



(10) **DE 10 2017 111 014 A1** 2018.11.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 111 014.3**

(22) Anmeldetag: **19.05.2017**

(43) Offenlegungstag: **22.11.2018**

(51) Int Cl.: **C02F 1/70 (2006.01)**

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

A01K 63/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Buxbaum, Gunter, Dr., 47802 Krefeld, DE;
Teermann, Ilka, Dr., 59227 Ahlen, DE**

(72) Erfinder:

**Buxbaum, Gunter, Dr., 47802 Krefeld, DE;
Teermann, Ilka, Dr., 59227 Ahlen, DE**

(74) Vertreter:

**Friedhofen, Jörg Holger, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.,
51519 Odenthal, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	100 17 618	A1
US	2012 / 0 160 775	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verwendung von Kohlenstoffeisen als Reduktionsmittel zur Entfernung von Nitrat aus Wasser**

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Kohlenstoffeisen als Reduktionsmittel zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere Trinkwasser, wobei das Kohlenstoffeisen einen Kohlenstoffanteil von 0,5 bis 5,0 Gew.-% Kohlenstoff aufweist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Verwendung von Kohlenstoffeisen als Reduktionsmittel zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere Trinkwasser sowie ein Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere Trinkwasser. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere aus Trinkwasser, mit einer Fördereinrichtung für Wasser und mit einer Nitratentfernungseinheit, wobei mit der Fördereinrichtung der Nitratentfernungseinheit Wasser zuführbar ist, wobei in der Nitratentfernungseinheit Nitrat aus dem Wasser entfernbar ist.

[0002] Verwendungen und Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser sind grundsätzlich aus der Praxis bekannt. Die Entfernung von Nitrat aus Trinkwasser hat in der jüngeren Vergangenheit zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil in der letzten Zeit die Verunreinigung durch Nitrat in Rohwasserquellen, die vorzugsweise zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden, zugenommen hat. Eine wesentliche Quelle dieser Verunreinigung sind die intensive Verwendung von stickstoffhaltigen Düngemitteln, insbesondere Gülle, in der Landwirtschaft. Die in Trinkwasser zugelassenen Nitrat-Gehalte sind in den letzten Jahren auf Werte von kleiner/gleich 50 mg/L mit der Folge gesenkt worden, dass heute schon einige Grundwasserbrunnen in landwirtschaftlichen Gebieten nicht mehr zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden können. In der Europäischen Union ist eine weitere Absenkung der zulässigen Nitratkonzentration auf Werte bis maximal 25 mg/L geplant. Die Gefahren durch hohe Nitratwerte im Trinkwasser sind in der Öffentlichkeit in der jüngsten Zeit ausgiebig diskutiert worden. Ebenfalls ist die Anwesenheit von Nitrat und Nitrit ein großes Problem in der Aquaristik. Bei der Aquariumhaltung von Zier- oder Nutzfischen muss der Nitrat- und Nitritgehalt aufgrund der Fischtoxizität möglichst niedrig gehalten werden, was in der Aquaristik in der Regel durch teilweisen Wasseraustausch erreicht werden kann (Nachrichten aus der Chemie, 65, Mai 2017, S. 556 ff.).

