

Chemikaliendosierung bei der Abwasserbehandlung mit Hilfe von Membranen

Krassimira Kuzmanova, Sofia,

Ivan Sekoulov, Hamburg

1. Einleitung

In den neuen EU- Wasserrichtlinien wird der Schutz der Vorfluter vor Eutrophierung weiterhin eine große Rolle spielen. Es ist zu erwarten, dass ab 2008 auch bei kleinen Kläranlagen (≤ 10.000 EWG) die N- und P- Elimination gefordert wird. Das bedeutet, dass schon jetzt nach geeigneten technisch-wirtschaftlichen Lösungen in diesem Bereich gesucht werden muss.

Für die P-Elimination werden seit langem erprobte und optimierte P- Fällungseinrichtungen angewandt. Die bei großen Kläranlagen mit Erfolg betriebene Automatisierung der Dosierungsprozesse mit Hilfe von Mess- und Steuerungstechnik erwies sich für kleine Kläranlagen als nicht sinnvoll. Hier sind die Dosierungsprozesse zu aufwendig und mit hohen Kosten verbunden. Dazu kommt noch, dass es durch die besonders ausgeprägten Tag-/Nacht-Belastungsganglinien, in Verbindung mit langen Betriebspausen, oft zu Ausfall und Verstopfung der Dosiereinrichtungen und Leitungen kommt.

Einer neuen Möglichkeit, die Fällmittel, aber auch andere Chemikalien, in das Abwasser mit Hilfe von permeablen oder semi-permeablen Membranen zu dosieren, wurde nachgegangen.

Über die erzielten Laborergebnisse und die technischen Lösungsmöglichkeiten und Versuche auf der Kläranlage Weilbach (Österreich) wird berichtet.

2. Grundlagen

Membrane und Membranprozesse haben eine ganz erhebliche technische und wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Synthetische Membrane haben sich in den vergangenen Jahren von einem nützlichen Laborhilfsmittel zu einem Industrieprodukt entwickelt. Sie werden heute im großen Maßstab eingesetzt, z.B. zur Trinkwasseraufbereitung, zur Reinigung von Industrieabwasser und Rückgewinnung von Wertstoffen aus demselben, bei Membranverfahren zur biologischen Abwasserreinigung usw. Aus der Anwendung in der Medizin ist die Benutzung von Pflaster für die Abreicherung von Medikamenten über die Haut zu erwähnen. Diese Methode liegt sehr nahe an dem neu entwickelten Verfahren der Dosierung von Chemikalien für die Abwasserreinigung mit Hilfe von Membranen. Bei der Charakterisierung mikroporöser Memb-

rane stehen die Beschreibung der Porenstruktur, ihre Trenneigenschaft sowie Eigenschaften des Membranmaterials im Vordergrund (1).

Die Angaben bieten jedoch nur Orientierungshilfe bei der Membranauswahl.

Für viele komplexe Stoffsysteme in der Praxis sind sie nicht im Voraus abschätzbar.

Zur Auslegung von Membranmodulen sind daher zusätzlich zu den vorliegenden Membrandaten Versuche im Labor- und Pilotmaßstab notwendig.

Der Stofftransport durch synthetische Membrane lässt sich auch anhand von Modellen beschreiben.

Die permeierenden Stoffe werden durch Konvektion unter der treibenden Kraft eines hydrostatischen Druckes oder Konzentrationsgradienten transportiert. Der konvektive Strom kann durch das Hagen-Poiseuillische Gesetz und der diffusive Strom durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden (2).

Die Geschwindigkeit des durch Diffusion bedingten Stofftransportes folgt dem ersten Fick'schen Gesetz, nach dem die Transportgeschwindigkeit (v) bei einem in einer Richtung vorliegenden Konzentrationsgefälle und gleichbleibendem Querschnitt proportional dem Konzentrationsgefälle (Δc) und dem Querschnitt (A) ist:

Richtung vorliegenden Konzentrationsgefälle und gleichbleibendem Querschnitt proportional dem Konzentrationsgefälle (Δc) und dem Querschnitt (A) ist:

$$v = -D * A * \Delta c$$

v : flächenspezifischer Fluss durch die Membran [$\text{g}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$]

D : Diffusionskoeffizient [m^2/h]

A : Fläche [m^2]

