

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 407 243 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1890/95
(22) Anmeldetag: 21.11.1995
(42) Beginn der Patentdauer: 15.06.2000
(45) Ausgabetag: 25.01.2001

(51) Int. Cl.⁷: **C02F 1/42**

(30) Priorität:
22.12.1994 DE 4445897 beansprucht.
(56) Entgegenhaltungen:
GB 2063094A

(73) Patentinhaber:
HAGER UND ELSÄSSER GMBH
D-70565 STUTTGART (DE).

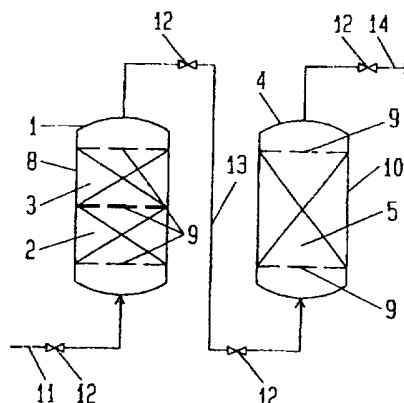
(54) VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTFERNUNG VON NITRAT AUS WASSER

(57) Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, das wiederholt die folgenden Verfahrensschritte beinhaltet:

- Leitung des Rohwassers im Aufstrom durch eine Kationenstufe mit zunächst schwach saurem Kationenaustauscher und danach stark saurem Kationenaustauscher und anschließend im Aufstrom durch eine Anionenstufe mit stark basischem Anionenaustauscher;
- Verbundregeneration vom Kationenaustauscher zum Anionenaustauscher, wobei die Regenerierung anhand von Regeneriermitteln jeweils im Abstrom erfolgt und im Kationenaustauscher eine nahezu vollständige Ausnutzung des Regeneriermittels erfolgt;
- Auswaschen des Regeneriermittels in mehreren Stufen, wobei zunächst das Auswaschen über Kationenaustauscher und Anionenaustauscher in Regenerierichtung (1. Waschstufe), danach über Anionenaustauscher in Regenerierichtung (2. Waschstufe) und danach über Kationenaustauscher und Anionenaustauscher in Betriebsrichtung (3. Waschstufe) mit Rohwasser erfolgt.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Figur 1

**AT 407 243 B**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Entfernung von Nitrat aus Wasser. Endprodukte aller biochemischen Oxidations-Vorgänge in der Natur, an denen Stickstoffverbindungen beteiligt sind, sind Nitrate. Bedingt durch künstliche Düngung in der Agrarwirtschaft und Einleitung von Abwasser in Oberflächengewässer ist in der jüngeren Vergangenheit der Nitratgehalt der Grund- und Oberflächenwasser kontinuierlich angestiegen. Immer mehr häufen sich die Fälle, daß Richtwerte für zulässige Nitratkonzentrationen im Trinkwasser überschritten werden. Die nachteiligen Einflüsse von Nitraten, insbesondere in humantoxikologischer Hinsicht, haben bereits zu gesetzlichen Maßnahmen geführt und die maximal zulässige Nitratkonzentration auf 50 mg NO_3/l beschränkt. Folglich ist man in der Wasseraufbereitungstechnik um Nitrat-Abbau bemüht.

Bekannte Verfahren zur Nitratentfernung aus Wasser sind Ionenaustausch, Umkehrosmose, Elektrodialyse oder biologische Verfahren.

Bei den Ionenaustauschverfahren erfolgt die Nitratentfernung mittels stark basischen Anionenaustauschern, die entweder nach einem Kationenaustauscher in der OH-Form oder alleine in der Chloridform eingesetzt werden. Im ersten Fall erfolgt eine vollständige Entsalzung, indem der Kationenaustauscher alle Kationen und der Anionenaustauscher alle Anionen aus dem Wasser entfernt. Im zweiten Fall erfolgt ein Austausch von Nitrat und evtl. anderer Anionen gegen Chlorid.

Die Regeneration der Ionenaustauscher erfolgt im ersten Fall mit Natronlauge und im zweiten Fall mit Kochsalzlösung. Hierbei ergibt sich ein erheblicher Chemikalienanfall, Abwasseranfall und Abwasseraufsalzung.

