

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 690 102 A5**

⑤ Int. Cl.⁷: **C 02 F 001/42**

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑳ Gesuchsnummer: 03455/95

㉒ Anmeldungsdatum: 07.12.1995

③① Priorität: 22.12.1994 DE P 44 45 896.7

㉔ Patent erteilt: 28.04.2000

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 28.04.2000

⑦③ Inhaber:
Hager + Elsässer GmbH, Ruppmanstrasse 22,
Stuttgart 80 (DE)

⑦② Erfinder:
Rolf Nagel, Haldenstrasse 16,
73663 Berglen (DE)

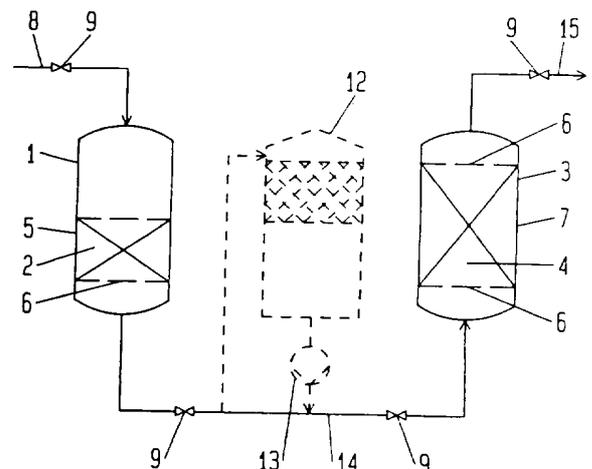
⑦④ Vertreter:
Troesch Scheidegger Werner AG,
Siewerdstrasse 95, Postfach,
8050 Zürich (CH)

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Nitrat aus Wasser mittels Kationen- und Anionenaustauscher.**

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

- Leitung des Rohwassers im Abstrom durch eine Kationstufe mit schwach saurem Kationenaustauscher und anschliessend im Aufstrom durch eine von der Kationstufe getrennte Anionenstufe mit stark basischem Anionenaustausch;
- Verbundregeneration vom Kationenaustauscher zum Anionenaustauscher oder umgekehrt, wobei der Kationenaustauscher und der Anionenaustauscher anhand von Regeneriermitteln im Abstrom regeneriert werden und eine vollständige Ausnutzung des Regeneriermittels im Kationenaustauscher 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 oder mit im Kreislauf geführtem Wasser erfolgt.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.



Beschreibung

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 NO₃/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 Abwasser-aufsalzung.

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 Pressluft-beaufschlagung;
- Die Waschwassermengen, die benötigt werden, um das System nach der Regeneration säurefrei zu waschen, sind ausserordentlich hoch;
- Das aufbereitete Wasser ist vollständig entkationisiert, enthält also die Anionen als HCl, H₂SO₄ oder HNO₃. Vor einer weiteren Verwendung muss das Wasser neutralisiert werden unter Einsatz von Kalkprodukten oder durch Rohwasserverschnitt;
- Zur Regeneration des Kationenaustauschers ist ein erheblicher Säureüberschuss erforderlich.

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 abhängigen Ansprüche 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;
- 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;
- das aufbereitete Wasser ist entkarbonisiert und absolut frei von Mineralsäuren, da keine stark sauren Kationenaustauscher verwendet werden;
- 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:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der erfindungsgemässen Lösung; Betriebsphase,

Fig. 2 wie Fig. 1, Regenerationsphase und Waschstufe 1,

Fig. 3 wie Fig. 1, Waschstufe 2,

Fig. 4 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 8 zuerst der Kationenstufe 1 im Abstrom und anschliessend durch die Verbindungsleitung 14 der Anionenstufe 3 im Aufstrom zugeführt. Es erfolgt eine Entkarbonisierung des Rohwassers, indem der in der H-Form vorliegende schwach saure Kationenaustauscher 2 die der Konzentration an Hydrogencarbonat entsprechende Menge an Kalzium und Magnesium entfernt, und der in der Chloridform vorliegende stark basische Anionenaustauscher 4 Nitrat und ggf. Sulfat in Chlorid austauscht und somit Reinwasser die Anlage über die Ableitung 15 verlässt. Es besteht die Möglichkeit, das Rohwasser

vor Eintritt in die Anionenstufe 3 einem CO₂-Rieselentgaser 12 zuzuführen und diese zusätzliche Behandlung mittels einer Rieselerpumpe 13 zu bewerkstelligen. Es besteht ferner die Möglichkeit, je nach Rohwasserzusammensetzung normale oder nitratselektive Anionenaustauscher 4 zu verwenden. Wird eine Regeneration der eingesetzten Ionenaustauscher notwendig, d.h. Kationenaustauscher 2 und/oder Anionenaustauscher 4 sind über einen vorbestimmten und überwachten Wert mit Salzen beladen, so erfolgt eine Verbund-Regeneration der Ionenaustauscher 2 und 4 und anschliessendes Auswaschen des Regeneriermittels in mehreren Stufen.

