



Diplomarbeit

Alternative Stickstoffquelle für eine Industriekläranlage: Elektrodialyse kommunaler Schlammabwässer zu Aufkonzentration von Ammonium

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing. oder DI),

eingereicht an der

TU Wien,

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Sascha WEILGUNI, BSc

Mat.Nr.: 00725561

unter der Leitung von

Ass.Prof. Dr. Norbert Kreuzinger

Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement, E226-01

Ort, Datum

Unterschrift

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Ort und Datum

Unterschrift

Danksagung

Zu aller Erst möchte ich mich bei der Zellstoff Pöls AG und den Betreibern der Kläranlagen des Abwasserverbandes Knittelfeld und der Stadtwerke Judenburg für die Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Ein weiterer Dank gilt dem Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement der TU Wien für die Möglichkeit eine so spannende und zukunftsweisende Arbeit durchführen zu können und dürfen. Ein großes Danke gilt vor allem der Frau Dipl.-Ing. Daniela Reif, dem Herrn Dr. Norbert Kreuzinger sowie dem Herrn Dipl.-Ing Liad Weisz für die Unterstützung beim Ausarbeiten meiner Arbeit sowie der Frau Dipl.-Ing. Zdravka Saracevic für die Analysen der Proben für diese Arbeit.

Ein großes Danke gilt meiner Frau, Mag.^a. Janine Weilguni und dem Herren Dr. Markus Reichel für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken. Ohne ihr wäre ich nicht so weit gekommen und nicht der Mensch, der ich heute bin.

In stillem Gedenken an alle verstorbenen Familienmitglieder und Freunde.

“Happiness can be found, even in the darkest of times, if one only remembers to turn on the light.” – J.K. Rowling, Harry Potter and the Prisoner of Azkaban

Inhaltsverzeichnis

I.	Abstract	I
II.	Kurzfassung	III
III.	Abbildungsverzeichnis	V
IV.	Tabellenverzeichnis	VI
V.	Abkürzungsverzeichnis	VII
1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	3
2	Theoretische Grundlagen und Wissensstand	4
2.1	Fließschema und Funktionsprinzip einer kommunalen Kläranlage	4
2.2	Prozesswässer aus der Schlammbehandlung	5
2.3	Elektrodialytische Ionentrennung	6
2.3.1	Funktionsprinzip der Elektrodialyse	6
2.3.2	Grenzstromdichte	7
2.4	Literaturüberblick über die Stickstoffrückgewinnung mittels Elektrodialyse	8
2.5	Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff-Dünger	9
2.5.1	Haber Bosch Verfahren	9
2.5.2	Ammonium-Stripping	10
2.5.3	Membranvakuumdestillation	10
2.5.4	Vorwärtsosmose	11
3	Material und Methoden	12
3.1	Charakterisierung der Trübwässer	12
3.2	Elektrodialyse Versuchsanlage	13
3.3	Spezifizierung der Membranen	15
3.4	Probenaufbereitung und Lagerung	15
3.5	Versuchsaufbau und Durchführung für die Bestimmung der Grenzstromdichte (LCD)	15

3.6	Versuchsaufbau und Durchführung der Konzentrationsversuche	17
4	Ergebnisse	20
4.1	Analytik.....	20
4.2	Grenzstromdichte und Stromdichte	21
4.3	Konzentrationsversuche	27
4.3.1	Konzentrationsversuche - Massenbilanzen.....	29
4.3.2	Energiebedarf.....	31
4.4	Stickstoffbedarf der Industriekläranlage und Stickstofffrachten aus Judenburg und Knittelfeld	33
4.4.1	Flux & notwendige Membranfläche	36
5	Diskussion.....	38
5.1	Ermittlung der notwendigen und verfügbaren Stickstofffrachten	38
5.2	Evaluierung der N-Rückgewinnung mit Elektrodialyse	39
5.3	Wie kann das technologische Konzept aussehen?	40
5.4	Vollständige Bewertung der Auswirkungen auf die industrielle und kommunale Abwasserreinigung?.....	40
5.5	Welche Erkenntnisse können für weiterführende Versuche gewonnen werden?	42
5.6	Rechtliche Entwicklung	45
6	Zusammenfassung und Ausblick	46

I. Abstract

Paper mills producing pulp and paper from timber wood usually operate their own industrial wastewater treatment plant on site to treat the process wastewater generated. Since the concentration of nitrogen in this wastewater is low, an additional nitrogen source is required to support microbial growth for the break down of organic carbon in the wastewater. To date, urea fertilizer has been dissolved in water and dosed into the biological step of the industrial wastewater treatment plant for this purpose. Due to developments in the gas price in summer 2022, the costs for nitrogen fertilizers have increased tremendously. In order to be economically viable and more independent of the fertilizer market, an alternative source for the required nitrogen is looked for.

In municipal wastewater treatment plants with biogas production by anaerobic sludge digestion, organic carbon released from the hydrolysis of activated sludge biomass is converted to methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) whereas nitrogen and phosphorous are released to the bulk water. After digestion, the residual anaerobic sludge is mechanically dewatered to separate the liquid from the solid phase where the water phase usually is recycled to the activated sludge process. Instead of conventionally removing the nitrogen by means of nitrification/denitrification, it is possible to transfer the liquid phase to an electrodialysis process in order to concentrate the nitrogen and reduce the amount of surplus liquid. The concentrate rich in ammonium nitrogen can be further used as a nitrogen source for industrial wastewater treatment plants as in paper mills. The resulting diluent is low in nitrogen and onsite puts less strain on the municipal wastewater treatment plant.

In order to demonstrate the applicability of the concept, the sludge water from two municipal wastewater treatment plants is used to supply a nearby industrial wastewater treatment plant from a pulp and paper factory. To concentrate the ammonium nitrogen, the waters from the municipal plants are treated by a small electrodialysis lab unit consisting of a stack with ten anion and nine cation exchange membranes, each with an area of 0.0064 m^2 .

Between 70% and 95% of the ammonium nitrogen could be removed from the diluat [In the concentrate, between 25% and 89% of the load could be enriched, resulting in a concentration of about $15,000 \text{ mg/L}$ ammonium nitrogen. The energy consumption for removal was between $4.8 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ and $12 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$. When electrodialysis is used to concentrate ammonium for off-site use, there is an energy saving potential of up to 12% at the municipal wastewater treatment plant as no aeration is needed for onsite oxidation of ammonium to nitrate.

In addition, no nitrogen fertilizer produced from atmospheric nitrogen by the Haber–Bosch process would be required as nitrogen source for the biological treatment of the pulp and paper wastewater.

It was shown that electrodialysis potentially can be used for sludge water on the one hand to meet the nitrogen demand of the paper mill and on the other hand to save energy required for nitrifying the ammonium on the municipal wastewater treatment plant

II. Kurzfassung

Papierfabriken betreiben üblicherweise an ihrem Standort eine Industriekläranlage zur Reinigung der anfallenden Prozessabwässer. Da die Konzentration an Stickstoff in diesen Abwässern gering ist, wird zum mikrobiellen Abbau des im Abwasser enthaltenen Kohlenstoffs eine zusätzliche Stickstoffquelle benötigt. Bisher wird dafür Harnstoffdünger in Wasser vorgelöst und in das Belebungsbecken der Industriekläranlage zudosiert. Aufgrund der internationalen Entwicklungen im Sommer 2022 sind die Kosten für Stickstoffdünger sehr stark angestiegen. Um die Abwasserreinigung wirtschaftlich betreiben zu können und unabhängiger vom Weltmarkt zu sein, soll eine alternative Quelle für den benötigten Stickstoff herangezogen werden.

In kommunalen Kläranlagen mit Biogas Produktion durch anaerobe Schlammstabilisierung wird infolge von Hydrolyse des Belebtschlamm organischer Kohlenstoff in Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) umgesetzt, wogegen Stickstoff und Phosphor in der flüssigen Phase verbleiben. Der anaerob entstandene Schlamm wird anschließend mechanisch entwässert, um die flüssige von der festen Phase zu trennen, wobei der Stickstoff in der flüssigen Phase verbleibt. Anstatt wie üblich den Stickstoff konventionell im Belebungsbecken mittels Nitrifikation/Denitrifikation zu entfernen, besteht die Möglichkeit, das Schlammwasser einem Elektrodialyseprozesses zu unterziehen. Dabei wird der als Ammonium vorliegende Stickstoff in einem Konzentrat-Strom angereichert. Dieses Konzentrat kann als Stickstoff-Quelle für eine „off-site“ gelegene Industriekläranlage dienen. Das am Standort anfallende Diluat ist arm an Stickstoff und verringert dadurch die Rückbelastung der kommunalen Kläranlage mit Stickstoff, wodurch weniger Belüftungsenergie für die Nitrifikation eingesetzt werden muss.

Für die Durchführung einer entsprechenden Machbarkeitsstudie des vorgestellten Konzepts wurden die Schlammabwässer von zwei kommunalen Kläranlagen herangezogen und in einer Elektrodialyse im Labor behandelt. Die Laboranlage weist zehn Anion- und neun Kationenaustauschmembranen mit je $0,0064 \text{ m}^2$ auf.

Es konnten zwischen 70 % bis 95 % des Ammoniumstickstoffes aus dem Feed entfernt werden. Im Konzentrat konnten zwischen 25 % und 89 % der Fracht mit einer Konzentration von rund $15.000 \text{ mg/L Ammoniumstickstoff}$ angereichert werden. Der Energieverbrauch für die Entfernung lag zwischen $4,8 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ und $12 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$. Infolge der Reduktion von Ammonium aus dem Schlammwasser besteht auf der kommunalen Kläranlage ein Einsparungspotential an elektrischer Energie für die Nitrifikation von bis zu 12 %. Zusätzlich

muss kein Stickstoffdünger über das Haber-Boschverfahren aus Luftstickstoff erzeugt werden. Es zeigte sich, dass diese Technologie Potenziell zur alternativen Verwendung von Schlammabwässern eingesetzt werden kann um einerseits den Stickstoffbedarf der Papierfabrik zu decken, andererseits Energie auf den Kläranlagen einzusparen. Des Weiteren würde die Reduktion der Stickstoffbelastung auf den kommunalen Kläranlagen deren Kapazität erhöhen.

III. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschema einer kommunalen Kläranlage [15] gezeichnet nach [16] ...	5
Abbildung 2: Funktionsprinzip der Elektrodialyse [15], gezeichnet nach [17]	7
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Haber-Bosh-Verfahren [23]	9
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ammonium-Stripping-Verfahrens [25]	10
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Vorwärtsosmose Verfahrens [26]	11
Abbildung 6: Foto der Versuchsanlage	14
Abbildung 7: Verfahrenstechnisches Schema der Versuchsanlage [6].....	16
Abbildung 8: Schematische Darstellung mit Volumen aus den Konzentrationsversuchen des 1. Schrittes.....	19
Abbildung 9: Schematische Darstellung mit Volumen aus den Konzentrationsversuchen des 2. Schritts	19
Abbildung 10: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Knittelfeld, Versuch 1.....	21
Abbildung 11: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Knittelfeld, Versuch 2.....	22
Abbildung 12: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Judenburg, Versuch 1	22
Abbildung 13: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Judenburg, Versuch 2.....	23
Abbildung 14: Zusammenhang zwischen der LCD und Leitfähigkeit im Diluat	25
Abbildung 15: Konzentrationsversuch Knittelfeld	28
Abbildung 16: Konzentrationsversuch Judenburg	28
Abbildung 17: prozentuale Entfernung von Ammoniumstickstoff im Diluat	30
Abbildung 18: prozentuale Rückgewinnung.....	31
Abbildung 19: Fouling an der Membran, 17.04.2023, Versuch: Knittelfeld 2.....	43
Abbildung 20: Ammonium/Ammoniak Gleichgewicht	44

IV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Trübwassermengen und Frachten der Kläranlagen Knittelfeld und Judenburg	13
Tabelle 2:	Eigenschaften der eingesetzten Membranen, Quelle: fumatech	15
Tabelle 3:	Verdünnungsreihe	16
Tabelle 4:	Verwendete Normen der Laboranalysen.....	20
Tabelle 5:	Chemische Analyse der Trübwässer	21
Tabelle 6:	Bestimmung der LCD	26
Tabelle 7:	Berechnete Current Density (CD) für die Trennungsversuche	26
Tabelle 8:	Zusammenfassung der Konzentrationsversuche Knittelfeld	29
Tabelle 9:	Zusammenfassung der Konzentrationsversuche Judenburg	29
Tabelle 10:	Energiebedarf Knittelfeld.....	32
Tabelle 11:	Energiebedarf Judenburg	32
Tabelle 12:	Frachtfaktor.....	33
Tabelle 13:	theoretische Trübwassermengen 1. Schritt	34
Tabelle 14:	benötigte Konzentratmengen 2.Schritt.....	35
Tabelle 15:	molarer Fluss.....	36
Tabelle 16:	Benötigte Stoffmenge sowie Membranfläche.....	37
Tabelle 17:	errechneter Energieverbrauch NH ₄ -N Entfernung.....	42

V. Abkürzungsverzeichnis

A/m ²	Ampere pro Quadratmeter
AAM.....	Anionenaustauschermembran
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CD.....	Curent Density
CH ₄ N ₂ O-N.....	Harnstoff-Stickstoff
CSB.....	Chemischer Sauerstoffbedarf
ED	Elektrodialyse
EW	<i>Einwohnerwert</i>
HPLC.....	high pressure liquid chormatography
KA.....	Kläranlage
KAM.....	Kationenaustauschermembran
kWh/(kg NH ₄ -N)	Kilowattstunden je Kilogramm Ammoniumstickstoff
LCD	limiting current density
LF.....	Leifähigkeit
M.....	Molare
MAP.....	Magnesium-Ammonium-Phosphat
mg/L	Milligramm pro Liter
MJ/(kg N).....	Megajoule je Kilogramm Stickstoff
MÜSE	Maschinelle Überschussschlammeindickung
N/(EW·d)	Stickstoff je Einwohnerwert und Tag
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
PO ₄ -P	Ortho-Phosphat als Phosphor
TS.....	Trockensubstanz
UWWTD.....	Urban Wastewater Treatment Directive
VE-Wasser	Vollentsalztes-Wasser

1 Einleitung und Motivation

1.1 Aufgabenstellung

Kommunales Abwasser stellt eine vielversprechende Quelle für die Rückgewinnung von Nährstoffen wie Phosphor und Stickstoff dar. Diese Stoffe werden im Belebungsverfahren, das den Stand der Technik charakterisiert, durch die Zufuhr von Energie und Chemikalien zur P-Fällung aus dem Abwasser entfernt. Insbesondere Stickstoff stellt dabei auch die maßgebende Größe zur Dimensionierung von Kläranlagen, sowie für den Verbrauch von Belüftungsenergie dar [1], [2].

Am 26. Oktober 2022 hat die Europäische Union einen Vorschlag für die Revision der Urban Wastewater Treatment Directive (UWWTD) herausgegeben [3]. Dieser Vorschlag fordert unter anderem eine Verbesserung der Entfernung von Gesamt-Stickstoff auf 80 %. Diese Verschärfung bedeutet, dass die Denitrifikation vergrößert werden muss, was einen Einsatz von zusätzlichem Kohlenstoff mit sich bringt, mehr Energie aufgewendet werden muss falls die Nitrifikation zu gering ist, bzw. andere Anstrengungen betrieben werden müssen um diese Vorgabe zu erreichen. Bei kommunalen Anlagen mit anaerober Schlammstabilisierung, kommt es zu einer Stickstoffrückbelastung durch die anfallenden Schlammabwässer, also der vom ausgefaulten Schlamm abgetrennten Wasserphase. Die Stickstoff-Rückbelastung, bezogen auf die Stickstofffracht des Zulaufes, liegt im Bereich zwischen 10 % bis 25 % [4], [5]. Der Gehalt an Ammonium-Stickstoff und Ortho-Phosphat in den Schlammabwässern einer kommunalen Kläranlage liegt typischerweise bei rund 1.000 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ [6] und zwischen 20 mg/L bis 40 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ [7] und somit deutlich über den Konzentrationen des Kläranlagenzulaufes von einer beispielhaften Kläranlage mit 20 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ und 4 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ [8]. Das Schlammabwasser ist somit der Strom mit der höchsten Konzentration an Ammoniumstickstoff und Ortho-Phosphat.

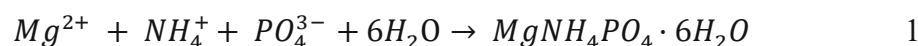
Im Gegensatz dazu enthalten industrielle Abwässer aus der Papier- und Zellstofferzeugung vorwiegend Kohlenstoffverbindungen, charakterisiert als CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf), jedoch kaum Stickstoff und Phosphor die für die Umsetzung der biologischen Prozesse notwendig sind. Daher müssen diese Nährstoffe, im speziellen Stickstoff und Phosphor in Form von Phosphorsäure bzw. Harnstoff zudosiert werden. Seit dem Beginn des Krieges in der Ukraine im Jahr 2022 stiegen die Preise für Energie und damit einhergehend auch die dieser chemischen Grundstoffe kontinuierlich an. Im Juni 2022 lag der Preis für Harnstoff mit 46 % Stickstoffanteil bei gerundet 902 €/t [9]. Das entspricht einem Preis von 414,8 €/t Harnstoff-

Stickstoff) ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O-N}$) welcher im Jahr davor (2021) bei 14,25 €/t $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O-N}$ lag. Das bedeutet eine Preissteigerung von 2.811 %.

Heute stehen mehrere chemische, physikalische aber auch biologische Verfahren zur Verfügung, um Nährstoffe aus dem Abwasser rückzugewinnen [10]. Die aussichtsreichen, wirtschaftlich interessantesten etc. sind nachfolgend zusammengefasst.

MAP:

Als chemisches Verfahren zur Gewinnung von Langzeitdünger ist die Fällung von Magnesium Ammonium Phosphat (MAP oder Struvit) aus den Schlammabwässern zu erwähnen. Es setzt sich aus Magnesium, Ammonium und Phosphat im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1 zusammen. Für die Fällung muss der pH-Wert eingestellt und Magnesium, welches in den zu behandelten Abwasserströmen kaum vorhanden ist, zudosiert werden. Die Reaktionsgleichung für die Fällung lautet:



Die Kristalle die entstehen sind nicht wasserlöslich. Um diese als Langzeitdünger einsetzen zu können müssen die Konzentrationen an Schwermetallen und pathogenen Keimen geringgehalten werden. Der größte Kostentreiber ist hier der Einsatz von Magnesium [11].

Stripping:

Ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak bzw. Ammoniumsulfat ist das Strippen. Hier wird der pH-Wert des ammoniumreichen Abwassers angehoben, das Gleichgewicht Richtung Ammoniak verschoben und dieser mittels Luft ausgetrieben. Das Ammoniakgas wird dann mit Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat umgesetzt. Nachteilig ist hier der hohe Chemikalieneinsatz als auch die große Menge an Luft die benötigt wird [11].