Es sind bereits Verfahren bekannt geworden bei denen versucht wurde, die vorgenannten Nachteile durch eine Verbundregeneration mit einem vorgeschalteten Kationenaustauscher zu vermeiden. Hierbei werden sog. Zweikammeraustauscherbehälter verwendet, mit stark saurem Kationenaustauschermaterial oder einem Gemisch aus stark saurem und schwach saurem Material in der oberen Kammer und stark basischem Material in der unteren Kammer. Die Beaufschlagung des Filters erfolgt von oben nach unten, die Regeneration von unten nach oben. Diese Verfahren haben folgende Nachteile:

- Zur Vermeidung von Umschichtungen in der Kationenkammer muß ein Stabilisierungssystem eingesetzt werden mit Sperrwasser oder Preßluftbeaufschlagung.
- Die Waschwassermengen, die benötigt werden, um das System nach der Regeneration säurefrei zu waschen, sind außerordentlich hoch.
- Zur Regeneration des Kationenaustauschers ist ein erheblicher Säureüberschuß erforderlich.

Aus GB 2 063 094 A ist ein Verfahren zur Reinigung von Wasser mit niedrigem Salzgehalt, weniger als 10 mg/l bekannt. Typische Wasser mit solch niedrigem Salzgehalt sind Kondensate, die von diesem niedrigen Gehalt auf extrem kleine Restkonzentration abzureinigen sind. Der Ionenaustauscher wird hierbei von dem Rohwasser ausschließlich im Abstrom durchflossen. Das Wasser durchfließt zuerst eine Schicht Kationenaustauschermaterial, danach eine Schicht Anionenaustauschermaterial und am unteren Teil des Behälters eine weitere Schicht Kationenaustauschermaterial zur Feinreinigung. Zur Regenerierung werden diese Austauschermaterialien ausgebaut und in einem separaten Regenerationsbehälter regeneriert, danach wieder in den Ionenaustauscherbehälter zurücktransportiert und eingebaut. Allerdings kann der Kationenaustauscher nur teilweise wiederverwendet werden.

Nachteilig ist hierbei, daß die Austauschermaterialien aus dem Austauscherbehälter zur Regenerierung ausgebaut werden müssen und keine vollständige Regenerierung möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, diese Nachteile zu vermeiden, wobei in Betracht gezogen wird, daß neben der Nitratentfernung auch eine Teilenthärtung (Entkarbonisierung) durchgeführt wird, wie es in vielen Fällen der Trinkwasseraufbereitung wünschenswert bzw. im Bereich der Lebensmittelindustrie aus technologischen Gründen erforderlich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Gesamtheit der kennzeichnenden Merkmale der Ansprüche 1 und 6 gelöst.

Zweckmäßige Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind durch die Merkmale der Unteransprüche gekennzeichnet.

Durch die erfindungsgemäße Lösung werden die folgenden Vorteile erzielt:

- Die Regeneration des Anionenaustauschers erfolgt ohne jeglichen Chemikalienmehraufwand:

- durch den mehrstufigen Waschprozeß mit Rohwasser, das einen Teil der überschüssigen Säure verbraucht, ist der Eigenwasserverbrauch des Anionenaustauschers sehr gering und der Ablauf nach der Regeneration absolut frei von Regeneriersäure;
- die Vorbeladung ist durch geringen Eigenwasserbedarf sehr gering.
- 5 - die eingesetzte Regeneriersäure wird praktisch vollständig in ihre Kalzium- bzw. Magnesiumsalze umgesetzt. Dadurch wird ein besserer Regeneriereffekt als bei der Beaufschlagung nur mit Säure erzielt;
- ein System zur Fixierung des Harzbettes der Kationenstufe ist bei der Abstromregeneration nicht erforderlich;
- 10 - der mögliche Restnitratgehalt ist sehr niedrig, da der Anionenaustauscher im Abstrom regeneriert wird und damit keine Umschichtungen im Harzbett während der Regeneration möglich sind.