[0003] Um Nitrat aus Rohwasser zu entfernen sind aus dem Stand der Technik einige Verfahren bekannt. In DE 60111558T2 wird eine elektrolytische Wasserbehandlung vorgeschlagen. DE 420756002 betrifft ein biochemisches Verfahren zur Nitratentfernung aus Wasser. Weiterhin werden in DE 4437864A1 oder DE 4323085A1 katalytische Reduktionsverfahren offenbart. Ebenso ist aus DE 60212716T2 ein Verfahren bekannt, bei dem Nitrat mittels Ionenaustausch aus Wasser entfernt wird. Eine chemische Reduktion mit Eisen (II) salzen ist in JA 2006-263705 mit Bezug auf Abwasser und in US 3617579 unter Zusatz von Kupferionen als Katalysator beschrieben. Der Einsatz von Bisulfit und /oder Schwefeldioxid ist beispielsweise in EP 0480243A1 offenbart. Ergänzend nennt die Patentschrift US 4642192 eine reduktive Entfernung von Nitrat mit Hilfe von Zink, Kupfer oder Messing, gemäß US 5,069,800 kann auch Aluminium als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Mehrstufige Verfahren sind zum Beispiel in DE 69212736T2 oder JA 2005-074363 vorgeschlagen worden. Keines dieser Verfahren hat sich in der Praxis durchsetzen können. Entweder muss bei biologischen Prozessen eine zusätzliche Hygienisierung erfolgen, oder bei den vorgeschlagenen chemischen Reduktionsverfahren wird die Salzbelastung in unzulässiger Weise erhöht, so dass das Wasser nicht mehr der Trinkwasserverordnung entspricht. Die Ionenaustauschverfahren sind sehr aufwendig, da Nitrat-Ionen nicht selektiv abgetrennt werden können. Membranverfahren zur Nitratentfernung greifen massiv in die Wassermatrix ein, indem zeitgleich zur Entfernung von Nitrat auch die 2-wertigen Anionen und Kationen zurückgehalten werden. Darüber hinaus ist die Konzentrationsentsorgung regelmäßig schwierig.

[0004] Die elektrolytischen Verfahren erfordern einen sehr hohen technischen Aufwand und sind nicht leicht zu beherrschen. Die mehrstufigen Verfahren erfordern einen sehr hohen verfahrenstechnischen Aufwand, so dass auch diese sich in der Praxis nicht durchsetzen konnten. Zurzeit werden die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung nur durch Mischen verschiedener Rohwasser durch die Wasserwerke in den betroffenen Gebieten eingehalten.

[0005] Daher liegt der Erfindung das technische Problem zugrunde eine Verwendung bzw. ein Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser anzugeben, die bzw. das sich durch eine einfache, funktionssichere und wirtschaftliche Anwendbarkeit auszeichnet und mit dem zusätzlich eine Beladung des nitratarmen Wassers mit unerwünschten Rückständen aus der Nitratentfernung vermieden und die ursprüngliche Wassermatrix weitgehend erhalten werden kann.

[0006] Zur Lösung des technischen Problems lehrt die Erfindung eine Verwendung von Kohlenstoffeisen als Reduktionsmittel zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere für die Trinkwasserversorgung, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenstoffeisen einen Kohlenstoffanteil von 0,5 bis 5,0 Gew.-% Kohlenstoff aufweist. Das Wasser bzw. Trinkwasser kann nitratbelastetes Wasser, insbesondere ein Rohwasser und/oder Brunnenrohwater für die Trinkwasserversorgung sein.

[0007] Zweckmäßigerweise wird das Wasser einer beliebigen Quelle entnommen und nach der zumindest teilweise und vorzugsweise quantitativen bzw. im Wesentlichen quantitativen Nitratentfernung in ein Trinkwassersystem eingespeist. Trinkwasser umfasst im Rahmen der Erfindung Trinkwasser und Brauchwasser. Es ist möglich, dass das Wasser Aquariumwasser ist. Vorzugsweise erfolgt die bevorzugt zumindest teilweise Entfernung von Nitrat aus dem Wasser mit der Maßgabe, dass ein nitratarmes Wasser erhalten wird. Gemäß einer Ausführungsform ist die Nitratkonzentration in dem Wasser größer als die Nitratkonzentration in dem nitratarmen Wasser. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass das nitratarme Wasser eine Nitratkonzentration aufweist, welche Nitratkonzentration kleiner oder gleich 50 mg Nitrat pro Liter, vorzugsweise kleiner oder gleich 40 mg Nitrat pro Liter und bevorzugt kleiner oder gleich 30 mg Nitrat pro Liter ist. Besonders bevorzugt weist das nitratarme Wasser eine Nitratkonzentration von kleiner oder gleich 25 mg Nitrat pro Liter auf. Grundsätzlich ist es möglich, dass neben Nitrat auch Nitrit aus dem Wasser entfernt wird, so dass vorzugsweise die Nitritkonzentration des nitratarmen Wassers kleiner ist als die Nitritkonzentration des Wassers bzw. Rohwassers.

