



**RWTH AACHEN
UNIVERSITY**

13. AACHENER TAGUNG WASSERTECHNOLOGIE

Verfahren der Wasseraufbereitung
und Abwasserbehandlung

29. - 30. Oktober 2019 | Aachen | Eurogress



Membranbioreaktor als Teilprozess der Reinigung von Galvanikabwässern

Teresa Garstenauer¹, Bernhard Mayr¹

Keywords: Membranbioreaktor; Galvanikabwasser; CSB; Schwermetalle

1 Einleitung

In Membranbioreaktoren (MBR) wird biologische Abwasserreinigung mit Membrantechnik kombiniert. Die in Modulen angeordneten Membrane werden zum Rückhalt der Biomasse in einem Belebtschlammbecken verwendet. Im gegenständlichen Fall der submers installierten Module sorgt eine bodennahe Druckbelüftung für den aeroben Abbau von organischen Inhaltsstoffen sowie für die Abscherung der Schlammpartikel von der Membranoberfläche.

In der Galvanikindustrie wird bei der Oberflächenbehandlung von Metallzeugnissen Abwasser generiert, welches Chrom, Eisen, Zink und andere Schwermetalle enthält. Es finden sich aber auch organische Inhaltsstoffe aus der Entfettung der Metalloberflächen in gelöster Form im Abwasser, die über den Summenparameter CSB abwassertechnisch beschrieben werden können.

An dem betreffenden Standort des Galvanikbetriebes wird das Abwasser primär in einer Flockung/Fällungsstufe durch Zugabe von Chemikalien wie Calciumhydroxid, Eisen(III)-Chlorid, Polysulfide, Salzsäure und Natronlage aufbereitet. Der entstandene Hydroxid- und Sulfidschlamm wird in einer Kammerfilterpresse abgepresst. Die Konzentrationen an CSB, Schwermetallen (z.B. Zink, Eisen, Chrom) und auch abfiltrierbaren Stoffen im Filtrat überschreiten die Grenzwerte einer Direkteinleitung in den Vorfluter oder auch einer Indirekteinleitung in eine kommunale Kläranlage teilweise erheblich.

Um diese Qualitätsanforderungen zu erfüllen, ist eine Nachreinigung des Filtrates zwingend notwendig. Dafür kommen grundsätzlich verschiedene Verfahren wie Umkehrosmose, Nanofiltration, Aktivkohle, Ionenaustausch oder eine biologische Reinigung in Frage.

Das zu reinigende Filtrat ist mit Calcium gesättigt, daher sind Umkehrosmose oder Nanofiltration aufgrund der zwingenden Aufkonzentrierung und damit einhergehenden Überschreitung der Löslichkeitsgrenzen nicht geeignet. Beim Aktivkohle- oder Ionenaustauschverfahren müssen hohe Mengen an Aktivkohle bzw. Harz aufgewendet werden, welche nicht nur gekauft, sondern dann in weiterer Folge auch entsorgt werden müssen.

Der Vorteil der membranbiologischen Reinigung liegt darin, dass die betreffenden Inhaltsstoffe aufgrund einer Nachfällung im Belebtschlamm und einem vollständigen Partikelrückhalt an der Membran nicht nur aus dem

¹EnviCare@Engineering GmbH - Eisteichgasse 20, 9.St., 8042 Graz, Austria

Abwasser entfernt, sondern im Fall der Organik zu einem Großteil eliminiert werden.

Selbstverständlich werden Schwermetalle durch Mikroorganismen nicht abgebaut, sondern durch verschiedene Mechanismen wie die Anlagerung von ausgefällten Metallen an Belebtschlammflocken, Bindung, Adsorption, und Komplexierung von gelösten Metallionen durch extrazelluläre polymere Substanzen (EPS), Oberflächenadsorption und Diffusion von Metallionen in Schlammflocken aus dem Abwasser entfernt [1,2,3,6].

In höheren Konzentrationen können diese Substanzen aber auch eine inhibierende oder sogar toxische Wirkung auf die Biomasse der biologischen Abwasserreinigungsanlage zeigen. In der Literatur gibt es unterschiedliche Angaben zur Aufnahmekapazität und zur Inhibierung durch Schwermetalle in der biologischen Abwasserreinigung [4,7,8].

