

Elektrodialyse zur Nitratentfernung und Teilenthärtung bei der Trinkwasseraufbereitung am Beispiel Kleylehof

Dipl.-Ing. Dr. Florian Hell
VA TECH WABAG

Vortrag & Publikation im Rahmen der Seminars „Membrantechnik für die Wasseraufbereitung / Anwendungsmöglichkeiten und Praxiserfahrungen“ des ÖWAV (Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband), 1010 Wien, am 31.5.2005

Einleitung

In Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung und/oder unzureichender Abwasserentsorgung weisen Grundwässer meist eine erhöhte Nitratkonzentration auf. Ein überhöhter Nitratkonsum kann zu einer gesundheitlichen Beeinträchtigung führen. Hier ist vor allem die Methämoglobinämie (Blausucht) bei Säuglingen und die kanzerogene Wirkung von Nitrosaminen und Nitrosamiden zu nennen [1]. Die menschliche Nitrataufnahme erfolgt über verschiedene Lebensmittel. Dabei kann die Aufnahme durch Trinkwasser, je nach dem Nitratgehalt des Trinkwassers, bis zur Hälfte des täglichen Nitratkonsums ausmachen [2]. Daher ist der Nitratkonsum am einfachsten durch eine Beschränkung des Nitratgehaltes im Trinkwasser zu beeinflussen. Dies hat zur Etablierung des Nitratgrenzwertes von 50 mg NO₃/l geführt.

Wenn in Trinkwasserquellen der Nitratgrenzwert überschritten wird und eine Verschneidung mit nitratarmen Wässern nicht möglich ist, sind Aufbereitungsmaßnahmen erforderlich [3]. Grundsätzlich kann man hierbei unterscheiden in chemisch-biologische Verfahren und physikalische Verfahren. Bei den chemisch-biologischen Verfahren wird das Nitrat zu Stickstoff abgebaut. Hierbei haben sich vor allem Verfahren, welche den natürlichen Prozess der biologischen Denitrifikation nutzen bewährt. Der Nachteil dieser Verfahren ist, dass sie einen kontinuierlichen und möglichst gleichmäßigen Betrieb erfordern. Rasche und extreme Lastwechsel oder gar längere Stillstandszeiten sind praktisch nicht möglich.

Physikalische Verfahren hingegen sind relativ einfach ein- und ausschaltbar und basieren auf einer Abtrennung der Nitrationen. Die Verfahren der Umkehrosmose und der Elektrodialyse bieten hierbei den Vorteil, dass mit den Nitrationen auch ein entsprechender Anteil von Härtebildnern entfernt wird. Ein hoher Härtegehalt im Trinkwasser ist vor allem in der Hausinstallation unerwünscht. Kalkflecken im Sanitärbereich und eine Beeinträchtigung der Warmwasserbereitung sind allgemein bekannt. Der Nachteil der physikalischen Verfahren ist der Anfall salzhaltiger Konzentrate. Im Fall der Ionentauscher wird die Salzbilanz durch Regenerierchemikalien sogar noch erhöht. Die Elektrodialyse bietet jedoch den Vorteil einer sehr selektiven Nitratentfernung, sodass die Qualität des anfallenden Konzentrates eine Verwertung möglich macht.

Elektrodialyse

Das Prinzip der Elektrodialyse beruht auf der Entfernung ionischer Komponenten aus wässrigen Lösungen durch den Transport über Ionenaustauschermembranen unter der Triebkraft eines elektrischen Feldes. Das aufzubereitende Wasser wird durch den Membranstack gepumpt, welcher aus abwechselnd platzierten anionen- und kationenselektiven Membranen besteht. Getrennt durch Abstandhalter (Spacer) mit Dichtrahmen werden die Membranen zwischen zwei Endplatten fixiert. Diese Endplatten enthalten auch die für den Aufbau des elektrischen Feldes genutzten Elektroden. Zur Stromleitung und zum Abtransport des durch die Elektrodenreaktion gebildeten Gases wird die Elektrodenkammer mit einer Elektrolytlösung gespült. In den Membranzellen des Stacks wird der Ionengehalt entsprechend der Wanderung der Ionen durch die Membranen verdünnt bzw. aufkonzentriert (Bild 1).

