

Stickstoffelimination aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Tobias Morck

aus Düsseldorf

Tag der mündlichen

Prüfung: 11.02.2011

Hauptreferent: em. Prof. Dr.-Ing. E.h. Hermann H. Hahn, Ph.D.

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Josef Winter

Karlsruhe 2011

Kurzfassung

Die stoffverändernden Prozessschritte der Schlammbehandlung bewirken umfangreiche Nährstofffreisetzungen. Durch die Rückführung der Schlammwässer werden dadurch die Verfahren der Abwasserreinigung beeinflusst. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Problem der Stickstoffrückbelastung aus stickstoffreichen Schlammwässern. Bei einer Mitbehandlung im Hauptstrom einer Kläranlage kann eine Rückbelastung von etwa 15 – 25 % bezogen auf die N-Zulaufracht auftreten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neben der Erprobung einer neuartigen Verfahrenstechnik zur Stickstoffreduktion im Teilstrom, das Rückgewinnungspotenzial von Stickstoff aus Schlammwasser zu nutzen. Dies wird an einem Hybridverfahren aus Ionenaustausch und Elektrodialyse untersucht.

Zunächst wurde das Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-ZEOLITH, einem natürlichen Zeolith der Kombination Phillipsit/Chabasit, aus Modell- und Schlammwasser detailliert beschrieben. In Batchversuchen zeigte sich, dass ein für die Sorption günstiges Gleichgewicht vorliegt, mit einer hohen Austauschkapazität und einer raschen Gleichgewichtseinstellung. Mit zunehmender Komplexität der Abwasserzusammensetzung veränderte sich das Sorptionsverhalten. In Filterversuchen konnten Selektivitätseffekte bezüglich der Sorption aus Schlammwasser herausgearbeitet werden. Dabei wurde das Ammoniumion als die von PC-ZEOLITH bevorzugteste Komponente charakterisiert.

Die Regeneration der mit Ammonium beladenen Austauscher wurde mit Kochsalzlösung und Natronlauge untersucht. Der Wirkungsgrad der Regeneration stieg mit der Natriumkonzentration und mit dem pH-Wert im Regenerationsmittel. Im periodischen Wechsel von Beladung und Regeneration wurden hohe Zyklenzahlen erzielt.

Bei der elektrodialytischen Regeneration wird der beladene Austauscher im elektrischen Feld regeneriert. Die rückgetauschten Ammoniumionen werden als Ammoniumsulfat in einer Konzentratlösung angereichert. Bei den Untersuchungen konnten die folgenden Einflussfaktoren erarbeitet werden: (I) Eine höhere Stromdichte führt zu höheren Natriumüberschüssen in der Flüssigphase der Ionenaustauscherkammer. Damit steigt der Regenerationsgrad. (II) Befinden sich kleinere Sorbenskörner in der Ionenaustauscherkammer steigt die überführte Masse an Ammonium in den

Konzentratkreislauf; zusätzlich sinkt der spezifische Energiebedarf. (III) Über das Schlammwasser werden neben Ammonium weitere Kationen in das System eingebracht. Dadurch steigt der Regenerationsgrad etwas langsamer und die erzielten Stromausbeuten sind etwas geringer.

Abstract

In the process of anaerobic sludge treatment, an extensive release of nutrients takes place. Mainstream processes at wastewater treatment plants are largely influenced by anaerobic digester dewatering flows. This work deals with the sidestream treatment of nitrogen-rich sludge return liquors. Approximately 15 – 25 % of the total nitrogen load on the treatment plant arises from return liquors.

This work aims to investigate a novel sidestream treatment configuration for nitrogen removal and recovery by using a hybrid process combining ion exchange and electrodialysis.

First, the selective elimination of ammonium ions from synthetic wastewater and sludge dewatering liquid is studied by using a phillipsite/chabasite-type natural zeolite (PC-ZEOLITE). Batch experiments showed a favourable equilibrium isotherm with high exchange capacity and short time to reach equilibrium. With higher complexity of the wastewater composition the sorption behaviour changed. Selectivity effects were presented in detail in fixed bed filter experiments. Ammonium was distinguished to be the most favoured ion for the sorption onto PC-ZEOLITE from sludge dewatering liquid.

Regeneration of the ammonium loaded ion exchanger was carried out using sodium chloride and sodium hydroxide. Regeneration efficiency increased as sodium concentration and pH value increased in the regeneration medium. A large number of cycles was achieved in periodically alternating loading and regeneration runs.