Aufgrund der Entwicklungen am Weltmarkt, um die Abhängigkeit von Dritten zu minimieren und der Forderungen seitens der EU nach Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft [12] nachzukommen, soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob sich eine Stickstoffrückgewinnung aus Trübwasser einer kommunalen Kläranlage mittels einer Elektrodialyse durchführen lässt. Diese „Case Study“ wurde gemeinsam mit der Firma Zellstoff Pöls AG einem der führenden Hersteller von Zellstoff und Kraftpapier, mit Sitz im steirischen Pöls, in Österreich durchgeführt.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Zur Reinigung der anfallenden nicht wiederverwendbaren Prozesswässer, der Abwässer von Sanitäreinrichtungen des Betriebs sowie der kommunalen Abwässer der Umgebung betreibt die Zellstoff Pöls AG an ihrem Standort eine Kläranlage. Derzeit erfolgt die Zudosierung des für den Reinigungsprozess der Kläranlage notwendigen Stickstoffs, welcher für den Aufbau von Biomasse von Bedeutung ist, in Form von Harnstoff.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung einer alternativen Stickstoffquelle aus dem Trübwasser kommunaler Kläranlagen unter Einsatz der Elektrodialyse. Mit dieser Arbeit soll die Machbarkeit dieses Ansatzes, ein grundlegender Überblick über das Konzept zur Aufbereitung, sowie richtungsweisende Versuche erarbeitet werden. Die konkreten Fragestellungen sind im Folgenden angeführt:

Fragestellung 1: Ermittlung der notwendigen und verfügbaren Stickstofffrachten

- Wie viel Stickstoff wird für die industrielle Abwasserreinigung benötigt?
- Wie viel Stickstoff kann aus den Trübwässern von zwei naheliegenden Kläranlagen zurückgewonnen werden?
- Welche Mengen an Konzentrat aus dem Trübwasser fallen an?

Fragestellung 2: Evaluierung der N-Rückgewinnung mit Elektrodialyse

- Welche Rückgewinnungsraten können im Prozess realisiert werden?
- Welche Mengen an Energie sind für die Behandlung notwendig?

Fragestellung 3: Wie kann das technologische Konzept aussehen?

- Welche Membranfläche wäre notwendig um das Trübwasser konzentrieren zu können?

Fragestellung 4: Vollständige Bewertung der Auswirkungen auf die industrielle und kommunale Abwasserreinigung?

- Wie viel Belüftungsenergie kann gespart werden?
- Wie viele LKW-Transporte sind notwendig?

Fragestellung 5: Welche Erkenntnisse können für weiterführende Versuche gewonnen werden?

2 Theoretische Grundlagen und Wissensstand

Dieses Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen der Arbeit und den aktuellen Wissensstand zur Rückgewinnung von Nährstoffen aus Schlammwässern.

2.1 Fließschema und Funktionsprinzip einer kommunalen Kläranlage

In Abbildung 1 ist das Funktionsprinzip von Kläranlagen (KA), die gemäß dem typischen Verfahrensschema betrieben werden, abgebildet. Der Zulauf, sprich das Rohabwasser, welches im Kanal zur Kläranlage geführt wird, wird zu Beginn mittels eines Rechens bzw. mehreren Rechen mit unterschiedlicher Maschenweite mechanisch gereinigt. Hier werden grobe Partikel abgetrennt und als Rechengut entfernt. Danach wird der im Abwasser enthaltene Sand entfernt. Oft erfolgt dies durch Einblasung von Luft und gleichzeitiger Entfernung von Fett. Der Sand wird entsorgt und das Fett geht in die Schlammbehandlung. Das Vorklärbecken ist ein langsam durchströmtes Becken, in dem sich Partikel absetzen können. Der hier anfallende Schlamm wird als Primärschlamm bezeichnet und wird zur in die geht in den Eindicker der Schlammbehandlung. Im Belebungsbecken wird nun Sauerstoff eingebracht. Dort verwerten Bakterien den im Abwasser enthaltenen Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und andere Elemente, um zu wachsen und gleichzeitig entfernen diese Bakterien und andere Mikroorganismen die Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen und reinigen somit das Abwasser. Der Phosphor wird oftmals mit Metallsalzen als Fällmittel gefällt. Um das optimale Wachstum von Bakterien und Mikroorganismen sicherzustellen und damit die Reinigungsleistung zu gewährleisten, bedarf es dem richtigen Verhältnis von 100:5:1, $\text{BSB}_5:\text{N}:\text{P}$ [13] oder 106C:16N:1P nach Redfield [14]. Danach wird das Abwasser in die Nachklärung geleitet, wo sich die Bakterien, also der Schlamm absetzen. Danach wird das gereinigte Abwasser als Ablauf in den Vorfluter (Oberflächengewässer) eingeleitet werden. Ein Teil des abgesetzten Schlammes wird als Rücklaufschlamm in die Belebungsbecken zurückgeführt, der Rest geht als Überschussschlamm ebenfalls in den Eindicker. Im Eindicker werden die Schlämme nochmals eingedickt, bevor diese in die Faulung geleitet werden.

In der Faulung wird der eingedickte Schlamm anaerob stabilisiert. Das bedeutet, dass Bakterien die enthaltenen organischen Kohlenstoffverbindungen umbauen. Durch diesen Prozess entstehen Gase, unter anderem auch Methan welches zur Energieerzeugung genutzt werden kann. Der ausgefaulte Schlamm wird nochmals mittels geeigneter Verfahren, wie Kammerfilterpressen oder Zentrifugen, entwässert und oftmals thermisch verwertet. Bei der Entwässerung werden die im Schlamm enthaltenen Bakterien mechanisch stark beansprucht was zu einem teilweisen Aufschluss dieser führt. Durch den Prozess der Faulung lösen sich Nährstoffe wie Ammonium und Phosphor in Form von Orthophosphat bzw. niedermolekularen Phosphatverbindungen in der flüssigen Phase. Ebenfalls führt die stattfindende Hydrolyse im Faulprozess zur Rücklösung von Nährstoffen. Die flüssige Phase wird wie die anderen Schlammwässer in den Zulauf der Anlage geleitet.

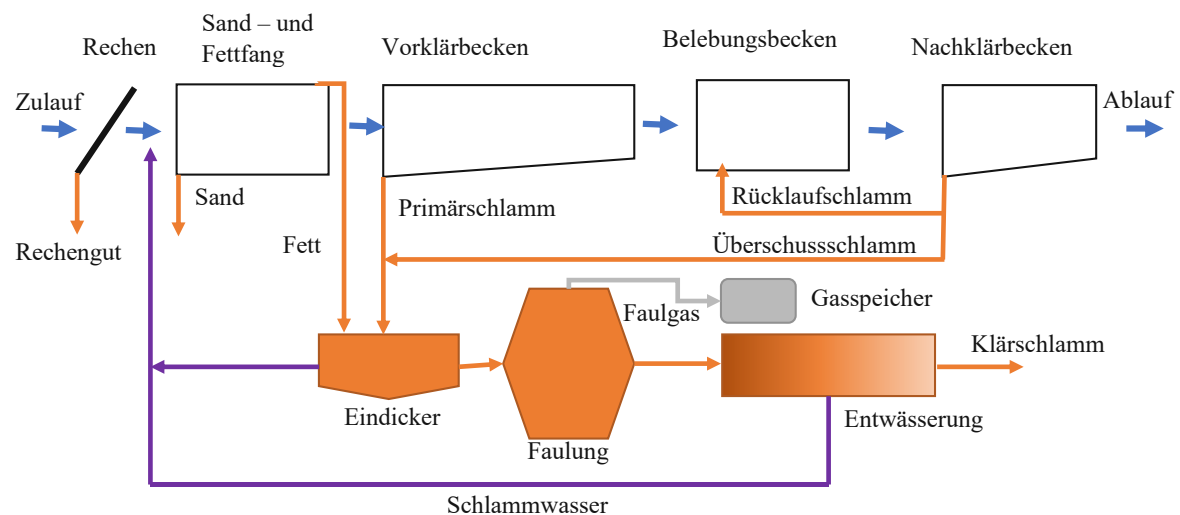


Abbildung 1: Verfahrensschema einer kommunalen Kläranlage [15] gezeichnet nach [16]

2.2 Prozesswässer aus der Schlammbehandlung

Wie bereits im Kapitel 2.1 beschrieben bzw. in der Abbildung 1 ersichtlich, gibt es für das Schlammabwasser mehrere Quellen. Je nach Quelle sind andere Bezeichnungen zutreffend wie das Zentrat aus Zentrifugen, Filtrat aus Kammerfilterpressen oder das Überstandswasser aus dem Eindicker. Die Rückbelastung der Kläranlage durch die Schlammwässer beträgt in etwa $1,5 \text{ g N}/(\text{EW} \cdot \text{d})$ oder 15 % bis 25 % der Gesamtstickstofffracht im Zulauf der Kläranlage [5]. Der Einfachheit halber ist in dieser Arbeit das verwendete Schlammwasser nicht durch das Verfahren woher es stammt benannt, sondern wird als Trübwasser bezeichnet.

2.3 Elektrodialytische Ionentrennung

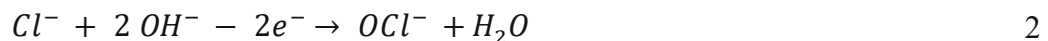
Das Kapitel geht auf die Grundlagen der Elektrodialyse ein und beschreibt die Grenzstromdichte, welche eine wichtige Größe darstellt.

2.3.1 Funktionsprinzip der Elektrodialyse

Die Elektrodialyse ist ein Membranverfahren welches die Abreicherung bzw. Anreicherung von Ionen in einer meist wässrigen Lösung mittels einer angelegten Gleichspannung ermöglicht. In einem sogenannten Stack, welcher abwechselnd Anionen-Austauscher-Membranen (AAM) und Kationen-Austauscher-Membranen (KAM) eingebaut (siehe Abbildung 2). Zwischen diesen Membranen, wird dann der Feed eingeleitet. Die enthaltenen Ionen werden dann anhand der angelegten Gleichspannung, je nach Ladung durch die Membranen, in die eine oder andere Richtung bewegt. Die jeweils gegenteilige Austauschermembran hindert die Wanderung wodurch dann Zonen entstehen in denen sich die Ionen konzentrieren. Diese werden dann als Konzentrat gesammelt. Durch diesen Prozess entstehen auch Ströme, welche ionenarm sind. Die dort ionenarme Flüssigkeit (bei wässrigem Feed handelt es sich dann um ionenarmes Wasser) wird als Diluat gesammelt. Da es an den Elektroden zum Elektronenübertrag zu den Ionen und vice versa kommt, können dort chemische Reaktionen auftreten [17].

Anodenreaktionen:

NaCl-Lösung, $\text{pH} > 7$, Hypochloridbildung



NaCl-Lösung, $\text{pH} < 7$, Chlorgasbildung



Na_2SO_4 , Sauerstoffbildung



Katodenreaktion, Wasserstoffbildung



Die Produkte dieser Reaktionen werden mit Hilfe der Elektrodenspülung, welche häufig eine Natriumsulfat Lösung ist, abtransportiert.

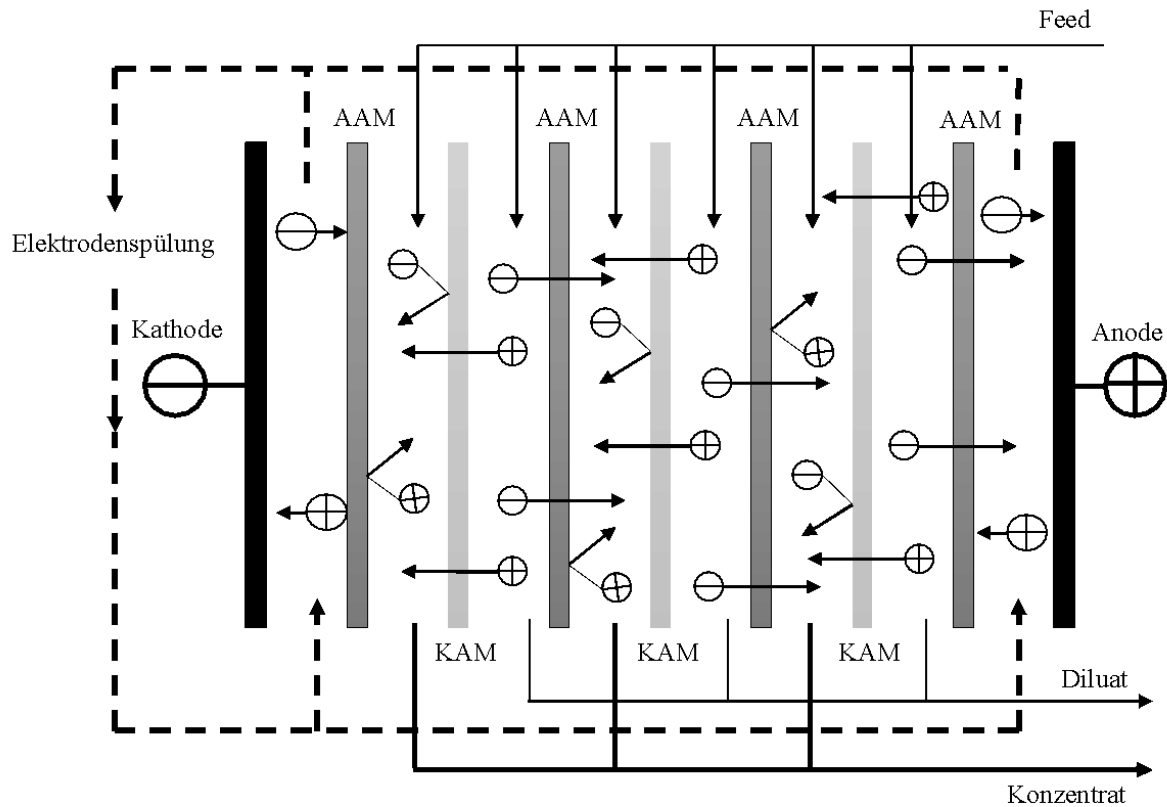


Abbildung 2: Funktionsprinzip der Elektrodialyse [15], gezeichnet nach [17]

2.3.2 Grenzstromdichte

Die Grenzstromdichte in A/m^2 ist eine maßgebliche Größe bei Elektrodialyseverfahren. Sie ist entscheidend für den wirtschaftlich effizienten Betrieb, als auch eine Größe welche die maximale Stromstärke beschränkt. Bei steigender Stromstärke nimmt der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht der Membran sowohl auf der Diluat Seite als auch in der Konzentrat Seite zu. Beim Überschreiten der Grenzstromdichte stehen auf der Diluat Seite nicht mehr genügend Salzionen für den Stromtransport zur Verfügung und eine Wasserspaltung setzt dadurch ein. Gleichzeitig kommt es auf der Konzentrat Seite zu einer Überhöhung der Konzentrationen an Salzionen was zu einer Ausfällung dieser führen kann [17].

2.4 Literaturüberblick über die Stickstoffrückgewinnung mittels Elektrodialyse

Das Kapitel gibt einen Überblick über diverse Literaturstellen, die aktuellen Erkenntnisse zum Thema „Stickstoffrückgewinnung mittels Elektrodialyseverfahren aus Abwässern“ bieten.

Anaerobic swine digestate valorization via energy-efficient electrodialysis for nutrient recovery and water reclamation [18]

In der Arbeit wird die wässrige Phase aus den Faultürmen der Schweinegülle mittels einem Elektrodialyseverfahren von den gelösten Ionen getrennt. Die eingesetzte Membranfläche beträgt 195 cm². Als Elektrodenspülung wird eine 2,5 % Na₂SO₄ Lösung verwendet.

Die höchsten Konzentrationen des Ausgangstoffes waren

- Anionen: 408,5 ± 82,1 mg/L Cl⁻, 118,7 ± 35,1 mg/L PO₄³⁻
- Kationen: 2212,7 ± 191,3 mg/L NH₄⁺, 1393,0 ± 160,8 mg/L K⁺

Die Entfernung von Ammonium beträgt zwischen 70,8 % und 99,1 % und der Energieverbrauch liegt zwischen 0,24 kWh/(kg N) bis 15,2 kWh/(kg N).

Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis [19]

In einer Pilotanlage wurde Stickstoff aus dem Zentrat von Faulschlamm mittels Elektrodialyse aufkonzentriert. Die eingesetzte Membranfläche beträgt 7,2 m². Als Elektrodenspülung dient eine 0,05 M H₂SO₄ Lösung. Die Konzentration an Ammonium des Feeds beträgt 835,7 ± 267 mg/(L NH₄⁺). Die Endkonzentration beträgt 7100 ± 300 mg/(L NH₄⁺) und der Energieverbrauch liegt bei 4,9 ± 1,5 kWh/(kg NH₄-N)

Application of dynamic current density for increased concentration factors and reduced energy consumption for concentrating ammonium by electrodialysis [20]

Diese Arbeit vergleicht die Auswirkungen auf den Prozess bei der Anwendung von einer fixen Grenzstromdichte im Gegensatz zu einer dynamischen Grenzstromdichte. In den Versuchen wurde eine synthetische Lösung mit einer Konzentration von 1,5 g/(L NH₄⁺) verwendet.

Aus der Arbeit geht hervor, dass die dynamische Grenzstromdichte mehrere Vorteile gegenüber der fixen Grenzstromdichte bietet:

- Bei 90 % Entfernung von Ammonium ist die Versuchszeit um 75 % geringer.
- Der Konzentrationsfaktor stieg an.
- Der Energieverbrauch liegt in diesem Versuch bei einer dynamischen Einstellung bei 5,4 MJ/(kg N) und bei der fixen Einstellung bei 6,1 MJ/(kg N).

2.5 Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff-Dünger

Dieses Kapitel fasst kompetitive Verfahren zur Gewinnung von Ammonium als Dünger zusammen, beschreibt diese und listet rückgewinnbare Konzentrationen und deren Energieverbräuche auf.

2.5.1 Haber Bosch Verfahren

Das wohl bedeutendste Verfahren zur Herstellung von Ammoniak welcher als Ausgangsstoff für diverse Düngemittel, wie z.B. Harnstoff oder Kalkammonsalpeter und andere Chemikalien dient, ist das Haber-Bosch-Verfahren. Aus atmosphärischen Stickstoff und Wasserstoff wird mithilfe von einem Katalysator, hohen Drücken (200 bar und mehr) und hohen Temperaturen (400 bis 500 °C) die Ammoniaksynthese durchgeführt [21]. Die Ausbeute an Ammoniak liegt zwischen 10 % bis 20 %. Moderne Anlagen benötigen etwa 34 GJ/(t NH₃-N), ältere bis zu 47 GJ/(t NH₃-N). Das Ammoniak muss anschließend in weiteren Prozessschritten unter Energieeinsatz zu Harnstoffdünger umgewandelt werden. Für die Herstellung sind kumuliert pro Tonne Stickstoff zwischen 40 GJ und 60 GJ notwendig [22]. Dies entspricht ca. 11 kWh/(kg N) bis 17 kWh/(kg N).