Identischen Zellen sind durch ein Verteil- und Sammelsystem miteinander verbunden. So wird das Rohwasser in einen Diluat- und einen Konzentratstrom geteilt. Beide Ströme fließen mit derselben Geschwindigkeit durch den Stack. Um einen optimalen Ionentransfer von bzw. zu der Membran sicherzustellen, muss diese Überströmgeschwindigkeit in einem zulässigen Bereich sein. Generell fließt das zu entsalzende Wasser einmal durch den Membranstack während das Konzentrat zirkuliert wird. Die Konzentratparameter werden durch die Zugabe von Rohwasser als Verdünnungswasser nach dem „Feed and Bleed“ Schema konstant gehalten (Bild 2).

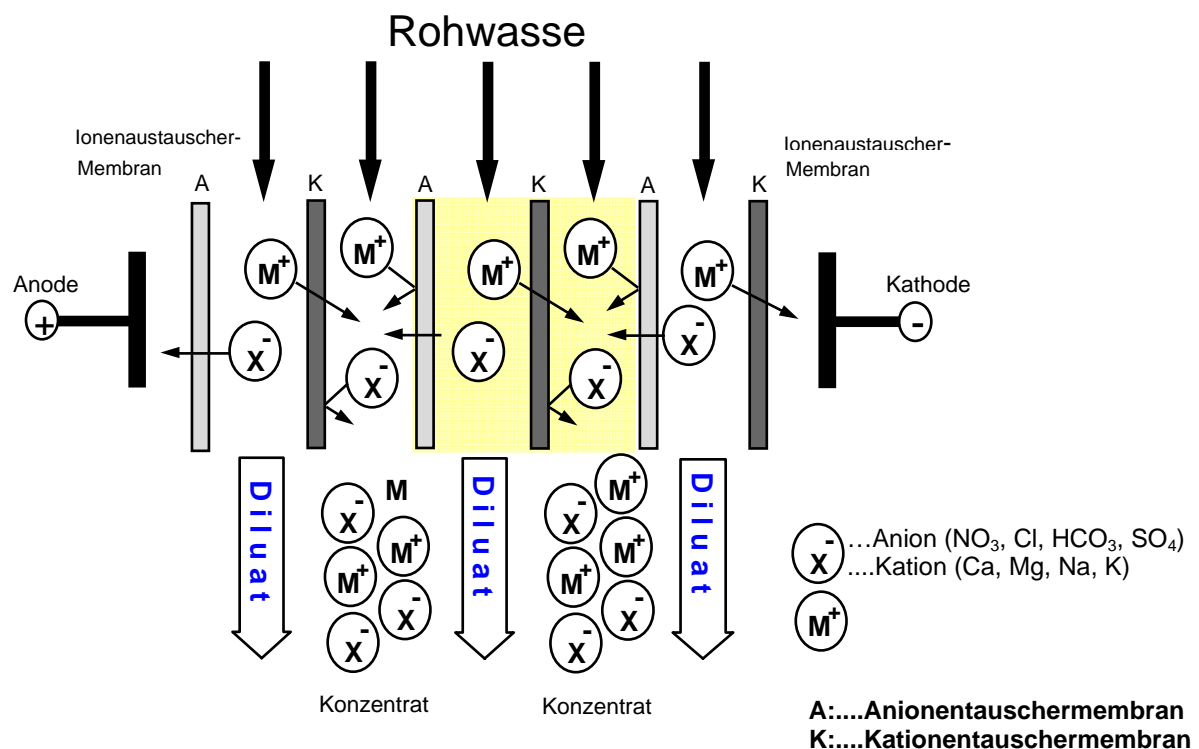


Bild 1: Das Grundprinzip der Elektrodialyse

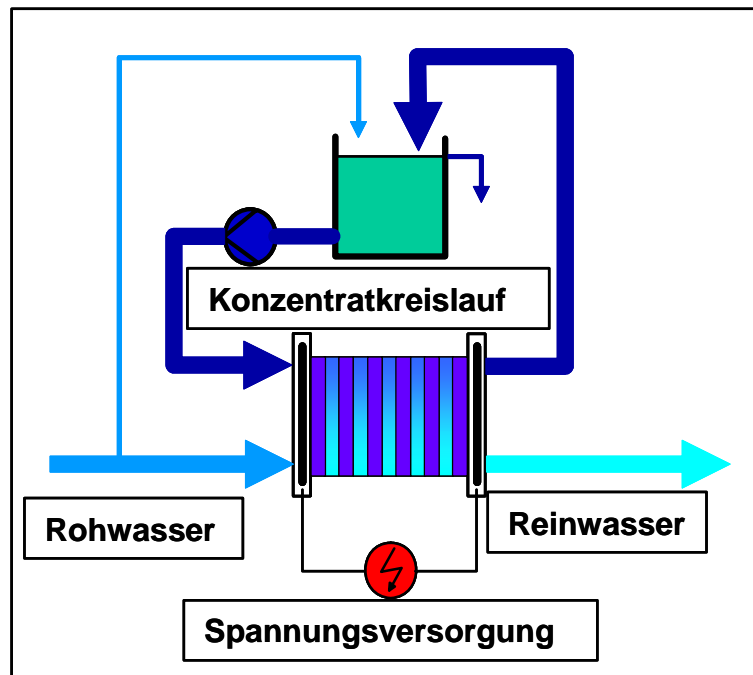


Bild 2: Schema der Elektrodialyse

Der Grad der Entsalzung wird von folgenden Faktoren bestimmt:

- Der Ionengehalt im Rohwasser
- Das angelegte elektrische Feld welches in einer Stromdichte resultiert
- Die Verweilzeit an der Membran
- Die Zellgeometrie
- Die Überströmgeschwindigkeit an den Membranen

Der jeweilige Ionengehalt in Rohwasser und Diluat bestimmt die elektrische Leitfähigkeit in den Diluatzellen, welche die maximal anlegbare Spannung begrenzt. Sind keine Salzionen verfügbar, wird der elektrische Strom durch H^+ und OH^- Ionen aufrechterhalten, das heißt