



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 677 325 A5

51 Int. Cl. 5: B 01 D 61/44
C 02 F 1/469

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

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 1635/89

73 Inhaber:
ASEA Brown Boveri AG, Baden

22 Anmeldungsdatum: 28.04.1989

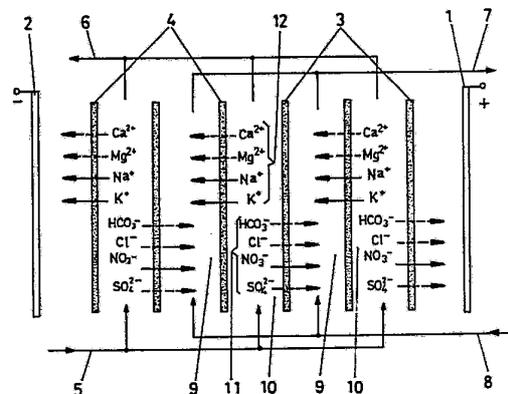
24 Patent erteilt: 15.05.1991

72 Erfinder:
Oldani, Markus, Dr., Wettingen
Miquel, Alex, Zürich
Schock, Günter, Dr., Birmenstorf AG

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1991

54 Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Nitraten aus einem Wasserstrom im Rahmen der Gebrauchswasseraufbereitung.

57 Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Nitraten bei der Gebrauchswasseraufbereitung, basierend auf einem Elektrodialyse-Prozess, wobei durch Verwendung von geeigneten Membranen (3; 4) eine bevorzugte Wanderung der Nitrationen NO_3^- und damit eine selektive Abtrennung der schädlichen Nitrate erzielt wird. Anionenaustauscher-Membran (3) mit Selektivität für Chlorid-Transport gegenüber Sulfat-Transport > 1 . Kationenaustauscher-Membran (4) mit Selektivität für Na^+ -Transport gegenüber Ca^{2+} Transport > 1 . Bevorzugte Membranen (3; 4) auf der Basis von Styrol-Divinyl-Benzol, vorzugsweise mit Oberflächenbehandlung.



Beschreibung

Technisches Gebiet

5 Aufbereitung von Gebrauchswasser zur Trinkwasserversorgung, wobei der Gehalt an schädlichen Salzen soweit abgesenkt werden muss, dass der Restgehalt die von den Behörden geforderten Maximalwerte nicht überschreitet. In neuerer Zeit bereitet der steigende Nitratgehalt des für die Gebrauchs- und Trinkwasserbereitstellung zu verwendenden Wassers (Grundwasser, Quellwasser, Flusswasser etc.) Schwierigkeiten.

10 Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung und Verbesserung des Elektrodialyse-Prozesses zur Entfernung von schädlichen Salzen im Wasser. Die Entfernung von Nitraten bei einer möglichst hohen Wasserausbeute hat dabei den Vorrang.

15 Im engeren Sinne betrifft die Erfindung ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Entfernung von Nitraten aus einem Wasserstrom im Rahmen der Gebrauchswasseraufbereitung, auf der Basis eines Elektrodialyse-Prozesses, wobei einerseits ein an Nitrationen angereichertes Konzentrat, welches aus dem Wasserstrom abgezweigt wird, andererseits ein verbleibendes, an Nitrationen verarmtes, als Gebrauchswasser zu verwendendes Diluat erzeugt wird.

Stand der Technik

20 Die Bedeutung der Senkung des Nitratgehaltes von Grund- und Trinkwasser nimmt im Rahmen der Gesundheits- und Umweltgesetzgebung stets zu. Es werden zurzeit zur Wasseraufbereitung in dieser Hinsicht die folgenden Verfahren angegeben:

- Biologische Verfahren
- 25 – Ionenaustauscherverfahren
- Membranverfahren

Die Membranverfahren können wieder unterteilt werden in:

- Umkehrosmose
- Elektrodialyse

30 Von diesen bekannten Verfahren zur Senkung des Nitratgehaltes weist keines eindeutig dominierende Vorteile auf. Sie lassen alle in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht zu wünschen übrig. Biologische und Ionenaustauscherverfahren sowie die Umkehrosmose benötigen die Zugabe von Chemikalien, was umständlich, umweltschädlich und aufwendig ist. Ausserdem sind die biologischen Verfahren sehr wartungsintensiv und kontrollbedürftig. Bei anderen Verfahren ist die Nitratabscheidung nicht spezifisch genug.

35 Es sind Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung einer selektiven Elektrodialyse mit selektiven Membranen, unter anderem zur Abtrennung von Nitraten aus Lösungen bekannt. Nitrate werden gegenüber Bikarbonaten und Sulfaten angereichert. Ferner: Aufbereitung von nitrat-haltigem Wasser mittels Umkehrosmose und Elektrodialyse. Die Methode der Elektrodialyse wässriger Lösungen mittels selektiver Membranen, wobei die Ionen mit kleinerer Ladung bevorzugt transportiert werden, ist ebenfalls bekannt. Es fehlen indessen oft Angaben über verwendete Membranen, Stromdichte etc. Gewisse homogene dünne, asymmetrische oder zusammengesetzte Membranen haben die Eigenschaft, dass entweder auf der nicht beschichteten Seite im Konzentratraum sehr leicht eine Verblockung mit schwerlöslichen Salzen auftritt, welche selbst durch eine Polumkehr nicht zu beseitigen ist, oder aber, dass bei den homogenen dünnen Membranen der elektrische Widerstand zu hoch ist. Bei Verwendung von selektiven Anionenaustauscher-Membranen wird ein selektiver Transport von Chlorid gegenüber Sulfat beobachtet, wobei diese Membranen auch bei Polumkehr eingesetzt werden können.

Zum Stand der Technik werden folgende Druckschriften genannt:

- H. Sontheimer und U. Rohmann, «Grundwasserbelastung mit Nitrat – Ursachen, Bedeutung, Lösungswege», gwf-wasser/abwasser, 125 (1984) 599–608
- R. Rautenbach, W. Kopp, G. van Opbergen, Th. Peters und R. Hellekes, «Elektrodialyse zur Nitratentfernung aus Grundwässern», gwf-wasser/abwasser, 126 (1985) 349–355
- R. Rautenbach, W. Kopp, R. Hellekes, R. Peters and G. van Opbergen, «Separation of Nitrate from Well Water by Membrane Processes (Reverse osmosis/Electrodialysis Reversal)», Aqua, 5 (1986) 279–282
- 55 – M. Perry et O. Kedem, «La purification de l'eau par électrodialyse du nitrate», Eau Ind., 55 (1981) 47–52
- A. Eyal and O. Kedem, «Nitrate-selective Anion-Exchange Membranes», J. Membrane Sci., 38 (1988) 101–111
- D.A. Cowan and J.H. Brown, «Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells», Ind. Eng. Chem., 51 (1959) 1445–1448
- 60 – DE-A 3 041 209
- DE-A 2 855 775
- US-A 3 510 417