Die Erfindung wird durch die nachfolgende Beschreibung und die Zeichnung näher erläutert.
Es zeigen:

- 15 Fig. 1 eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Lösung; Betriebsphase
- Fig. 2 eine Alternativlösung zu der in Fig. 1 vorgeschlagenen Lösung; Betriebsphase
- Fig. 3 wie Fig. 1, Regenerationsphase und Waschstufe 1
- Fig. 4 wie Fig. 1, Waschstufe 2
- Fig. 5 wie Fig. 2, Waschstufe 2
- 20 Fig. 6 wie Fig. 1, Waschstufe 3

Fig. 1 zeigt das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens schematisch dargestellt in der Betriebsphase. Das zu reinigende Rohwasser wird über eine Zuleitung 11 zuerst der Kationenstufe 1 im Aufstrom und anschließend durch die Verbindungsleitung 13 der Anionenstufe 4 im Aufstrom zugeführt. Es erfolgt eine Entkationisierung des Rohwassers, indem der schwach saure Kationenaustauscher 2 und der stark saure Kationenaustauscher 3, die sich jeweils getrennt in einem Zweikammerbehälter 8 befinden, alle Kationen und der in der Chloridform vorliegende stark basische Anionenaustauscher 5 Nitrat und ggf. Sulfat gegen Chlorid austauscht und somit Reinwasser die Anlage über die Ableitung 14 verläßt.

Alternativ kann anstelle des Zweikammerbehälters 8 mit den zwei unterschiedlich starken Kationenaustauscherharzen auch ein nicht abgebildeter Einkammerbehälter mit einem stark sauren Harz zum Kationenaustausch gefüllt sein.

Es ist ferner möglich, Nitrat aus Rohwasser in einem Dreikammerbehälter 19 im Aufstrom zu entfernen (Fig. 2). Hierbei kann die Verbindungsleitung 13 zwischen Kationenstufe 1 und Anionenstufe 4 entfallen. Die Reihenfolge der durchzuströmenden Ionenaustauscher entspricht der der getrennten Anordnung nach Fig. 1. Je nach Rohwasserzusammensetzung ist es möglich, für den Anionenaustauscher 5 (Fig. 1 und 2) normale oder nitratselektive Austauscherharze zu verwenden.

Wird eine Regeneration der eingesetzten Ionenaustauscher notwendig, d. h. Kationenaustauscher 2 und 3 und/oder Anionenaustauscher 5 sind über einen vorbestimmten und überwachten Wert mit Salzen beladen, so erfolgt eine Verbund-Regeneration der Ionenaustauscher 2, 3 und 5 und anschließendes Auswaschen des Regeneriermittels in mehreren Stufen.

Die Verfahrensweise der Verbundregeneration und der 1. Waschstufe ist aus Fig. 3 ersichtlich. Das Regeneriermittel bzw. die Regeneriersäure wird durch die Zuleitung 15 dem Kationenaustauscher 3 und 2 und anschließend durch Verbindungsleitung 16 dem Anionenaustauscher 5 zugeführt. Die Verbund-Regeneration erfolgt in den Ionenaustauschern im Abstrom, wobei in den Kationenaustauschern 3 und 2 eine weitgehende Ausnutzung des Regeneriermittels erfolgt. Nach erfolgter Verbundregeneration folgt die 1. Waschstufe zum Auswaschen der Regeneriersäure in den Ionenaustauschern. Hierbei wird in gleicher Weise wie bei der Regeneration, d.h. in der gleichen Durchflußrichtung, Rohwasser durch den Kationenaustauscher 3 und 2 und den Anionenaustauscher 5 zum Auswaschen der Regeneriersäure geführt.

Alternativ ist es möglich, die Verbundregeneration vom Anionenaustauscher 5 zu den Kationenaustauschern 3 und 2 hin durchzuführen, wobei wiederum jeweils im Abstrom regeneriert wird.

Bei der, der Waschstufe 1 folgenden, Waschstufe 2 wird Regeneriersäure nur aus dem Anionenaustauscher 5 mittels Rohwasser im Abstrom ausgewaschen (Fig. 4).

Bei Verwendung des alternativen Dreikammerbehälters 19 ist unter dem Düsenboden 9 des Anionenaustauschers 5 ein Entnahmesystem 20 für Waschwasser angebracht, das es ermöglicht,

die Waschstufe 2 durchzuführen und das Waschwasser durch die Ableitung 21 abzuführen entsprechend Fig. 5.