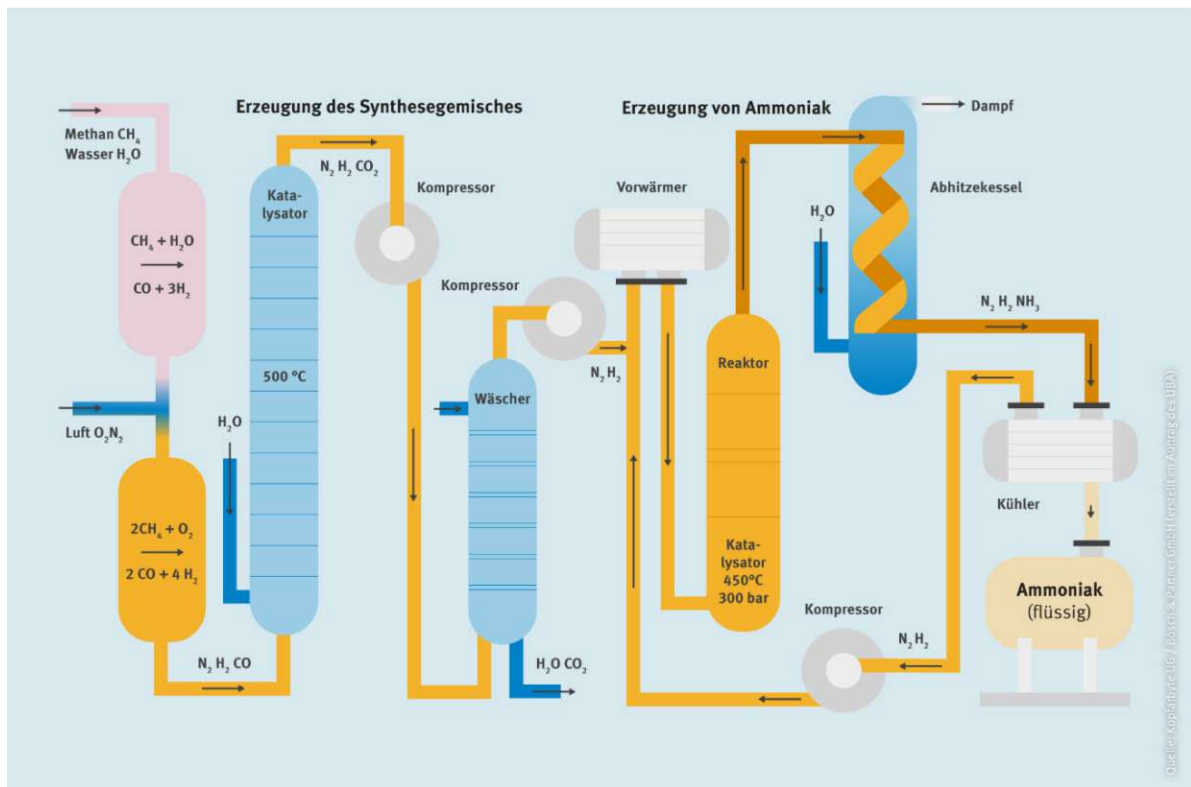


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Haber-Bosch-Verfahrens [23]

2.5.2 Ammonium-Stripping

Das Ammonium-Stripping-Verfahren basiert auf dem Prinzip des Massentransfers. Der pH-Wert einer ammoniumreichen flüssigen Phase wird mittels einer Base angehoben. Dadurch verschiebt sich das Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht in Richtung Ammoniak. Wird nun Luft in die flüssige Phase eingeblasen, wird Ammoniak-Gas ausgetrieben, welches in einem sauren Wäscher mit Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat reagiert und gefällt wird. Es können rund 90 % des Ammoniums entfernt werden [24]. Der Prozess benötigt rund 25 kWh/(kg N) [19].

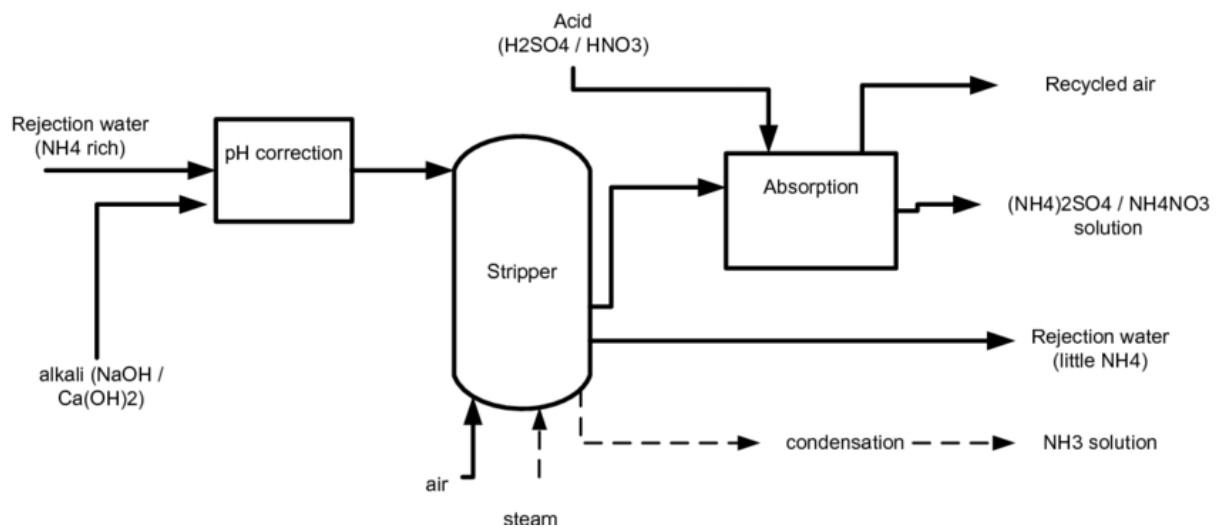


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Ammonium-Stripping-Verfahrens [25]

2.5.3 Membranvakuumdestillation

Um aus einer flüssigen Phase Ammonium zu entfernen, kann eine Membranvakuumdestillation verwendet werden. Die Flüssigkeit wird mit Lauge versetzt um den pH-Wert anzuheben. Dadurch verschiebt sich das Ammonium/Ammoniak Gleichgewicht in Richtung Ammoniak. Durch das Verschieben des Gleichgewichtes steigt der Dampfdruck der Ammoniaklösung. Eine semipermeable Membran trennt die flüssige Phase von der Gasphase. Durch Anlegen eines Vakuums verdampft der Ammoniak und wird durch die Membran transportiert. Das Ammoniakgas wird mittels eines Kühlers verflüssigt und in einem Reservoir gesammelt. Mit diesem Verfahren können zwischen 40 % und über 90 % Ammoniak entfernt werden.

2.5.4 Vorwärtsosmose

Die Vorwärtsosmose ist ein Membranverfahren, welches sich das Phänomen der Osmose zunutze macht. Eine semipermeable Membran trennt die Feedlösung von der Zuglösung welche meist eine hoch konzentrierte Salzlösung ist. Durch den höheren osmotischen Druck der Zuglösung wandert Wasser von der Feedlösung durch die Membran. Gelöste Stoffe oder Partikel in der Feedlösung bleiben zurück. Durch den Wassertransport verdünnt sich die Zuglösung und der osmotische Druck sinkt. Deshalb muss die Zuglösung immer wieder erneuert werden oder das Wasser durch ein geeignetes Verfahren wie z.B. der Umkehrosmose entfernt werden. Der Rückhalt von Ammonium beträgt über 80 % bei Ausgangskonzentrationen von 1300 mg/L, 1400 mg/ und 240 mg/L Ammonium, Gesamtstickstoff und Ortho-Phosphat [24]. In der Arbeit von Hollowy et al.[26] wird ein Energieverbrauch von 4 kWh/m³ gereinigtes Konzentrat angegeben. Hierbei fallen 25 % der Energie bei der Vorwärtsosmose und 75 % beider Umkehrosmose zur Entwässerung der Zuglösung an.

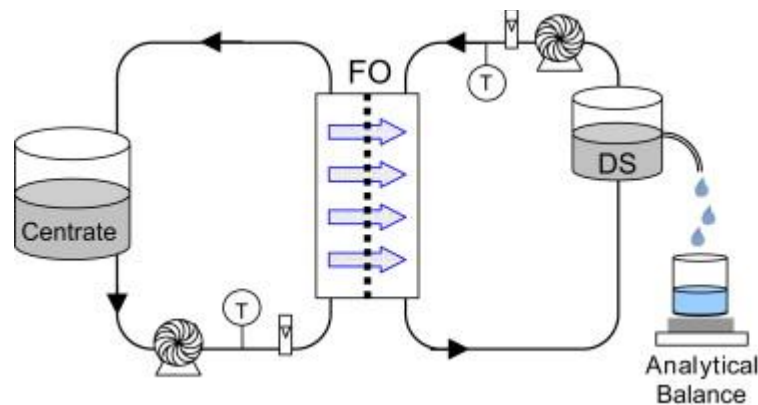


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Vorwärtsosmose Verfahrens [26]

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und Methoden für die Durchführung der Versuche und die Ermittlung wichtiger Kennzahlen genauer beschrieben werden. Die Trübwässer aus den beiden Kläranlagen Judenburg und Knittelfeld wurden von diesen abgeholt, in Kunststoffbehältern aus den Speicherbecken vor Ort abgefüllt und nach dem Rücktransport ins Technikum in einem Kühlraum des Institutes gelagert. Vor den Versuchen zur Ermittlung der Grenzstromdichte und den eigentlichen Konzentrationsversuche wurden die Proben filtriert. Als Erstes wurde die Grenzstromdichte der Trübwässer der beiden Anlagen ermittelt. Danach wurden in einem ersten Konzentrationsschritt insgesamt zwölf Liter Trübwasser jeder Anlage in acht einzelnen Batches aufkonzentriert. Das gesammelte Konzentrat aus den acht Batches wurde dann nochmals in einem weiteren Schritt aufkonzentriert. Die Versuchsanordnung wurde mit jeweils zwei Versuchen des selben Trübwassers durchgeführt um diese zu verifizieren.

3.1 Charakterisierung der Trübwässer

Das für die Versuche stammende Trübwasser kommt einerseits aus der Kläranlage des Abwasserverbandes Knittelfeld sowie aus der Kläranlage Judenburg.

Kläranlage Knittelfeld

Die Kläranlage Knittelfeld behandelt ca. $7.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ Abwasser und ist für 70.000 EW [27] ausgelegt. Die Anlage verfügt über eine mechanische Reinigung mittels Rechen und Sandfang. Danach wird das Abwasser im konventionellen biologischen Belebungsverfahren von organischen Verschmutzungen gereinigt. Der abgezogene Primärschlamm wird im Voreindicker eingedickt und der Überschussschlamm wird auf einer MÜSE eingedickt und anschließend in den Faulbehälter ausgefault. Auf der Anlage werden auch sogenannte Co-Substrate (organische Abfälle, Fette etc.), übernommen die der Faulung zugegeben werden. Nach der Faulung wird der Faulschlamm erneut eingedickt und zwischengelagert. Zuletzt wird der eingedickte Schlamm unter Zugabe von Polymeren in einer Schneckenpresse von ca. 3 % auf ca. 27 % TS entwässert. Alle Abwässer aus diesem Verfahrensschritt werden dann erneut in den Zulauf der Anlage gepumpt und biologisch gereinigt.

Kläranlage Judenburg

Die Kläranlage Judenburg kann bis zu $5.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ Abwasser behandeln und ist für 25.000 EW [25] ausgelegt. Die mechanische Reinigung besteht aus einen Schotterfang, welcher grobe Partikel (Schotter, Steine etc.) zurückhält, zwei Rechen mit einer Spaltenweite von 3 mm und

7 mm sowie einen Sandfang. Danach reinigt ein einstufiges biologisches Belebungsverfahren das Abwasser. Der anfallende Schlamm wird in einem Faulbehälter anaerob gefault und das anfallende Gas direkt in einem Gasmotor in Strom und Wärme umgewandelt. Der ausgefaulte Schlamm wird entwässert und anschließend entsorgt. Das dabei entstehende Trübwasser wird in einem Trübwasserspeicher zwischengelagert und kontinuierlich dem Zulauf beigemischt. Die relevanten Konzentrationen und Messwerte der beiden Trübwässer sind in

Tabelle 5 angeführt. Diese Messwerte werden im institutseigenen Labor bestimmt. Hierbei handelt es sich um jenen Stoffstrom, der für die weiterführenden Versuche herangezogen wurde. Die Natriumkonzentration konnte nicht ausgewertet werden, da der Peak in der HPLC von dem Peak des Ammoniums überlagert wird.

Die anfallenden Trübwassermengen sowie die durchschnittlichen Ammoniumstickstoff-Konzentrationen und die daraus resultierenden Frachten der beiden Anlagen sind in der Tabelle 1 angeführt. Diese Werte stammen von Aufzeichnungen und Messungen aus dem Labor der beiden Anlagen und sind Mittelwerte der jeweiligen Jahre.

Tabelle 1: Trübwassermengen und Frachten der Kläranlagen Knittelfeld und Judenburg

Jahr	Knittelfeld			Judenburg		
	Trübwasser m³/d	NH ₄ -N mg/L	NH ₄ -N Fracht kg/d	Trübwasser m³/d	NH ₄ -N mg/L	NH ₄ -N Fracht kg/d
2020	89	1.493	142	30	866	26
2021	100	1.533	153	29	838	24
2022	95	1.445	129	27	886	24

3.2 Elektrodialyse Versuchsanlage

Die Versuchsanlage Typ Bed 1-3 (siehe Abbildung 6) und die Membraneinheit ED64004 sind von der Firma PCCell. Die Membraneinheit, auch als Stack bezeichnet, wurde mit zehn AAM vom FAS-PET-130 und neun KAM vom FKS-PET-130 der Firma fumatech bestückt. Die effektive Membranoberfläche beträgt 64 cm². Am Institut für Wassergüte wurden bereits Vorversuchen zu diesem Thema durchgeführt und Erfahrungen gesammelt. Die gewählten Membranen haben sich bei Konzentrationsversuchen als vielversprechend herausgestellt. Die Anlage ist mit doppelwandigen Glasvorlagebehältern, welche zur Vorlage und Kühlung der Medien dienen, ausgestattet. Jeder dieser Behälter besitzt eine eigene Pumpe welche mit einem händischen Ventil im Durchfluss regulierbar ist. Dieser ist an einem analogen Schwebekörper-Durchflussmesser ablesbar. Das notwendige Elektrolyt ist in einem Reservoir

zu befüllen, welches ebenfalls mit einer Pumpe ausgestattet ist. Diese hat kein Ventil, weswegen der Durchfluss nicht reguliert werden kann. Als Elektrolyt wurden fünf Liter einer 0,25 M Natriumsulfat Lösung (NaSO_4), hergestellt mit deionisiertem Wasser, verwendet. In der verwendeten Anlage sind drei Leitfähigkeitssonden, inkl. Temperaturmessung sowie eine pH-Sonde, deren Messwerte digital aufgezeichnet werden, verbaut. Das Netzteil zur Spannungsversorgung des Stacks hat eine maximale Ausgangs-Stromstärke von 5 A und eine maximale Ausgangs-Spannung von 30 V. Die Steuerung und Regelung der Anlage sowie die Datenaufzeichnung wird über ein Datenmodul mittels eines Laptops bewerkstelligt. In der Abbildung 6 ist der schematische Aufbau der Versuchsanlage dargestellt.



Abbildung 6: Foto der Versuchsanlage

3.3 Spezifizierung der Membranen

Die charakteristischen Eigenschaften der eingesetzten Membranen sind in der Tabelle 2 aufgelistet. Die Lagerung der Membranen fand in einer 1 % Natriumbisulphitlösung statt um diese vor biologischen Bewuchs und Austrocknung zu schützen. Zwischen den Versuchen wurden sie im mit deionisierten Wasser gespülten Stack aufbewahrt.

Tabelle 2: Eigenschaften der eingesetzten Membranen, Quelle: fumatech

Eigenschaft	Einheit	FAS-PET-130	FKS-PET-130
membrane type		anion exchange membrane	cation exchange membrane
reinforcement		PET	PET
counter ion		bromide	H ⁺ form
thickness	µm	120 - 140	120 - 140
weight per unite area	mg/cm ²	12 - 15	12 - 16
ion exchange capacity (in CL ⁻ form)	mmol/g	1,0 - 1,3	0,8 - 1,0
area resistance in CL ⁻ form	Ω cm ²	1,7 - 3,0	2,5 - 4,0
selectivity 0,1/0,5 mol/kg KCl at T=25 °C%		93 - 97	96 - 99
proton transfer rate	µmol/(min*cm ²)	500 - 2000	30 - 150
Young's modulus at 23 °C / 50 % r.h.	MPa	1000 - 2000	1000 - 2000
tensile strength at 23 °C/ 50% r.h.	MPa	50 - 80	50 - 80
elongaton at break at 23 °C/ 50% r.h	%	10 - 30	10 - 40
bubble point test in water at T = 25 °C	bar	> 3	> 3
pH stability range at 25 °C	-	0 - 9	0 - 9

3.4 Probenaufbereitung und Lagerung

Das Trübwasser der beiden Kläranlagen welche für die Versuche verwendet wurden, sind in 10 bis 25 Liter Kunststoffbehälter aus den Speicherbecken der Kläranlagen abgefüllt worden. Die Lagerung der Proben erfolgte in diesen Behältern in einem Kühlraum bei +4°C.

Da das Trübwasser Schwebstoffe enthielt, welche die Membranen verstopfen bzw. verlegen können, wurde es mit einem gewöhnlichen Tuchfilter ohne bestimmter Porengröße vor den Versuchen abfiltriert.