65 Da die bekannten Verfahren zur Gebrauchswasseraufbereitung zu wünschen übriglassen, besteht ein grosses Bedürfnis zu deren Weiterentwicklung und Vervollkommnung.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Entfernung von Nitraten aus einem Wasserstrom im Rahmen der Gebrauchswasseraufbereitung anzugeben, wobei keine Zugabe von Chemikalien und kein grosser Wartungsaufwand erforderlich ist und eine möglichst spezifische, selektive Nitratabscheidung in einer Form gewährleistet ist, welche keine zusätzlichen aufwendigen Apparaturen nötig macht. Das Verfahren soll auf verschiedenste Art und Zusammensetzung ohne spezielle spezifische Anpassung möglichst universell anwendbar sein.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im eingangs erwähnten Verfahren die im zufließenden Wasser vorliegenden Nitrationen NO_3^- zu einer bevorzugten Wanderung in Richtung Konzentrat gezwungen werden, wobei die auf die einseitige Membranfläche der Ionenaustauscher bezogene Stromdichte den Wert von 50% der Cowan-Brown Grenzstromdichte gemäss Dokument von Donald A. Cowan et al über Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 51, No. 12, December 1959, pp. 1445–1448 nicht überschreitet und dass die bevorzugte Wanderung der Nitrationen NO_3^- bewerkstelligt wird unter Zuhilfenahme von Anionenaustauscher-Membranen in Form von Filmen oder Folien aliphatischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer organischer Polymere mit kovalent gebundenen Substituenten bestehend aus Kronen-Äthern, Guanidinium-, quaternären Ammonium-, quaternären Phosphonium-, tertiären Sulfonium-, tertiären Oxoniumgruppen, welche bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C und im Gleichgewicht mit verdünnten wässrigen Lösungen mit PH-Werten zwischen 5 und 9 zur Hauptsache in positiv geladener Form vorliegen, wobei besagte Membranen jeweils aus einem Kondensations- oder Additions-Polymer, Copolymer, Terpolymer, Interpolymer, gepfropften Copolymer oder Terpolymer oder aus Mischungen oder Lösungen solcher Polymere, Copolymere oder Terpolymere bestehen, wobei besagte Membranen im wesentlichen in wässrigen, salzhaltigen Lösungen unlöslich sind, und dass die Membran in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl^- gegenüber dem Transport von Sulfationen SO_4^{2-} von > 1 aufweist, wobei die Selektivität α wie folgt definiert ist:

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = \frac{dN_{\text{Cl}^-}}{dt \cdot N_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{dt \cdot N_{\text{SO}_4^{2-}}}{dN_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

mit

N = Konzentration der jeweiligen Ionenart in der wässrigen Lösung,

$\frac{dN}{dt}$ = Geschwindigkeit, mit welcher das jeweilige Ion bei einer vorgegebenen konstanten Stromdichte aus der wässrigen Lösung entfernt wird.

Diese Aufgabe wird ferner dadurch gelöst, dass in der eingangs erwähnten Vorrichtung zur Entfernung von Nitraten aus einem Wasserstrom im Rahmen der Gebrauchswasseraufbereitung, auf der Basis eines Elektrodialyse-Prozesses, welche mindestens einen mehrere Kammern aufweisenden, mit Elektroden versehenen und durch Kunststoffmembranen unterteilten Block zur kontinuierlichen Beschickung mit Rohwasser enthält, als Kunststoffmembranen einerseits Anionenaustauscher-Membranen verwendet werden, bei denen mindestens eine Oberfläche derart behandelt ist, dass die Membran in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl^- gegenüber dem Transport von Sulfationen SO_4^{2-} von > 1 aufweist, dahingehend, dass die Nitrationen NO_3^- zu einer bevorzugten Wanderung gezwungen werden, während die übrigen Anionen weitgehend in ihrer ursprünglichen Konzentration belassen werden, und dass die Tendenz zur Kesselsteinbildung in den Kammern mit zunehmender NO_3^- -Konzentration und in den vom Konzentrat-Ablauf gespülten Bauteilen verringert wird und dass andererseits Kationenaustauscher-Membranen verwendet werden, bei denen mindestens eine Oberfläche derart behandelt ist, dass die Membran in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Natriumionen Na^+ gegenüber dem Transport von Kalziumionen Ca^{2+} von > 1 aufweist.

Untersuchungen haben gezeigt, dass Membranen mit einer Selektivität $\alpha > 1$ für den Chlorid- gegenüber dem Sulfat-Transport auch eine Selektivität $\alpha > 1$ für den Nitrat-Transport gegenüber dem Bikarbonat-Transport aufweisen. Die Selektivität α ist dabei wie folgt definiert:

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = \frac{dN_{\text{Cl}^-}}{dt \cdot N_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{dt \cdot N_{\text{SO}_4^{2-}}}{dN_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Dabei bedeute dN/dt die Geschwindigkeit, mit welcher ein bestimmtes Ion bei einer vorgegebenen konstanten Stromdichte aus der wässrigen Lösung entfernt wird und N die Konzentration dieser Ionen in

wässriger Lösung. Die Selektivitäten verschiedener Membranen bei einer Stromdichte von 1,1 mA/cm² einseitiger Membranfläche sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Membran	$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-}$	$\alpha_{\text{HCO}_3^-}^{\text{NO}_3^-}$
1	0,56	1,65
2	3,41	2,16
3	37,5	2,78
4	0,50	1,62
5	7,11	2,40
6	1,40	2,22
7	0,52	1,69
8	6,19	3,19
9	0,44	1,83

Dieser Effekt war völlig überraschend, denn es ist keineswegs offensichtlich, dass eine Korrelation zwischen diesen beiden Selektivitäten bestehen muss, besonders deshalb nicht, weil es sich bei der Nitrat-Bikarbonat-Selektivität um eine Selektivität zwischen zwei einwertigen Ionen handelt.

Mit einer derartigen Membranauswahl und Anordnung wird erreicht, dass die Nitrationen NO_3^- zu einer bevorzugten Wanderung in Richtung Konzentrat gezwungen werden, dass eine sehr hohe Wasserausbeute erreicht wird und dass die Tendenz zur Kesselsteinbildung in den Kammern mit zunehmender NO_3^- -Konzentration und in den vom Konzentrat-Ablauf bespülten Bauteilen noch weiter verringert wird.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Der Leitgedanke besteht darin, durch geeignete Prozessführung und Auswahl der für die Bauelemente, insbesondere die Membranen, zu verwendenden Werkstoffe grundsätzlich eine selektive Abtrennung der Nitrationen NO_3^- zu bewerkstelligen. Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 den schematischen Aufbau einer Trennvorrichtung mittels Elektrodialyse mit den grundsätzlich ablaufenden Prozessen,

Fig. 2 einen Längsschnitt durch eine schematische Elektrodialyse-Vorrichtung,

Fig. 3 ein Fließdiagramm des grundsätzlichen Verfahrens der Elektrodialyse.