Δc : Konzentrationsgefälle

Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt die Diffusion im stationären System:

$$v = -D * \frac{dc}{dx}$$

dc/dx : Konzentrationsgradient

Ist der Stoff (Fällmittel), wie in der beabsichtigten Anwendung, von der Membran eingeschlossen, so ergibt sich aus der Integration des 1. Fick'schen Gesetzes:

$$v = -D * \frac{\Delta c}{l}$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{A * D * K * \Delta c}{l}$$

K: Verteilungskoeffizient zwischen Membranen und Stoffreservoir

3. Laboruntersuchungen

Die Laboreinrichtung für die Bestimmung der Membrancharakteristik bezüglich der Permeabilität bei verschiedenen Chemikalien ist im Bild 1 zu sehen. 100 ml Fällmittellösung sind durch eine Membran von den 300 ml destillierten Wassers getrennt.

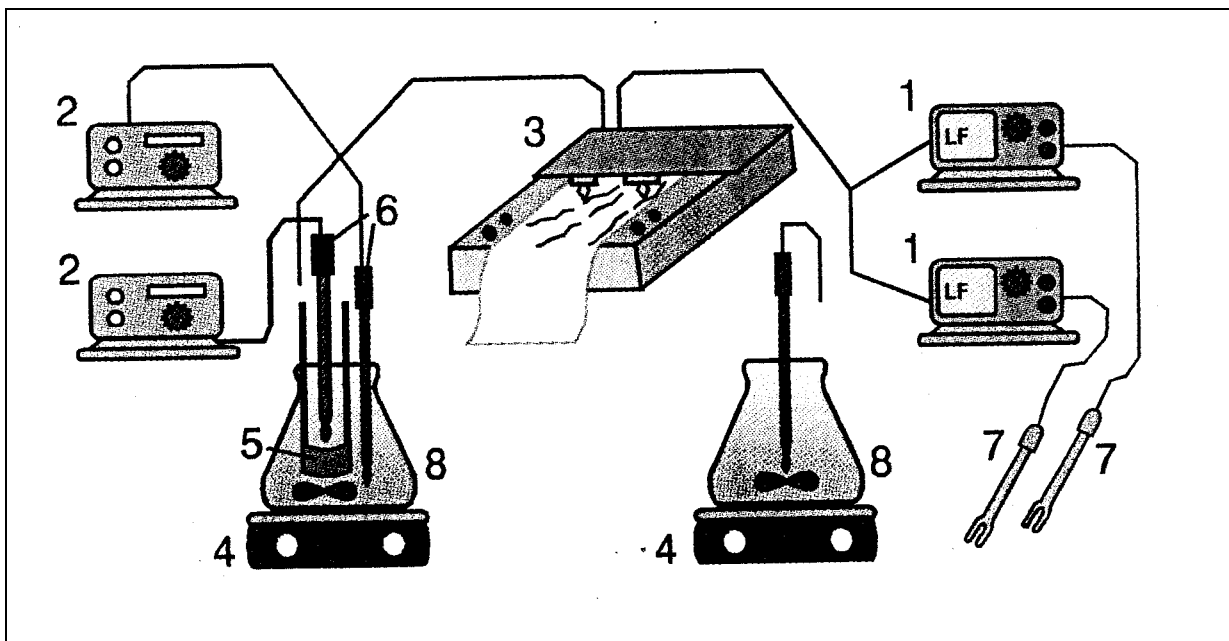


Bild 1 : Laboreinrichtung: 1-Leitfähigkeitsmessgerät, 2-pH-Messgerät, 3-Schreiber, 4-Magnetrührer, 6,7-Elektroden (pH-Wert und Leitfähigkeit), 8-Erlenmeyer-Kolben

Die Ergebnisse der Dosierung von FeCl_3 durch eine Polykarbonatmembrane sind in Bild 2 und 3 gegeben.