eine Dissoziation des Wassers findet statt. Der diesem Punkt zugeordnete Strom wird als Grenzstrom bezeichnet. Im Allgemeinen wird dieser Betriebszustand vermieden, da in den Konzentratzellen die Gefahr von Hydroxidausfällungen wie z.B. $Ca(OH)_2$ besteht.

Die angelegte Spannung bewirkt einen Transport der Ionen durch die Membran. Die Integration dieses Ionenstromes über die Membranlänge ergibt die erreichbare Entsalzung. Der Hauptparameter der Zellgeometrie, welche den Entsalzungsgrad bestimmen, ist die effektive Länge und die Dicke der Spacer. Die Überströmgeschwindigkeit an den Membranen und die Spacercharakteristik beeinflussen den Ionentransfer von und zu der Membran.

Der spezifische Ionen-transfer hängt von der äquivalenten Fraktion des korrespondierenden Ions im Rohwasser, der Mobilität der Ionen und dem Membrantyp ab. Die Verwendung einwertig selektiver Anionenaustauschermembranen führt zu einer exzellenten Nitratselektivität [4],[5].

Die Qualität des Konzentrats wird hauptsächlich durch die Rohwasserzusammensetzung, die Menge an Verdünnungswasser und den Membrantyp bestimmt. Da nur Ionen die Membran passieren, müssen die Parameter im Konzentratkreislauf durch Zumischung einer bestimmten Rohwassermenge konstant gehalten werden. Das untere Limit stellt das Fällungspotential der Salze dar, welche über die