In Fig. 1 ist der schematische Aufbau einer Trennvorrichtung mittels Elektrodialyse mit den grundsätzlich ablaufenden Prozessen dargestellt. 1 ist die Anode, 2 die Kathode in einem nicht dargestellten Gefäß. 3 sind Anionenaustauscher-Membranen mit hoher Ionenselektivität. Diese Membranen haben eine hohe Durchlässigkeit (Wanderungsgeschwindigkeit) für Nitrationen NO_3^- , was durch einen ausgezogenen Pfeil in Richtung Anode angedeutet ist. Dagegen ist die relative Durchlässigkeit für andere Anionen (HCO_3^- ; Cl^- ; SO_4^{2-}) gering, was durch gestrichelte Pfeile zum Ausdruck gebracht wird. 4 sind zwischen den Anionenaustauscher-Membranen angeordnete Kationenaustauscher-Membranen, ebenfalls mit Ionenselektivität. Ihre relative Durchlässigkeit für Natriumionen Na^+ und Kaliumionen K^+ ist höher als für die übrigen Kationen (Ca^{2+} ; Mg^{2+}), was durch einen ausgezogenen Pfeil in Richtung Kathode angedeutet ist. 5 ist der Rohwasser-Zulauf, 6 der Diluat-Ablauf (Gebrauchswasser), 7 der Konzentrat-Ablauf (zu entfernender Teil des Wassers). Mit 8 ist die teilweise Konzentrat-Rückführung bezeichnet: Ein Teil des Konzentrats wird zwecks Erhöhung der Ausbeute wieder am Eingang der Elektrodialyse-Vorrichtung aufgegeben. Das Gefäß weist eine Vielzahl von durch die Ionenaustauscher-Membranen 3 und 4 unterteilte Kammern auf. 9 sind Kammern mit zunehmender, 10 Kammern mit abnehmender NO_3^- -Konzentration. 11 bezieht sich auf die durch die Anionenaustauscher-Membranen 3 hindurchtretenden Anionen (HCO_3^- ; Cl^- ; NO_3^- ; SO_4^{2-}), 12 auf die durch die Kationen-Membranen 4 durchtretenden Kationen (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ ; K^+).

Fig. 2 zeigt einen Längsschnitt durch eine schematische Elektrodialyse-Vorrichtung. In einem Gefäß

befinden sich Elektroden und Membranen. Die Bezugszeichen 1 bis 4 entsprechen genau denjenigen der Fig. 1. 5 ist der Rohwasser-Zulauf zu den Kammern 10, 6 der Diluat-Ablauf aus den Kammern 10 (verringertes NO₃⁻-Gehalt), 7 der Konzentrat-Ablauf aus den Kammern 9 (erhöhter NO₃⁻-Gehalt). 8 ist die teilweise Konzentratrückführung. 11 sind die Anionen (Symbol -), 12 die Kationen (Symbol +). Die Kammern, in denen sich die Elektroden befinden (Kathoden-Kammer 19; Anoden-Kammer 20), weisen einen gesonderten Wasserstrom auf. 13 ist der Elektrodenspülung-Zulauf, 14 der Elektrodenspülung-Ablauf.

In Fig. 3 ist ein Fließdiagramm des grundsätzlichen Verfahrens der Elektrodialyse dargestellt. Der Rohwasser-Zulauf 5 ist mit einer Rohwasser-Förderpumpe 17 versehen, die das Wasser in die Kammer 10 fördert. Aus dieser gelangt es als Gebrauchswasser in den Diluat-Ablauf 6. Das Konzentrat wird aus der Kammer 9 abgezogen (Konzentrat-Ablauf 7) und als teilweise Konzentratrückführung 8 zusammen mit der Rohwasser-Abzweigung 15 zur Verdünnung des Konzentrat-Rücklaufs der Konzentrat-Umlaufpumpe 18 zugeleitet. Dieses Wasser wird als Aufgabe 16 des verdünnten Konzentrats aus der Rückführung der Kammer 9 zugeleitet. Aus dem Konzentrat-Strom wird der Abwasser-Ablauf 21 definitiv abgezweigt. Die Elektrodenkammern 19 und 20 werden über die Enthärtungseinrichtung 22 gesondert mit Wasser versorgt (Elektrodenspülung-Zulauf 13 und -Ablauf 14). Das Wasser aus dem Elektrodenspülung-Ablauf 14 wird entweder dem Rohwasser-Zulauf 5, der teilweisen Konzentratrückführung 8 oder dem Diluat-Ablauf 6 zugeführt (nicht eingezeichnet).

Vergleichendes Beispiel A:

Um den Effekt des neuen erfindungsgemässen Verfahrens besser hervorzuheben, wurden zunächst Versuche nach dem Stand der Technik durchgeführt. Die Apparatur hatte grundsätzlich den Aufbau gemäss Fig. 2. Es handelte sich dabei um einen Apparat des Typs P50 der Firma Société de Recherche Technique et Industrielle (SRTI), Frankreich. Es waren je 75 Anionenaustauscher- und 75 Kationenaustauscher-Membranen vorhanden.

Als Anionenaustauscher-Membranen 3 wurden Membranen auf der Basis von Styrol-Divinyl-Benzol mit dem Handelsnamen Neosepta AM-1 der Firma Tokuyama Soda, Tokyo, Japan verwendet. Als Kationenaustauscher-Membranen 4 dienten ebenfalls Membranen auf der Basis von Styrol-Divinyl-Benzol mit der Handelsbezeichnung Neosepta CM-1 der gleichen Firma. Zur Förderung des Flüssigkeitsstroms war eine Pumpe (ähnlich 17 in Fig. 3) vorgesehen.

Die Vorrichtung wurde mit einer Rohwassermenge (Speisewasser) von 920 l/h (255 cm³/s) und einer Temperatur von 10°C beaufschlagt. Im vorliegenden Fall durchlief das Diluat und das Konzentrat den Apparat nur einmal. Die Ausbeute an denitrifiziertem Gebrauchswasser (Diluat) bezogen auf die der Elektrodialyse-Vorrichtung zugeführten Rohwassermenge von 920 l/h (Speisewasser) betrug somit 50%. Der Druck am Eingang der Elektrodialyse-Zellen betrug ca. 2 bar, am Ausgang ca. 0,5 bar. An die Elektroden 1 und 2 wurde eine Potentialdifferenz von 52 V angelegt. Nach je 20 min wurden die Elektroden umgepol: 1 wurde zur Kathode, 2 wurde zur Anode. Dadurch wurde auch die Funktion der Kammern 9 und 10 vertauscht: 9 wurde zur Kammer mit abnehmender NO₃⁻-Konzentration. Entsprechendes galt für die Funktionen der Abläufe 6 und 7. Die Grenzstromdichte betrug 8 mA/cm². Die effektiv eingehaltene Stromdichte betrug dabei 1,8 mA/cm², d.h. 22,5% des Grenzstromes. Die Kathodenkammer 19 und die Anodenkammer 20 wurden mit je 150 l/h Speisewasser gespült.