3.5 Versuchsaufbau und Durchführung für die Bestimmung der Grenzstromdichte (LCD)

Die Grenzstromdichte wurde mit einem Versuch bestimmt, der nachfolgend beschrieben wird. Das Diluat und Konzentrat wurde durch die Pumpen mit einem Volumenstrom von 15 L/h in die Membraneinheit geleitet. Die Stromstärke wurde auf 5 A eingestellt und die Spannung von 5 V auf 29 V in 2 V Intervallen gesteigert. Das Zeitintervall bis zum nächsten Sprung der

Spannung betrug 1 Minute 30 Sekunden. Nach dem die zwei Ströme durch die Membraneinheit geflossen sind und die Ionentrennung erfolgte, wurden die Ströme durch das Schließen des Ausgangs „2“ der beiden Drei-Wege-Ventile wieder zusammengeführt und gleichmäßig auf die Vorlagebehälter aufgeteilt. Dieser Versuch wurde jeweils mit dem Trübwasser der KA Knittelfeld und jener der KA Judenburg jeweils zwei Mal, mit drei unterschiedlichen Verdünnungen durchgeführt. Diese Verdünnungen wurden mit dem, wie in Kapitel 3.4 beschreiben, filtrierten Trübwasser und VE-Wasser, welches im Labor mittels einem Ionentauscher hergestellt wird, angemischt. Die Verdünnungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3: Verdünnungsreihe

Bezeichnung	Vol.-%	VE-Wasser
		Vol.-%
Verdünnung 1	100	0
Verdünnung 2	50	50
Verdünnung 3	33,3	66,6

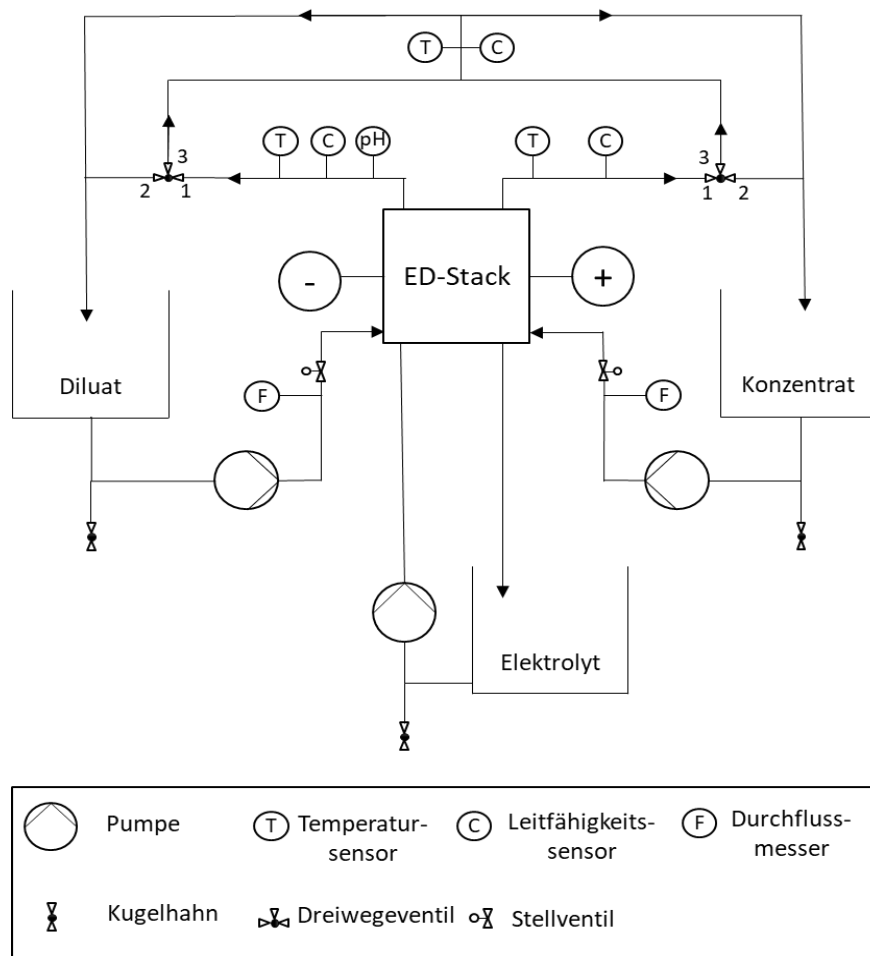


Abbildung 7: Verfahrenstechnisches Schema der Versuchsanlage [6]

Die Daten der Versuche wurden von einem Laptop, auf dem eine Software zur Anlagensteuerung läuft und der mittels Schnittstelle mit der Versuchsanlage verbunden ist, automatisch aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Daten wurden in Excel nach der Methode von Cowan & Brown ausgewertet [28]. Der elektrische Widerstand wurde auf der y-Achse und die reziproke Stromstärke auf der x-Achse aufgetragen. An jeweils der steigenden und fallenden Flanke der Kurve wurde eine Gerade, die von der Idee her eine lineare Regression ist, eingezeichnet. Am Schnittpunkt dieser beiden Geraden wurde eine waagrechte Linie eingezeichnet und die reziproke Stromstärke, an der sich der Schnittpunkt mit der x-Achse befindet, abgelesen (siehe Abbildung 10, Abbildung 11, Abbildung 12, Abbildung 13). Der Kehrwert dieses Wertes ergibt die Grenzstromdichte für das eingesetzte Trübwasser. Zur Verifikation der Ergebnisse, wurden die Versuche zur Bestimmung der Grenzstromdichte jeweils zwei Mal durchgeführt.

3.6 Versuchsaufbau und Durchführung der Konzentrationsversuche

Um das Konzentrat herzustellen, welches als alternative Stickstoffquelle (vgl. Kapitel 1.1) in der Industriekläranlage eingesetzt werden soll, wurde folgender Versuch durchgeführt. Für die Konzentrationsversuche musste die Flüssigkeitsführung der Anlage, wie sie für die Versuche in Kapitel 3.5 notwendig war, geändert werden. Die beiden Drei-Wege-Ventile in Abbildung 7 wurden so eingestellt, dass die Ströme von Diluat und Konzentrat getrennt blieben (Ausgang 3: geschlossen; Ausgang 2: geöffnet). Diese wurden nach dem durchfließen des Membran-Stack der Messung von Leitfähigkeit und Temperatur des Konzentrats sowie Leitfähigkeit, Temperatur und pH-Wert des Diluats mit einem Volumenstrom von 15 L/h wieder in deren mit Wasser gekühlten Vorlagebehälter geleitet.

Aus der Arbeit von Niels van Linden [20] geht hervor, dass bei einer dynamischen elektrischen Stromdichte die Versuchsdauer, der Stromverbrauch, die Rückdiffusion und die Osmose von Wasser gegenüber einer fix eingestellten elektrischen Stromdichte reduziert wird. Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 3.5 und der Erkenntnisse aus der genannten Arbeit von Niels van Linden wurden maximale Stromdichten für bestimmte Leitfähigkeiten im Diluat (siehe Tabelle 7, Seite 13) festgelegt.

Mithilfe der kontinuierlichen Messung der Leitfähigkeit im Diluat wurde die Stromstärke manuell während eines Batchs, bei Erreichen der wie oben beschriebenen festgelegten Leitfähigkeit, eingestellt.

Aus vorangegangenen Überlegungen und Abschätzungen der benötigten Konzentrationen für

das Endprodukt wurde der gesamte Versuch in zwei Schritte unterteilt. Das sollte verhindern, dass der Konzentrationsgradient zwischen Konzentrat und Diluat zu groß wird, was eine eventuelle Rückdiffusion, ineffizientere Stromausbeute, erhöhten Wassertransport oder eine längere Versuchsdauer zur Folge hätte.

Die Abbildung 8 zeigt schematisch den ersten Schritt und die Abbildung 9 den zweiten Schritt des Konzentrationsversuches anhand einer Volumenbilanz.

Im ersten Schritt wie die Abbildung 8 zeigt, wurden in acht Batches je 1,5 L Trübwasser, insgesamt rund zwölf Liter, entsalzt. Im ersten Batch wurde als Vorlage für das Konzentrat unbehandeltes Trübwasser verwendet. Das Konzentrat aus dem vorherigen Batch wurde immer als Vorlage für das Konzentrat des nächsten Batches verwendet. Nachdem die Leitfähigkeit des Diluates 0,5 mS/cm, wurde der Versuch gestoppt. Während den Versuchen mit den Trübwässern aus Knittelfeld und aus der zweiten Charge von Judenburg ist ein hoher Wassertransport in den Messwerten aufgefallen. Deswegen wurde bei diesen Trübwässern der Versuch bereits bei einer LF von 1,5 mS/cm im Diluat gestoppt. Das entsalzte Diluat wurde verworfen und für den nächsten Batch unbehandeltes Trübwasser in die Diluat-Vorlage (Feed) gefüllt. Nach dem achten Batch wurde der Diluat-Kreislauf mit Druckluft weitestgehend leer geblasen und mit unbehandeltem Trübwasser gespült und erneut mit Druckluft entleert. Das war notwendig um eine Verdünnung des Konzentrates vor Beginn des zweiten Schrittes bestmöglich zu verhindern. Im zweiten Schritt des Versuches wie dieser in Abbildung 9 schematisch dargestellt ist, wurde das Konzentrat gedrittelt. Davon wurden zwei Drittel in die Diluat-Vorlage (Feed) sowie ein Drittel in die Konzentrat-Vorlage gefüllt. Die anschließende Entsalzung des Diluates wurde bis zu einer Leitfähigkeit von 10 mS/cm durchgeführt. Am Ende des Versuches wurde das Diluat aus dem zweiten Schritt verworfen und das Konzentrat in eine Probenflasche mit einem Fassungsvermögen von einem Liter umgefüllt und bei 4 °C gekühlt, aufbewahrt. Um die Ergebnisse abzusichern wurde der Versuch für die Trübwässer beider kommunalen Kläranlagen zweimal durchgeführt.

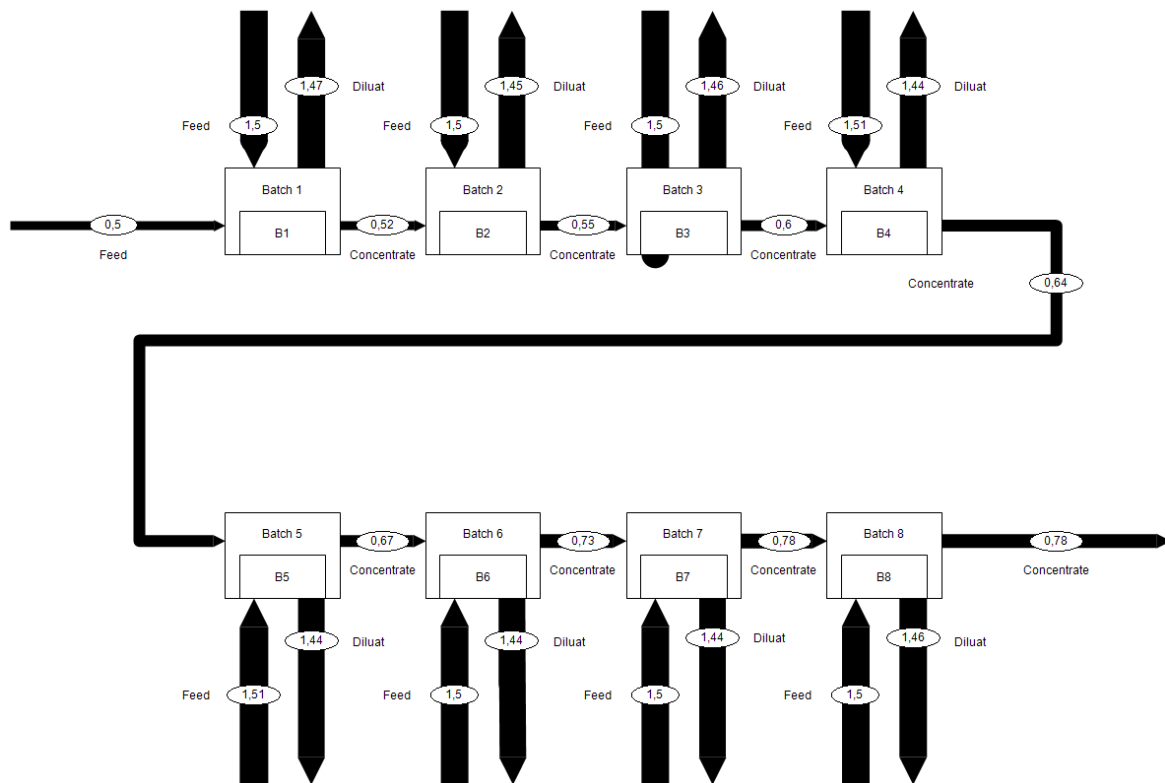


Abbildung 8: Schematische Darstellung mit Volumen aus den Konzentrationsversuchen des 1. Schrittes

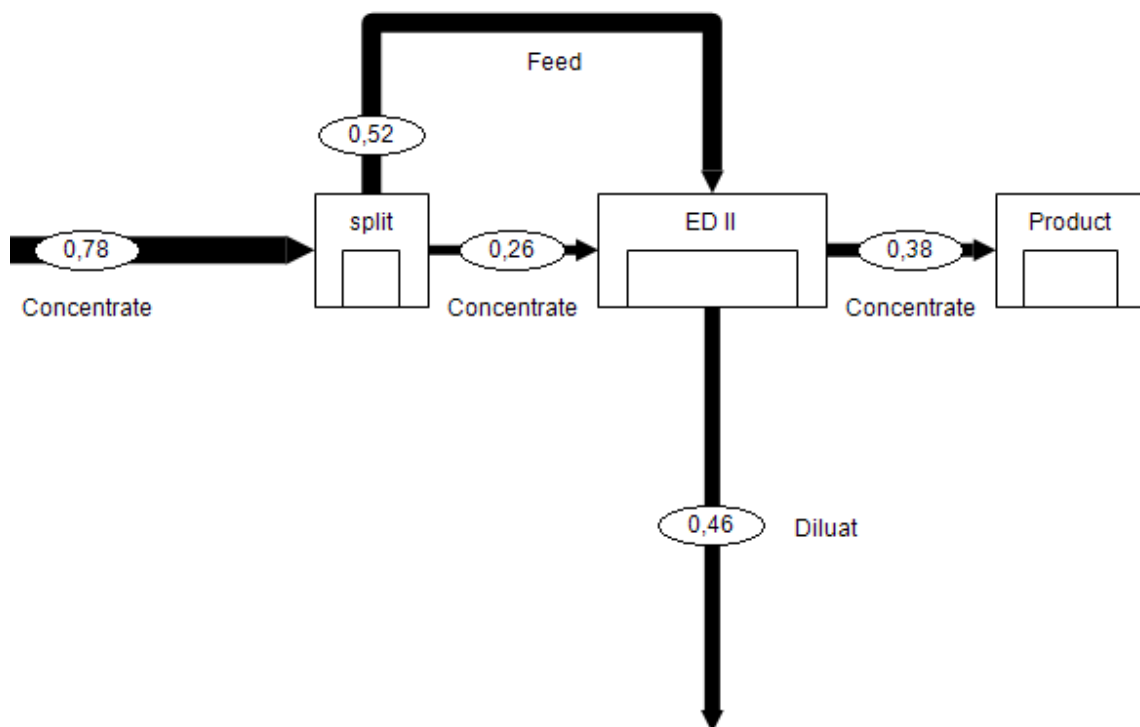


Abbildung 9: Schematische Darstellung mit Volumen aus den Konzentrationsversuchen des 2. Schritts

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der in Kapitel 3.5 (Seite 15) und Kapitel 3.6 (Seite 17) beschriebenen Versuche dargestellt. Die Berechnung der benötigten Trübungsmengen, Membranfläche, Entfernung bzw. Konzentration von $\text{NH}_4\text{-N}$ sowie Energieverbräuche der Konzentrationsversuche sind ebenfalls dargestellt.

4.1 Analytik

Die erforderliche Analytik wurde im Labor des Institutes für Wassergüte und Ressourcenmanagement an der TU Wien durchgeführt. Die verwendeten Methoden sind in der Tabelle 4 angeführt. Es wurden jeweils 10 mL Probe in Einweg-Probenröhrchen für die Analyse abgefüllt. In

Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Analyse aus den Trübwässern der KA Judenburg und Knittelfeld angeführt. Aus der Kläranlage Judenburg gab es zwei unterschiedliche Chargen die in der Tabelle mit „**“ markiert wurden. Die Messwerte welche mit „*“ markiert sind, konnten aufgrund der Überlagerung des Ammoniumpeaks in der Auswertung der HPLC nicht ausgewertet werden.

Tabelle 4: Verwendete Normen der Laboranalysen

Parameter	Methode
$\text{PO}_4\text{-P}$	DIN EN ISO 6878
$\text{NH}_4\text{-N}$	DIN EN ISO 11732
$\text{NO}_x\text{-N}$	DIN EN ISO 13395
$\text{NO}_2\text{-N}$	DIN EN ISO 13395
Cl	DIN EN ISO 10304-1
SO_4	DIN EN ISO 10304-1
Na	DIN EN ISO 14911
K	DIN EN ISO 14911
Ca	DIN EN ISO 14911
Mg	DIN EN ISO 14911
HCO_3^-	DIN 38409-7:2005-12

Tabelle 5: Chemische Analyse der Trübwässer

Bezeichnung	PO ₄ -P mg/L	NH ₄ -N mg/L	NO _x -N mg/L	NO ₂ -N mg/L	CL mg/L	SO ₄ mg/L	Na mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L	LF mS/cm	HCO ₃ ⁻ °dH	GH °dH
TW-Judenburg	59,1	1.245,0	-	-	177,0	45,3	*	93,0	31,0	2,0	10,2	174,4	-
TW-Judenburg**	49,9	833,7	0,1	0,0	-	-	*	-	-	-	8,3	180,0	11,2
TW-Knittelfeld	34,1	991,5	47,9	40,8	-	-	-	-	-	-	7,5	190,0	4,8

* konnte nicht ausgewertet werden

**Trübwasser aus einer neuen Charge

4.2 Grenzstromdichte und Stromdichte

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, ist es essenziell für die Anwendung von Elektrodialyse unterhalb der Grenzstromdichte zu bleiben. Dafür wurden, wie in Kapitel 3.5 beschrieben die entsprechenden Versuche zur Bestimmung der Grenzstromdichte durchgeführt. Die untenstehenden Grafiken Abbildung 10 bis Abbildung 13 zeigen die Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung der Grenzstromdichte, bei denen drei Verdünnungen der Trübwässer verwendet wurden.