In diesem Beitrag wird die Auslegung, die Errichtung und die Betriebserfahrung einer MBR-Anlage zur Nachreinigung von Galvanikabwässern beschrieben. Der Fokus dieser großtechnischen Installation liegt auf der Entfernung von Zink und CSB

2 Material und Methoden

Von Mai bis Juli 2017 wurde eine MBR-Pilotanlage am Standort des Galvanikbetriebes installiert, um die grundsätzliche Eignung des Verfahrens festzustellen und das technische sowie unternehmerische Risiko einzugrenzen. Auf Basis der Ergebnisse wurde die Großanlage konzipiert, welche dann im September 2018 errichtet wurde.

2.1 Abwassercharakteristik

Während des Betriebes der Pilotanlage und der Großanlage wurden laufend Messungen zur Charakterisierung des Abwassers durchgeführt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 1 angeführt.

Ohne weitere Abwasserbehandlung können die von der Behörde für die Direkteinleitung in den Vorfluter vorgegebenen Grenzwerte für CSB (200 mg/L), Zink (1,0 mg/L), absetzbare Stoffe (0,3 mL/L) und abfiltrierbare Stoffe (30 mg/L), wie auch in Tabelle 1 ersichtlich ist, nicht eingehalten werden. Aus diesem Grund wurde ein Membranbioreaktorprozess zur Nachreinigung des Ablaufs vorgeschlagen.

Tabelle 1: Abwassercharakteristik

Parameter	Pilotanlage (05-07/17)		Großanlage (09-12/18)	
	Bereich	Mittel	Bereich	Mittel
pH-Wert [-]	3,6 – 8,8	7,7	6,5 – 8,0	7,2
Leitfähigkeit [mS/cm]	3,0 – 30,8	16,4	8,6 – 20,0	14,8
Temperatur [°C]	18,7 – 25,8	23,2	19,5 – 25,1	23,4
CSB [mg/L]	80 – 1.120	317	130 – 700	311
Calcium – Ca [mg/L]	210 – 1.559	838	499 – 2.247	1.304
Zink – Zn [mg/L]	0,1 – 4,4	1,0	0,3 – 6,9	3,0
Eisen – Fe [mg/L]	0,07 – 0,70	0,17	0,10 – 0,20	0,14

2.2 Pilotanlage

Der Pilotversuch wurde von Mai 2017 bis Juli 2017 durchgeführt. Im Folgenden sind die wesentlichen Eckdaten zur Pilotanlage kurz dargestellt:

- Membranmodul 3 Elemente à 5 m² (getauchte Hohlfasermembran, Material PVDF, Trenngrenze 0,05 µm)
- Durchsatz 6 m³/d
- MBR-Volumen 5,4 m³
- Lufteintrag 9 Nm³/h
- Nährstoffquelle Komplexer Flüssigdünger
- Kohlenstoff-Quelle Essigsäure

Der Prozess wurde ohne Impfschlamm gestartet.

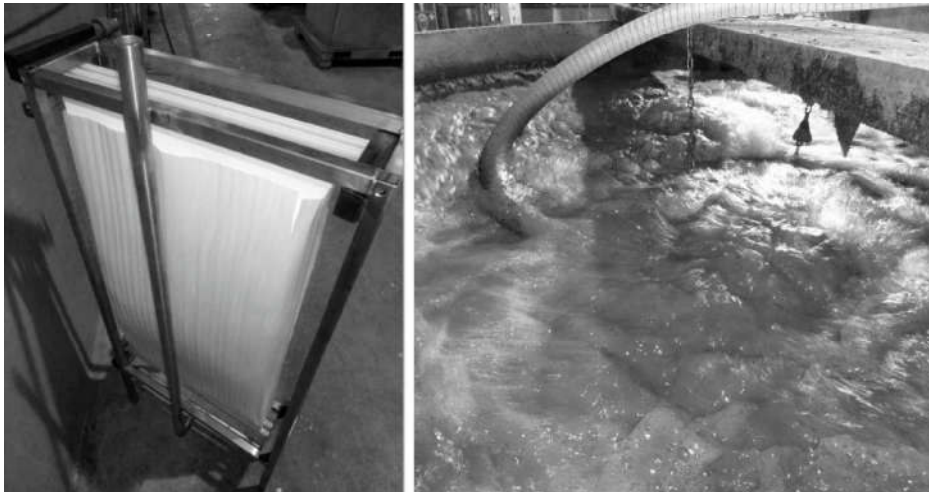


Abbildung 1: MBR-Pilotanlage

2.3 Großanlage

Die Ergebnisse des Pilotversuches wurden ausgewertet und basierend darauf wurde die Großanlage konzipiert, welche im September 2018 den Betrieb aufgenommen hat.

