



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 574 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 11/14
C 02 F 1/56

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 02 F / 339 311 1	(22)	02.04.90	(44)	05.09.91
(71)	Institut für Wassertechnologie GmbH, Otto-Wagner-Straße 3, O - 8060 Dresden, DE				
(72)	Nitzsche, Rolf, Dr. sc. nat.; Friedrich, Hannelore, Dr.-Ing.; Heinze, Wolfhard, Dr. rer. nat.; Teichert, Sylvia; Holesovsky, Ulrich, Dr.-Ing.; Friedrich, Eberhard, Dr.-Ing.; Blobel, Hans-Jürgen, Dr.-Ing.; Gruhler, Ute, Dipl.-Ing.; Riedel, Werner, Dipl.-Biol.; Jobst, Karin, Dr.-Ing.; Schramm, Gottfried, Dr.-Ing.; Kutzsche, Friedrich, DE				
(73)	Institut für Wassertechnologie GmbH, O - 8060 Dresden; Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung Dresden, O - 8027 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur Flockung und Entwässerung wäßriger organischer Schlammsuspensionen durch Flockungsmittelzusatz				

(55) Flockung; Entwässerung; organische Schlammsuspension; Klärschlamm; Abwasserbehandlungsanlage; Ladung, kationisch, anionisch; Flockungsmittel; Mosaikbildner, synthetisch, polymer

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Flockung und Entwässerung wäßriger organischer Schlammsuspensionen durch Flockungsmittelzusatz. Die Erfindung bezieht sich auf die Flockung und Entwässerung von Klärschlämmen bevorzugt kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen unter Verwendung kationischer und anionischer Flockungshilfsmittel durch sukzessive Bildung scherstabiler und gut entwässerbarer Flocken unter optimaler Einbindung feinsten Feststoffpartikel. Erfindungsgemäß wird in einer ersten Stufe ein anorganisches Primärflockungsmittel mit einem hochkationischen polymeren Mosaikbildner gleichzeitig oder nacheinander mit einer zwischenzeitlichen Entstabilisierungsphase unter turbulenter Bewegung zugesetzt. Nach Ablauf einer weiteren Entstabilisierungsphase wird die Suspension in üblicher Weise in einer zweiten Stufe mit einem synthetischen polymeren organischen Flockungsmittel anionischer Ladung weiterbehandelt und schließlich entwässert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Flockung und Entwässerung wäßriger, organischer Schlammsuspensionen durch Flockungsmittelzusatz, wobei ein kationisches und ein anionisches Flockungsmittel jeweils nacheinander unter Rühren zugesetzt und nach Ablauf einer Flockenreifezeit eine Entwässerung durchgeführt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der ersten Stufe ein anorganisches Primärflockungsmittel mit einem hochkationischen polymeren Mosaikbildner gleichzeitig oder nacheinander mit einer zwischenzeitlichen Entstabilisierungsphase unter turbulenter Bewegung zugesetzt wird und nach Ablauf einer weiteren Entstabilisierungsphase die Suspension in üblicher Weise in einer zweiten Stufe mit einem synthetischen polymeren organischen Flockungsmittel anionischer Ladung weiterbehandelt und entwässert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als anorganische Primärflockungsmittel wäßrige Lösungen von FeCl_3 , AlCl_3 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das vorliegende Verfahren betrifft die Flockung und Entwässerung von Klärschlämmen bevorzugt kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen unter Verwendung kationischer und anionischer Flockungshilfsmittel und sukzessive Bildung scherstabiler gut entwässerbarer Flocken unter optimaler Einbindung feinsten Feststoffpartikel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind bereits Verfahren zur Entwässerung von Schlämmen aus der kommunalen und Industrieabwasserbehandlung bekannt, die mit Kombinationen kationischer und anionischer Flockungsmittel arbeiten, um eine Flockung feinteiliger Schlammpartikel zur effektiven Realisierung einer im allgemeinen nachgeschalteten mechanischen Fest-Flüssig-Trennung zu erzielen (z. B. DE 3313162). Dabei wird der jeweilige Schlamm zunächst mit einem kationischen organischen Flockungsmittel versetzt und bewegt und anschließend mit einem anionischen organischen Flockungsmittel versetzt und weiter bewegt, um somit eine Flockenbildung zu erzielen. Werden dafür übliche, synthetische hochpolymere organische Flockungsmittel verwendet, sind sowohl Gesamtdosis, als auch das Dosierverhältnis zwischen beiden Komponenten so genau einzuhalten, daß Anpassungen an stark schwankende Praxisbedingungen des zu behandelnden Schlammes, bezüglich Konzentration, Teilchengrößenverteilung und Ladungszustand zu Problemen führen können. Nachteilig an entsprechender Verfahrensweise ist außerdem, daß zwar die Bildung sehr großer voluminöser Flocken erfolgt, diese allerdings im allgemeinen eine recht geringe Scherstabilität aufweisen und außerdem aufgrund ihrer voluminösen Form im Flockeninneren u. U. schwer abtrennbare, strukturell geordnete Wassercluster einschließen können. Eine nachteilige Folge des ausschließlichen Einsatzes hochmolekularer Komponenten besteht weiter darin, daß feinstteilige und kolloidal gelöste Feststoffteilchen häufig unzureichend im Flockenverband erfaßt werden und sich in vergleichsweise hoher Restbelastung des Klarwassers äußern.