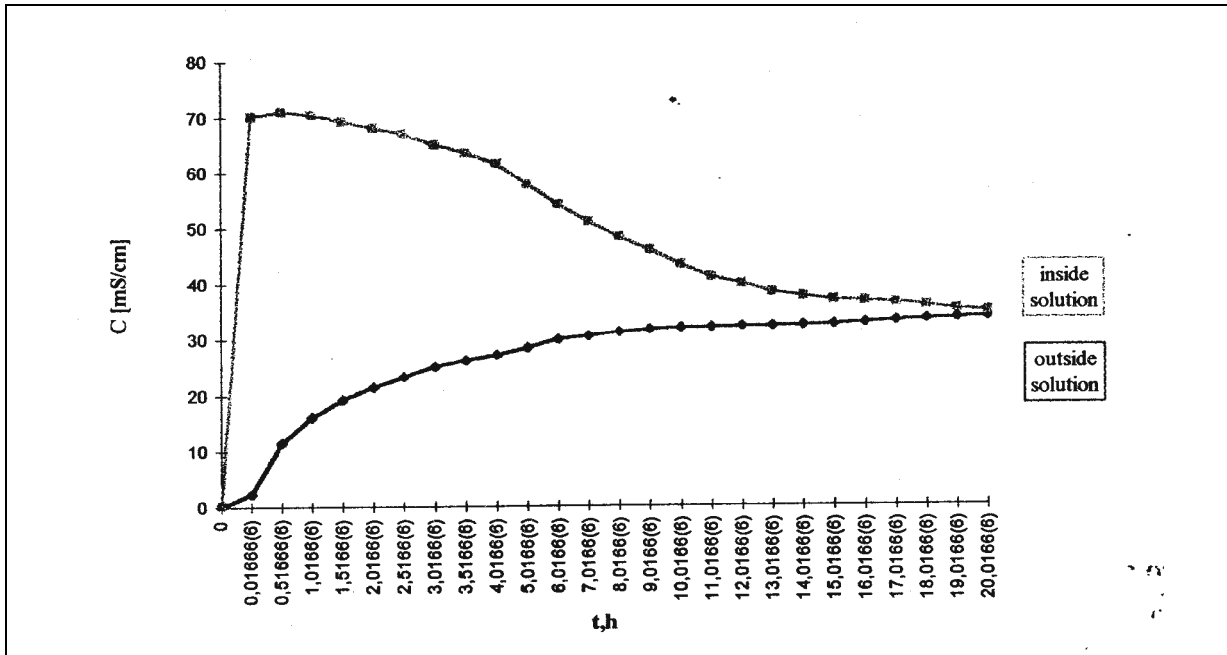


Bild 2: Veränderung der Leitfähigkeit C [mS/cm] mit der Zeit t [h] durch eine Polykarbonatmembrane ($d_0 = 0,4 \mu\text{m}$, $A = 7,5 \text{ cm}^2$); 100ml 12% FeCl_3 diffundiert in 300ml destilliertes Wasser und umgekehrt.