Die Ionenkonzentration des Rohwassers (Speisewasser) und des Diluats (Gebrauchswasser) betragen (mg/l):

	Rohwasser (Speisewasser)	Diluat (Gebrauchswasser)	Konzentrat (Abwasser)
HCO ₃ ⁻	393	369	
Cl ⁻	19	14	
NO ₃ ⁻	45	41	
SO ₄ ²⁻	25	14	
Ca ²⁺	128		
Mg ²⁺	17		
Na ⁺	6,8		
K ⁺	4,5		

Die Selektivität für den Chlorid-Transport gegenüber dem Sulfat-Transport betrug demnach 0,60, während die Selektivität für den Nitrat-Transport gegenüber dem Bikarbonat-Transport 1,45 betrug.

Ein Vergleich des Diluats mit dem Rohwasser zeigt, dass der Gehalt an Nitrationen NO₃⁻ lediglich von 45 mg/l auf 41 mg/l abnahm, was für die praktische Verwendung völlig ungenügend ist.

Ausführungsbeispiel 1:
Siehe Fig. 2!

Die Vorrichtung zur Durchführung des Elektrodialyse-Prozesses bestand aus einem nach dem Prinzip der Filterpresse aufgebauten Block, welcher durch 2 senkrechte, mit 4 Bolzen zusammengehaltene Endplatten aus Stahl von 20 mm Dicke und 300 mm Breite, bei 480 mm Höhe begrenzt war. Der Block hatte im Grundriss eine Länge von 170 mm und eine Breite von 300 mm und in Strömungsrichtung (Aufriss) eine Höhe von 480 mm. In unmittelbarer Nähe der innenliegenden senkrechten Wände der Endplatten wurde je eine Anode 1 und eine Kathode 2 von 60 mm Breite und 380 mm Höhe aus mit einer Mischung von RuO₂ und IrO₂ beschichteten Titanplatten angeordnet. In das Gefäß wurde ein Stapel von je 75 Anionenaustauscher-Membranen 3 und Kationenaustauscher-Membranen 4 von 100 mm Breite und 480 mm Höhe und 0,3 mm Dicke eingesetzt. Je 2 benachbarte Membranen waren durch 0,4 mm dicke Abstandhalter aus synthetischem Kautschuk getrennt, so dass eine Vielzahl von Kammern 9 und 10 mit einer lichten Weite von 0,4 mm, einer Breite von 60 mm und einer Höhe in Strömungsrichtung von 380 mm gebildet wurden.

Als Anionenaustauscher-Membranen 3 wurden Folien eines oberflächenbehandelten Kunstharzes auf der Basis von Styrol-Divinyl-Benzol mit dem Handelsnamen Neosepta ACS der Firma Tokuyama Soda, Tokyo, Japan, verwendet. Als Kationenaustauscher-Membranen 4 dienten Folien auf der Basis von Styrol-Divinyl-Benzol mit dem Handelsnamen Neosepta CM-1 der gleichen Firma. Die Rohrleitungen für den Rohwasser-Zulauf 5, den Diluat-Ablauf 6, den Konzentrat-Ablauf 7, den Elektrodenspülung-Zulauf 13 und den Elektrodenspülung-Ablauf 14 bestanden aus Polyvinylchlorid. Zur Förderung des Flüssigkeitsstroms war eine Pumpe (ähnlich 17 in Fig. 3) vorgesehen.

Die Vorrichtung wurde mit einer Rohwassermenge (Speisewasser) von 920 l/h (255 cm³/s) und einer Temperatur von 10°C beaufschlagt. Der Druck am Eingang der Elektrodialyse-Zellen betrug ca. 2 bar, am Ausgang ca. 0,5 bar. An die Elektroden 1 und 2 wurde eine Potentialdifferenz von 52 V angelegt, so dass in den Kammern 9 und 10 eine mittlere Feldstärke von 0,49 V/cm herrschte. Die effektiv eingehaltene Stromdichte betrug dabei 1,8 mA/cm² einseitige Oberfläche der Membranen 3 und 4 (22,5% der Grenzstromdichte von 8 mA/cm²).

Die Kathodenkammer 19 und die Anodenkammer 20 wurden mit je 150 l/h Speisewasser gespült.

Die Ionenkonzentration des Rohwassers (Speisewasser) und des Diluats (Gebrauchswassers) betrug (mg/l):

	Rohwasser (Speisewasser)	Diluat (Gebrauchswasser)	Konzentrat (Abwasser)
HCO ₃ ⁻	393	350	
Cl ⁻	19	11	
NO ₃ ⁻	45	24	
SO ₄ ²⁻	25	24	
Ca ²⁺	128	105	
Mg ²⁺	17	16	
Na ⁺	6,8	6,2	
K ⁺	4,5	1,7	

Die Selektivität für den Chlorid-Transport gegenüber dem Sulfat-Transport betrug demnach 10,5, während die Selektivität für den Nitrat-Transport gegenüber dem Bikarbonat-Transport 4,2 betrug. Die Selektivität für den Natrium-Transport gegenüber dem Kalzium-Transport betrug 0,5.

Der Vergleich des Diluats mit dem Rohwasser zeigt, dass der Gehalt an Nitrationen NO₃⁻ dank der Selektivität der Membranen auf nahezu die Hälfte gesenkt werden konnte.

Im vorliegenden Fall durchliefen das Diluat und das Konzentrat den Apparat nur einmal. Die Ausbeute an denitrifiziertem Gebrauchswasser (Diluat) bezogen auf die der Elektrodialyse-Vorrichtung zugeführte Rohwassermenge von 920 l/h (Speisewasser) betrug somit 50%.

Ausführungsbeispiel 2:
Siehe Fig. 1 und 3!

Die Vorrichtung zur Durchführung des Elektrodialyse-Prozesses entsprach genau derjenigen von Beispiel 1. Die Betriebsweise war jedoch eine andere. Um die Wasserausbeute (Verhältnis des als Diluat anfallenden Gebrauchswassers zu aufgegebenem Rohwasser) zu erhöhen, wurde ein Teil des Konzentrats an die Aufgabestelle zurückgeführt (teilweise Konzentrat-Rückführung 8). Im vorliegenden Fall betrug der von der Rohwasser-Förderpumpe 17 angesaugte Rohwasser-Zulauf 1020 l/h (285 cm³/s), wovon 100 l/h in die Rohwasser-Abzweigung 15 zur Verdünnung des Konzentrat-Rücklaufs gegeben wurden.

CH 677 325 A5

den. Die Flüssigkeitsmenge der Konzentrat-Rückführung 8 betrug 820 l/h. 100 l/h des Konzentrat-Abflaufs 7 wurden als Abwasser-Ablauf 21 verworfen. In den Kammern 9 und 10 war somit der Flüssigkeitsstrom gleich gross und betrug je 920 l/h (255 cm³/s). Die Ausbeute betrug somit

5

$$\frac{920}{1020} \cdot 100 = 90 \%$$

10 Die Temperatur des Diluat-Abflaufs 6 (Gebrauchswasser) betrug 11,5°C, diejenige des Konzentrat-Abflaufs 7, 12°C. Die übrigen Betriebsparameter wie Potentialdifferenz, mittlere Feldstärke und Stromdichte sowie Membrantypen entsprachen denjenigen von Beispiel 1.