Im Folgenden sind die Eckdaten der Großanlage zusammengefasst:

- Membranmodul 400 m² (getauchte Hohlfasermembran, Material PVDF, Trenngrenze 0,05 µm)
- Durchsatz 5 m³/h bzw. 120 m³/d
- MBR-Volumen 34 m³
- Lufteintrag 110 Nm³/h
- Nährstoffquelle Komplexer Flüssigdünger
- Kohlenstoff-Quelle Essigsäure
- CSB-Fracht 54 kg/d (=120 m³/d bei 450 mg CSB/L)
- CSB-Raumbelastung 1,50 kg_{CSB}/m³·d)
- CSB-Schlammbelastung 0,10 kg_{CSB}/kg_{TS}·d)



Abbildung 2: MBR-Großanlage

2.4 Inbetriebnahme Großanlage

Für die Inbetriebnahme der Großanlage wurde 1 m^3 Impfschlamm einer nahegelegenen MBR-Anlage zur Reinigung flüssiger Abfälle verwendet. Die Essigsäure-Dosierung wurde zu Beginn auf $300 \text{ mg CSB/L}_{\text{Zulauf}}$ eingestellt, um das Schlammwachstum im MBR zu fördern. Nach Erreichen der Vollast wurde die Essigsäure-Dosierung auf $100 \text{ mg CSB/L}_{\text{Zulauf}}$ verringert. Die Dünger-Dosierung wurde abhängig von der CSB-Fracht auf das Verhältnis $\text{CSB} : \text{P} = 200 : 1$ eingestellt.

3 Ergebnisse

3.1 Pilotanlage

Als Ergebnis der Pilotierung war zusammenfassend festzuhalten, dass eine MBR-Anlage die grundsätzliche Eignung besitzt, das Filtrat der Kammerfilterpressen auf Direktinleiter-Qualität zu reinigen. Im Folgenden sind die wesentlichen Ergebnisse kurz aufgelistet:

• Zulaufmenge	$\text{Ø}4,9 \text{ m}^3/\text{d}$
• CSB-Zulauf (inkl. ES)	$\text{Ø}405 \text{ mg/L}$
• Dosierung Essigsäure	$\text{Ø}100 \text{ mg CSB/L}$
• Trockensubstanzgehalt	$10,8 \text{ g/L}$
• CSB Raumbelastung	$0,37 \text{ kg}_{\text{CSB}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$
• CSB Schlammbelastung	$0,035 \text{ kg}_{\text{CSB}}/\text{kg}_{\text{TS}} \cdot \text{d}$
• Flux brutto	$15,5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
• Permeabilität	$187 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$

CSB-Abbau

Der im Bescheid geforderte CSB-Grenzwert von 200 mg/L wurde bis Mitte Juni 2017 fallweise überschritten und konnte ab diesem Zeitpunkt durchgehend deutlich unterschritten werden. CSB-Abbauraten von bis zu 90 % wurden erreicht.