[0008] Empfohlenermaßen ist das Kohlenstoffeisen ein Roheisen, welches Roheisen 0,5 bis 5 Gew.-% Kohlenstoff, vorzugsweise zumindest 0,8 Gew.-% und bevorzugt höchstens 4,3 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Gemäß einer Ausführungsform weist das Kohlenstoffeisen einen Kohlenstoffgehalt von höchstens 3 Gew.-% auf. In einer vorteilhaften Ausführungsform weist das Kohlenstoffeisen einen Kohlenstoffgehalt von 0,5 Gew.-% bis 3,6 Gew.-% auf. Es ist möglich, dass das Kohlenstoffeisen aus direkt reduziertem Eisen gebildet ist. Als Quelle für das Kohlenstoffeisen hat sich besonders das als „Midrex-Eisen“ bekannte Roheisen bewährt. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass das Kohlenstoffeisen 90 Gew.% bis 94 Gew.% Eisen enthält. Vorzugsweise weist das Kohlenstoffeisen einen Gehalt an metallischem Eisen von 83 Gew.-% bis 90 Gew.-% auf. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform wird das Kohlenstoffeisen in einer Schüttdichte von 3,4g/cm³ bis 3,6 g/cm³ eingesetzt.

[0009] Zweckmäßigerweise wird das Kohlenstoffeisen aus hochwertigen Eisenerzen durch Direktreduktion mit Erdgas (Midrex-Verfahren, z. B. DE2622345303) hergestellt. Gemäß einer Ausführungsform wird das Kohlenstoffeisen in Form von Granalien bzw. Eisengranalien eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass „Midrex-Eisen“ in sehr großen Mengen von verschiedenen Herstellern verfügbar ist. Vorzugsweise werden beispielsweise direkt reduzierte Eisengranalien bzw. Eisengranulat (Granulat) und/oder bevorzugt saubere Gusseisenspäne als Kohlenstoffeisen verwendet. Sauber meint insbesondere, dass die Granalien und/oder das Granulat zumindest frei von Öl sind. Grundsätzlich ist der Einsatz von in gebrochener Form vorliegendem und/oder in gesiebter Form vorliegendem Kohlenstoffeisen möglich. Gemäß einer Ausführungsform können als Kohlenstoffeisen trockene, ölfreie Gusseisenspäne eingesetzt werden.

[0010] Gemäß einer Ausführungsform weisen die Eisengranalien bzw. weist das Granulat Partikeldurchmesser von mindestens 0,3 mm, vorzugsweise von mindestens 1,0 mm und besonders bevorzugt von mindestens 3,0 mm auf. Partikeldurchmesser meint im Rahmen der Erfindung insbesondere beim Einsatz von nicht kugelsymmetrischen Eisengranalien einen volumenäquivalenten Durchmesser.

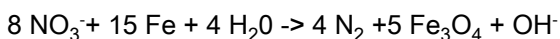
[0011] Besonders bevorzugt wird lediglich Kohlenstoffeisen als Reduktionsmittel eingesetzt. Vorteilhafterweise werden dem Kohlenstoffeisen keine weiteren Zusätze hinzugefügt, um beispielsweise die Effektivität der Nitratentfernung zu erhöhen. Es hat sich bewährt, dass das Kohlenstoffeisen ausschließlich bzw. im Wesentlichen aus Eisen und Kohlenstoff besteht. Zweckmäßigerweise weist das Kohlenstoffeisen als Hauptbestandteile Eisen und Kohlenstoff auf.

[0012] Gemäß einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung wird das Kohlenstoffeisen als Feststoff vorzugsweise als Eisengranalien bzw. Eisengranulat eingesetzt wird, wobei die Eisengranalien bzw. das Eisengranulat eine derart eingestellte Partikelgröße aufweist, dass das Kohlenstoffeisen quantitativ bzw. im Wesentlichen quantitativ mittels physikalischer Filter aus dem Wasser entfernbar ist. Dass das Eisengranulat bzw. die Eisengranalien durch physikalische Filter abtrennbar sind, meint im Rahmen der Erfindung vor allem, dass eine Abtrennung bzw. ein Zurückhalten des Kohlenstoffeisens mit Filtern, Siebböden, Zyklonen oder dergleichen funktionssicher möglich ist. Auch eine Magnetfeldabscheidung ist möglich. Auf diese Weise wird die Handhabung des Reduktionsmittels und die Verfahrensführung bei der Nitratentfernung aus Wasser wesentlich vereinfacht, da unter Vermeidung der aus der Praxis bekannten, aufwendigen Arbeitsschritte zum Erhalt des nitratarmen Wassers lediglich das Reduktionsmittel mit Hilfe eines physikalischen Verfahrens abgetrennt werden muss.