Grenzstromdichte Knittelfeld Versuch 1

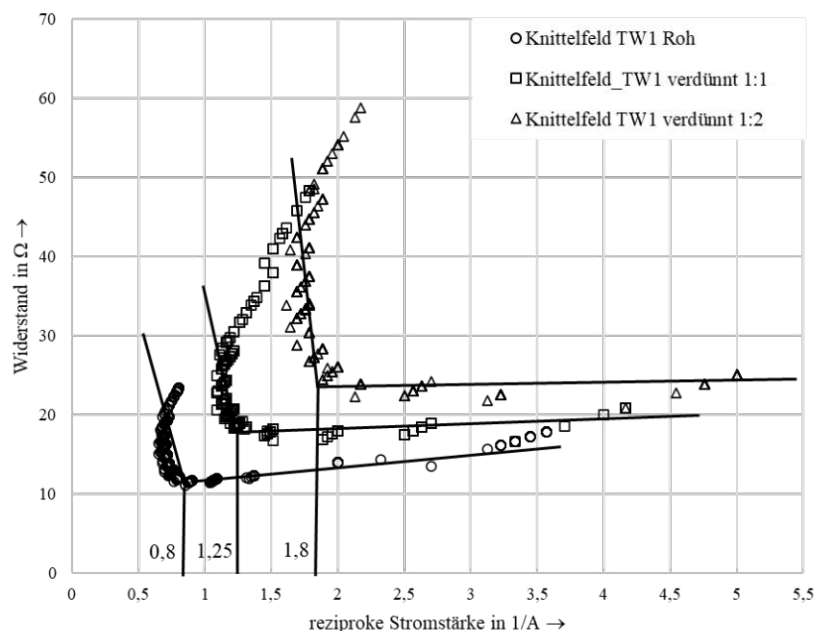


Abbildung 10: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Knittelfeld, Versuch 1

Grenzstromdichte Knittelfeld Versuch 2

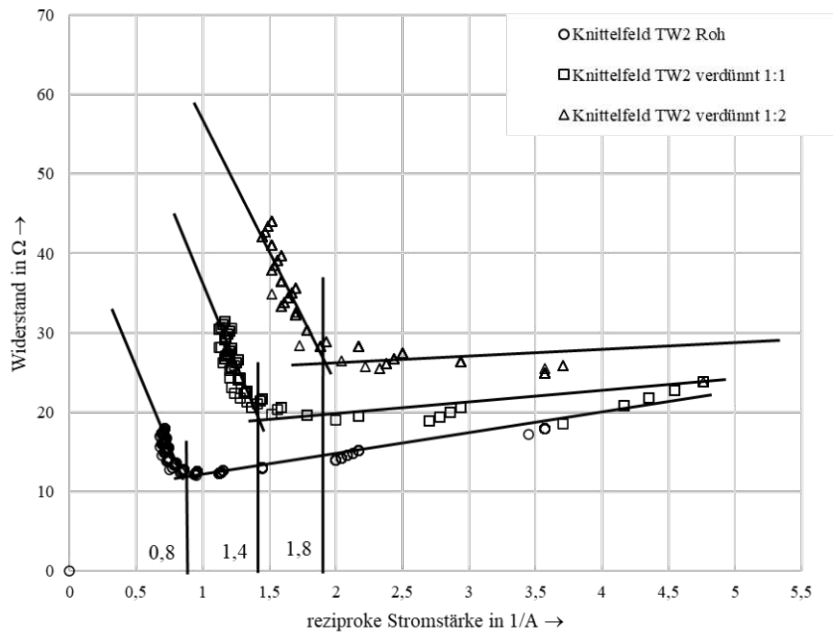


Abbildung 11: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Knittelfeld, Versuch 2

Grenzstromdichte Judenburg Versuch 1

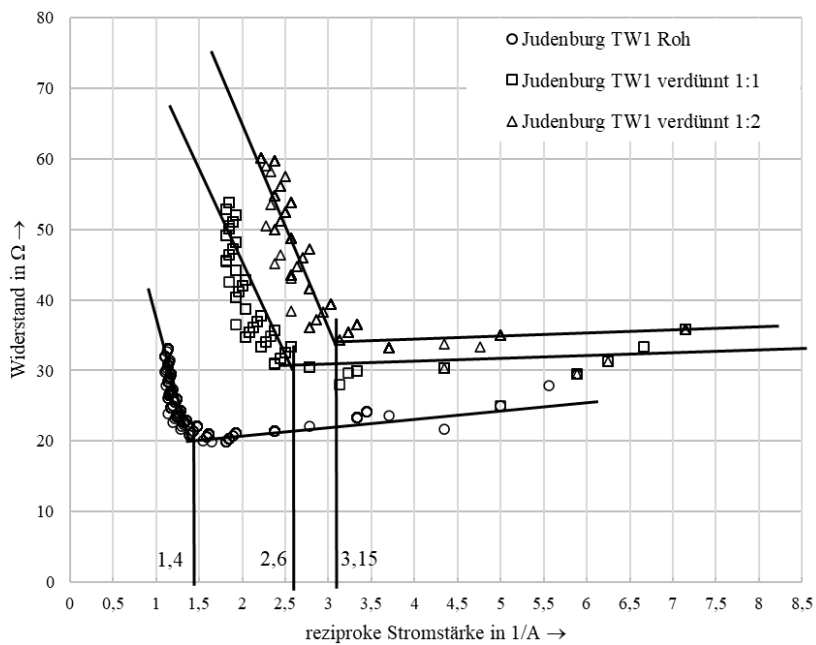


Abbildung 12: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Judenburg, Versuch 1

Grenzstromdichte Judenburg Versuch 2

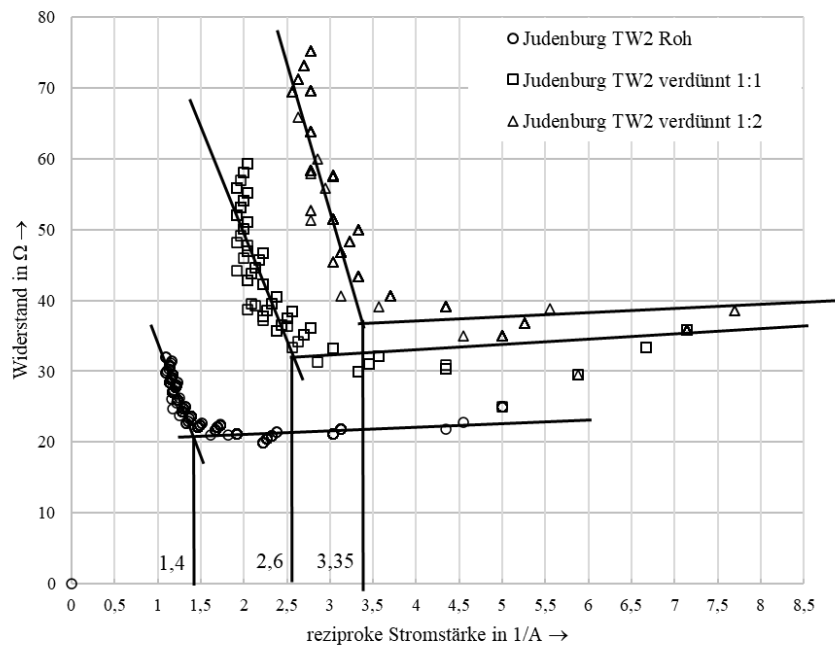


Abbildung 13: Bestimmung der Grenzstromdichte nach Cowan & Brown, Judenburg, Versuch 2

Zur Bestimmung der Grenzstromdichte wurde ident, wie in Kapitel 3.5 (Seite 15) bereits beschrieben verfahren. Die erfassten Messwerte der Stromstärke und Spannung dienten mit Hilfe des Ohm'schen Gesetz zur Berechnung des auf der y-Achse aufgetragenen Widerstandes. Am linken fallenden Teil der Kurve, sowie am rechten steigenden Teil der Kurve wurde eine Gerade hineingelegt. Mit einer Vertikalen wurde der Schnittpunkt der beiden Asymptoten mit der y-Achse gebildet und der Wert auf der Achse abgelesen. Der Kehrwert des Wertes ergibt die Grenzstromdichte bezogen auf die Membranfläche der Anlage für die jeweilige Verdünnung des Trübwassers. Dividiert man die abgelesene Grenzstromdichte nun durch die Membranfläche, erhält man die Grenzstromdichte pro Quadratmeter Membranfläche in A/m^2 . Die Grenzstromdichte wurde dann über die gemittelte Leitfähigkeit des Diluates des jeweiligen Versuches aufgetragen (siehe

Tabelle 6) und eine lineare Regression in Excel durchgeführt (siehe Abbildung 14). Mit der Gleichung der Regression und einem Sicherheitsfaktor von 20 % (entspricht 80 % der LCD) sind für sechs unterschiedliche Leitfähigkeiten, die Stromdichten für die eigentlichen Trennungsversuche berechnet worden (siehe Tabelle 6). Der Sicherheitsfaktor sowie die unterschiedlichen Leitfähigkeiten stammen aus Überlegungen und Betriebserfahrungen der vorhergegangenen Versuche mit der ED am Institut für Wassergüte.

Zusammenhang LCD und LF-Diluat

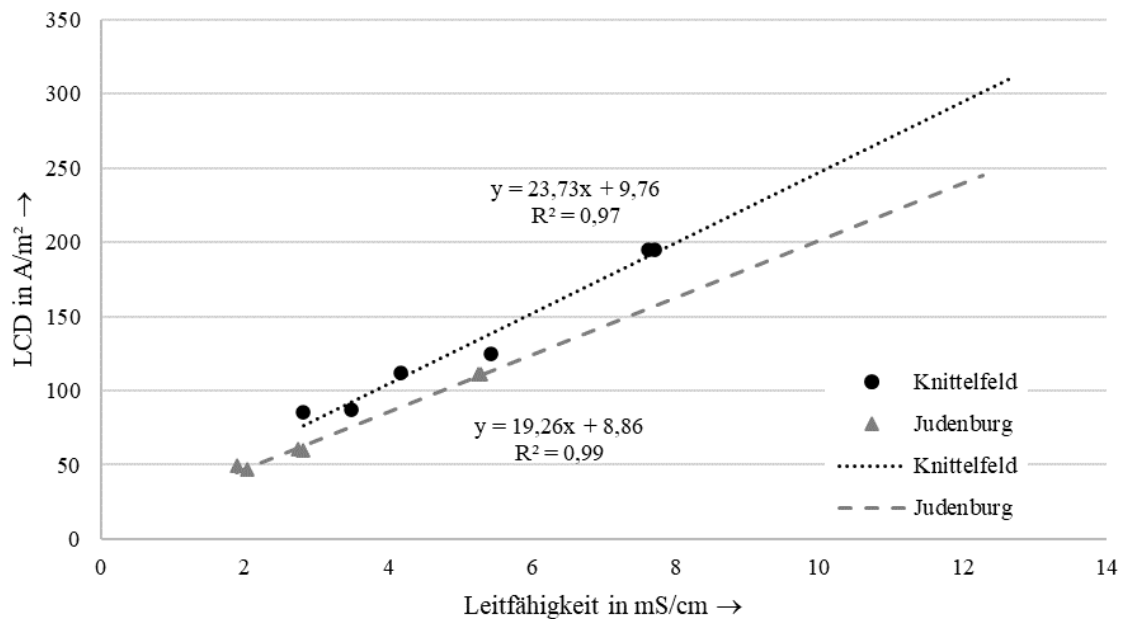


Abbildung 14: Zusammenhang zwischen der LCD und Leitfähigkeit im Diluat

Tabelle 6: Bestimmung der LCD

Bezeichnung	KA Knittelfeld		KA Judenburg	
	LCD	LF-Diluat	LCD	LF-Diluat
	A/m ²	mS/m	A/m ²	mS/m
Versuch 1	195,31	7,71	110,82	5,24
Versuch 2	195,31	7,62	110,82	5,28
Versuch 3	111,61	4,17	60,56	2,75
Versuch 4	125,00	5,44	60,10	2,82
Versuch 5	85,85	2,82	49,60	1,89
Versuch 6	86,81	3,49	46,64	2,03

Mit folgenden zwei Gleichungen die aus den Regressionen (siehe Abbildung 17) stammen, wurde die CD berechnet. Die Variable LF-Diluat ist in der Tabelle 7 angeführt und wurden aufgrund der Anfangs LF der Trübwässer und den Überlegungen vor den Versuchen so gewählt. Dabei ist der Faktor 0,8 der Sicherheitsfaktor um ein Überschreiten der LCD zu verhindern. Aus diesen Gleichungen wurde die rechnerische CD für die Trübwässer der beiden KA bestimmt. Da diese sehr ähnlich waren und die Regelung der Versuchsanlage die Stromstärken so genau einstellen kann, wurde eine CD für beide Trübwässer ausgewählt.

KA Knittelfeld	$CD = (23,73 \cdot \text{LF-Diluat} + 9,76) \cdot 0,8$	6
KA Judenburg	$CD = (19,26 \cdot \text{LF-Diluat} + 8,86) \cdot 0,8$	7

Tabelle 7: Berechnete Current Density (CD) für die Trennungsversuche

CD (gewählt)	KA Knittelfeld		LF-Diluat
	CD	CD	
	(berechnet)	(berechnet)	mS/cm
A	A	A	
1,0	1,26	1,03	10
0,8	1,02	0,83	8
0,6	0,78	0,64	6
0,4	0,54	0,44	4
0,2	0,29	0,24	2
0,1	0,11	0,09	0,5

4.3 Konzentrationsversuche

Die Konzentrationsversuche wurden ident wie in Kapitel 3.6 (Seite 17) beschrieben durchgeführt. Die erhaltenen Messdaten der Leitfähigkeit sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 dargestellt. Die unteren Kurven in den beiden Grafiken zeigen die Abnahme der Leitfähigkeit des Diluates. Darüber liegt die Kurve, welche die Zunahme der Konzentration des Konzentrats darstellt. Aufgrund des mit knapp zwei Litern begrenzten Vorlagebehälter der Anlage musste der erste Schritt des Versuches in acht Teile bzw. Batches aufgeteilt werden (siehe Abbildung 8). Der erste Teil diente dazu, genügend Konzentrat für den nachfolgenden zweiten Schritt herzustellen aber auch um die Konzentration des Konzentrats zu erhöhen. Dadurch entstehen die zerklüfteten Kurven in der Abbildung 15 bzw. Abbildung 16. Als die kontinuierliche Messung der Leitfähigkeit des Diluates $0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$ im Knittelfeld-Trübwasser bzw. $1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$ im Judenburg-Trübwasser zeigte, wurde der Trennvorgang gestoppt. Um diesen zu stoppen, wurde als erster die Stromversorgung zum Membranmodul unterbrochen und danach die Pumpen abgeschaltet. Die beiden Vorgänge liefen leicht zeitversetzt ab. Dadurch wurde Konzentrat aus der Vorlage, welches eine geringere Leitfähigkeit aufwies als jenes welches das Membranmodul und die dahinterliegende Messung während dem laufenden Versuch passiert hat, durchgepumpt. Dies war der Grund für das Abfallen der Kurven des Konzentrates der einzelnen Batches.

Der letzte Abschnitt der Grafik in dem die Kurven steil ansteigen bzw. abfallen, stellt den zweiten Schritt des Versuches (siehe Abbildung 9) dar. Hier wurde das Konzentrat im Volumen verkleinert und die Konzentration nochmals gesteigert.

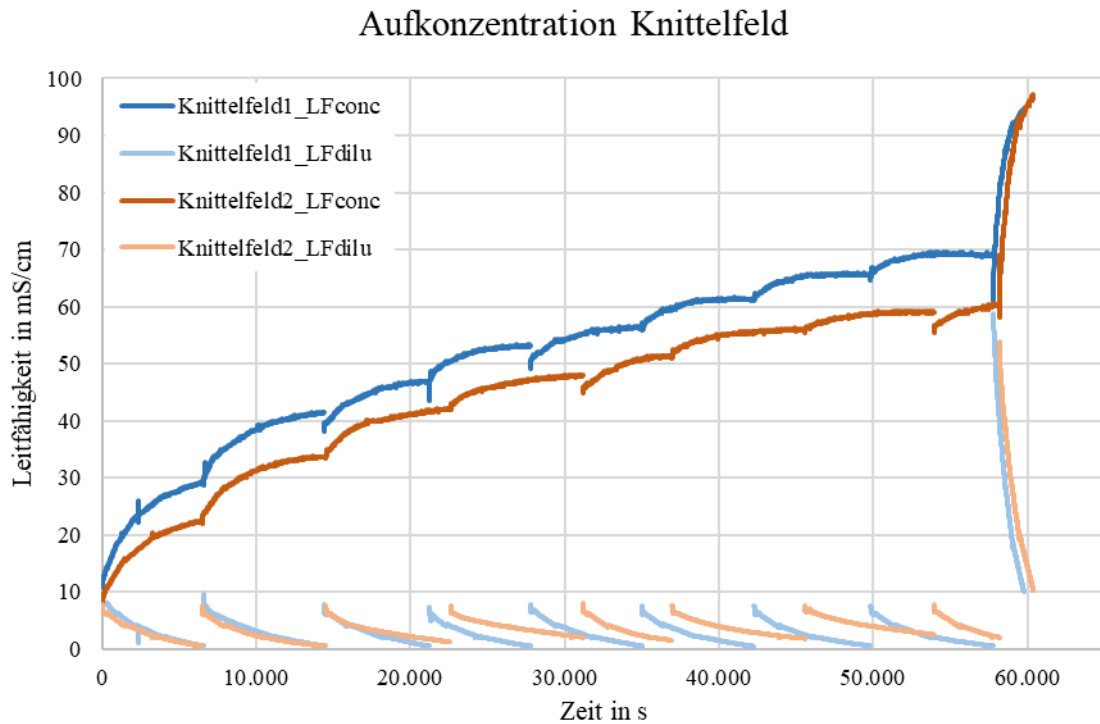


Abbildung 15: Konzentrationsversuch Knittelfeld

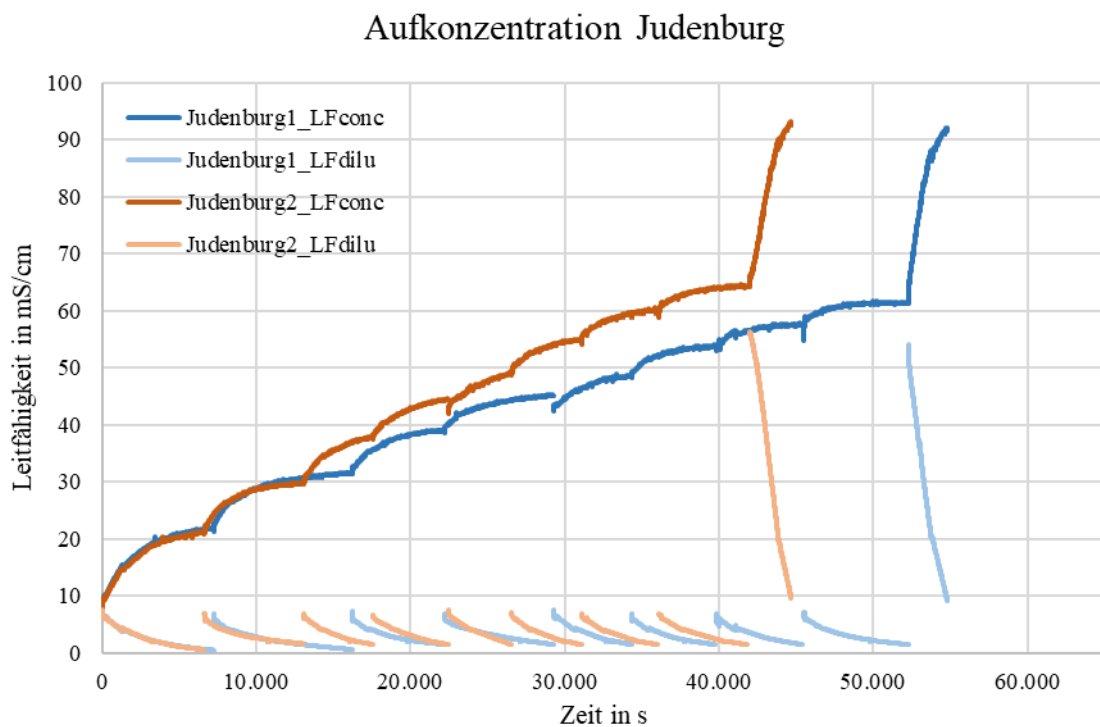


Abbildung 16: Konzentrationsversuch Judenburg

4.3.1 Konzentrationsversuche - Massenbilanzen

Die Tabelle 8 und Tabelle 9 listen die Ergebnisse der Konzentrationsversuche auf. Die Bezeichnungen „Knittelfeld 1“ bzw. „Judenburg 1“ sind die ersten Versuche, „Knittelfeld 2“ bzw. „Judenburg 2“ die jeweiligen Wiederholungen. Für die Auswertung wurden die Frachten der acht Batches des ersten Schrittes jedes Versuches (wie in Kapitel 4.3 beschrieben) zusammengerechnet sowie der Durchschnitt der Ausgangskonzentrationen und Endkonzentrationen im Diluat herangezogen. Aus der Massenbilanz von Ammoniumstickstoff wurde der Fehler der Fracht berechnet. Die zugehörigen Volumina wurden händisch notiert und eine Volumenbilanz über die einzelnen Schritte berechnet. Die Abweichung des Volumens betrug bei mehr als zwölf Liter Trübwasser zwischen -36 mL und 80 mL. Die Abweichung der Massenbilanz lag in absoluten Zahlen zwischen 955 mg und 3.193 mg und prozentuell zwischen 5 % und 75 %. Diese Abweichung wurde aus der Differenz der verfügbaren Fracht im Diluat zu der Fracht im Konzentrat berechnet. Wobei hier die maßgeblichen Fehler im zweiten Schritt passieren. Die hohen Konzentrationen, geringen Arbeitsvolumina sowie großen Totvolumina bei der Art der Versuchsanlage wiesen ein hohes Fehlerpotential auf.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Konzentrationsversuche Knittelfeld