During electro-dialytic regeneration the loaded exchanger is regenerated inside an electric field. Re-exchanged ammonium ions are concentrated as ammonium sulphate in solution form. Within the experiments the following effects could be observed: (I) A higher current density results in a higher overplus of sodium in the liquid phase of the ion exchange chamber and increases the grade of regeneration. (II) The use of smaller sorbent grain sizes inside the electro-dialysis cell enhances the mass of permeating ammonium ions into the concentrate chamber. In addition, a decrease of specific energy demand is observed. (III) Besides ammonium, other cations are introduced into the system by using sludge dewatering liquid. Thus, the grade of regeneration increases slower and the achieved current efficiency is slightly smaller.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xvii
Tabellenverzeichnis	xxi
Symbolverzeichnis	xxiii
1 Einleitung	1
1.1 Problematik	1
1.2 Zielstellung der Arbeit	3
1.3 Aufbau der Arbeit	5
2 Grundlagen und Stand des Wissens	7
2.1 Rückläufe aus der Schlammbehandlung	7
2.1.1 Schlammwasseranfall	7
2.1.2 Beschaffenheit der Schlammwässer	8
2.1.3 Verfahren zur separaten Schlammwasserbehandlung	10
2.2 Natürliche Zeolithe als Sorptionsmaterialien	13
2.2.1 Allgemeines	13
2.2.2 Zusammensetzung und Struktur natürlicher Zeolithe	14
2.2.3 Sorptionseigenschaften natürlicher Zeolithe	15
2.2.4 Natürliche Zeolithe in der Abwassertechnik	17
2.3 Beschreibung von Sorptionsphänomenen	20
2.3.1 Sorptionsgleichgewicht	20
2.3.2 Sorptionskinetik	24
2.3.3 Durchbruchverhalten in Sorptionsfiltern	27
2.4 Elektrodialytische Verfahren zur Ionentrennung	30
2.4.1 Prinzip der Elektrodialyse	30
2.4.2 Ionenaustauschermembranen	31
2.4.3 Grenzstromdichte	32
2.4.4 Elektrodialyseverfahren mit Ionenaustauschern	35
3 Material und Methoden	37
3.1 Charakterisierung des Schlammwassers	37
3.2 Charakterisierung des Sorbens	38
3.2.1 Mineralogische Untersuchungen	38
3.2.2 Bodenphysikalische und bodenchemische Untersuchungen	38
3.2.3 PC-Zeolith	39

3.3	Durchführung der Batchversuche	43
3.4	Durchführung der Filterversuche	47
3.5	Durchführung der Versuche zur elektrodialytischen Regeneration . . .	50
3.5.1	Versuchsanlagen	50
3.5.2	Bestimmung der Grenzstromdichte	53
3.5.3	Versuche zur diskontinuierlichen elektrodialytischen Regeneration	54
3.6	Analytik	55
4	Ergebnisse und deren Interpretation	59
4.1	Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-ZEOLITH	59
4.1.1	Sorptionsgleichgewichte	59
4.1.1.1	Einfluss der Sorptivausgangskonzentration	59
4.1.1.2	Einfluss konkurrierender Kationen	61
4.1.1.3	Einfluss des pH-Wertes	62
4.1.1.4	Einfluss der Abwasserzusammensetzung	64
4.1.1.5	Einfluss der SorbenskorngroÙe	65
4.1.1.6	Einfluss der Kontaktzeit	67
4.1.2	Sorption im Festbett	67
4.1.2.1	Einfluss der SorbenskorngroÙe	67
4.1.2.2	Einfluss des Volumenstroms	69
4.1.2.3	Einfluss der Abwasserzusammensetzung	71
4.2	Regenerationsverhalten ammoniumbeladener PC-ZEOLITHE	75
4.2.1	Regeneration im Batchexperiment	75
4.2.2	Regeneration im Filterbetrieb	78
4.3	Wiederbeladung regenerierter Austauscher im Batchexperiment . . .	80
4.4	Elektrodialytische Regeneration	81
4.4.1	Grenzstromdichte	81
4.4.2	Einfluss der Stromdichte	83
4.4.3	Einfluss der SorbenskorngroÙe	86
4.4.4	Einfluss der Abwasserzusammensetzung	89
4.4.5	Wiederbeladung elektrodialytisch regenerierter Austauscher .	93
5	Diskussion	95
5.1	Sorptionsverhalten von Ammonium an PC-Zeolith	95
5.2	Elektrodialytische Regeneration	98
5.3	Verfahrenstechnische Optimierungsmöglichkeiten	102

6 Zusammenfassung	105
A Anhang	107
Literatur	117
Schriftenreihe SWW - Karlsruhe	133