Die Verfahrensweise der Verbundregeneration und der 1. Waschstufe ist aus Fig. 2 ersichtlich. Das Regeneriermittel bzw. die Regeneriersäure wird durch die Zuleitung 19 dem Kationenaustauscher 2 und anschliessend durch Verbindungsleitung 16 dem Anionenaustauscher 4 zugeführt. Die Verbund-Regeneration erfolgt in beiden Ionenaustauschern im Abstrom, wobei im Kationenaustauscher 2 die Säurekomponente und im Anionenaustauscher 4 die Anionenkomponente des Regeneriermittels genutzt wird. Das bevorzugte Regeneriermittel ist Salzsäure. 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 anstelle der Regeneriersäure durch den Kationenaustauscher 2 und den Anionenaustauscher 4 zum Auswaschen der Regeneriersäure geführt.

Alternativ ist es möglich, die Verbundregeneration vom Anionenaustauscher 4 zum Kationenaustauscher 2 hin durchzuführen, wobei wiederum jeweils im Abstrom regeneriert wird.

Bei der, der Waschstufe 1 folgenden, Waschstufe 2 wird Regeneriersäure nur aus dem Anionenaustauscher 4 mittels Rohwasser im Abstrom ausgewaschen (Fig. 3).

In der letzten 3. Waschstufe werden Reste der Regeneriersäure aus Kationenaustauscher 2 und Anionenaustauscher 4 in Betriebsrichtung mittels Rohwasser ausgewaschen (Fig. 4). Anstelle des Rohwassers kann für die letzte Waschstufe Wasser verwendet werden, das mittels einer Kreislaufpumpe 10 in einem Kreislauf 11 geführt wird. Bei Verwendung des CO₂-Rieselentgasers 12 kann die Rieselerpumpe 13 als Waschpumpe eingesetzt werden.

Die Kationenstufe 1 ist mit einem unteren Düsenboden 6 ausgebildet und der zylindrische Teil der Kationenstufe 1 ist zu 50–70 Volumenprozenten mit Ionenaustauschermaterial gefüllt.

Die Anionenstufe 3 ist mit einem unteren und oberen Düsenboden 6 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 6 in eine Schicht von 100–200 mm schwimmendes, inertes Ionenaustauschermaterial eingebettet werden.

Ein System an Rohrleitungen 8, 14, 15, 19, 16,

17, 18, 11 und Ventile 9 ermöglichen die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, das wiederholt die folgenden Verfahrensschritte beinhaltet:

10 – Leitung des Rohwassers im Abstrom durch eine Kationenstufe (1) mit schwach saurem Kationenaustauscher (2) und anschliessend im Aufstrom durch eine von der Kationenstufe (1) getrennte Anionenstufe (3) mit stark basischem Anionenaustauscher (4);

15 – Verbundregeneration vom Kationenaustauscher (2) zum Anionenaustauscher (4) oder vom Anionenaustauscher (4) zum Kationenaustauscher (2), wobei der Kationenaustauscher (2) und der Anionenaustauscher (4) anhand von Regeneriermitteln im Abstrom regeneriert wird und eine vollständige Ausnutzung des Regeneriermittels im Kationenaustauscher (2) erfolgt;

20 – Auswaschen des Regeneriermittels in mehreren Stufen, wobei zunächst das Auswaschen über Kationenaustauscher (2) und Anionenaustauscher (4) in Regenerierichtung (1. Waschstufe), danach über Anionenaustauscher (4) in Regenerierichtung (2. Waschstufe) und danach über Kationenaustauscher (2) und Anionenaustauscher (4) in Betriebsrichtung (3. Waschstufe) mit Rohwasser oder Wasser, das mittels einer Kreislaufpumpe (10) in einem Kreislauf (11) geführt wird, erfolgt.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass je nach Rohwasserzusammensetzung normale oder nitratselektive Anionenaustauscher (4) verwendet werden.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Kationenstufe (1) und Anionenstufe (3) ein CO₂-Rieselentgaser (12) geschaltet wird und die Rieselerpumpe (13) für die im Kreislauf (11) vorgenommene Wäsche als Kreislaufpumpe verwendet wird.