[0013] Vorzugsweise ist das Kohlenstoffeisen mit einer Säure, zweckmäßigerweise mit Schwefelsäure aktiviert. Grundsätzlich ist das Kohlenstoffeisen mit einer bevorzugt verdünnten Mineralsäure aktivierbar. Der Einsatz einer organischen Säure zur Aktivierung des Kohlenstoffeisens ist ergänzend oder alternativ möglich.

[0014] Weiterhin lehrt die Erfindung zur Lösung des technischen Problems ein Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere Trinkwasser, wobei das Verfahren als vorzugsweise lediglich einstufiges Verfahren ausgebildet ist und wobei in der einen Stufe Wasser mit Kohlenstoffeisen zur Erzeugung eines nitratarmen Wassers behandelt wird. Es hat sich bewährt, dass der pH-Wert bei der Entfernung des Nitrats aus dem Wasser zwischen 5 und 9 liegt. Vorteilhafterweise erfolgt die Entfernung des Nitrats aus dem Wasser bei Raumtemperatur bevorzugt ohne Zusatz bzw. frei von weiteren Reaktionsmitteln oder Katalysatoren.

[0015] Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Reduktion der Nitrationen vorzugsweise zu Stickstoff an einer Oberfläche des eingesetzten Kohlenstoffeisens erfolgt. Es ist möglich, durch die Einstellung der Reaktionszeit den Nitratgehalt des nitratarmen Wassers bis auf nicht mehr nachweisbare Mengen zu Stickstoff zu vermindern. Es wird vermutet, dass das an der Oberfläche der Eisenteilchen entstehende Oxidationsprodukt Magnetit ist. Möglicherweise haftet das bei der Entfernung von Nitrat aus Wasser aus dem Kohlenstoffeisen gebildete Oxidationsprodukt auf der Oberfläche des Kohlenstoffeisens. Vorteilhafterweise wird eine Belastung des nitratarmen Wasser mit Abbauprodukten des Nitratabbaus durch die Immobilisierung des Oxidationsproduktes auf der Oberfläche des Kohlenstoffeisens verhindert. Über den Reaktionsmechanismus kann nur spekuliert werden. Wahrscheinlich wird die Reaktion im Wesentlichen durch folgende Summenformel beschrieben:



[0016] Förderlich für die Reduktion von Nitrat zu Stickstoff könnte die poröse Struktur der als Kohlenstoffeisen eingesetzten und durch Direktreduktion erhältlichen Eisengranalien sein. Grundsätzlich sind im Rahmen der Erfindung technische Ausgestaltungen möglich, die zu kurzen Verweilzeiten führen, aber zu aufwendigeren Verfahrensweisen führen als eine einfache Durchströmungsapparatur.

[0017] Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass das Verfahren lediglich eine Stufe aufweist, wobei in der lediglich einen Stufe das Kohlenstoffeisen in einem vorgebbaren bzw. einstellbaren Zeitintervall mit dem Wasser in Kontakt tritt und nach dem Zeitintervall eine Abtrennung des nitratarmen Wassers vorzugsweise mittels eines mechanischen bzw. physikalischen Filters durchgeführt wird. Bevorzugt wird das Verfahren kontinuierlich, vorzugsweise in einem Durchflussreaktor betrieben. Zweckmäßigerweise bezieht sich die Einstufigkeit des Verfahrens auf die Nitratentfernung aus Wasser bzw. Trinkwasser.