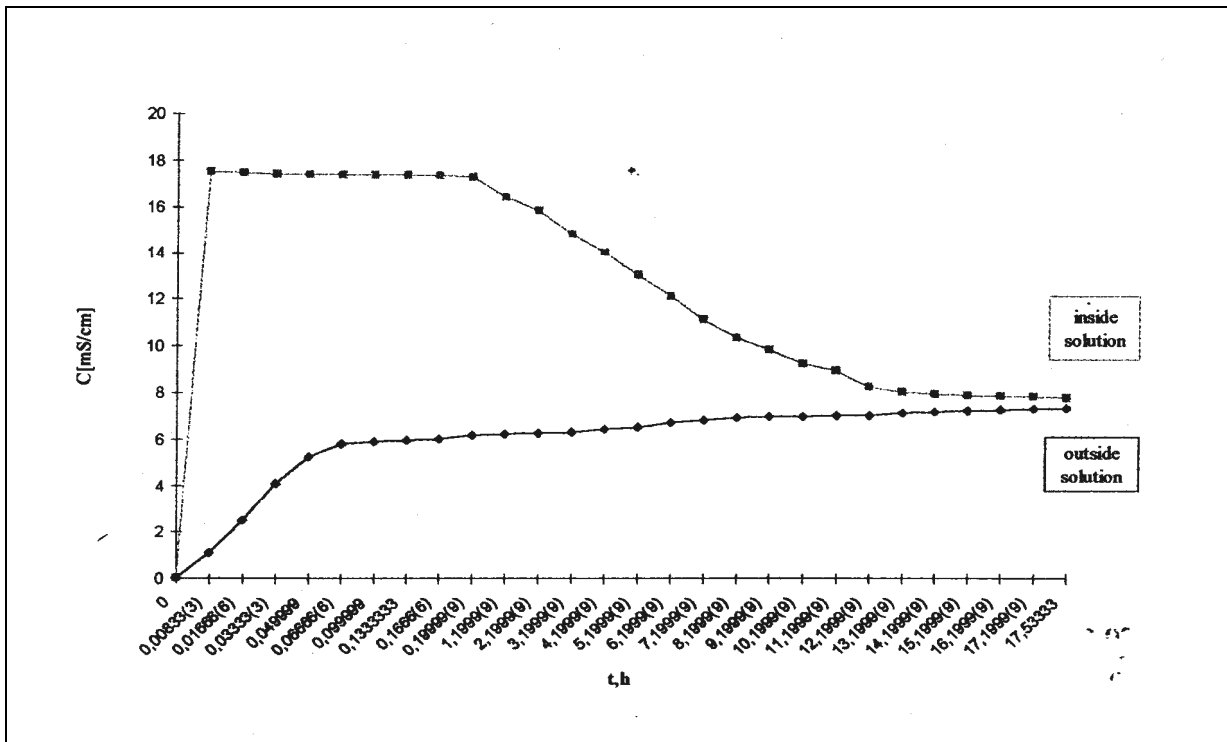


Bild 3: Veränderung der Leitfähigkeit C [mS/cm] mit der Zeit t [h] durch eine Polykarbonatmembrane ($d_0 = 0,1 \mu\text{m}$, $A = 2,0 \text{ cm}^2$); 100ml 13 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ diffundiert in 300ml destilliertes Wasser und umgekehrt.

4. Halbtechnische Versuche

Auf der Kläranlage Weilbach (Österreich), die für eine vollbiologische Reinigung mit N- und P-Elimination (650 EW) ausgebaut ist, konnten technische Versuche mit dem Membrandosator durchgeführt werden.

Die P-Elimination auf der Kläranlage erfolgte mit vollautomatischer Dosierung des Fällmittels direkt in das Belebungsbecken.

Während der Versuchszeit, die sich vom 12.11.01 bis zum 18.05.02 erstreckte, konnte die neu entwickelte Dosierungsmethode unter normalen Betriebsbedingungen überprüft werden. Ein Kanister (20 l) wurde mit permeablen Membranen versehen, die zum kontrollierten Abfluß des Inhaltes (Fällmittel) in das Belebungsbecken dienten (Bild 4, Bild 5).

Bild 4: Kanister mit permeablen Membranen für kontrollierten Abfluß des Fällmittels (VTA-Produkt), das auf der Kläranlage benutzt wurde

Bild 5: Einblick in das Belebungsbecken mit eingetauchtem Membrankanister, der als Fällmitteldepot dient

Die ersten Versuchsergebnisse, die hauptsächlich für die Praktikabilität der Methode von Bedeutung sind, können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Durchlässigkeit der Membrane hat sich während des Versuchs nicht verändert. Befürchtete Ausfällungen an der Innen- oder Außenseite der Membrane sind nicht eingetreten.
- Die gewünschte Dosiermenge an Fällmittel kann über die Membrancharakteristik und die Anzahl der Membrane bestimmt werden.
- Die Dosiermenge kann auch einfach über die Anzahl der Membrankanister geregelt werden.

Die Überwachungswerte von $P \leq 2 \text{ mg/l}$ konnten mit der neuen Dosiermethode auch weiterhin sicher eingehalten werden, wie z.B. :

Tabelle 1: P-Elimination mit Hilfe von Membranen

	P _{Zulauf}	P _{Ablauf}
	[mg/l]	[mg/l]
eine Metallmembrane	7,99	1,16
eine Feinmembrane	7,47	0,53
eine Feinmembrane	9,28	0,51
zwei Feinmembrane	14,50	0,73

Es ist sichtbar geworden, dass die Membrandosierung eine Alternative für die Dosierung von Chemikalien in Kleinkläranlagen sein kann. Neben dem Membrankanister sind weitere technische Lösungen möglich, die in Abhängigkeit von den Gegebenheiten vor Ort bestimmt werden.

Eine Lösung für Membrandosierung mit statischem Druck als treibende Kraft ist in Bild 6 gezeigt.