Membran in den Konzentratkreislauf transferiert wurden. Im Falle von Trinkwasser sind dies hauptsächlich Kalziumsalze wie Kalziumkarbonat oder Kalziumsulfat. Es ist jedoch möglich, den Konzentratkreislauf mit einem gewissen Grad der Übersättigung zu betreiben, welcher höher ist als jener, der beim Umkehrosroseverfahren eingestellt werden kann [6]. Bei der Elektrodialyse kann die Ausfällungsproblematik durch mehrere Maßnahmen beherrscht werden. Wie bei der Umkehrosrose kann durch Säuredosierung und Zugabe von Inhibitoren in den Konzentratstrom der Beginn der Ausfällungen zu höheren Kalziumkonzentrationen verschoben werden. Zusätzlich gibt es jedoch nur bei der Elektrodialyse die Möglichkeit durch Polumkehr erste Ausfällungen wieder aufzulösen. Dabei wird in festgelegten Zeitabständen die Polarität der angelegten Spannung und damit die Diluat- und Konzentratzellen vertauscht. Dadurch wird die Richtung der Ionenwanderung geändert und Ausfällungen auf der Konzentratseite werden aufgelöst. Die Verwendung einwertig selektiver Membranen bietet eine weitere Möglichkeit höhere Salzgehalte im Konzentrat zu erreichen. Gerade bei der Nitratentfernung kann die Elektrodialyse im Vergleich zur Umkehrosrose mit höherer Wasserausbeute betrieben werden. Mit einwertig selektiven Membranen wird die Nitratentfernung im Vergleich zur Gesamtentsalzung deutlich erhöht. Sulfat wird kaum entfernt, sodass mit Gipsausfällung praktisch nicht zu rechnen ist. Auch die Karbonatentfernung ist deutlich geringer als bei Standardmembranen oder bei Entsalzung mit Umkehrosrose.

Aufgrund der genannten Vorteile der Elektrodialyse entschied sich VA TECH WABAG für diese Technologie als physikalisches Verfahren zur Nitratentfernung. In den Jahren 1990 bis 1993 wurde das ENR[®]-Verfahren im Pilotbetrieb entwickelt [7], [8].

ENR[®]-Anlage Kleylehof

1995 entschied sich der Wasserleitungsverband nördliches Burgenland zur Errichtung einer Nitratentfernungsanlage für den Brunnen Kleylehof bei Nickelsdorf. Da dieser Brunnen zur Spitzenabdeckung des Wasserbedarfs vor allem in der Sommersaison benötigt wird, wurde ein physikalisches Verfahren, welches ein rasches Zu- und Abschalten sowie längere Stillstandszeiten ermöglicht bevorzugt. Weiters sollte die Anlage voll automatisiert sein und über die vorhandene Fernwirkanlage bedienbar sein. Ein entscheidendes Kriterium war auch die Konzentratproblematik.

Wie durch einen Pilotbetrieb bestätigt, konnten alle Kriterien am besten durch das ENR[®]-Verfahren erfüllt werden. Anfang 1996 erhielt VA TECH WABAG den Auftrag für die Errichtung einer Großanlage zur Nitratentfernung am Brunnen Kleylehof. Die Anlage wurde für eine Leistung von 40 l/s in 3 hydraulischen Stufen bei einer maximalen Rohwasserbelastung von 160 mg NO₃/l ausgelegt. Für den Fall maximaler Nitratkonzentration wurde im aufbereiteten Wasser ein Nitratwert unter 50 mg NO₃/l garantiert. Für die spezielle Anforderung des saisonalen Betriebes wurde ein Konservierungskonzept vorgesehen. Die Anlage wird aus der Betriebsleitstelle in Eisenstadt fernbedient und arbeitet vollautomatisch.

Die Hauptkomponenten sind:

- Rohwassereinspeisung
- Elektrodialyseeinheit
- Desinfektionseinheit
- Konzentratkreislauf
- Elektrodenspülkreislauf
- Konzentratentsorgung
- Dosierstationen

Das Rohwasser wird aus dem Brunnen entnommen und über Beutelfilter vorgereinigt. Entsprechend dem Wasserbedarf werden eine, zwei oder drei hydraulische Stufen per Fernwirkanlage in Betrieb

genommen. Die PLC steuert die entsprechenden Flussraten und verteilt das Rohwasser auf ein, zwei oder drei Elektrodialysestacks.

Die Membranstapel bestehen aus Standard Kationenaustauschermembranen und einwertig selektiven Anionenaustauschermembranen ausgerüstet. Jedem Elektrodialysestack ist ein Gleichrichter zugeordnet, dessen Spannung manuell der jeweiligen Rohwasserleitfähigkeit und der erwünschten Nitratkonzentration im Diluat angepasst wird. Die Polarität der Elektrodialysestacks wird in fixen Zeitabständen durch die PLC geändert.