Die Ionenkonzentration in den verschiedenen Flüssigkeitsströmen betrug (mg/l):

15

	Rohwasser (Speisewasser)	Diluat (Gebrauchswasser)	Konzentrat (Abwasser)
HCO ₃ ⁻	393	355	733
Cl ⁻	19	12	83
NO ₃ ⁻	45	25	229
SO ₄ ²⁻	25	24	29
Ca ²⁺	128	110	294
Mg ²⁺	17	15	35
Na ⁺	6,8	6,4	10,8
K ⁺	4,5	1,8	28,3

20

25

30 Die Selektivität für den Chlorid-Transport gegenüber dem Sulfat-Transport betrug demnach 9,2, während die Selektivität für den Nitrat-Transport gegenüber dem Bikarbonat-Transport 4,5 betrug. Die Selektivität für den Natrium-Transport gegenüber dem Kalzium-Transport betrug 0,4.

Nach je 20 min wurden die Elektroden umgepolst: 1 wurde zur Kathode, 2 zur Anode. Dadurch wurde auch die Funktion der Kammern 9 und 10 vertauscht: 9 wurde zur Kammer mit abnehmender NO₃⁻-Konzentration, 10 zur Kammer mit zunehmender NO₃⁻-Konzentration. Entsprechendes galt für die Funktionen der Abläufe 6 und 7.

35

Ausführungsbeispiel 3:

40 Die Vorrichtung zur Durchführung des Elektrodialyse-Prozesses entsprach derjenigen von Beispiel 1. Die Betriebsweise war jedoch eine andere. Bedingt durch die höhere NO₃⁻-Konzentration im Rohwasserzulauf wurde an den Elektroden 1 und 2 eine höhere Potentialdifferenz von 58 V angelegt. Die entsprechende effektiv eingestellte Stromdichte betrug 2,2 mA/cm², die mittlere Feldstärke 0,55 V/cm. Die Grenzstromdichte war zu 10 mA/cm² bestimmt worden.

45 Die Ionenkonzentration in den verschiedenen Flüssigkeitsströmen betrug (mg/l):

50

	Rohwasser (Speisewasser)	Diluat (Gebrauchswasser)	Konzentrat (Abwasser)
HCO ₃ ⁻	392	343	834
Cl ⁻	18	11	76
NO ₃ ⁻	50	25	293
SO ₄ ²⁻	25	22	57
Ca ²⁺	130	107	358
Mg ²⁺	17	14	42
Na ⁺	6,5	6	12,4
K ⁺	3,8	1,8	23,6

55

60

Die Selektivität für den Chlorid-Transport gegenüber dem Sulfat-Transport betrug demnach 3,2, während die Selektivität für den Nitrat-Transport gegenüber dem Bikarbonat-Transport 4,0 betrug. Die Selektivität für den Natrium-Transport gegenüber dem Kalzium-Transport betrug 0,4.

65

Ausführungsbeispiel 4:

Die Vorrichtung zur Durchführung des Elektrodialyse-Prozesses entsprach derjenigen von Beispiel 1. Da der Rohwasserstrom eine erhöhte Konzentration an einwertigen Kationen enthielt, wurden hier für die Kationenaustauschermembranen 4 oberflächenbehandelte Kunstharzfolien auf der Basis von Styrol-Divinyl-Benzol mit dem Handelsnamen Neosepta CMS der Firma Tokuyama Soda, Tokyo, Japan, verwendet. Dadurch konnte unter Berücksichtigung der Konzentrat-Rückführung eine Ausbeute an denitri-

10 Die Ionenkonzentration in den verschiedenen Flüssigkeitsströmen betrug (mg/l):

	Rohwasser (Speisewasser)	Diluat (Gebrauchswasser)	Konzentrat (Abwasser)	
15	HCO ₃ ⁻	398	360	1250
	Cl ⁻	19	12	162
	NO ₃ ⁻	45	25	453
20	SO ₄ ²⁻	25	24	35
	Ca ²⁺	128	125	190
	Mg ²⁺	0	0	0
	Na ⁺	38	20	406
25	K ⁺	10	1,5	184

Die Selektivität für den Chlorid-Transport gegenüber dem Sulfat-Transport betrug demnach 9,2, während die Selektivität für den Nitrat-Transport gegenüber dem Bikarbonat-Transport 4,7 betrug. Die Selektivität für den Natrium-Transport gegenüber dem Kalzium-Transport betrug 27.

Ausführungsbeispiel 5:

Die Vorrichtung zur Durchführung des Elektrodialyse-Prozesses entsprach mit einer Ausnahme derjenigen von Beispiel 1. In den Elektrodenspülung-Zulauf 13 wurde eine Enthärtungseinrichtung 22 geschaltet, welche die im Wasser vorhandenen Ca- und Mg-Ionen gegen Na-Ionen austauschte. Die Betriebsweise entsprach derjenigen von Beispiel 1. Durch die Zuführung von enthärtetem Wasser für die Elektrodenspülung (Zulauf 13) wurde erreicht, dass in den Kammern 19 und 20 und in den entsprechenden Rohrleitungen keine Kesselsteinbildung über eine Versuchsperiode von 1 Monat auftrat.

40 Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt.

Das Verfahren zur Entfernung von Nitraten aus einem Wasserstrom im Rahmen der Gebrauchswasseraufbereitung, auf der Basis eines Elektrodialyse-Prozesses, wobei einerseits ein an Nitrationen angereichertes Konzentrat 7, welches aus dem Wasserstrom abgezweigt wird, andererseits ein verbleibendes, als Gebrauchswasser zu verwendendes Diluat 6 erzeugt wird, wird durchgeführt, indem die im zufließenden Wasser 5 vorliegenden Nitrationen NO₃⁻ zu einer bevorzugten Wanderung in Richtung Konzentrat 7 gezwungen werden, wobei die auf die einseitige Membranfläche der Ionenaustauscher bezogene Stromdichte den Wert von 50% der Cowan-Brown Grenzstromdichte gemäss Dokument von Donald A. Cowan et al über Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 51, No. 12, December 1959, pp. 1445-1448 nicht überschreitet und dass die bevorzugte Wanderung der Nitrationen NO₃⁻ bewerkstelligt wird unter Zuhilfenahme von Anionenaustauscher-Membranen 3 in Form von homogenen und/oder heterogenen Filmen oder Folien aliphatischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer organischer Polymere mit kovalent gebundenen Substituenten bestehend aus Kronen-Äthern, Guanidinium-, quaternären Ammonium-, quaternären Phosphonium-, tertiären Sulfonium-, tertiären Oxoniumgruppen, welche bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C und im Gleichgewicht mit verdünnten wässrigen Lösungen mit pH-Werten zwischen 5 und 9 zur Hauptsache in positiv geladener Form vorliegen, wobei besagte Membranen 3 jeweils aus einem Kondensations- oder Additions-Polymer, Copolymer, Terpolymer, Interpolymer, gepropften Copolymer oder Terpolymer oder aus Mischungen oder Lösungen solcher Polymere, Copolymere oder Terpolymere bestehen, wobei besagte Membranen 3 im wesentlichen in wässrigen, salzhaltigen Lösungen unlöslich sind, und dass die Membran 3 in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl⁻ gegenüber dem Transport von Sulfationen SO₄²⁻ von > 1 aufweist, wobei die Selektivität α wie folgt definiert ist:

65

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = \frac{dN_{\text{Cl}^-}}{dt \cdot N_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{dt \cdot N_{\text{SO}_4^{2-}}}{dN_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

5

mit
N = Konzentration der jeweiligen Ionenart in der wässrigen Lösung,

10

$\frac{dN}{dt}$ = Geschwindigkeit, mit welcher das jeweilige Ion bei einer vorgegebenen konstanten Stromdichte

10

aus der wässrigen Lösung entfernt wird. In vorteilhafter Weise ist mindestens eine Oberfläche der Anionenaustauscher-Membran während und/oder nach ihrer Herstellung derart behandelt, dass ihre Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl^- gegenüber dem Transport von Sulfationen SO_4^{2-} > 1 ist. Vorzugsweise besteht die Anionenaustauscher-Membran 3 aus einem derivatisierten Styrol- und/oder Vinylpyridin-Copolymerisat.

15

15

Das Verfahren wird dadurch verfeinert, dass die im zufließenden Wasser 5 vorliegenden einwertigen Kationen zu einer bevorzugten Wanderung in Richtung des Konzentrates gezwungen werden unter Zuhilfenahme von Kationenaustauscher-Membranen 4 in Form von homogenen und/oder heterogenen Filmen oder Folien aliphatischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer organischer Polymere mit kovalent gebundenen Substituenten bestehend aus Salzen von Sulfonsäuren, Phosphonsäuren oder Perfluoro-Carbonsäuren, welche bei Temperaturen zwischen 0°C und 60°C und im Gleichgewicht mit verdünnten wässrigen Lösungen mit pH-Werten zwischen 5 und 9 zur Hauptsache in negativ geladener Form vorliegen, wobei besagte Membranen 4 jeweils aus einem Kondensations- oder Additions-Polymer, Copolymer, Terpolymer, Interpolymer, gefropften Copolymer oder Terpolymer oder aus Mischungen oder Lösungen solcher Polymere, Copolymere oder Terpolymere bestehen, wobei besagte Membranen 4 im wesentlichen in wässrigen, salzhaltigen Lösungen unlöslich sind, und dass die Membranen 4 in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Natriumionen Na^+ gegenüber dem Transport von Kalziumionen Ca^{2+} von > 1 aufweisen, wobei die Selektivität α wie folgt definiert ist:

20

20

25

25

30

30

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Na}^+} = \frac{dN_{\text{Na}^+}}{dt \cdot N_{\text{Na}^+}} \cdot \frac{dt \cdot N_{\text{Ca}^{2+}}}{dN_{\text{Ca}^{2+}}}$$

35

mit
N = Konzentration der jeweiligen Ionenart in der wässrigen Lösung,

40

$\frac{dN}{dt}$ = Geschwindigkeit, mit welcher das jeweilige Ion bei einer vorgegebenen konstanten Stromdichte

40

45

aus der wässrigen Lösung entfernt wird, wobei in vorteilhafter Weise mindestens eine Oberfläche der Kationenaustauscher-Membran 4 während und/oder nach ihrer Herstellung derart behandelt ist, dass ihre Selektivität α für den Transport von Natriumionen Na^+ gegenüber dem Transport von Kalziumionen Ca^{2+} > 1 ist. Vorzugsweise besteht die Kationenaustauscher-Membran 4 aus einem derivatisierten Styrol-Copolymerisat.

45

45

Es ist ein Vorteil, die Stromdichte auf einen Wert von 15 bis 25% der Cowan-Brown Grenzstromdichte und die Geschwindigkeit des Wasserstroms zwischen den Membranflächen und parallel zu diesen im Mittel auf einem Wert von 1 bis 100 cm/s zu halten. Der Elektrodialyse-Prozess wird vorteilhafterweise derart durchgeführt, dass die Elektroden 1 und 2 in Intervallen von 10 min bis 24 h umgepolt werden.

50

50

Im allgemeinen wird in der Praxis ein Teil des Konzentrates zurückgeführt und einem Rohwasser-Teilstrom beigemischt und dadurch die Ausbeute an denitrifiziertem Gebrauchswasser gesteigert. Ferner wird in vorteilhafter Weise der die Elektroden 1 und 2 bespülende Rohwasser-Teilstrom zuvor enthärtet. Der Volumenstrom im Abwasser-Ablauf 21 soll vorzugsweise nicht mehr als 15% des Volumenstromes im Rohwasser-Zulauf 5 betragen.

55

55

Die Vorrichtung zur Entfernung von Nitraten aus einem Wasserstrom im Rahmen der Gebrauchswasseraufbereitung, auf der Basis eines Elektrodialyse-Prozesses, weist mindestens einen mehrere Kammern 9 und 10 enthaltenden, mit Elektroden 1 und 2 versehenen und durch Kunststoffmembranen 3 und 4 unterteilten Block zur kontinuierlichen Beschickung mit Rohwasser 5 auf, wobei als Kunststoffmembranen einerseits Anionenaustauscher-Membranen 3 verwendet werden, bei denen mindestens eine Oberfläche derart behandelt ist, dass die Membran 3 in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl^- gegenüber dem Transport von Sulfationen SO_4^{2-} von > 1 aufweist, dahingehend, dass die Nitrationen NO_3^- zu einer bevorzugten Wanderung gezwungen werden, während die übrigen Anionen weitgehend in ihrer ursprünglichen Konzentration belassen werden, und wobei andererseits Kationenaustauscher-Membranen 4 verwendet werden, bei denen mindestens eine Oberfläche derart behandelt ist, dass die Membran 4 in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Natriumionen Na^+ gegenüber dem Transport von Kalziumionen Ca^{2+} von > 1 aufweist, wobei die Selektivität α wie folgt definiert ist:

60

60

65

65

65

65

tivität α für den Transport von Natriumionen Na^+ gegenüber dem Transport von Kalziumionen Ca^{2+} von > 1 aufweist. Die Tendenz zur Kesselsteinbildung in den Kammern 9 mit zunehmender NO_3^- -Konzentration und in den vom Konzentrat-Ablauf 7 gespülten Bauteilen wird verringert.