[0018] Grundsätzlich ist auch eine diskontinuierliche Verfahrensführung möglich, wobei das Wasser in einen das Kohlenstoffeisen enthaltenden Reaktor geleitet wird und so lange in dem Reaktor verbleibt, bis die Nitratkonzentration einen vorgegebenen Schwellenwert von beispielsweise maximal 50 mg Nitrat pro Liter und vorzugsweise von maximal 25 mg Nitrat pro Liter unterschritten hat. Das dann erhaltene, nitratarme Wasser wird dem Reaktor entnommen, woraufhin bevorzugt eine neue Charge Wasser in den Reaktor gefördert wird.

[0019] Weiterhin lehrt die Erfindung zur Lösung des technischen Problems eine Vorrichtung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass in der Nitratentfernungseinheit Kohlenstoffeisen zur Reduktion von Nitrat angeordnet ist und dass das Wasser das Kohlenstoffeisen umströmt. Grundsätzlich ist es möglich, dass zur Aufbereitung des Wassers Filtereinheiten vorgesehen sind, welche Filtereinheiten das Wasser vor der Einspeisung in ein Trinkwassersystem zur Entfernung von Feststoffen durchströmt. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass das Kohlenstoffeisen als lose Schüttung vorzugsweise als Eisengranalien bzw. Eisengranulat in die Nitratentfernungseinheit eingebracht ist.

[0020] Gemäß einer ersten Variante der Nitratentfernungseinheit ist das Kohlenstoffeisen beispielsweise als lose Schüttung in einem aus der Nitratentfernungseinheit entnehmbaren Einsatz angeordnet. Steigt die Nitratkonzentration des der Nitratentfernungseinheit entnommenen, nitratarmen Wassers vorzugsweise über einen vorgegebenen Schwellenwert, so kann gemäß der ersten Variante der Einsatz mit dem abreagierten Kohlenstoffeisen durch einen Einsatz mit jungfräulichem, gegebenenfalls mit Säure aktivierten Kohlenstoffeisen ausgetauscht werden. Es ist auch möglich, parallel angeordnete Reaktoren im Wechsel je nach Erschöpfung des Kohlenstoffeisens zur Nitratentfernung einzusetzen und die erschöpften Reaktoren neu mit frischem Kohlenstoffeisen zu befüllen. Es hat sich bewährt, dass das Kohlenstoffeisen eines ersten Reaktors für die Nitratentfernung in Kontakt mit dem Wasser tritt, während das erschöpfte Kohlenstoffeisen eines anderer Reaktor zeitgleich durch jungfräuliches Kohlenstoffeisen ersetzt wird, so dass der andere Reaktor als erneuerter Reaktor wieder für die Nitratentfernung in Kontakt mit dem Wasser tritt, wenn das erschöpfte Kohlenstoffeisen des ersten Reaktors durch jungfräuliches Kohlenstoffeisen ersetzt wird.

[0021] Es hat sich bewährt, dass der Schwellenwert für die Nitratkonzentration mit der Maßgabe ausgewählt ist, dass der Schwellenwert unterhalb der gesetzlich erlaubten Nitratkonzentration von vorzugsweise 50 mg pro

Liter und bevorzugt unterhalb von 25 mg pro Liter liegt. Zweckmäßigerweise werden Kohlenstoffeisenpartikel, vorzugsweise Eisengranalien bzw. Eisengranulat mit einer derart eingestellten Partikelgröße bzw. mit einem derartigen Partikeldurchmesser eingesetzt, dass ein vorgegebener Druckverlust beim Durchströmen der Nitratentfernungseinheit unterschritten wird. Besonders bevorzugt wird der Druckverlust mittels der Kohlenstoffeisenschüttung derart eingestellt, dass als Fördereinrichtung, mit der das Wasser durch die Nitratentfernungseinheit gefördert wird, die Schwerkraft ausreicht. Es sind sowohl von oben nach unten durchströmte Reaktoren als auch von unten nach oben durchströmte Reaktoren möglich. Auch andere in der Trinkwassergewinnung eingesetzte Reaktoren sind möglich. Eine diskontinuierliche Fahrweise ist möglich. Dabei kann der Nitratgehalt bis auf nicht mehr nachweisbare Mengen reduziert werden.

[0022] Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass als Fördereinrichtung zumindest eine Pumpe eingesetzt wird. In einer zweiten Variante wird die Nitratentfernungseinheit von Leitungen, durch welche Leitungen das Wasser strömt gebildet, wobei die in Kontakt mit dem Wasser stehende, innere Wandung der Leitungen zumindest abschnittsweise mit dem Kohlenstoffeisen beschichtet sind.