Der Ablauf der Diluatseite der Elektrodialysestacks wird über eine UV-Desinfektionsanlage geleitet. Die Qualität des Diluates wird über eine mit dem Nitratwert korrelierende Leitfähigkeitsmessung überwacht. Erfüllt das aufbereitete Wasser das Leitfähigkeitskriterium, fließt das Produktwasser in den Reinwassertank, aus dem es in das Trinkwassernetz eingespeist wird. Bei Überschreitung eines einstellbaren Maximalwertes der Leitfähigkeit, wird das Diluat wieder in den Brunnen zurückgeführt.

Die Qualität des Konzentrates wird ebenfalls über die Leitfähigkeit kontrolliert. Entsprechend dem vorgewählten Sollwert wird Rohwasser in den Konzentratkreislauf zugemischt. Da das Konzentrat gleichzeitig als Elektrodenspüllösung dient mündet der Überlauf des Zirkulationstanks im Tank des Elektrodenspülkreislaufes. Der Überlauf des Elektrodenspültanks fließt in ein Pufferbecken, von dem es in einen Stapelteich gefördert wird.

Neben der Polumkehr werden zur Beherrschung von Ausfällungen im Elektrodialysestack Säure und Polyphosphat in den Konzentratkreislauf dosiert. Als zusätzliche Maßnahme werden die Elektrodialysestacks in fixen Intervallen automatisch mit einer Salzsäurelösung gereinigt.

Für den Fall lang andauernder Stillstandszeiten ist die Anlage mit einer Konservierungsstation für die Elektrodialysestacks ausgerüstet.

Ergebnisse der ENR[®]-Anlage Kleylehof

Die ENR[®]-Anlage Kleylehof wurde im August 1997 in Betrieb genommen. Zum Zeitpunkt der Inbetriebsetzung der Anlage war der Nitratgehalt im Rohwasser bei ca. 120 mg NO₃/l. Die Ermittlung des Grenzstromes zeigte, dass Nitratkonzentrationen bis ca. 25 mg NO₃/l erreichbar waren. Für einen optimalen Betrieb und gemäß Anforderung des Kunden wurde die Stackspannung für eine Diluatqualität von 40 mg NO₃/l eingestellt. Bei diesem Betriebszustand wurde die Wasserhärte des Trinkwassers um 23% reduziert. Tabelle 1 zeigt eine typische Analyse von Rohwasser, Produktwasser (Trinkwasser) und Konzentrat.

Tabelle 1 Ergebnisse der ENR[®]-Anlage Kleylehof

Parameter	Einheit	Rohwasser	Produkt	Konzentrat
pH-Wert	-	7,4	7,5	7,6
Leitfähigkeit	µS/cm	850	640	2.820
TDS	mg/l	704	550	2.387
Gesamthärte	meq/l	9,04	6,97	31,86
Alkalität	meq/l	4,21	3,97	8,51
Langelier Index	-	0,0	0,0	1,0
Calcium	mg Ca/l	115	85	433
Magnesium	mg Mg/l	40	33	124
Natrium	mg Na/l	11	11	15
Kalium	mg K/l	2,6	2,5	4,6
Chlorid	mg Cl/l	45	25	270
Bikarbonat	mg HCO ₃ /l	257	242	519
Sulfat	mg SO ₄ /l	113	110	132
Nitrat	mg NO₃/l	120	41	889

Die Wasserqualität bezüglich der hygienischen Parameter ist als einwandfrei zu bezeichnen. Weder im Rohwasser noch im aufbereiteten Wasser sind koloniebildende Einheiten nachweisbar.

Bis zum Jahr 2000 wurde die Anlage nur in der Sommersaison betrieben und von Ende Oktober bis Anfang Mai stillgelegt und konserviert. Der saisonale Betrieb der Anlage und der Service der Elektrodialysestacks verlief planmäßig und unproblematisch.

Ab der Saison 2000/01 entschloss sich der Betreiber, die Anlage auch während der Wintermonate in einem Bereitschaftsbetrieb zu belassen. Da der Wasserbedarf im Winter relativ gering ist, wird die Anlage, unter Beachtung der ohne Konservierung maximal möglichen Stillstandszeiten, mit einem Elektrodialysestack betrieben. Dabei werden die Elektrodialysestacks regelmäßig gewechselt. Diese Betriebsweise erwies sich als optimal, da die Anlage jederzeit sofort verfügbar ist und der Konservierungsaufwand auch hinsichtlich der Aggregate, Rohrleitungen, Armaturen etc. entfällt.