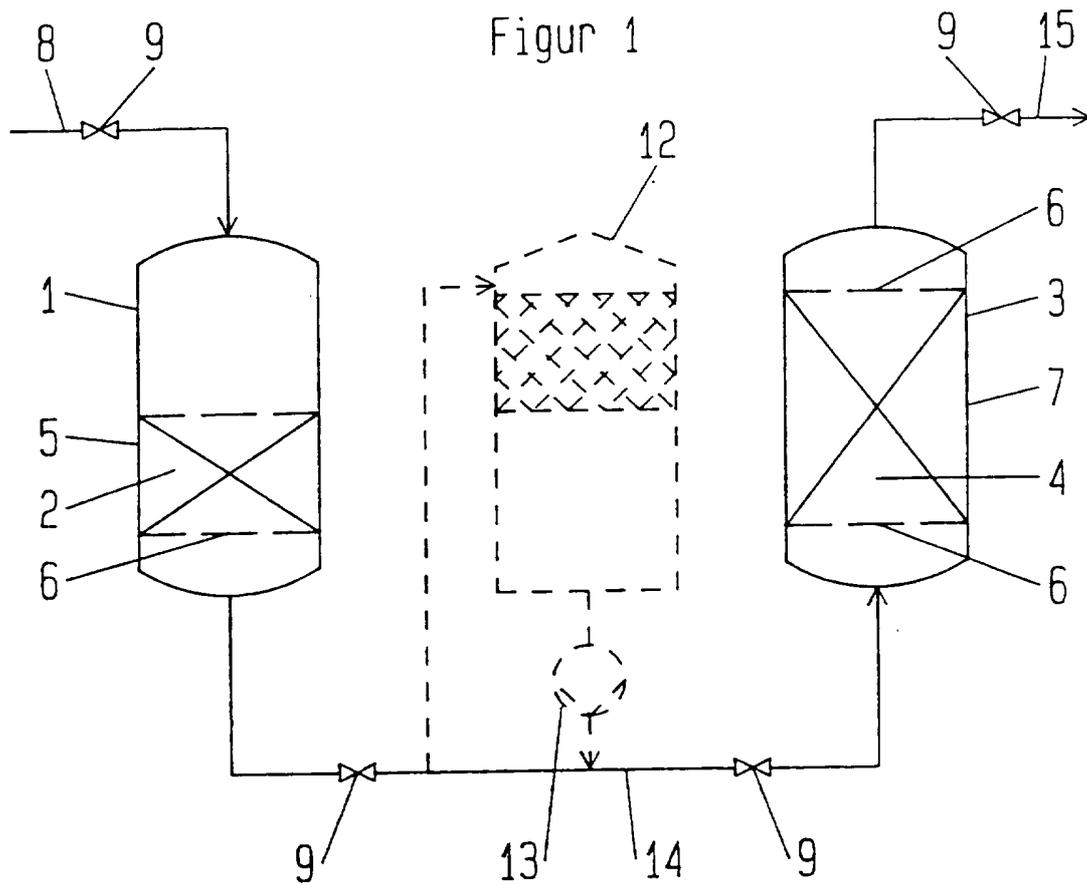
35 4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit den folgenden Merkmalen:

40 In Reihe geschaltete Kationen- (1) und Anionenstufe (3), wobei als Kationenstufe (1) ein Filterbehälter (5) mit unterem Düsenboden (6) verwendet wird, wobei der Filterbehälter (5) zu 50–70% mit schwach saurem Kationenaustauschermaterial gefüllt ist, wobei als Anionenstufe (3) ein Filterbehälter (7) mit einem oberen und einem unteren Düsenboden (6) verwendet wird, wobei der Filterbehälter (7) im Zustand des grössten Harzvolumens zu 100% mit stark basischem Anionenaustauschermaterial gefüllt ist und wobei die Kationen- (1) und Anionenstufe (3) mit einem System an Rohrleitungen (8, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19) und Ventilen (9) ausgebildet ist.