[0023] In einer besonderen Verfahrensweise werden die Eisengranalien mit auf einen pH-Wert von ca. 3,5 bis 5 angesäuertem Wasser gespült. Bei sauren Rohwassern ist diese Verfahrensweise entbehrlich.

[0024] Die erfindungsgemäße Denitrifikation kann in jeder Stufe der Trinkwassergewinnung eingeführt werden. Als Wasser kann Brunnenrohwater eines Trinkwasserbrunnens sowohl als erste Stufe behandelt werden oder auch als letzte Stufe der Trinkwasserbearbeitung oder in jeder Zwischenstufe. Eventuell ausgetragene Magnetit und/oder Eisenteilchen können zum Beispiel durch einen Magnetscheider einfach abgetrennt werden. Bevorzugt ist die Behandlung der Rohwässer. Da bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise der pH-Wert in den neutralen bis leicht basischen Bereich verändert wird, werden im Rohwasser vorhandene, unerwünschte Kationen während der Reaktion ausgefällt und entweder in die Fe_3O_4 -Phase eingebaut oder an ihr adsorbiert. Auch in den Brunnenrohwassern vorhandene unerwünschte Anionen zum Beispiel der Pniktide wie Phosphat oder Arsenat und andere unerwünschte Anionen wie zum Beispiel Selenat können an den Eisenoxiden adsorbiert werden. Nachfolgend wird die Erfindung anhand mehrere Ausführungsbeispiele erläutert.

[0025] Gemäß einem allgemeinen Verfahrensbeispiel wird ein Säulenreaktor mit Kohlenstoffeisen in Form von Eisengranalien gefüllt und mit Wasser gespült. Danach wird das von Nitrat zu befreiende Wasser oben aufgegeben. Der Durchfluss erfolgt vorzugsweise und gemäß dem Verfahrensbeispiel durch die Schwerkraft und wird kontrolliert. In Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit im Reaktor kann der Abbau des Nitratgehaltes gesteuert werden. Als Verfahrensparameter haben sich im Labor der pH-Wert - gemessen mit Indikatorstäbchen McolorpHast® 1.09532 und 1.09532 der Fa. Merck - und mittels Schnelltest der Nitratgehalt des ablaufenden Wassers bewährt. Der Schnelltest auf Nitrat und Nitrit kann mit Sticks der Fa. Merck durchgeführt werden (Mquant® Nitrattest 1.10020). Bei ordentlicher Betriebsweise des Säulenreaktors ist kein Nitrit nachweisbar.

[0026] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken. Der Fachmann wird im Rahmen dieser Erfindung weitere Abwandlungen finden. Der für die folgenden Beispiele verwendete granuliert Eisen schwamm bzw. die verwendeten Eisengranalien (Direct Reduced Iron) der Firma MIDREX hatte bzw. hatten folgende typische Zusammensetzung:

Fe total (Gew-%): 90-94

Fe metallisch (Gew-%): 83-90

Kohlenstoff (Gew-%) : 1,0-3,0

Schüttdichte (g/cm^3): 3,4-3,6

Da der granuliert Eisen schwamm auch in gebrochener Form mit einer breiten Korngrößenverteilung erhältlich ist, kann es vorteilhaft sein, je nach Apparatur oder Verfahrenstechnik optimale Fraktionen auszusieben. In den folgenden Beispielen wurde der Eisen schwamm in der Form der gebrochenen, ungesiebten Eisengranalien eingesetzt.