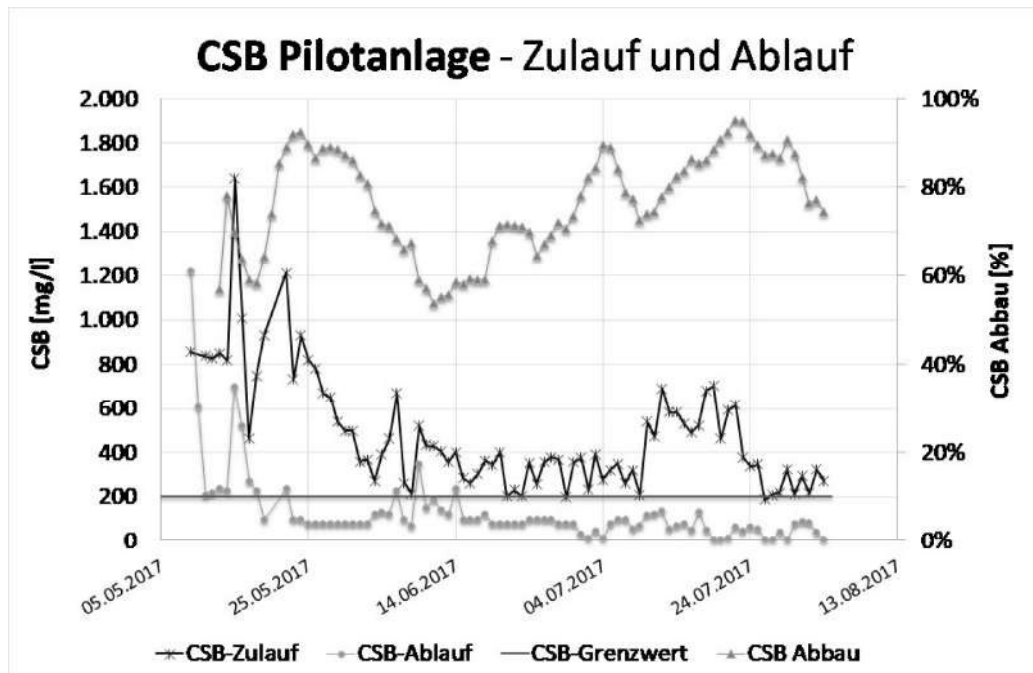


Abbildung 3: CSB Pilotanlage – Zulauf und Ablauf

Zn-Entfernung

Bei einer Serienmessung Anfang Juli konnte eine Zn-Entfernung von über 60 % erzielt werden. Die gemessenen Werte sind in nachfolgender Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2: Zink-Serienmessung Pilotanlage

Datum	Mittelwert B19 [mg/L]	Mittelwert Filtrat [mg/L]	Entfernung [%]
03.07.2017	0,450	0,150	67
04.07.2017	0,457	0,079	83
05.07.2017	0,287	0,078	73
06.07.2017	0,076	0,006	92
07.07.2017	0,224	0,057	74
Mittel	0,298	0,074	75

Weitere Erkenntnisse

Innerhalb der ersten Woche setzte bereits die Bildung von Biomasse und damit gekoppelt ein deutlicher CSB-Abbau ein, obwohl kein Impfschlamm zur Inbetriebnahme verwendet wurde. Nach 2 Wochen konnte bereits der CSB-Grenzwert von 200 mg/L eingehalten werden, trotz der realisierten Zulaufsteigerung. Der Zn-Gehalt im Filtrat lag fallweise zu hoch, wenn erhöhte Zulaufwerte auftraten.

Die Zn-Reduktion beruht auf der Einbindung im Belebtschlamm und die Zn-Konzentration im Filtrat hängt natürlich auch vom Zn-Gesamtgehalt im Schlamm ab.

Für die Zn-Elimination und Grenzwerteinhaltung ist daher eine regelmäßige Überschussschlammernahme erforderlich. Um das dafür erforderliche Schlammwachstum zu garantieren, ist die Zugabe einer leicht abbaubaren Kohlenstoff-Quelle (z.B. Essigsäure) notwendig.

Im Zulauf (Filtrat der Kammerfilterpressen) befindet sich zudem nicht ausreichend Phosphor, folglich muss ein Flüssigdünger mit Phosphor-Anteil dosiert werden.

3.2 Großanlage

Während der Inbetriebnahme konnten die positiven Ergebnisse aus der Pilotanlage bestätigt werden. Im Folgenden sind die wesentlichen großtechnischen Ergebnisse (Zeitraum Oktober – Dezember 2018) kurz aufgelistet:

- CSB-Zulauf (inkl. ES) Ø300 mg/L
- CSB-Ablauf 76 mg/L
- Dosierung Essigsäure Ø100 mg CSB/L
- Trockensubstanzgehalt 18,2 g/L
- CSB Raumbelastung 0,39 kg_{CSB}/(m³·d)
- CSB Schlammbelastung 0,021 kg_{CSB}/(kg_{TS}·d)
- Permeabilität 230 L/(m²·h·bar)

CSB-Abbau

Das Diagramm zeigt stabile CSB-Abbauraten in der Großanlage von Beginn an. Der Ablauf-Grenzwert von 200 mg/L wird seit der Inbetriebnahme eingehalten.