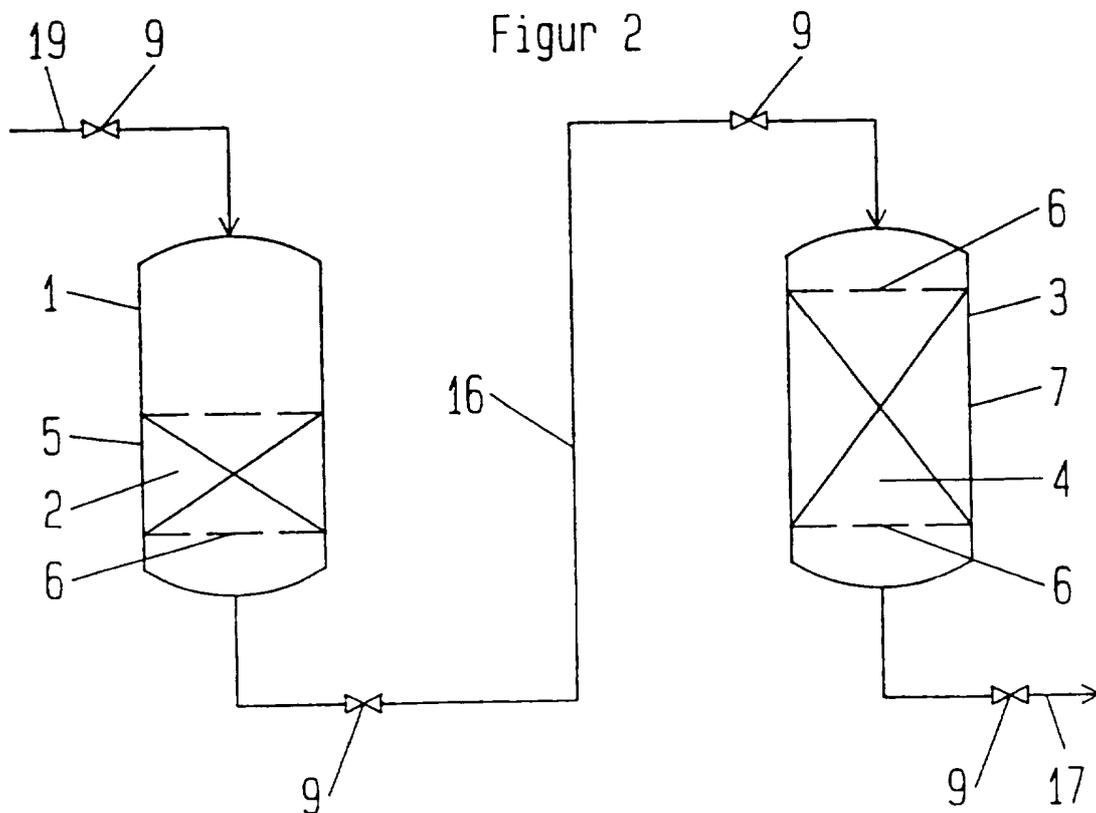
60

65

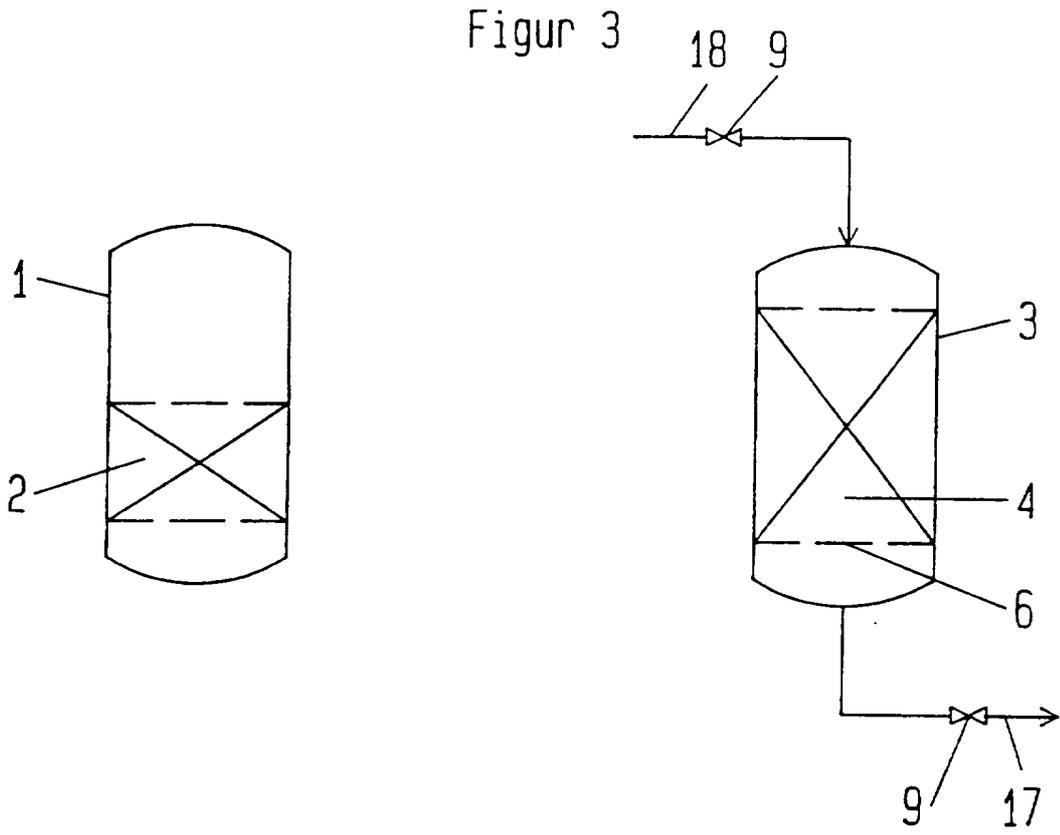
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