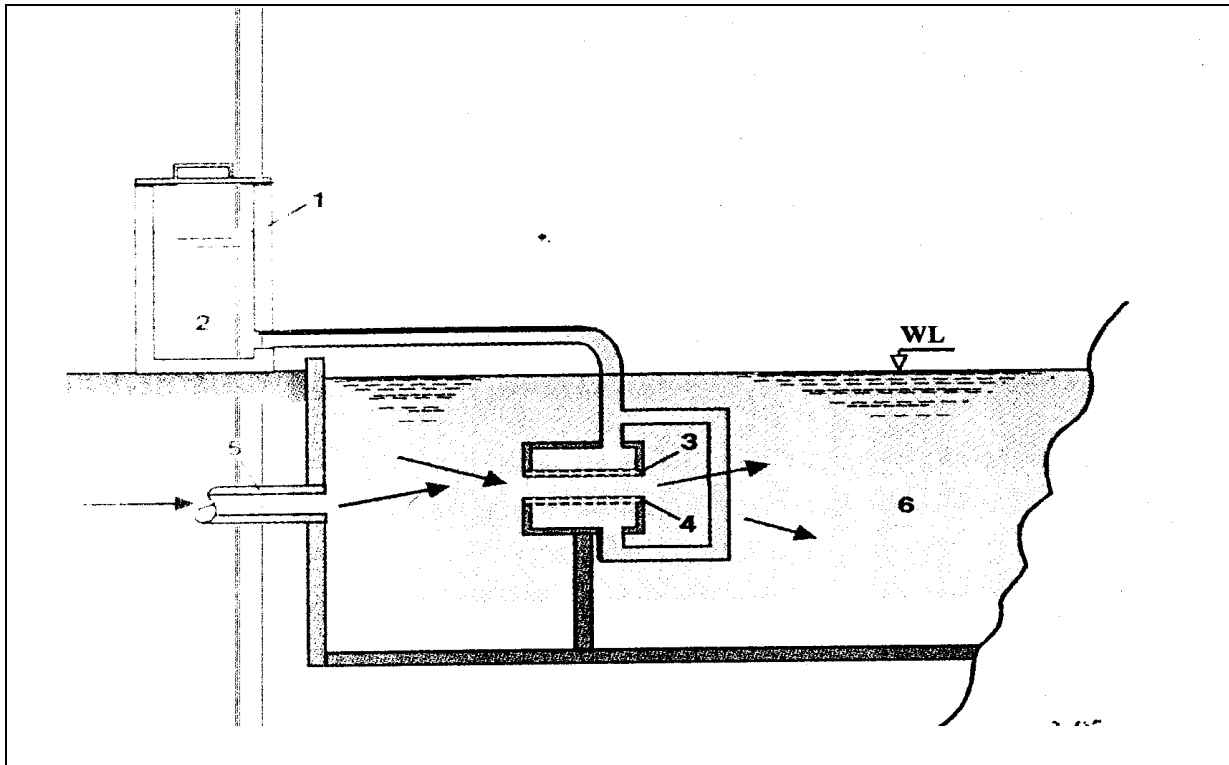


Bild 6: Membrandosierung mit statischem Druck
1-Vorratsgefäß, 2-Fällmittel, 3-4-Membrane, 5-Zulauf, 6-Reaktor
(z.B. Belebungsbecken)

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Dosierung von Chemikalien in der Wasser- und Abwassertechnik über definierte Membrane stellt eine technisch-wirtschaftliche Lösung für kleine Anlagen dar.

Wichtige Vorteile des Verfahrens sind:

- keine elektrische Energie notwendig
- keine beweglichen Teile
- leichter Betrieb
- Geringes Risiko für Überdosierung: das System ist weitgehend selbstregulierend. Die Grenzschichterneuerung steuert den Fällmittelabfluß
- anpassungsfähig an verschiedene Bedingungen
- Breiter Anwendungsbereich wie z.B. Zudosierung von Fällmitteln, Flockungshilfsmitteln, pH-Regulierung, z.B. Methanol für die Denitrifikation u.ä.

Dieses Verfahren kann als eine Erweiterung der Möglichkeiten in der Chemikaliendosierung für kleine Kläranlagen oder kleine Prozesswasserströme in der Industrieabwasserreinigung angesehen werden.

6. Literatur

1. **Bitter, J.G.** Transport mechanisms in membrane separation processes, University of Twente, Enschede, The Netherlands (1991)
2. **Mulder, M.** Basic principles of Membrane Technology, Center of Membrane Science and Technology, Enschede, The Netherlands

Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Herrn Ortner und Herrn Marek – VTA Engineering und Umwelttechnik GmbH Passau – für die freundliche Unterstützung der technischen Versuche.

Anschrift der Verfasser:

Dipl.Ing. Krassimira Kuzmanova
Delphin Ecotechnica GmbH
Timok 4
BG – 1202 Sofia

Prof. Dr.-Ing. Ivan Sekoulov
Sekoulov und Partner, Ingenieurbüro für Abwassertechnik GbR
Nartenstr.4a
D – 21079 Hamburg