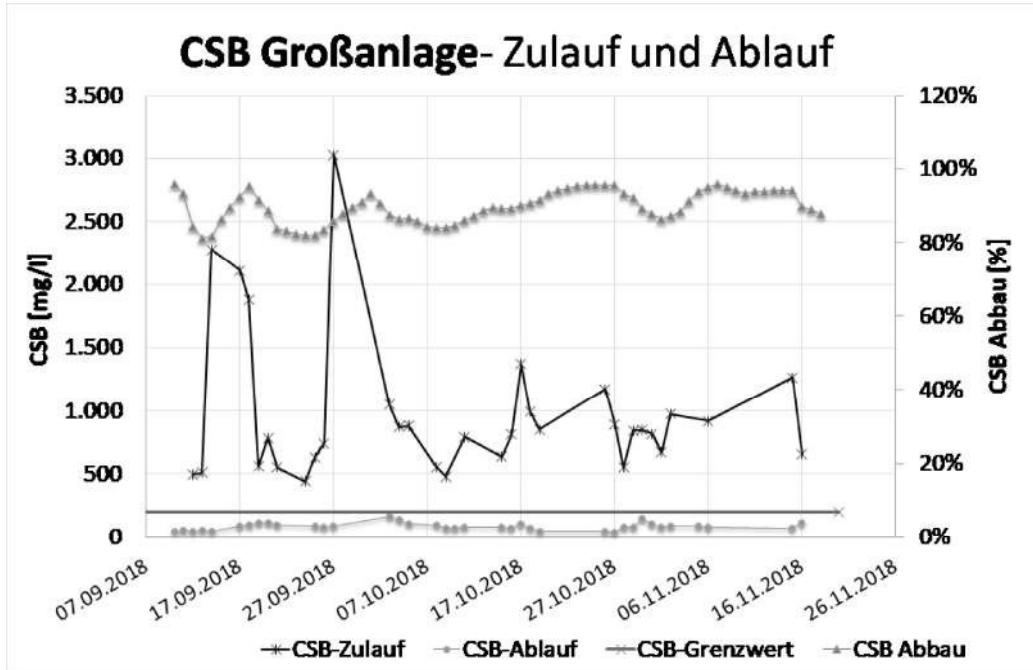


Abbildung 4: CSB Großanlage – Zulauf und Ablauf

Schlammwachstum

Zur Berechnung des tatsächlichen Schlammwachstums wurde ein dreiwöchiger Zeitraum ab dem 15. Tag der Inbetriebnahme ausgewählt. In dieser Zeit stieg der TS-Gehalt um 295 kg bei einer CSB-Zulauffracht von 294 kg. Daraus ergibt sich ein spezifisches Schlammwachstum von 1,0 kg TS/kg CSB.

Das gewollt hohe Schlammwachstum wird für die Schwermetallreduktion angestrebt und ist einerseits auf die leicht abbaubare Kohlenstoffquelle (Essigsäure) und andererseits auf die Inkorporation der abfiltrierbaren Stoffe der vorgeschalteten Fällungs-/Flockungsanlage zurückzuführen.

Tabelle 3: Schlammwachstum

Zeitraum	21	d
Schlammwachstum	295	kg TS
CSB-Fracht	294	kg CSB
Spez. Schlammwachstum	1,0	kg TS/kg CSB

Zink-Entnahme

Im Jänner 2019 wurde eine Analyse des Belebtschlammes durchgeführt. Dabei konnte folgende Werte erhoben werden:

Tabelle 4: Analyseergebnisse Belebtschlamm

Trockensubstanz	1,38	%
Chrom gesamt (als Cr)	3.310	mg/kg TS
Zink (als Zn)	8.440	mg/kg TS

Bei einer CSB-Zulaufkonzentration von 450 mg/L (inklusive ext. CSB) und dem spezifischen Schlammwachstum von 1,0 kg TS/kg CSB resultiert eine Entfernungseistung von 3,8 mg/L_{Filtrat} Zink (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Zink-Entnahme