Beispiel 1:

[0027] Für eine kontinuierliche Verfahrensweise zur Reduzierung des Nitratgehaltes wird eine gläserne Chromatographiersäule von ca. 600 mm Höhe und mit einem Durchmesser von ca. 25 mm mit 600 g Eisen schwamm gefüllt. Danach wird mit ca. 1L entsalztem Wasser die Säule gespült. Danach wird mit 1 L mit H_2SO_4 auf pH = 3,5 eingestelltem, entsalztem Wasser in schnellem Durchlauf gespült. Trinkwasser mit 25 mg/L Nitrat wird

aufgegeben. Nach Durchlauf von ca. 100 ml wird der Durchlauf auf ca. 25 ml/h eingestellt. Nach 2 Stunden wird eine Probe im Schnelltest analysiert: pH \approx 6,5, Nitrat < 10 mg/l, kein Nitrit nachweisbar. Nach 7 Tagen Stillstand wurde das ablaufende Wasser erneut im Schnelltest analysiert: pH > 7, kein Nitrat und kein Nitrit nachweisbar. Die Säule wurde erneut mit frischem Trinkwasser gespült und 48 Stunden stehengelassen. Der Ablauf wurde erneut dem Schnelltest unterworfen: pH = 10,5. Es konnte kein Nitrat und kein Nitrit nachgewiesen werden. Eine überschlägige Berechnung des sich einstellenden pH-Wertes unter Anwendung der oben vorgeschlagenen Reaktionsgleichung liefert einen Wert von ca. 10,6.

Beispiel 2:

[0028] Die Säule aus Beispiel 1 wurde mit ca. 800 ml entsalztem Wasser, das wie oben angesäuert wurde, mit einem Durchfluss von 16 ml/min gespült, bis der pH-Wert des ablaufenden Wassers einen Wert von 5 unterschritt. Es wurde das Trinkwasser aus Beispiel 1 mit Nitrat angereichert. Eine genaue Analyse ergab 61,0 mg/L. Damit entsprach dieses Wasser nicht mehr der Trinkwasserverordnung. Mit diesem Wasser wurde die Säule beaufschlagt. Nach 3 Stunden Laufzeit bei einem Durchsatz von ca. 94 ml/h ergab die genaue Analyse des ablaufenden Wasser einen Nitratgehalt von 7,3 mg/L. Die Durchflussgeschwindigkeit wurde auf ca. 25 ml/h verringert. Nach einer weiteren Stunde ergab eine Analyse des ablaufenden Wassers folgendes Ergebnis: pH-Wert = 8,5, Nitrat = 4,8 mg/L, kein Nitrit nachweisbar. Die genauen Analysen wurden mittels Ionenchromatographie, wie in der Trinkwassergewinnung üblich, durchgeführt.

Beispiel 3:

[0029] Es wurde ein Rohwasser aus einer kommunalen Brunnenanlage zur Trinkwassergewinnung in einem intensiv landwirtschaftlich genutztem Gebiet in Nordrhein-Westfalen mit einem Nitratgehalt von 58,0 mg/L und einem pH-Wert von 4,5 bezogen. Dieses Wasser ist so nicht für die Trinkwasserversorgung geeignet. In derselben Säule wie in Beispiel 1 und 2 wird dieses Rohwasser behandelt. Zur Vorbereitung wird mit ca. 500 ml Rohwasser mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 1200 ml/h gespült. Nach weiteren 300 ml mit ca. 240 ml/h wurde ein pH-Wert von ca. 5 und ein Nitratwert im Schnelltest von deutlich kleiner 50 mg/L bestimmt. Der Durchfluss wurde sukzessive auf 120 ml/h erniedrigt. Nach einem Durchfluss von weiteren 300 ml wurde im Schnelltest ein Nitratwert von ca. 25 mg/L bei einem pH-Wert von ca.5 bestimmt. Damit ist die Trinkwasserbedingung hinsichtlich des Nitrat-Gehaltes eingehalten. Nach einer Stillstandszeit von 21 Stunden wurden 50 ml ablaufen gelassen. Der Schnelltest ergab einen Nitratwert von ca. 10 mg/L bei einem pH-Wert von 6. Die genaue Analyse ergab einen NitratGehalt von 11 mg/L. Nach einer Stillstandszeit von 6 Tagen konnte im Ablauf kein Nitrat im Schnelltest nachgewiesen werden. Der Versuch wurde mit einer Stillstandszeit von 48 Stunden wiederholt. Der pH-Wert war auf 8,5 angestiegen. Der analytisch ermittelte Nitratwert betrug 0,3 mg/L.