Versuch	Diluat				Konzentrat				Fehler	
	Fracht		Konzentration		Fracht		Konzentration		Fracht	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	mg	%
NH ₄ -N	mg	mg	mg/L	mg/L	mg	mg	mg/L	mg/L		
Knittelfeld 1	12.694	652	1.055	56	610	8.238	1.245	10.374	3.193	37
Knittelfeld 1 Aufkonz.	5.703	642	10.880	1.224	2.851	4.106	10.880	15.208	955	75
Knittelfeld 2	10.947	1.727	909	149	444	6.377	896	8.204	2.341	36
Knittelfeld 2 Aufkonz.	4.209	486	8.204	1.224	2.105	5.651	8.208	14.872	1.187	5

Tabelle 9: Zusammenfassung der Konzentrationsversuche Judenburg

Versuch	Diluat				Konzentrat				Fehler	
	Fracht		Konzentration		Fracht		Konzentration		Fracht	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	mg	%
NH ₄ -N	mg	mg	mg/L	mg/L	mg	mg	mg/L	mg/L		
Judenburg 1	10.014	1.308	829	112	406	6.496	829	8.238	1.765	30
Judenburg 1 Aufkonz.	4.287	514	8.238	980	2.144	3.639	8.238	13.785	2.278	60
Judenburg 2	10.009	1.321	1.251	112	406	6.351	785	9.093	1.853	32
Judenburg 2 Aufkonz.	4.192	506	9.093	1.165	2.096	3.831	9.093	14.510	1.951	53

In Abbildung 17 ist die prozentuale Entfernung des Ammoniumstickstoffes im Diluat im Mittel als Boxplots dargestellt. In den Versuchen konnte die Konzentration des Diluates von über 70 % bis über 95 % verringert werden. Die Darstellung beinhaltet den ersten sowie auch den zweiten Schritt, wie er im Kapitel 4.3 beschrieben ist, um die Konzentration noch weiter zu steigern.

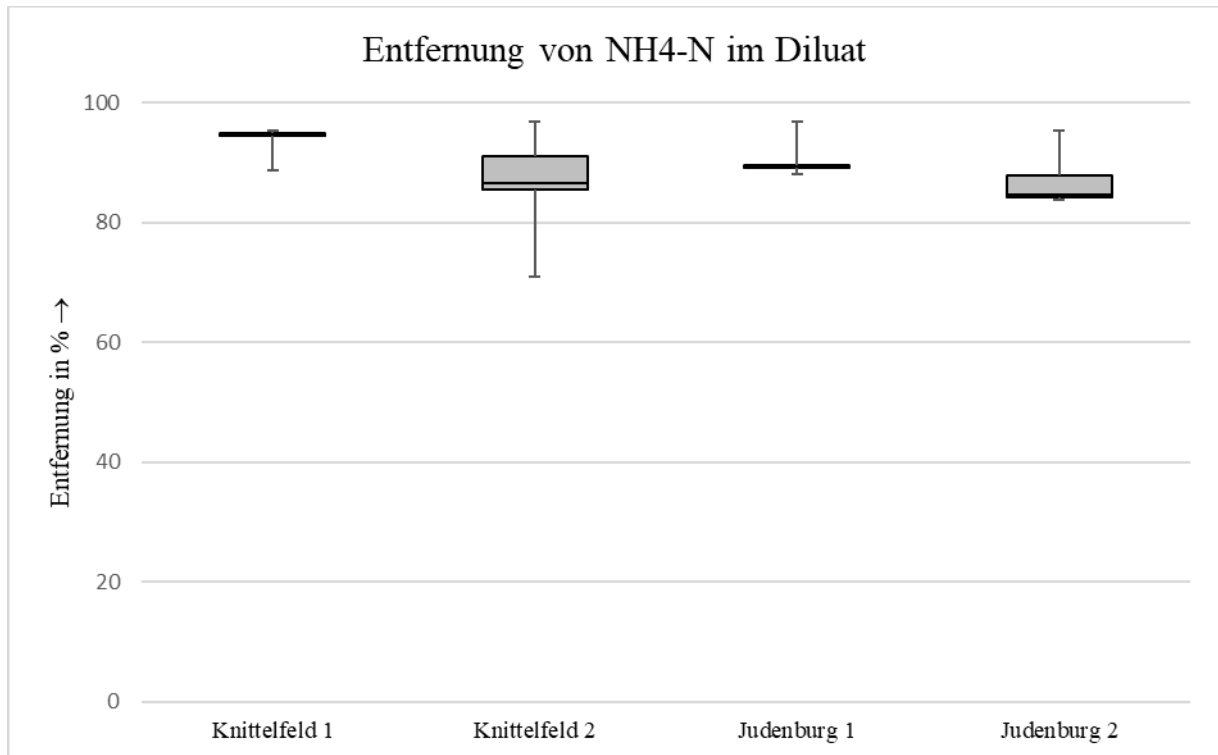


Abbildung 17: prozentuale Entfernung von Ammoniumstickstoff im Diluat

Die prozentuale Rückgewinnung über beide Konzentrationsschritte des Ammoniumstickstoffes im Konzentrat ist in der Abbildung 18 als Boxplot dargestellt. Die Bereiche liegen sich zwischen 25 % und 89 %, wobei die niedrigen Werte von dem zweiten Schritt der Konzentrationsversuche stammen.

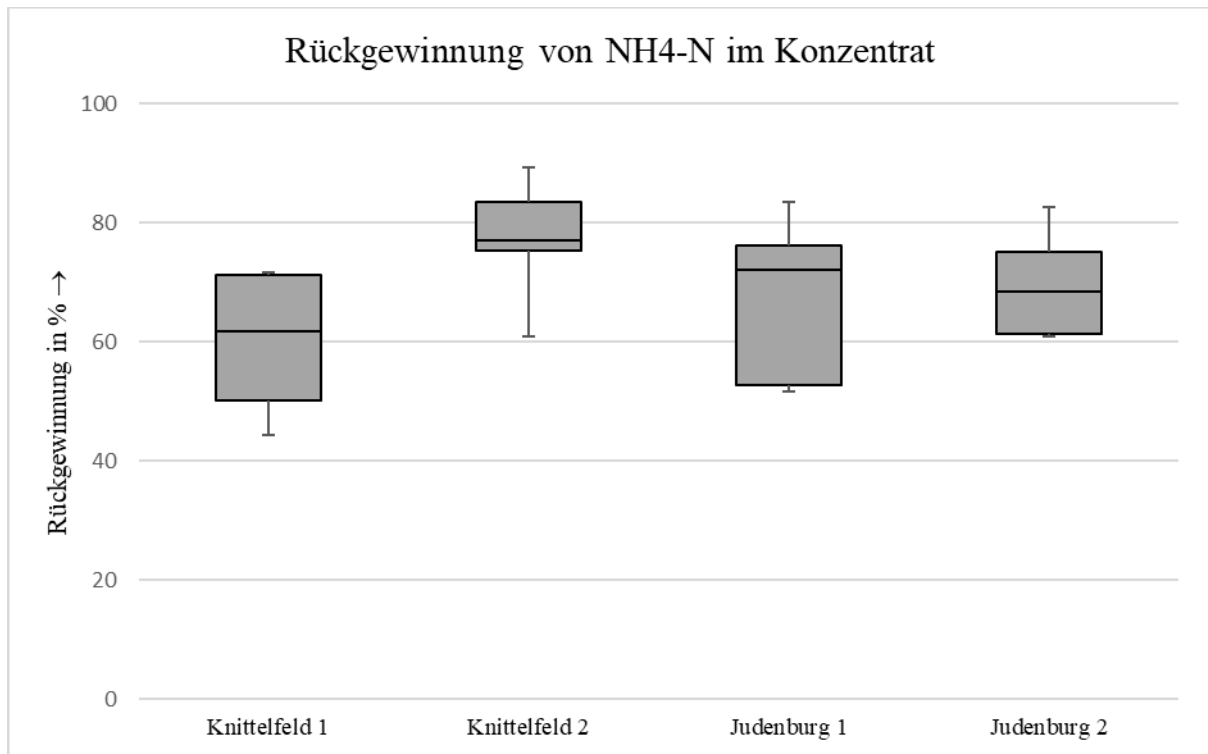


Abbildung 18: prozentuale Rückgewinnung

4.3.2 Energiebedarf

Der Energiebedarf setzt sich aus der Pumpenergie und der Energie für den Trennvorgang zusammen.

- Elektrische Energie

Durch den im zwei Sekundentakt aufgezeichneten angelegten Strom und der mit dem internen Widerstand resultierender Spannung kann die benötigte Leistung für den Trennvorgang berechnet werden (Gl. 8). Multipliziert mit der Zeit ergibt das die benötigte elektrische Arbeit (Gl. 9).

$$P = U \cdot I \quad 8$$

$$W_{el} = P \cdot t \quad 9$$

mit: [P]	elektr. Leistung	[W]
[U]	elektr. Spannung	[V]
[I]	elektr. Stromstärke	[A]

und

[W _{el}]	eletr. Arbeit	[Ws]
[t]	Zeit	[s]

- Elektrische Pumpenergie

Für die elektrische Leistung der Pumpe wird der Volumenstrom mit dem Druck (1 bar) multipliziert (Gl. 10). Für die elektrische Pumpenergie wird die Leistung mit der Versuchsdauer multipliziert (Gl. 11).

$$P = p \cdot \dot{V} \quad 10$$

$$W_{el} = P \cdot t \quad 11$$

mit: [P]	elektr. Leistung	[W]
[p]	Druck	[bar]
[$\dot{V}$]	Volumenstrom	[L/min]
und		
[W_{el}]	eletr. Arbeit	[Ws]
[t]	Zeit	[s]

Die Gesamt-Energie ist die Summe aus der Energie für den Trennvorgang und der Pumpenergie.

Tabelle 10: Energiebedarf Knittelfeld

Versuch	Entfernte Fracht aus dem Diluat			Konzentrierte Fracht im Konzentrat		
	el. Energie Trenn kWh/kg-N	el. Energie Pumpe kWh/kg-N	ges. Energie kWh/kg-N	el. Energie Trenn kWh/kg-N	el. Energie Pumpe kWh/kg-N	ges. Energie kWh/kg-N
Knittelfeld 1; Schritt 1	5,07	0,28	5,35	7,41	0,41	7,81
Knittelfeld 1; Schritt 2	4,80	0,02	4,82	19,20	0,09	19,29
Knittelfeld 1; Gesamt	5,00	0,30	5,30	8,96	0,50	9,46
Knittelfeld 2; Schritt 1	11,51	0,40	11,91	16,64	0,53	17,17
Knittelfeld 2; Schritt 2	8,17	0,03	8,20	8,58	0,03	8,61
Knittelfeld 2; Gesamt	10,55	0,40	10,95	13,76	0,56	14,32

Tabelle 11: Energiebedarf Judenburg

Versuch	Entfernte Fracht aus dem Diluat			Konzentrierte Fracht im Konzentrat		
	el. Energie Trenn kWh/kg-N	el. Energie Pumpe kWh/kg-N	ges. Energie kWh/kg-N	el. Energie Trenn kWh/kg-N	el. Energie Pumpe kWh/kg-N	ges. Energie kWh/kg-N
Judenburg 1; Schritt 1	9,65	0,38	10,02	12,93	0,51	13,43
Judenburg 1; Schritt 2	8,58	0,03	8,61	20,87	0,08	20,95
Judenburg 1; Gesamt	9,23	0,41	9,64	14,41	0,57	14,99
Judenburg 2; Schritt 1	8,25	0,37	8,61	11,28	0,50	11,78
Judenburg 2; Schritt 2	8,76	0,03	8,79	19,33	0,07	19,41
Judenburg 2; Gesamt	8,50	0,40	8,90	13,01	0,57	13,58

In Die Gesamt-Energie ist die Summe aus der Energie für den Trennvorgang und der Pumpenergie.

Tabelle 10 und Tabelle 11 ist der Energiebedarf, bezogen auf ein Kilogramm Ammonium-Stickstoff, der Versuche angeführt. Die linke Seite der Tabelle zeigt den Energiebedarf für die Fracht, die aus dem Diluat entfernt wurde und die rechte Seite den Bedarf für die Fracht, welche sich im Konzentrat befindet. Die Zahlen unterscheiden sich aufgrund der Verluste bei den Versuchen wie sie bereits in Kapitel 4.3.1 beschreiben sind. Die Bezeichnungen „Knittelfeld 1“ bzw. „Judenburg 1“ sind die ersten Versuche, „Knittelfeld 2“ bzw. „Judenburg 2“ die jeweiligen Wiederholungen. Für die Werte des ersten Schrittes beider Kläranlagen wurde der Mittelwert über alle acht Batches herangezogen. Die Werte für den gesamten Versuch sind die Mittelwerte aus Schritt 1 und Schritt 2.

4.4 Stickstoffbedarf der Industriekläranlage und Stickstofffrachten aus Judenburg und Knittelfeld

Die Kläranlage Zellstoff Pöls AG benötigt nach eigenen Angaben im Durchschnitt im Jahr 2021 943,2 kg/d Harnstoff was 443,3 kg/d Stickstoff entspricht. Ausgehend von den zur Verfügung gestellten Messwerten der Ammoniumstickstoff-Konzentrationen aus den beiden Anlagen, Knittelfeld und Judenburg, sowie anfallenden Mengen Trübwasser kann eine tägliche Fracht an Stickstoff des Trübwassers berechnet werden (siehe Tabelle 12). Die beiden Frachten kann man nun ins Verhältnis setzen um einen Faktor zu berechnen welcher zeigt, ob die vorhandenen Mengen an Stickstoff ausreichen. Im Fall Knittelfeld beträgt dieser ungefähr drei und für Judenburg ca. 17 Das bedeutet, dass beide Anlagen zu klein sind um den Stickstoffbedarf der Kläranlage Zellstoff Pöls AG zu decken.

Tabelle 12: Frachtfaktor

	Knittelfeld	Judenburg	Pöls	Faktor	
	NH ₄ -N Fracht	NH ₄ -N Fracht	ben. N-Fracht	Knittelfeld	Judenburg
Jahr	kg/d	kg/d	kg/d	-	-
2020	142	26	443	3	17
2021	153	24	443	3	18
2022	129	24	443	3	18

Die notwendigen Mengen an Trübwasser um den Bedarf an Stickstoff zu decken, sind in Tabelle 13 angeführt. Die prozentualen Verluste der Fracht sowie die Berechnung der Menge des Konzentrats, welches ein Fünftel der Ausgangsmenge beträgt, basieren auf der Massenbilanz der Versuche (siehe Tabelle 8). Die ersten drei Konzentrationen sind oftmals

typische Konzentrationen die in Trübwasser von kommunalen Kläranlagen auftreten. Der zweite Block an drei Konzentrationen zeigt die Konzentrationen, welche die gemessenen Konzentrationen der Konzentrationsversuche darstellen. Die theoretisch benötigten Mengen an Trübwasser bzw. Konzentrat aus dem ersten Schritt, um den Stickstoffbedarf der Industriekläranlage zu decken, sind in drei Kategorien aufgeteilt. Die Trübwassermenge ohne Verluste welche während der Versuche, auftreten, die benötigte Menge bei 25 % Verlusten und jene die bei den mittleren Verlusten der Versuche in den ersten Schritten aufgetreten sind, ergaben rund 33 %.

Tabelle 13: theoretische Trübwassermengen 1. Schritt

Konzentration g/m ³	benötigte Menge Trübwasser			Konzentrat 1.Schritt		
	ohne Verlust m ³ /d	25% Verlust m ³ /d	mittlerer Verlust m ³ /d	ohne Verlust m ³ /d	25% Verlust m ³ /d	mittlerer Verlust m ³ /d
800	554	687	740	37	46	49
1000	443	550	592	30	37	39
1500	296	366	395	20	25	26
833,7	532	659	710	35	44	47
1245	356	442	475	24	30	32
991,5	447	554	597	30	37	40

Wie in Kapitel 3.6 (Seite 17) beschrieben, wurde in einem zweiten Schritt das Volumen nochmals um ca. zwei Drittel verkleinert und die Konzentration durchschnittlich um 40 % erhöht. Jedoch ergaben sich im zweiten Konzentrationsschritt Frachtverluste von bis zu 75 %, sodass die theoretischen Trübwassermengen unrealistische Werte annehmen würden. Um hier eine belastbare Prognose treffen zu können, wären größere Volumina des Konzentrates aus dem ersten Schritt notwendig um die Verluste des Konzentrats bei der Manipulation der Membrananlage und der Probenahme im Verhältnis klein zu halten. In Tabelle 14 sind die theoretischen notwendigen Konzentratmengen im Fall eines verlustfreien ersten Schrittes, ohne Verlust im zweiten Schritt, mit 25% Verlust und mit dem maximalen Verlust in den Versuchen während des zweiten Schrittes angeführt.