5 In der Praxis ist im Rohwasser-Zulauf 5 eine Rohwasser-Förderpumpe 17 vorhanden, und es sind Mittel zur wenigstens teilweisen Konzentrat-Rückführung 8 sowie eine Konzentrat-Umlaufpumpe 18 vorgesehen. Die Elektroden 1 und 2 bestehen vorzugsweise aus mit RuO_2 und/oder IrO_2 beschichtetem Titan oder einer Titanlegierung.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Nitraten aus einem Wasserstrom im Rahmen der Gebrauchswasser-
aufbereitung, auf der Basis eines Elektrodialyse-Prozesses, wobei einerseits ein an Nitrationen ange-
reichertes Konzentrat (7), welches aus dem Wasserstrom abgezweigt wird, andererseits ein verbleiben-
des, als Gebrauchswasser zu verwendendes Diluat (6) erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 im zufließenden Wasser (5) vorliegenden Nitrationen NO_3^- zu einer bevorzugten Wanderung in Rich-
tung Konzentrat (7) gezwungen werden, wobei die auf die einseitige Membranfläche der Ionenaus-
tauscher bezogene Stromdichte den Wert von 50% der Cowan-Brown Grenzstromdichte nicht über-
schreitet, und dass die bevorzugte Wanderung der Nitrationen NO_3^- bewerkstelligt wird unter Zuhilfe-
nahme von Anionenaustauscher-Membranen (3) in Form von homogenen und/oder heterogenen Filmen
20 oder Folien aliphatischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer organischer Polymere
mit kovalent gebundenen Substituenten bestehend aus Kronen-Äthern, Guanidinium-, quaternären Am-
monium-, quaternären Phosphonium-, tertiären Sulfonium-, tertiären Oxoniumgruppen, welche bei Tempe-
raturen zwischen 0°C und 60°C und im Gleichgewicht mit verdünnten wässrigen Lösungen mit pH-Wer-
ten zwischen 5 und 9 zur Hauptsache in positiv geladener Form vorliegen, wobei besagte Membranen
25 (3) jeweils aus einem Kondensations- oder Additions-Polymer, Copolymer, Terpolymer, Interpolymer, ge-
pfropften Copolymer oder Terpolymer oder aus Mischungen oder Lösungen solcher Polymere, Copoly-
mere oder Terpolymere bestehen, wobei besagte Membranen (3) im wesentlichen in wässrigen,
salzhaltigen Lösungen unlöslich sind, und dass die Membran (3) in einer verdünnten wässrigen Lösung
eine Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl^- gegenüber dem Transport von Sulfationen
30 SO_4^{2-} von > 1 aufweist, wobei die Selektivität α wie folgt definiert ist:

$$35 \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = \frac{dN_{\text{Cl}^-}}{dt \cdot N_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{dt \cdot N_{\text{SO}_4^{2-}}}{dN_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

mit
N= Konzentration der jeweiligen Ionenart in der wässrigen Lösung,

40 $\frac{dN}{dt}$ = Geschwindigkeit, mit welcher das jeweilige Ion bei einer vorgegebenen konstanten Stromdichte
aus der wässrigen Lösung entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Oberfläche der Anio-
nenaustauscher-Membran (3) während und/oder nach ihrer Herstellung derart behandelt ist, dass ihre
45 Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl^- gegenüber dem Transport von Sulfationen SO_4^{2-}
 > 1 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Anionenaustauscher-Mem-
bran (3) aus einem derivatisierten Styrol- und/oder Vinylpyridin-Copolymerisat besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die im zufließenden Wasser
50 (5) vorliegenden einwertigen Kationen zu einer bevorzugten Wanderung in Richtung des Konzentrates
gezwungen werden unter Zuhilfenahme von Kationenaustauscher-Membranen (4) in Form von homogenen
und/oder heterogenen Filmen oder Folien aliphatischer, aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromati-
scher organischer Polymere mit kovalent gebundenen Substituenten bestehend aus Salzen von Sulfon-
säuren, Phosphonsäuren oder Perfluoro-Carbonsäuren, welche bei Temperaturen zwischen 0°C und
60 60°C und im Gleichgewicht mit verdünnten wässrigen Lösungen mit pH-Werten zwischen 5 und 9 zur
55 Hauptsache in negativ geladener Form vorliegen, wobei besagte Membranen (4) jeweils aus einem Kon-
densations- oder Additions-Polymer, Copolymer, Terpolymer, Interpolymer, gepfropften Copolymer
oder Terpolymer oder aus Mischungen oder Lösungen solcher Polymere, Copolymere oder Terpolymere
bestehen, wobei besagte Membranen (4) im wesentlichen in wässrigen, salzhaltigen Lösungen unlöslich
sind, und dass die Membranen (4) in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den
60 Transport von Natriumionen Na^+ gegenüber dem Transport von Kalziumionen Ca^{2+} von > 1 aufweisen,
wobei die Selektivität α wie folgt definiert ist:

65

$$\alpha_{Ca^{2+}}^{Na^{+}} = \frac{\frac{dN_{Na^{+}}}{dt} \cdot N_{Na^{2+}}}{\frac{dN_{Ca^{2+}}}{dt} \cdot N_{Ca^{2+}}}$$

5

mit

N = Konzentration der jeweiligen Ionenart in der wässrigen Lösung,

10

$\frac{dN}{dt}$ = Geschwindigkeit, mit welcher das jeweilige Ion bei einer vorgegebenen konstanten Stromdichte aus der wässrigen Lösung entfernt wird.

15

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Oberfläche der Kationenaustauscher-Membran (4) während und/oder nach ihrer Herstellung derart behandelt ist, dass ihre Selektivität α für den Transport von Natriumionen Na^{+} gegenüber dem Transport von Kalziumionen $Ca^{2+} > 1$ ist.

20

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kationenaustauscher-Membran (4) aus einem derivatisierten Styrol-Copolymerisat besteht.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte 15 bis 25% der Cowan-Brown Grenzstromdichte beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Geschwindigkeit des Wasserstroms zwischen den Membranflächen und parallel zu diesen im Mittel auf einem Wert von 1 bis 100 cm/s gehalten wird.

25

9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrodialyse-Prozess derart durchgeführt wird, dass die Elektroden (1; 2) in Intervallen von 10 min bis 24 h umgepolt werden.

10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Konzentrates zurückgeführt und einem Rohwasser-Teilstrom beigemischt und dadurch die Ausbeute an denitrifiziertem Gebrauchswasser gesteigert wird.

30

11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der die Elektroden (1; 2) bespülende Rohwasser-Teilstrom zuvor enthärtet wird.

12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenstrom im Abwasser-Ablauf (21) nicht mehr als 15% des Volumenstromes im Rohwasser-Zulauf (5) beträgt.

35

13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, wobei mindestens ein mehrere Kammern (9; 10) aufweisender, mit Elektroden (1; 29) versehener und durch Kunststoffmembranen (3; 4) unterteilter Block zur kontinuierlichen Beschickung mit Rohwasser (5) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoffmembranen einerseits Anionenaustauscher-Membranen (3) verwendet werden, bei denen mindestens eine Oberfläche derart behandelt ist, dass die Membran (3) in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Chloridionen Cl^{-} gegenüber dem Transport von Sulfationen SO_4^{2-} von > 1 aufweist, dahingehend, dass die Nitrationen NO_3^{-} zu einer bevorzugten Wanderung gezwungen werden, während die übrigen Anionen weitgehend in ihrer ursprünglichen Konzentration belassen werden, und dass die Tendenz zur Kesselsteinbildung in den Kammern (9) mit zunehmender NO_3^{-} -Konzentration und in den vom Konzentrat-Ablauf (7) bespülten Bauteilen verringert wird und dass andererseits Kationenaustauscher-Membranen (4) vorgesehen sind, bei denen mindestens eine Oberfläche derart behandelt ist, dass die Membran (4) in einer verdünnten wässrigen Lösung eine Selektivität α für den Transport von Kalziumionen Ca^{2+} von > 1 aufweist.