In der letzten, 3., Waschstufe werden Reste der Regeneriersäure aus den Kationenaustauschern 2 und 3 und Anionenaustauscher 5 in Betriebsrichtung mittels Rohwasser ausgewaschen (Fig. 6). Anstelle des Rohwassers kann für die letzte Waschstufe Wasser verwendet werden, das mittels einer Kreislaufpumpe 6 in einem Kreislauf 7 geführt wird.

Die Kationenstufe 1 ist als Zweikammerbehälter 8 mit einem oberen, mittleren und unteren Düsenboden 9 ausgebildet. Die beiden Kammern sind im Zustand des größten Harzvolumens, d. h. Ionenaustauschermaterials zu 100 Volumenprozenten, unten mit schwach saurem Material und oben mit stark saurem Material, gefüllt.

Die Anionenstufe 4 ist mit einem unteren und oberen Düsenboden 9 ausgebildet und der sich dazwischen erstreckende zylindrische Teil ist im Zustand des größten Harzvolumens zu 100 Volumenprozenten mit Ionenaustauschermaterial, d.h. Austauschharz, gefüllt. Zur Verbesserung der Wasserverteilung kann der obere Düsenboden 9 in eine Schicht von 100 - 200 mm schwimmendes, inertes Ionenaustauschermaterial eingebettet werden.

Der alternativ eingesetzte Dreikammerbehälter 19 ist mit einem oberen, zwei mittleren und einem unteren Düsenboden 9 ausgebildet. Die jeweiligen Kammern sind im Zustand des größten Harzvolumens zu 100 Volumenprozenten gefüllt und zwar die untere Kammer mit schwach saurem Kationenaustauschermaterial, die mittlere Kammer mit stark saurem Kationenaustauschermaterial und die obere Kammer mit stark basischem Anionenaustauschermaterial. Zur Verbesserung der Wasserverteilung können die mittleren und oberen Düsenböden 9 in eine Schicht von 100 - 200 mm schwimmendes, inertes Ionenaustauschermaterial eingebettet werden.

Ein System an Rohrleitungen 7, 11, 13 bis 18 und 21 und Ventilen 12 ermöglichen die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

PATENTANSPRÜCHE:

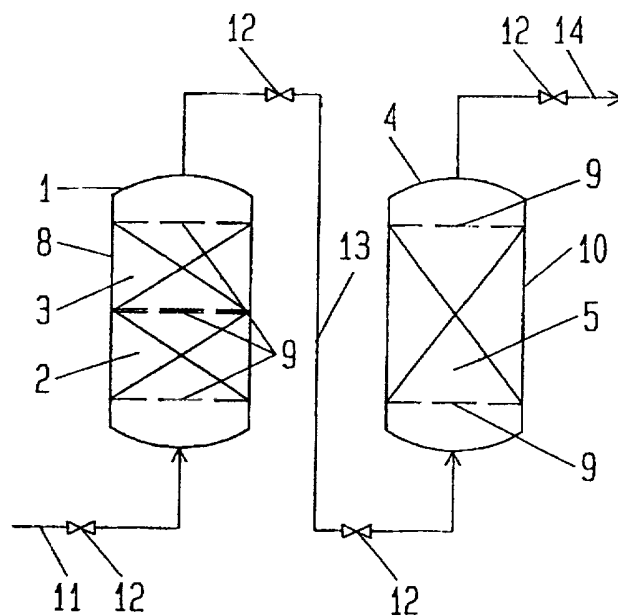
1. Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, das wiederholt die folgenden Verfahrensschritte beinhaltet:
 - Leitung des Rohwassers im Aufstrom durch eine Kationenstufe (1) mit zunächst schwach saurem Kationenaustauscher (2) und danach stark saurem Kationenaustauscher (3) und anschließend im Aufstrom durch eine Anionenstufe (4) mit stark basischem Anionenaustauscher (5);
 - Verbundregeneration vom Kationenaustauscher (2, 3) zum Anionenaustauscher (5), wobei die Regenerierung anhand von Regeneriermitteln jeweils im Abstrom erfolgt und im Kationenaustauscher (2, 3) eine nahezu vollständige Ausnutzung des Regeneriermittels erfolgt;
 - Auswaschen des Regeneriermittels in mehreren Stufen, wobei zunächst das Auswaschen über Kationenaustauscher (2, 3) und Anionenaustauscher (5) in Regenerierrichtung (1. Waschstufe), danach über Anionenaustauscher (5) in Regenerierrichtung (2. Waschstufe) und danach über Kationenaustauscher (2, 3) und Anionenaustauscher (5) in Betriebsrichtung (3. Waschstufe) mit Rohwasser erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundregeneration vom Anionenaustauscher (5) zum Kationenaustauscher (2, 3) hin erfolgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß je nach Rohwasserzusammensetzung normale oder nitratselektive Anionenaustauscher (5) verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für den letzten Waschschrift anstelle von Rohwasser Wasser verwendet wird, das mittels einer Kreislaufpumpe (6) in einem Kreislauf (7) geführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohwasser in der Kationenstufe (1) nur durch einen stark sauren Kationenaustauscher 3 geführt wird.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit den