Der jährliche Service der Anlage wird jeweils vor Beginn der Sommersaison durchgeführt. Bei den Elektrodialysestacks werden dabei die Membranen, Spacer und Elektroden geprüft. Bisher wurden praktisch nur die Endmembranen der einzelnen Membranstapel getauscht. Damit bleibt der Membranersatz weit unter dem garantierten Wert von 10% pro Jahr. Auch bei den Elektroden wurden wesentlich längere Standzeiten erreicht als ursprünglich angenommen.

Die Leistung der Anlage ist nach fast 8 jährigem Betrieb unverändert gut. Da die Rohwasserqualität nahezu gleich blieb, sind auch die Produktqualitäten konstant.

Entsorgung des Konzentrates

Verwertung als Bewässerungswasser

Speziell durch den saisonalen Betrieb und die Lage der Aufbereitungsanlage stellt die Beimengung des Konzentrats in landwirtschaftliches Verregnungswasser die optimale Verwertung des Konzentrats dar [9]. Tabelle 3 zeigt die wichtigsten Parameter, welche die Qualität von Beregnungswasser bestimmen. Der Gesamtsalzgehalt und die Chloridkonzentration des Konzentrats sind relativ hoch. Dem gegenüber sind die Werte von Nitratanteil, SAR (Sodium Adsorption Ratio), Magnesium-Index und RSC (Residual Sodium Carbonate) des Konzentrats deutlich besser als die von Rohwasser und Produktwasser.

Durch den Einsatz von einwertig selektiven Anionenaustauschermembranen liegt der Nitratanteil des Konzentrates deutlich über der des Rohwassers. Der Gewichtsanteil im Rohwasser beträgt 17 %, während der Gewichtsanteil von Nitrat im Konzentrat 37 % des Gesamtsalzgehaltes ist.

Dank der niedrigen Natriumkonzentration im Rohwasser ist der SAR-Wert (siehe Gl. 1) ebenfalls niedrig. Eine Beeinträchtigung der Ernte auf den berechneten Feldern ist daher nicht zu erwarten.

Gleichung 1 SAR (Sodium Adsorption Ratio)

$$SAR = \frac{c_{Na}}{\sqrt{\frac{c_{Ca} + c_{Mg}}{2}}} \left[\frac{meq}{1} \right]$$

Obwohl Magnesium ein pflanzlicher Nährstoff ist, darf die Magnesium Fraktion (siehe Gl. 2) den Wert 50 nicht übersteigen [11].

Gleichung 2 Magnesium Fraktion

$$Mg - Fraktion = \frac{c_{Mg}}{c_{Mg} + c_{Ca}} * 100 [eq\%]$$

Grundsätzlich sollte im Grundwasser die Alkalität geringer als die Gesamthärte sein. Dadurch ist der RSC-Wert negativ und das Wasser ist für Verregnungszwecke geeignet.

Tabelle 2 Parameter für die Verregnung

Parameter	Einheit	Rohwasser	Produkt	Konzentrat
TDS	mg/l	704	550	2387
Chlorid	mg/l	45	25	270
Nitrat	eq%	19,8%	8,7%	43,2%
SAR	meq/l	0,225	0,256	0,163
Mg-Index	eq%	36,4%	39%	32%
RSC	meq/l	-4,8	-3,0	-23,4

Das produzierte Konzentrat ist daher für die direkte Verregnung von Pflanzen, welche Chloride tolerieren geeignet. Da das Konzentrat jedoch mit anderen Bewässerungswässern vermischt wird, ist eine Beregnung praktisch aller Pflanzen zulässig.

Seit Inbetriebnahme der ENR®-Anlage Kleylehof wird das anfallende Konzentrat praktisch ausschließlich in der Bewässerung des lokalen landwirtschaftlichen Großbetriebs verwertet. Es konnten keinerlei negative Auswirkungen festgestellt werden.