Zulaufmenge	40	m ³ /d
CSB-Fracht	18	kg CSB/d
Spez. Schlammwachstum	1,0	kg TS/kg CSB
Schlammwachstum	18	kg TS/d
Spez. Zinkaufnahme	8,4	g/kg TS
Zink-Entfernung gesamt	153	g/d
Zink-Entfernung relativ	3,8	mg/L

Schaumentwicklung

Wenn es in den vorgelagerten Reinigungsschritten (Flockung, Fällung, Kammerfilterpresse) zu Störungen kommt, kann dies kurzfristige Stoßbelastungen der Biologie mit Schwermetallen bewirken. Bei zu hohen Konzentrationen führt dies in weiterer Folge zu einem Absterben der Biomasse [5]. In MBR-Anlagen kann abgestorbene Biomasse zu massiver Schaumentwicklung führen.

Am Tag nach einer übermäßigen Schaumentwicklung wurden im Filtrat der MBR-Anlage 53,1 mg Zn/L gemessen. Laut Majid (2010) [5] muss einem Ablaufwert von etwa 50 mg/L ein Zulaufwert von etwa 200 mg/L vorangehen. Die tatsächlichen Zulaufwerte wurden in diesem Zeitraum nicht erfasst. Geht man aber davon aus, dass die Konzentration im Zulauf tatsächlich bei etwa 200 mg/L lag, so ist die Schaumentwicklung mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein Absterben der Biomasse zurückzuführen.

4 Erkenntnisse

Die wichtigsten Erkenntnisse aus der Planung und dem Betrieb der Pilot- und Großanlage sind hier kurz zusammengefasst:

4.1 Sinnhaftigkeit der Pilotierung

Vor allem in der Industrie kann die Abwassermenge und -zusammensetzung betriebsbedingt stark schwanken und auch die Inhaltsstoffe sind sehr betriebsspezifisch. Die Durchführung eines Pilotversuches bietet dabei erhebliche Vorteile, um das Abwasser, die Betriebsbedingungen, aber auch die oft entscheidende menschliche Komponente in der Betriebsführung kennen zu lernen. Bei der in diesem Beitrag vorgestellten Anlage konnte mit der Pilotierung die grundsätzliche Eignung des Prozesses festgestellt und dadurch auch das technische und unternehmerische Risiko für Planer, Lieferant und Auftraggeber minimiert werden.

4.2 Schlammwachstum

Um das für die Zinkentnahme geforderte Schlammalter zu gewährleisten, ist die Zugabe einer leicht abbaubaren Kohlenstoffquelle notwendig. Die Zugabe von 300 mg CSB/L während der Inbetriebnahme und später 100 mg CSB/L erweist sich als ausreichend. Es ist jedoch zu beachten, dass die Zugabe der leicht abbaubaren Kohlenstoffquelle zu einem erhöhten spezifischen Schlammanfall führt, wie im Falle der dargestellten Anlage 1,0 kg TS/kg CSB.

Der Anfall an biologisch-physikalischem Überschussschlamm der MBR-Anlage ist im Vergleich zum Fällungsschlamm der chemischen Abwasserbehandlung mengenmäßig untergeordnet. Er wird daher nicht separat behandelt, sondern einfach in den Reaktionsbehälter der Flockung abgeführt und gemeinsam mit dem Galvanikschlamm in den bestehenden Kammerfilterpressen abgepresst.

Allgemein kann der Schlammanfall abhängig von der Abwassercharakteristik und den eingesetzten Zusatzstoffen sehr stark schwanken. Vor allem im Industriebereich ist die Abwasserzusammensetzung sehr betriebsspezifisch.

4.3 CSB-Abbau

Sowohl bei der Pilot- als auch bei der Großanlage konnte ein stabiler CSB-Abbau von über 80 % erreicht werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der CSB im Zulauf als auch die Essigsäure als externe Kohlenstoffquelle von der vorhandenen Biomasse effizient abgebaut werden kann und die Nährstoffversorgung ausreichend ist. Auch während der hohen Zink-Belastungen konnte der hohe CSB-Abbaugrad beibehalten werden.