folgenden Merkmalen:

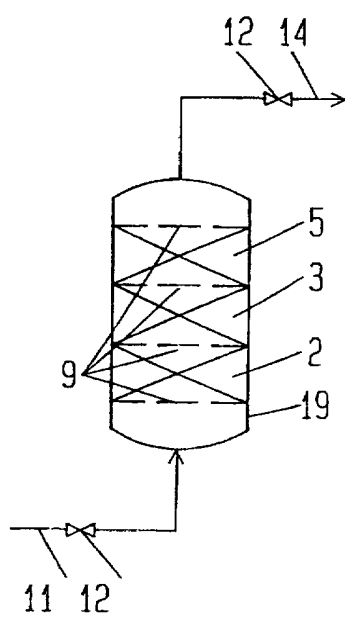
- In Reihe geschaltete Kationen- (1) und Anionenstufe (4), wobei die Kationenstufe (1) aus einem Zweikammerbehälter (8) besteht, der mit einem oberen, mittleren und unteren Düsenboden (9) ausgebildet ist und der Zweikammerbehälter (8) im Zustand des größten Harzvolumens zu 100 % unten mit schwach saurem und oben mit stark saurem Ionenaustauschermaterial gefüllt ist, wobei die Anionenstufe (4) aus einem Filterbehälter (10) besteht, der mit einem oberen und einem unteren Düsenboden (9) ausgebildet ist und der Filterbehälter (10) im Zustand des größten Harzvolumens zu 100 % mit stark basischem Ionenaustauschermaterial gefüllt ist und wobei die Kationen- (1) und Anionenstufe (4) mit einem System an Rohrleitungen (7, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18) und Ventilen (12) ausgebildet ist, die die Verfahrensschritte "Betrieb", "Verbundregeneration und Waschen 1", "Waschen 2" und "Waschen 3" ermöglichen.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der in Reihe geschalteten Kationen- (1) und Anionenstufe (4) ein Dreikammerbehälter (19) verwendet wird, der mit einem oberen, zwei mittleren und einem unteren Düsenboden (9) ausgebildet ist und der Dreikammerbehälter (19) im Zustand des größten Harzvolumens zu 100 % unten mit schwach saurem Kationenaustauschermaterial, in der Mitte mit stark saurem Kationenaustauschermaterial und oben mit stark basischem Anionenaustauschermaterial gefüllt ist, wobei unterhalb des Düsenbodens (9) des Anionenaustauschers (5) ein Entnahmesystem (20) und eine Ableitung (21) für Waschwasser angebracht ist, so daß ebenfalls die mehrstufige Wäsche möglich ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationenstufe (1) aus einem Einkammerbehälter besteht, der mit einem oberen und unteren Düsenboden (9) ausgebildet ist und der Einkammerbehälter im Zustand des größten Harzvolumens zu 100 % mit stark saurem Ionenaustauschermaterial gefüllt ist.