Tabelle 14: benötigte Konzentratmengen 2.Schritt

Konzentration g/m ³	Konzentrat 2.Schritt		
	ohne Verlust m ³ /d	25% Verlust m ³ /d	75% Verlust m ³ /d
800	12,3	15,4	21,5
1000	9,9	12,4	17,2
1500	6,6	8,3	11,5
833,7	11,8	14,8	20,7
1245	7,9	9,9	13,8
991,5	9,9	12,4	17,4

4.4.1 Flux & notwendige Membranfläche

Der Flux beschreibt Transport durch die Membran. Berechnet wird der molare Fluss J für eine Komponente mit der Einheit $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ wie in der Gleichung 12 beschrieben. Wobei n für die transportierte Fracht in mol steht, A für die effektive Kationenaustauschmembranfläche $[\text{m}^2]$ und t für die Zeit der Versuche in Stunden $[\text{h}]$. Die molare Masse für Stickstoff beträgt 14 g/mol .

$$J_{\text{NH}_4} = \frac{n}{A \cdot t} \quad 12$$

Für den Durchschnitt der transportierten Fracht und Versuchsdauer aller Versuche des ersten Schrittes bezogen auf die Kationenaustauschermembranfläche ergibt sich ein Flux von $0,4 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und für den zweiten Schritt $3,9 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: molarer Fluss

	durchschn. trans. Fracht mol	durchschn. Versuchsdauer h	durchschn. molarer Fluss $\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$
Schritt 1	0,45	16	0,5
Schritt 2	0,14	0,5	3,0

$$A_{\text{ben}} = \frac{\dot{n}_{\text{ben}}}{J_{\text{NH}_4}} \quad 13$$

mit: $[A_{\text{ben}}]$ benötigte KAMfläche $[\text{m}^2]$
 $[\dot{n}_{\text{ben}}]$ benötigter Molenstrom $[\text{mol/h}]$
 $[J_{\text{NH}_4}]$ molarer Fluss $[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$

Mit der Annahme, dass der Molenstrom bei einer industriellen Anlage konstant ist und der Formel 13, ergibt sich eine erforderliche Fläche zwischen 2.480 m^2 ohne Verluste und 3.310 m^2 mit 25 % Verlusten für den ersten Schritt (siehe Tabelle 16). Für den zweiten Schritt rund 265 m^2 ohne Verluste und 354 m^2 mit mittleren Verlusten während den Versuchen. Diese Flächen wären notwendig um täglich den Bedarf an Stickstoff, welcher aus den Trübwässern gewonnen wird, zu decken.

Tabelle 16: Benötigte Stoffmenge sowie Membranfläche

	Benötigte Stoffmengen			Benötigte Membranfläche		
	Industrie KA Pöls					
	ohne	25%	mittlerer	ohne	25%	mittlerer
	Verlust	Verlust	Verlust	Verlust	Verlust	Verlust
	mol/h	mol/h	mol/h	m ²	m ²	m ²
1. Schritt	1.023,3	1.268,9	1.366,1	2.479,5	3.074,6	3.310,1
2. Schritt	1.023,3	1.268,9	1.366,1	264,9	328,5	353,7

5 Diskussion

Im folgenden Diskussionsteil werden die im Kapitel 1.1 gestellten Forschungsfragen anhand der im vorigen Kapitel erarbeiteten Ergebnisse beantwortet.

5.1 Ermittlung der notwendigen und verfügbaren Stickstofffrachten

- **Wieviel Stickstoff wird für die industrielle Abwasserreinigung benötigt?**

Nach Angaben der Industriekläranlage dosiert diese im Durchschnitt 943,2 kg Harnstoff bzw. 443,3 kg Stickstoff pro Tag in die Belebung um den biologischen Reinigungsprozess aufrecht zu halten.

- **Wieviel Stickstoff kann aus den Trübwässern von zwei naheliegenden Kläranlagen zurückgewonnen werden?**

Aus den Trübwässern der beiden naheliegenden kommunalen Kläranlagen Knittelfeld bzw. Judenburg können, wenn die Elektrodialyse verlustfrei arbeiten würde sowie genügend Membranfläche zur Verfügung stünde, durchschnittlich 141 kg Ammoniumstickstoff von Knittelfeld und 25 kg von Judenburg pro Tag in den Jahren 2020 bis 2022 zurückgewonnen und auf ein geringeres Volumen aufkonzentriert werden. Werden die Verluste, welche sich während den Versuchen einstellten auf diese Frachten angewendet, verringern sich diese Frachten bei 20 % Verlust während der Aufkonzentrierung auf 113 kg/d bzw. 20 kg/d und bei einem durchschnittlichen Verlust während der Versuche auf 93 kg/d bzw. 16,5 kg/d. Das bedeutet, die beiden Anlagen könnten im Idealfall rund 37,5 % und im Fall, dass dieselben mittleren Verluste auftreten wie sie sich in den Versuchen zeigten rund 24,7 % des Bedarfs an Stickstoff decken.

Die notwendigen Volumina an unbehandeltem Trübwasser mit den entsprechenden Konzentrationen an Ammoniumstickstoff sind in Kapitel 4.4 (Seite 33) berechnet worden. Daraus kann abgeleitet werden, dass sowohl die Kläranlage Judenburg als auch die Kläranlage Knittelfeld zu klein sind um den Stickstoffbedarf der Industriekläranlage Pöls zu decken. Wenn man davon ausgeht, dass die Rückbelastung aus der Schlammbehandlung bei rund 1,5 g N/(EW·d) liegt [5] und der Bedarf der Industriekläranlage bei 433,3 kg N/d liegt, müsste die KA gerundet 290.000 EW Schmutzfracht pro Tag behandeln. Die nächste kommunale Kläranlage die in der Nähe ist, wäre die KA Graz welche mit rund 500.000 Einwohnerwerten den Bedarf decken könnte. Die Entfernung zu der KA Knittelfeld ist ungefähr 27,3 km, zur KA Judenburg sind es 11,3 km und zur KA in Graz 113 km.

- **Welche Mengen an Trübwasserkonzentrat fallen an?**

Wie bereits in der Tabelle 13: theoretische Trübwassermengen 1. dargestellt, sind die anfallenden Konzentratmengen von den Ausgangskonzentrationen des Trübwassers, sowie den Verlusten während dem Prozess der Aufkonzentrierung abhängig. Des Weiteren spielt es eine Rolle, ob das Konzentrat nur durch den in den ersten Schritt der Versuche oder auch durch beide behandelt wird. Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass bei kleinster angenommener Konzentration von 800 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ im Trübwasser und einem mittleren Verlust des ersten Schrittes der sich durch die Versuche zeigte einstellt eine Konzentratmenge von knapp 50 m³ pro Tag anfallen würde. Wenn dieses noch durch den zweiten Schritt weiter aufkonzentriert werden würde, bei maximalem Verlust der sich während der Versuche zeigte, wäre die Konzentratmenge 21,5 m³ pro Tag. Im besten Fall aus der Tabelle 13, mit einer Ausgangskonzentration des zu behandelten Trübwassers von 1500 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ und keinen Verlusten während der Aufkonzentrierung wären es für den ersten Schritt knapp 20 m³/d und für den zweiten Schritt rund 6,6 m³ pro Tag.

Für die mittleren Konzentrationen aus den beiden Kläranlagen waren es für den ersten Schritt rund $29,7 \pm 4,8$ m³/d Konzentrat ohne Verluste und rund $39,6 \pm 6,4$ m³/d Konzentrat bei auftretendem mittlerem Verlust. Für den zweiten Schritt ergaben $9,9 \pm 1,6$ m³/d Konzentrat ohne Verluste und $17,3 \pm 2,8$ m³/d Konzentrat mit den maximalen auftretenden Verlusten.

5.2 Evaluierung der N-Rückgewinnung mit Elektrodialyse

- **Welche Rückgewinnungsraten können im Prozess realisiert werden?**

Aus der Massenbilanz wie sie in Tabelle 8 angeführt ist, kann die Rückgewinnung der einzelnen Versuche berechnet werden. Wie in Abbildung 18 abgebildet befindet sich der Median der Rückgewinnung zwischen 54 % und 77 %, wenn beide Schritte zusammen betrachtet werden. Nur für den ersten Schritt betrachtet, liegt die Rückgewinnung zwischen 62 % und 77 %. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 erwähnt, liegen die Entfernung von Ammonium im Diluat zwischen 70 % und 95 %. Dies ist mit den Literaturwerten von Wei et al. [18] vergleichbar. Ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Kläranlagen konnte nicht festgestellt werden.

5.3 Wie kann das technologische Konzept aussehen?

- **Welche Membranfläche wäre notwendig um das Trübwasser konzentrieren zu können? Welche Mengen an Energie sind für die Behandlung notwendig?**

Das technologische Konzept für eine Elektrodialyseanlage könnte ähnlich zu dem sein, wie es für die Versuche dieser Arbeit angewendet wurde. Ein zweistufiges Membranverfahren, welches aus den bestehenden Trübwasserbecken gespeist wird. Der energetische Vorteil an diesem Konzept der Stickstoffentfernung im Gegensatz zur konventionellen Stickstoffentfernung wäre vor allem die zeitliche Flexibilität. Die Elektrodialyse kann immer dann betrieben werden, wenn ein Überschuss an Energie auf der Kläranlage vorliegt. Dies wäre zum Beispiel mit PV-Anlagen während Zeiten starker Sonneneinstrahlung denkbar oder in den Stunden in denen die Zulauffrachten zur Kläranlage gering sind. Generell würde es weniger Belüftungsenergie erfordern und könnte die überschüssige Energie, welche aus dem gewonnen Klärgas aus der Faulung stammt, im Prozess der Elektrodialyse verwendet werden.

Für die benötigte Membranfläche, um das notwendige Konzentrat herzustellen, ist die Ausgangskonzentration und die Verlustrate des Prozesses entscheidend. Wie in Kapitel 4.4.1 (Seite 36) beschrieben, liegt die benötigte Kationenaustauschmembranfläche für den ersten Schritt zwischen 2.480 m^2 und 3.350 m^2 . Der Hersteller der Laboranlage bietet auch Industrielösungen an. Bei der Auswahl der größten verfügbaren Module der Firma wären das zwischen sechs und sieben Einheiten mit voller Bestückung. Für den zweiten Schritt würde eine Einheit mit voller Bestückung ausreichen [29].

5.4 Vollständige Bewertung der Auswirkungen auf die industrielle und kommunale Abwasserreinigung?

- **Wieviel Belüftungsenergie kann gespart werden?**

In der Arbeit von Andrew J. Ward [19] wird ein Energieverbrauch für die konventionelle Nitrifikation/Denitrifikation von $6,18 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ bis $13,6 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ angegeben. Aus den Versuchen zur Entfernung des Ammoniumstickstoffes aus dem Trübwasser geht hervor, dass die Versuche bezogen auf die Entfernung von Ammoniumstickstoff aus dem Feed zwischen $5,4 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ und $12 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ für den ersten Schritt und zwischen $4,8 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ und $8,8 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ für den zweiten Schritt liegt. Wenn man den Energieverbrauch auf die Fracht im Konzentrat bezieht, liegen die Werte zwischen $7,8$ und $17 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ für den ersten Schritt und rund $20 \text{ kWh}/(\text{kg NH}_4\text{-N})$ für den zweiten Schritt. Die Unterschiede ergeben sich aus den Frachtverlusten des Ammoniumstickstoffes im

Konzentrat.

In der erwähnten Arbeit von Andrew J. Ward [19] liegt der Energieverbrauch in dem einstufigen, pilot-scale Elektrodialyseverfahren bei $4,9 \pm 1,5$ kWh/(kg $\text{NH}_4\text{-N}$) (ohne Pumpenergie). Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Aus dem Vergleich der notwendigen Energie für die Entfernung von Ammoniumstickstoff mittels konventionellen Verfahrens und der Behandlung durch Elektrodialyse geht hervor, dass diese ähnlich sind, wenn die Kläranlage eine energieoptimierte Belüftung betreibt. Liegt der Energiebedarf im oberen Bereich von 13,6 kWh/(kg $\text{NH}_4\text{-N}$) und vergleicht man diesen mit dem Bedarf von 8,8 kWh/(kg $\text{NH}_4\text{-N}$) aus dem ersten Schritt der Elektrodialyse, ist diese knapp ein Drittel effizienter. Dabei sind im Falle dieser Arbeit und auch im Falle der Arbeit von Andrew J. Ward [19] beide Anlagen kein Industriestandard. Das bedeutet es sind keine Optimierungen in Bezug auf Pumpenleistung, Strömungsbedingungen und dergleichen durchgeführt worden welche eine Verringerung der benötigten Energie zufolge hätten. In Tabelle 17 sind die minimalen und maximalen theoretischen elektrischen Energieverbräuche zur Entfernung der Ammoniumstickstofffrachten der beiden Anlagen mit dem konventionellen Verfahren als auch mit der Elektrodialyse angeführt. Beim Vergleich der Energie welche zur Entfernung von Ammonium im Trübwasser notwendig ist, ist die Elektrodialyse energetisch günstiger. Im Mittel über die drei in der Tabelle angeführten Jahre liegt der theoretische Energieverbrauch eines konventionellen Verfahrens für Knittelfeld bei $872 \pm 62,4$ kWh/d und bei der Elektrodialyse $762,7 \pm 54,5$ kWh/d. Für Judenburg liegt der theoretische Verbrauch für das konventionelle Verfahren bei $153,2 \pm 4,7$ kWh/d und für die Elektrodialyse $133,9 \pm 4,1$ kWh/d. Das entspricht einer Energieeinsparung der Elektrodialyse gegenüber dem Belüftungsverfahren von rund 12 %. Wenn die benötigte Energie auf die transportierte Fracht im Konzentrat bezogen wird, liegt die Elektrodialyse nur bis zu einer Schwelle im energetisch günstigeren Bereich. Das liegt vor allem an den Verlusten von Ammonium, die während den Versuchen auftraten. Wenn jedoch für diesen Fall, die für die Elektrodialyse energetisch günstigste Konstellation aus der Tabelle 17 berechnet (maximaler Energieverbrauch des konventionellen Verfahrens und minimaler Verbrauch der ED), kann eine rund 43 %ige Energieeinsparung erreicht werden.

Um eine umfassende Bewertung der Auswirkungen geben zu können, bedarf es weiterführende Berechnungen, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind. In diesem Zusammenhang sollte insbesondere die Auswirkung auf die hydraulische Belastung der KA Pöls untersucht werden.

Tabelle 17: errechneter Energieverbrauch NH₄-N Entfernung

Jahr	NH ₄ -N Fracht kg/d	Knittelfeld					
		Energie konv. Entfernung		ED Diluat		ED Konzentrat	
		min kWh/d	max kWh/d	min kWh/d	max kWh/d	min kWh/d	max kWh/d
2020	141,8	876,5	1929,0	765,9	1702,0	1106,3	2411,2
2021	153,3	947,4	2084,9	827,8	1839,6	1195,7	2606,1
2022	128,6	794,8	1749,0	694,5	1543,3	1003,1	2186,3
	Trübwasser m ³ /d	Judenburg					
		Energie konv. Entfernung		ED Diluat		ED Konzentrat	
		min kWh/d	max kWh/d	min kWh/d	max kWh/d	min kWh/d	max kWh/d
2020	29,8	184,5	405,9	161,2	358,2	232,8	507,4
2021	29,2	180,2	396,6	157,5	349,9	227,5	495,7
2022	27,2	168,0	369,7	146,8	326,2	212,0	462,1

- **Wie viele LKW-Transporte sind notwendig?**

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, schwankt die Menge des von der Industriekläranlage Pöls benötigte Konzentrat je nach Ausgangskonzentration zwischen 19,7 m³/d und 49,3 m³/d. Wenn nur ein Konzentrationsschritt gemacht wird und zwischen 6,6 m³ und 21,5 m³, wenn der Zweite gemacht wird. Für die mittlere Konzentration der beiden Kläranlagen bedeutet das, dass im ersten Schritt ohne Verluste 29,7 ± 4,8 m³/d und mit mittlerem Verlust 39,6 ± 6,4 m³/d Konzentrat anfallen. Für den zweiten Schritt fallen 9,9 ± 1,6 m³ ohne Verluste und 17,3 ± 2,8 m³/d bei maximalen Verlusten an. Für die benötigten Konzentratmengen mit nur einem Konzentrationsschritt sind die Kapazitäten im schlechtesten Fall nicht ausreichend. Die Mengen aus dem zweiten Konzentrationsschritt sind problemlos mit modernen Tanklastwagen transportierbar. Hierfür in Frage kommende LKWs haben ein Fassungsvermögen von 10.000 bis 40.000 Liter [30].

5.5 Welche Erkenntnisse können für weiterführende Versuche gewonnen werden?

Die Lagerung des Trübwassers für die Versuche fand in einem Kühlraum bei 4 °C statt und wurden während der Versuche mittels Leitungswassers auf ± 20 °C gehalten. Da wärmere Temperaturen den Stofftransport begünstigen und Wärme oft ein Abfallprodukt auf Kläranlagen ist bzw. je nach Größe der Kläranlage das Trübwasser aus dem noch warmen Faulschlamm gewonnen wird, sollte dieser Parameter bei weiterführenden Versuchen variiert werden.

In den Batchversuchen dieser Arbeit konnten nur über den Zeitraum der Versuche etwas über

Fouling bzw. Scaling in Erfahrung gebracht werden. Längerfristige Auswirkungen wie sie in einer industriellen Anwendung auftreten könnten, wurden zu diesem Zeitpunkt nicht untersucht. Als Fouling wird die Deckschichtbildung durch suspendierte bzw. kolloidal gelöste Stoffe oder durch biologisches Wachstum bezeichnet [17]. Gerade in der Abwassertechnik ist oft der Bewuchs von Mikroorganismen sogenannte Biofilme ein Problem. Das zu behandelte Abwasser ist warm und beinhaltet genügend Nährstoffe für das Wachstum. Des Weiteren könnten sich mineralische Ablagerungen (Scaling) auf den Membranen durch die Konzentrationsüberhöhungen bilden. Dies ist vor allem bei hartem Wasser ein Problem [29]. Nach den Versuchen mit dem Trübwasser aus der Kläranlage Knittelfeld wurde der Stack geöffnet und ein dunkler Belag an den Membranen festgestellt (siehe Abbildung 19). Dieser wurde mit einem Schwamm entfernt.

