehalts des Filtrats (nach dem Kationenaustauscher) und andererseits durch die Sorption der Bakterienzellen mit Hilfe der Kunstharze.

L i t e r a t u r

1. Lalli, G.: La depurazione delle acque in guerra mediante resine scambiatrici di joni.  
In: Minerva medica. Torino, 452 (1954), S. 1372 - 1378.
2. Lalli, G.: Biological Depuration of Waters Subjected to Determinalization by Ion-Exchange Resins.  
In: Rivista di meteorologia aeronautica. Roma, 15 (1952), S. 231 - 260.  
Zitiert nach: Chemical Abstracts. Easton, Pa., 47 (1953), Nr 4016e.
3. Rovai, G.: Ricerche sperimentali sull'impiego di resine a scambio ionico per ridurre la carica batterica dell'acqua.  
In: L'Igiena Moderna. Parma, 49 (1956), S. 580 - 588.
4. Р. Кунип, Р. Майерс. Ионообменные смолы. М., ИЛ, 1952.  
Kunin, R., Majers, R.: Ionoobmennye smoly.  
Moskva: Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1952.  
Übersetzung aus dem Englischen:  
Kunin, Robert, Myers, Robert J.:  
Ion Exchange Resins.  
New York: John Wiley, 1950.
5. Quinn, David H.: Water Purification.  
U.S. 2, 595, 290, May 6, 1952.  
Zitiert nach: Chemical Abstracts. Easton, Pa., 46 (1952), Nr 7690g.

---

Stuttgart, den 7. November 1979

übersetzt von

*Ottmar Pertschi*  
(Ottmar Pertschi)  
Dipl.-Übersetzer