Entsorgung in der lokalen kommunalen Kläranlage

Zur Gewährleistung der Entsorgungssicherheit wurde als Alternativkonzept auch die Einleitung in die Kläranlage Nickelsdorf vorgesehen. Im allgemeinen stellt die Einleitung in eine lokale Kläranlage die geringsten Anforderungen an das Konzentrat, da die Trinkwasserversorgung und Abwasserentsorgung den gleichen Kundenkreis umfasst und dadurch die Wasser und Salzbilanz

ausgeglichen ist. Im Fall der ENR[®]-Anlage Kleylehof und der Kläranlage Nickelsdorf ist diese Bilanz nicht ganz zutreffend, da das Trinkwasser in ein überregionales Netzwerk eingespeist wird und die Trink- und Abwasserbilanz der beiden Anlagen nicht übereinstimmen.

Aus diesem Grund wurden im Oktober 1997 Versuche durchgeführt, um die Effekte der Einleitung in die Kläranlage zu untersuchen. [12]. Eine Gesamtmenge von 4520 m³ Konzentrat wurde aus dem Stapelteich in die Kläranlage gepumpt und zwar bei einer konstanten Flussrate von 6,4 m³/h. Durch die geringe hydraulische Grundbelastung der Kläranlage wurde die hydraulische Fracht um ca. 30 % erhöht. Die Ergebnisse zeigten, dass die gesamte Nitratfracht bereits im Kanal zur Kläranlage abgebaut wurde. Durch den Kohlenstoffbedarf des Denitrifikationsprozesses und den Verdünnungseffekt verringerte sich die CSB Konzentration im Kläranlagenzulauf. Der Salzgehalt im Ablauf der Kläranlage erhöhte sich nur leicht. Es ergaben sich keine merkbaren Einflüsse auf die Ablaufqualität der Kläranlage und alle Grenzwerte und Abbauraten wurden problemlos eingehalten.

Literatur

- [1] PACKHAM R.F.; Public health and regulatory aspects of inorganic nitrogen compounds in drinking water; International Workshop on Inorganic Nitrogen Compounds and Water Supply; Hamburg 1991
- [2] PACKER P.J., CAYGILL C.P.J., HILL M.J., LEACH S.A.; Regional variation in potable water nitrate concentration and its effect on total dietary nitrate intake; J. Water SRT – Aqua Vol. 44 No. 5 (1995), pp. 224 – 229
- [3] ROHMANN U., SONTHEIMER H.; Nitrat im Grundwasser, Ursachen, Bedeutung, Lösungswege; DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) 1985
- [4] MIZUTANI Y.; Ion exchange membranes with preferential permselectivity for monovalent ions; Journal of Membrane Science, 54 (1990), pp. 233 – 257
- [5] EYAL A., KEDEM O.; Nitrate selective anion exchange membranes; Journal of Membrane Science, 38 (1988), pp. 101 – 111
- [6] RAUTENBACH R., KOPP W., OPFBERGEN G., PETERS T., HELEKES R.; Prozeßvergleich von Umkehrosmose und Elektrodialyse am Beispiel der Nitratentfernung aus Grundwässern; Chem.-Ing.-Tech. 58 Nr. 12 (1986), pp. 938 – 945
- [7] HELL F., LAHNSTEINER J., FRISCHHERZ H., NOVALIC S; Removal of nitrate by electrodialysis. IWSA / AIDE Workshop on Membranes in Drinking Water Production, Paris March 27th – 29th, 1995 France
- [8] HELL F, LAHNSTEINER J.; „The Application of Electrodialysis for Drinking Water Treatment“ Springer monograph “Water Resources Quality” pp.: 315 - 327
- [9] EBERHARDT R.; Aufbereitung von nitratreichem Wasser am Brunnen Kleylehof mittels Elektrodialyse unter besonderer Berücksichtigung der Behandlung des Konzentrats; Dissertation Universität für Bodenkultur Wien, 1993
- [10] ÖWWV-Arbeitsbehelf Nr. 11; Österreichischer Wasserwirtschaftsverband, Empfehlungen für Bewässerungswasser, 1992
- [11] Amt der Burgenländischen Landesregierung; Auswirkungen der Einleitung des Konzentrates der Wasseraufbereitungsanlage beim Brunnen Kleylehof auf der Kläranlage Nickelsdorf; Untersuchungsbericht, 1998