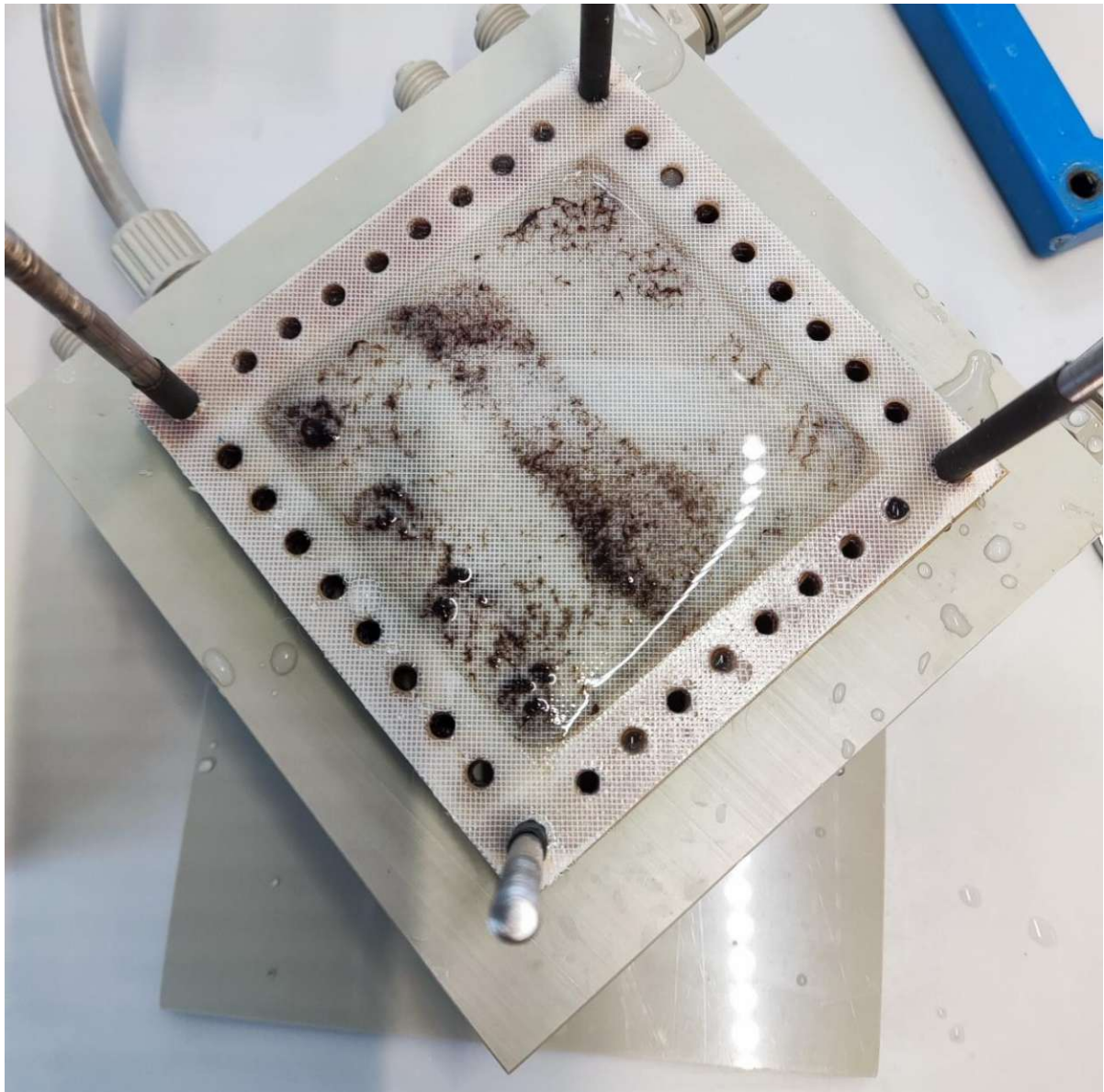


Abbildung 19: Fouling an der Membran, 17.04.2023, Versuch: Knittelfeld 2

Die Auswirkungen sind für den großtechnischen Betrieb von großer Bedeutung, da Maßnahmen entwickelt werden können, um das Fouling bzw. Scaling zu verhindern, bzw. diesem zu begegnen. Geeignete Maßnahmen könnten Rückspülungen, Spülungen mit Chemikalien oder auch mit geeigneter Anlagentechnik eine Polumkehr [17] sein.

In den Massenbilanzen der Versuche zeigten sich vor allem bei den höheren Ammoniumkonzentrationen hohe Differenzen (siehe Tabelle 8, Tabelle 9). Eine mögliche Erklärung dieser Differenzen ist das Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht (siehe Abbildung 20). Die Abbildung zeigt, dass sich das Gleichgewicht von Ammonium/Ammoniak mit steigendem pH-Wert Richtung Ammoniak verschiebt. Da Ammoniak ein Gas ist, tritt dies aus der Flüssigkeit aus und vermischt sich mit der Umgebungsluft. Effektiv fehlt es dann in der Massenbilanz.

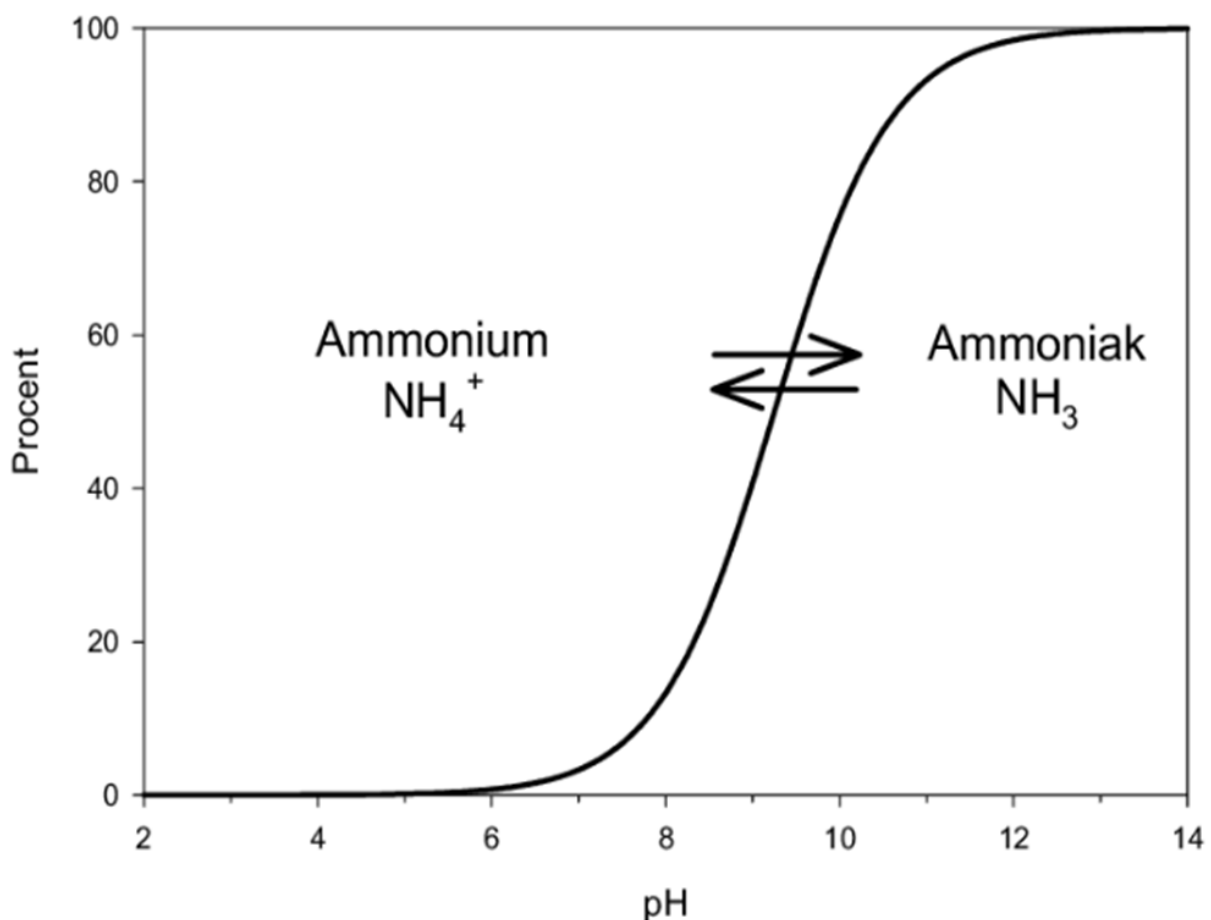


Abbildung 20: Ammonium/Ammoniak Gleichgewicht

Der pH-Wert des Diluates aller Versuche wurde während diesen digital aufgezeichnet. Die pH-Werte des Konzentrates wurden Stichprobenartig nach Abschluss eines Batches gemessen. In den Versuchen von Knittelfeld sank der pH-Wert im Diluat von rund 8,3 auf 6,5. In denen von Judenburg sank der Wert von rund 8 auf 7. Im zweiten Konzentrationsschritt stieg der pH-Wert für beide Trübwässer von rund 8 auf 8,5 an. Im Konzentrat blieb der pH-Wert in allen

Versuchen konstant bei rund 8. Da das Gleichgewicht bei höheren pH-Werten Richtung flüchtigem Ammoniakgas verschoben wird, könnte eine Ansäuerung angedacht werden um es Richtung Ammonium zu verschieben. Verschlussene, mit Druck beaufschlagte Behälter und optimierte Flüssigkeitsführung könnten ebenfalls die Verluste reduzieren. Des Weiteren kann eine Fällung von Ammoniumsalzen wie Struvit (MAP) nicht ausgeschlossen werden. Weitere Fehlerquellen, wie sie bereits im Kapitel 4.3.1 (Seite 29) erwähnt wurde sind die geringen Arbeitsvolumina, hohe Konzentrationen von rund 10.000 mg/(L NH₄-N) und den Totvolumina der Anlage.

5.6 Rechtliche Entwicklung

Aufgrund von Forderungen seitens der Legislative könnten bald neue Grenzwerte bzw. prozentuale Entfernungsvorgaben für Stickstoff für die Kläranlagen gelten. Im aktuellen Entwurf der Urban Wastewater Directive [3] der EU ist eine Erhöhung der Gesamtstickstoff-Entfernung von 5 % bzw. 10 %. Für die Erfüllung dieser Ziele müssten bei Kläranlagen, welche eine Faulung betreiben und dadurch erhöhte Rückbelastungen an Stickstoff haben, Maßnahmen gesetzt werden. Zum Beispiel könnten die Nitrifikations-/Denitrifikationsvolumen vergrößert werden, was einerseits eine größere Investition bedeutet aber auch einen gewissen Platzbedarf der oft nicht gedeckt werden kann. Eine weitere Möglichkeit wäre die Technologie, die in dieser Arbeit angewandt wurde. Membrananlagen können recht kompakt gebaut und sehr flexibel aufgestellt werden. Des Weiteren wird in der UWWTD die Energieneutralität im Sektor Abwasserreinigung bis 2040 gefordert. Mit weiterführenden Versuchen, Optimierungen am Verfahren und der eingesetzten Materialien könnte dieses Verfahren einen Beitrag dazu leisten die österreichischen Klimaziele zu erreichen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Elektrodialyseverfahren ist für die Konzentration von Trübwässern geeignet. Das Trübwasservolumen welches notwendig ist, den Stickstoffbedarf der untersuchten Industriekläranlage zu decken kann bei geringen Verlusten auf ein Maß konzentriert werden, dass es per LKW auf den Standort der Industriekläranlage transportiert werden kann. Der Energieverbrauch für das Verfahren liegt für die Laborversuche im Mittel bei $8,7 \pm 2,1$ kWh/(kg N) für die Entfernung vom Ammonium im Diluat und bei $13,1 \pm 2,2$ kWh/(kg N) für die Anreicherung im Konzentrat. Dadurch ist das Verfahren der Elektrodialyse kompetitiv zum Standardverfahren zur Herstellung von Ammoniak nach Haber-Bosch welches einen Energieverbrauch von 11 bis 17 kWh/(kg $\text{NH}_4\text{-N}$) aufweist. Wenn noch die notwendige Energie der kommunalen Kläranlage für die konventionelle Nitrifikation/Denitrifikation dazu gerechnet wird aus der das Trübwasser stammt, verbraucht die Elektrodialyse rund die Hälfte an Energie zur Herstellung des Ammoniumstickstoffes mit einer Konzentrat-Konzentration von 15.040 ± 168 mg/L von Knittelfeld und mit $14.148 \pm 362,5$ mg/L aus Judenburg. Die Anfangskonzentration an Ammoniumstickstoff im Trübwasser konnte im Mittel um das knapp 15-fache gesteigert werden. Es sind noch Fragen wie Membranspezifikationen, Einfluss der Temperatur, pH-Wertes des Konzentrats, Verhalten von Fouling/Scaling in Langzeitversuchen zu klären bevor dieses Verfahren großtechnisch angewendet werden kann. Dieses Verfahren könnte ebenso dazu beitragen, die Vorgaben der UWWTD, betreffend Energieneutralität im Abwassersektor sowie einzuhaltende Ablaufgrenzwerte hinsichtlich Stickstoffes von Kläranlagen einzuhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Gasse u. a., „Energieverbrauch von Teilprozessen auf kommunalen Kläranlagen“, *KA-Korrespondenz Abwasser, Abfall*, S. 802–808, 2017.
- [2] H. Kroiss und K. Svandal, „Der Zusammenhang zwischen Nährstoffentfernung und Energieverbrauch bei der Abwasserreinigung“, gehalten auf der Wiener Mitteilungen, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, 2015, S. 123–138. Zugriffen: 6. Juli 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://repositum.tuwien.at/handle/20.500.12708/61595>
- [3] European Commission, Directorate-General for Environment, „Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast)“, 2022/0345/COD, Okt. 2022.
- [4] DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., *Bemessung von Kläranlagen in warmen und kalten Klimazonen*, November 2017.
- [5] N. Jardin u. a., „Rückbelastung aus der Schlammbehandlung–Verfahren zur Schlammwasserbehandlung“, *Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.3 „Rückbelastung aus der Schlammbehandlung*, 2005.
- [6] K.-H. Rosenwinkel, H. Kroiss, N. Dichtl, C.-F. Seyfried, und P. Weiland, *Anaerobtechnik : Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung*, 3., neu Bearb. Aufl. 2015. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. [Online]. Verfügbar unter: 10.1007/978-3-642-24895-5
- [7] Bundesamt für Umwelt BAFU, „Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung. Eine Bestandesaufnahme“, S. 198, Juli 2012, doi: UW-0929-D.
- [8] W. [Mitw.] \$\$\$Gujer Gujer Willi, *Siedlungswasserwirtschaft*, 3., Bearbeitete Auflage., Nr. ISBN 9783540343301. Berlin, Heidelberg: Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC06432673>
- [9] „Düngemittelpreis | AMA - AgrarMarkt Austria“. Zugriffen: 7. Januar 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.ama.at/getattachment/871325a8-6881-42b4-829f-0980a0190ea1/280_Duengemittelpreise_monatsweise_2021-22.pdf
- [10] A. Beckinghausen, M. Odlare, E. Thorin, und S. Schwede, „From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater“, *Applied Energy*, Bd. 263, S. 114616, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114616.

- [11] A. Siciliano, C. Limonti, G. M. Curcio, und R. Molinari, „Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater“, *Sustainability*, Bd. 12, Nr. 18, 2020, doi: 10.3390/su12187538.
- [12] „Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft | Kurzdarstellungen zur Europäischen Union | Europäisches Parlament“. Zugegriffen: 7. Januar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/de/sheet/76/ressourceneffizienz-und-kreislaufwirtschaft>
- [13] W. V. D. Emde, *Wiener Mitteilungen*, Bd. Band 3. in Wasser Abwasser Gewässer, vol. Band 3. Wien, 1969.
- [14] A. Redfield, B. Ketchum, und Richards FA, „The influence of organisms on the composition of seawater“, in *Marine Carbon Biogeochemistry*, 1963.
- [15] S. Weilguni, „Eigene Darstellung“.
- [16] „Wie funktioniert eine Kläranlage?“, Wie funktioniert eine Kläranlage? Zugegriffen: 14. Juli 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://info.bml.gv.at/themen/wasser/wasserqualitaet/abwasserreinigung/klaeranlage.html>
- [17] T. Melin und R. Rautenbach, *Membranverfahren*, 3., Aktualisierte und Erweiterte Auflage. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [18] C.-Y. Wei, S.-Y. Pan, Y.-I. Lin, und T. N.-D. Cao, „Anaerobic swine digestate valorization via energy-efficient electrodialysis for nutrient recovery and water reclamation“, *Water Research*, Bd. 224, S. 119066, Okt. 2022, doi: 10.1016/j.watres.2022.119066.
- [19] A. J. Ward, K. Arola, E. T. Brewster, C. M. Mehta, und D. J. Batstone, „Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis“, *Water Research*, Bd. 135, S. 57–65, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.021>.
- [20] N. van Linden, H. Spanjers, und J. B. van Lier, „Application of dynamic current density for increased concentration factors and reduced energy consumption for concentrating ammonium by electrodialysis“, *Water Research*, Bd. 163, S. 114856, Okt. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.114856.
- [21] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, und R. Schlögl, „The Haber–Bosch Process Revisited: On the Real Structure and Stability of “Ammonia Iron” under Working Conditions“, *Angewandte Chemie International Edition*, Bd. 52, Nr. 48, S. 12723–12726, Nov. 2013, doi: 10.1002/anie.201305812.

- [22] Deutscher Bundestag - Wissenschaftliche Dienste, „Energieverbrauch bei der Produktion von mineralischem Stickstoffdünger“. 24. August 2018.
- [23] Systemadmin_Umwelt, „Was ist das Haber-Bosch-Verfahren?“, Umweltbundesamt. Zugriffen: 20. April 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/umweltatlas/reaktiver-stickstoff/verursacher/energiewirtschaft-industrie/was-ist-das-haber-bosch-verfahren>
- [24] L. Kinidi, I. A. W. Tan, N. B. Abdul Wahab, K. F. B. Tamrin, C. N. Hipolito, und S. F. Salleh, „Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment“, *International Journal of Chemical Engineering*, Bd. 2018, S. 3181087, Juli 2018, doi: 10.1155/2018/3181087.
- [25] M. Eekert, J. Weijma, N. Verdoes, B. de, B. A. H. Reitsma, und B. den, „Explorative research on innovative nitrogen recovery“, Jan. 2012.
- [26] R. W. Holloway, A. E. Childress, K. E. Dennett, und T. Y. Cath, „Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate“, *Water Research*, Bd. 41, Nr. 17, S. 4005–4014, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.05.054.
- [27] W.-L. S. Wasserwirtschaft, „Wasserbuch“, Wasserwirtschaft - Landesregierung Steiermark. Zugriffen: 26. Januar 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wasserwirtschaft.steiermark.at/cms/beitrag/10199713/5686441>
- [28] D. A. Cowan und J. H. Brown, „Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells“, *Ind. Eng. Chem.*, Bd. 51, Nr. 12, S. 1445–1448, Dez. 1959, doi: 10.1021/ie50600a026.
- [29] „Electrodialysis Systems and Ion Exchange Membranes - PCCell GmbH“. Zugriffen: 9. April 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://www.pccell.de/de/ED-4000-Industrial-scale-electrodialyzer_23_content2_Elektrodialyse-Module-im-Industrie-Massstab_83_Produktdetail.html
- [30] „Chemikalien und Mineralöl“. Zugriffen: 2. Oktober 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.volvotrucks.de/de-de/trucks/branchenloesungen/chemikalien-und-mineraloeltransport.html>
- [31] R. Singh, „Chapter 2 - Water and membrane treatment“, in *Hybrid Membrane Systems for Water Purification*, R. Singh, Hrsg., Amsterdam: Elsevier Science, 2005, S. 57–130. doi: 10.1016/B978-185617442-8/50003-8.

- [32] L. Shaffer und M. Mintz, „Electrodialysis“, in *Principles of Desalination*, 2. Auflage., New York: Academic Press, 1980.
- [33] „Kläranlage Knittelfeld“, Abwasserverband Knittelfeld. Zugriffen: 22. Januar 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.awv-knittelfeld.at/klaranlage/>