4.4 Membraneignung

Die Permeabilität zeigt während der Pilotphase und nach drei Monaten Betrieb der Großanlage keine Beeinträchtigung. Die wöchentliche alkalische und saure In-Situ-Membranreinigung ist dafür jedoch essentiell. Zusätzlich ist erfahrungsgemäß noch eine halbjährliche intensive Reinigung "on Air" erforderlich. Bei Bedarf kann die Membran auch getaucht in Reinigungslösung in einem externen Becken behandelt werden, dies war aber bisher nicht erforderlich.

Allgemein ist eine konservative Auslegung der Membranfläche mit ausreichend hydraulischen Reserven anzuraten. Somit ist man auch bei Änderung der Abwassermenge flexibel und die geringe Belastung führt zu einer höheren Lebensdauer und einem entspannten Anlagenbetrieb.

4.5 Schaumbildung

In jeder biologischen Abwasserreinigung kann aus verschiedenen Gründen Schaum im Belebtschlammbecken entstehen. In gegenständlichen Fall wurde die Schaumbildung durch das Absterben der Biomasse infolge einer außergewöhnlichen Belastung mit gelösten Schwermetallen verursacht. Ausreichende Maßnahmen zur Schaumerkennung und -bekämpfung wie automatische Messsonden, Sprühsysteme und eine Entschäumer-Dosierung sind daher in der Großanlage installiert. Von einer ständigen Entschäumer-Dosierung ist jedoch abzuraten, da die Biologie sich adaptiert und nach längerer Zeit der Entschäumer rasch abgebaut wird und seine Wirkung verliert. Daher ist es auch empfehlenswert, den Entschäumer-Typ immer wieder mal zu wechseln. Der eingesetzte Entschäumer muss aus Gründen der Membrankompatibilität silikonfrei sein.

Die Erfahrung mit dem Einsatz einer MBR-Anlage als nachgeschaltete Reinigungsstufe für galvanische Abwässer zeigt deutlich, dass die MBR-Technologie aufgrund des frei wählbaren und einfach regelbaren Schlammalters gut an verschiedene Abwasserarten angepasst werden kann. Die kosteneffiziente Errichtung aufgrund des reduzierten Platzbedarfs und hohe Abbauraten zählen zu den wesentlichen Vorteilen.

In den letzten Jahren konnten von unserem Ingenieurbüro MBR-Großanlagen zur Behandlung von Abwässern in folgenden Sparten realisiert werden:

- Kommunales Abwasser (Anpassung einer Teichkläranlage)
- Flüssige Abfälle (Nachreinigung nach Verdampfung und Flotation)
- Oberflächenwasser von Abfallbehandlungsbetrieben
- Biodieselerzeugung
- Deponiesickerwasser
- Getränkeabfüllung (Anpassung einer SBR-Anlage)

Literatur

- [1] Battistoni, P., Fava, G. & Ruello, M. L., *Heavy metal shock load in activated sludge uptake and toxic effects.*, Water Research, 27(5), pp. 821-827 (1993).
- [2] Brown, M. & Lester, J., *Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers*, Water Research, Band 13, pp. 817-837 (1979).
- [3] Brown, M. & Lester, J., *Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge - I, effects of metal concentration*, Water Research, Band 16, pp. 1539-1548 (1982).
- [4] Esquivel-Rios, I., Gonzáles, I. & Thalasso, F., *Microrespirometric characterization of activated sludge inhibition by copper and zinc*, Biodegradation, 25(6), pp. 867-879 (2014).
- [5] Majid, S., *Experimental studies on effect of Heavy Metals presence in Industrial Wastewater on Biological Treatment*, International Journal of Environmental Sciences, 1(4), pp. 666-676 (2010).
- [6] Oliver, B. G. & Cosgrove, E. G., *The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant*, Water Research, Band 8, pp. 869-874 (1974).
- [7] Ong, S.-A., Toorisaka, E., Hirata, M. & Hano, T., *The Behavior of Ni(II), Cr(III), and Zn(II) in Biological Wastewater Treatment Process*, Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, Band 33, pp. 95-103 (2005).
- [8] Ong, S.-A., Toorisaka, E., Tadashi, H. & Makoto, H., *Adsorption and toxicity of heavy metals on activated sludge*, Science Asia, Band 36, pp. 204-209 (2010).