Beispiel 4:

[0030] Zum Abbau von stärker mit Nitrat verunreinigten Wässern wurde ein Wasser mit 150 mg/L Nitrat durch Einwaage der entsprechenden Menge NaNO₃ hergestellt. Die Reaktionssäule aus Beispiel 3 wurde ohne weitere Veränderung direkt mit diesem Nitratwasser beaufschlagt. Der Durchfluss wurde auf ca. 50 ml/h eingestellt. In der folgenden Tabelle ist der zeitliche Verlauf des Überganges auf die synthetische Lösung dargestellt.

Zeit (Minuten)	pH-Wert	NO ₃ ⁻ (Schnelltest, mg/L)
0	8,5	n.n.
75	8,5	n.n.
105	8,5	n.n.
165	8,5	n.n.
195	8,5	~ 25
270	7,5	~ 25
390	8,5	< 25
(n.n. = nicht nachweisbar)		

[0031] Es zeigt sich, dass nach etwa 195 Minuten der Durchbruch der Nitratlösung erfolgt ist und ein Abbau von ca.125 mg/L stattgefunden hat. Die exakte Analyse der Probe nach 390 Minuten ergab einen Nitratgehalt

des Wassers von 17 mg/L. Damit ist nachgewiesen, dass das erfindungsgemäße Verfahren in der Lage ist, auch stärkere Verunreinigungen mit Nitrat auf zulässige Werte zu erniedrigen.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 60111558 T2 [0003]
- DE 420756002 [0003]
- DE 4437864 A1 [0003]
- DE 4323085 A1 [0003]
- DE 60212716 T2 [0003]
- US 3617579 A [0003]
- EP 0480243 A1 [0003]
- US 4642192 A [0003]
- US 5069800 A [0003]
- DE 69212736 T2 [0003]
- DE 2622345303 [0009]

Patentansprüche

1. Verwendung von Kohlenstoffeisen als Reduktionsmittel zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere Trinkwasser, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kohlenstoffeisen einen Kohlenstoffanteil von 0,5 bis 5,0 Gew.-% Kohlenstoff aufweist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Roheisen 0,8 bis 3,6 Gew.-% Kohlenstoff, vorzugsweise zumindest 0,8 Gew.-% und bevorzugt höchstens 3,0 Gew.-% Kohlenstoff enthält.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass lediglich Kohlenstoffeisen als Reduktionsmittel eingesetzt wird.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kohlenstoffeisen im Wesentlichen aus Eisen und Kohlenstoff besteht.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass Kohlenstoffeisen als Feststoff vorzugsweise als Eisengranulat eingesetzt wird, wobei das Eisengranulat eine derart eingestellte Partikelgröße aufweist, dass das Kohlenstoffeisen quantitativ bzw. im Wesentlichen quantitativ mittels physikalischer Filter aus dem Wasser entfernbar ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kohlenstoffeisen mit einer Säure, vorzugsweise mit Schwefelsäure aktiviert ist.
7. Verfahren zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere Trinkwasser, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren als einstufiges Verfahren ausgebildet ist, wobei in der einen Stufe Wasser mit Kohlenstoffeisen zur Erzeugung eines nitratarmen Wassers behandelt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren lediglich eine Stufe aufweist, wobei in der lediglich einen Stufe das Kohlenstoffeisen in einem vorgebbaren bzw. einstellbaren Zeitintervall mit dem Wasser in Kontakt tritt und nach dem Zeitintervall eine Abtrennung des nitratarmen Wassers vorzugsweise mittels eines mechanischen Filters durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren kontinuierlich, vorzugsweise in einem Durchflussreaktor betrieben wird.
10. Vorrichtung zur Entfernung von Nitrat aus Wasser, insbesondere aus Trinkwasser, mit einer Fördereinrichtung für Wasser und mit einer Nitratentfernungseinheit, wobei mit der Fördereinrichtung der Nitratentfernungseinheit Wasser zuführbar ist, wobei in der Nitratentfernungseinheit Nitrat aus dem Wasser entfernbar ist und wobei der Nitratentfernungseinheit nitratarmes Wasser entnehmbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Nitratentfernungseinheit Kohlenstoffeisen zur Reduktion von Nitrat angeordnet ist und dass das Wasser das Kohlenstoffeisen umströmt.

Es folgen keine Zeichnungen