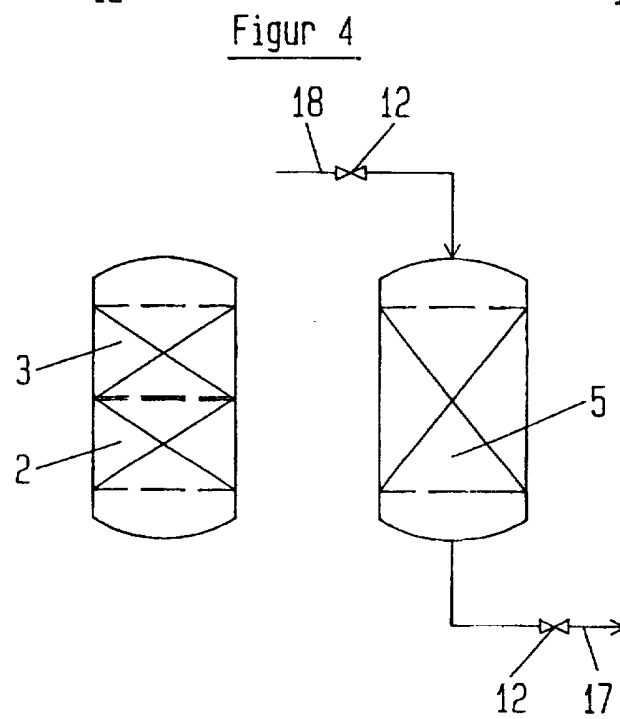
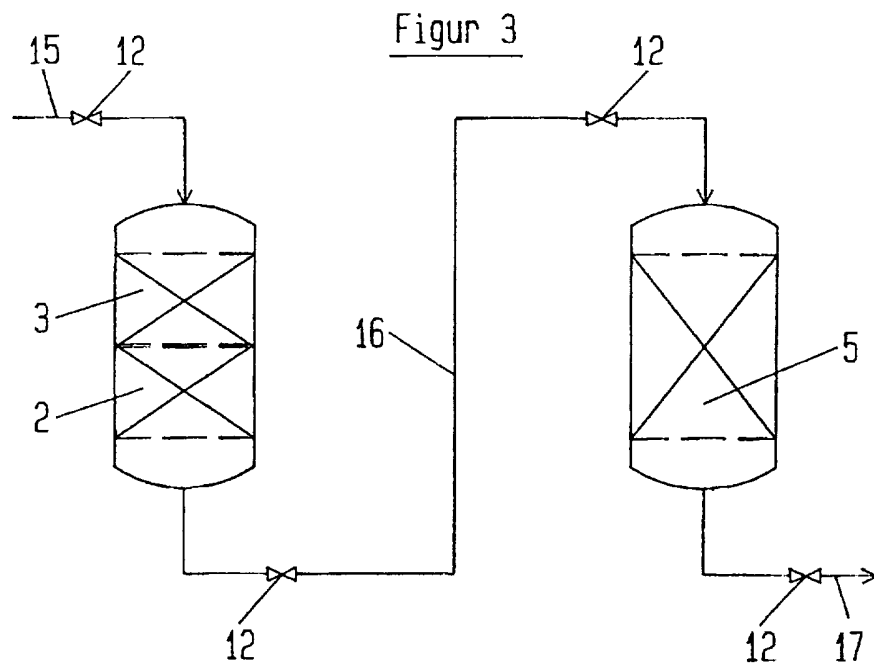
HIEZU 3 BLATT ZEICHNUNGEN

Figur 1

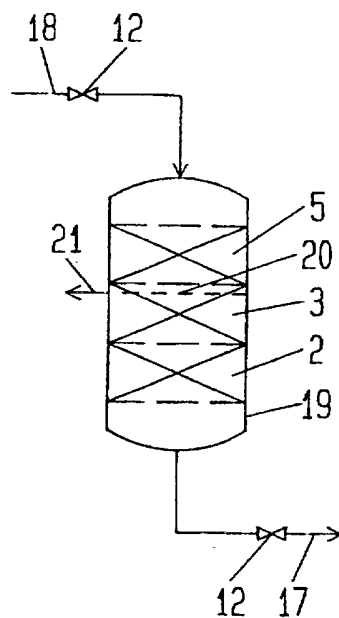


Figur 2





Figur 5



Figur 6