40

45

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Rohwasser-Zulauf (5) eine Rohwasser-Förderpumpe (17) vorhanden ist und dass Mittel zur wenigstens teilweisen Konzentrat-Rückführung (8) sowie eine Konzentrat-Umlaufpumpe (18) vorgesehen sind.

50

15. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden (1; 2) aus mit RuO_2 und/oder IrO_2 beschichtetem Titan oder einer Titanlegierung bestehen.

55

60

65

FIG.1

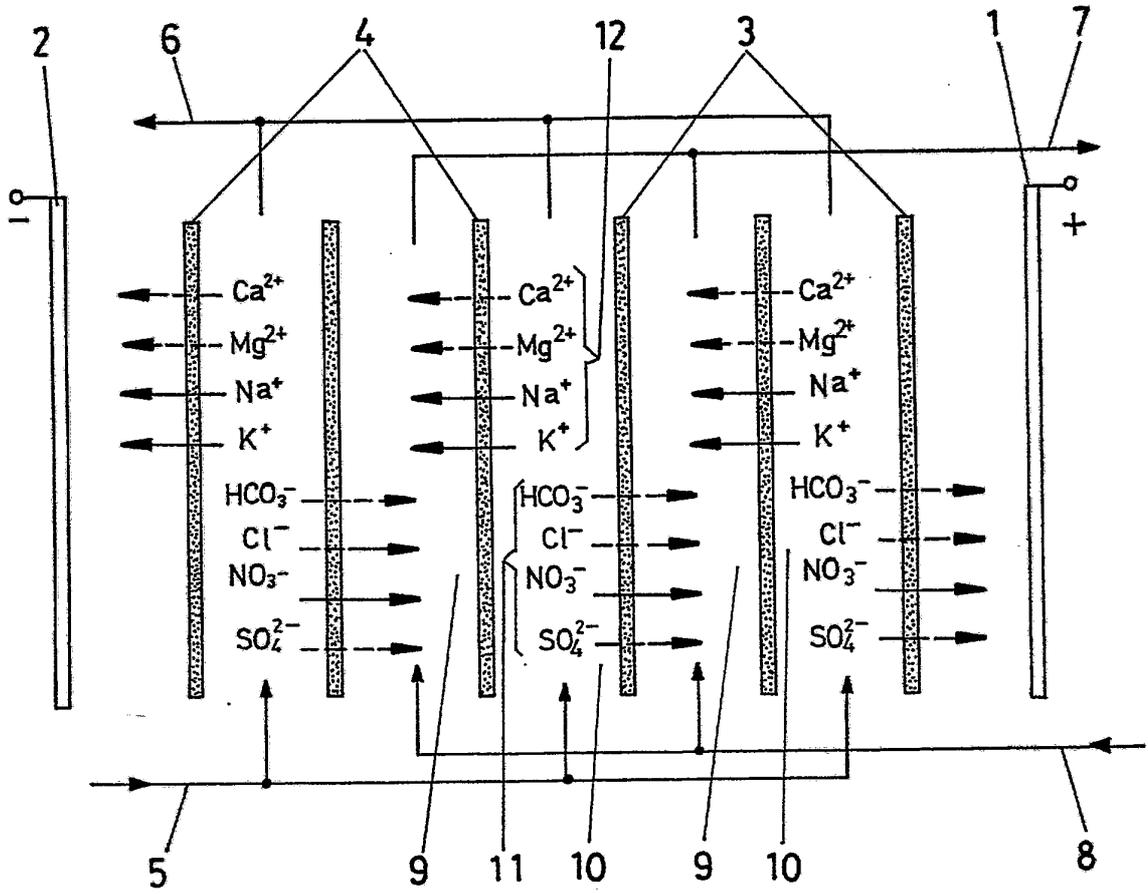


FIG.2

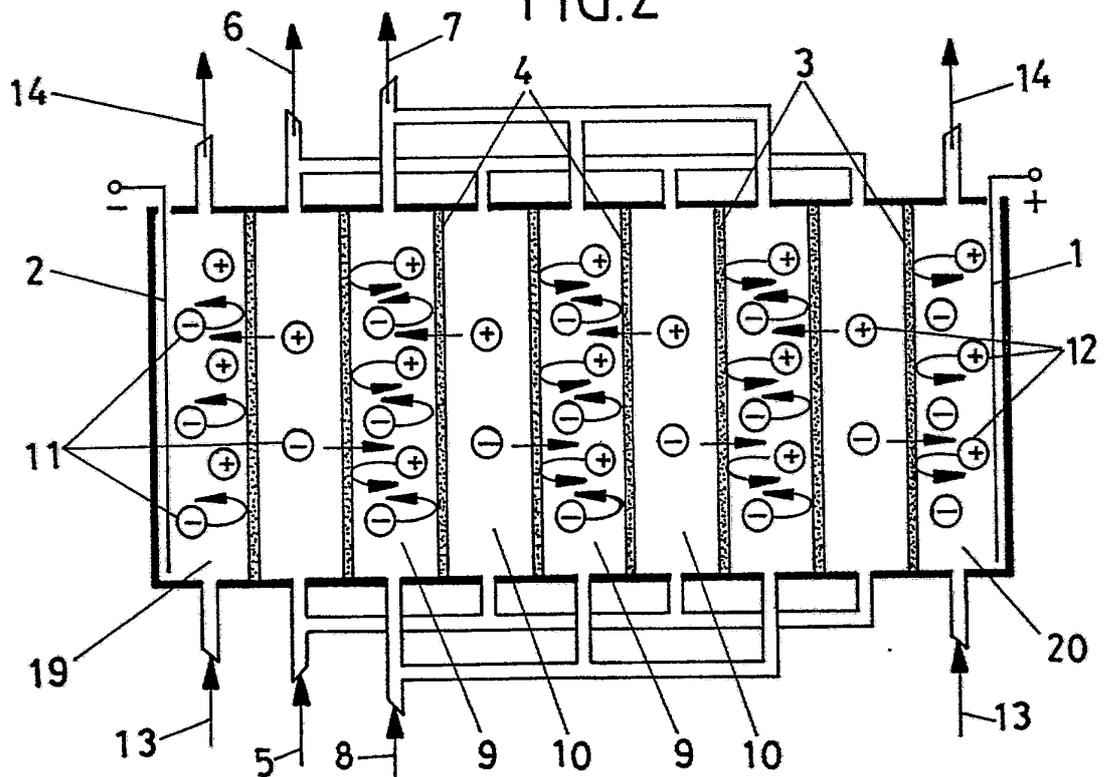


FIG.3