Zur Umgehung der Schwierigkeiten wurden als kationische oder anionische Komponente natürlich vorkommende Flockungsmittel z. T. erfolgreich erprobt.

Wird als kationisches organisches Flockungsmittel das aus Naturrohstoffen gewonnene polymere Chitosan verwendet, läßt sich zwar der Restfeuchtegehalt des entwässerten Schlammkuchens erheblich verringern, die für das Chitosan erforderlichen natürlichen Ressourcen stehen jedoch für großtechnische Anwendungen nicht ausreichend zur Verfügung.

In der DE OS 3313162 wurden zur Einschränkung der nachteiligen Effekte die natürlich vorkommenden Flockungsmittel durch Syntheseprodukte bzw. durch Gemische verschiedener kationischer synthetischer Polymere mit vergleichbaren Entwässerungsleistungen ersetzt. Es wurde eine breite Palette kationisch modifizierter Polymerer im Labormaßstab synthetisiert und in Flockungs- und Entwässerungsversuchen erfolgreich getestet, allerdings sind die Substanzen praktisch nicht kommerziell verfügbar.

Die Verfahren nach DE OS 3045150 und DE OS 3045120 benutzen Flockungsmittelgemische aus kationischen Komponenten unterschiedlich starker kationischer Modifizierung im Gemisch oder in separater sukzessiver Zugabe. Es werden schwerstabile Flocken gebildet, die mit Zuschlagstoffen (Kohlenstaub, Asche) gute Entwässerungseigenschaften zeigen, jedoch mit einer nachteilig hohen Restbelastung des im Entwässerungsschritt abgetrennten Klarwassers verbunden sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Kosten für eine effiziente Flockung und Entwässerung von Schlammsuspensionen zu verringern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Flockung und Entwässerung von organischen Suspensionen zu schaffen, mit welchem die Nachteile bekannter Lösungen, durch Einsatz kommerziell verfügbarer Flockungsmittel beseitigt werden, der Einsatz großer Mengen kationisch modifizierter Flockungsmittel hoher Polymerisationsgrade reduziert werden kann und in der Entkonsequenz scherstabile Flocken guter Entwässerbarkeit und einen entwässerten Schlammkuchen mit geringem Restfeuchtegehalt liefert.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer ersten Stufe ein anorganisches Primärflockungsmittel mit einem hochkationischen polymeren Mosaikbildner gleichzeitig oder nacheinander mit einer zwischenzeitlichen Entstabilisierungsphase unter turbulenter Bewegung zugesetzt wird. In diesem Schritt wird zunächst durch eine geeignete Behandlung eine partielle, mosaikartige Umladung mit Ausbildung positiv geladener Oberflächenbereiche auf Schlammpartikel erzielt, die mit einer Mikroflokkung einhergeht, folglich Feinstpartikel und Kolloidteilchen koagulieren läßt und an den gebildeten Mikroaggregaten in ausreichender Menge kationisch geladene Oberflächenbereiche zur Adsorption eines preisgünstigen, hochpolymeren anionischen Flockungsmittels nach einer Entstabilisierungsphase in der zweiten Stufe bereitstellt und in der Endkonsequenz scherstabile Flocken mit guter Entwässerbarkeit, einen entwässerten Schlammkuchen geringen Restfeuchtegehaltes liefert und nicht mit den angeführten Nachteilen belastet ist.

Die Anwendung anionischer polymerer Flockungsmittel zur Flockung ursprünglich negativ geladener Schlamnteilchen setzt die Umladung der Partikel in einer kationischen Vorbehandlungsstufe voraus. Dabei ist von der Voraussetzung auszugehen, daß die kationische Komponente im Überschuß zuzusetzen ist, um vollständige Ladungsneutralisation und Umladung der Partikeloberflächen zu gewährleisten.

Durch die Kombination in der ersten Stufe wird einerseits die effektive Mikrokoagulation enthaltener kolloiddisperser Teilchen begünstigt. Infolge der mosaikartigen Umladung von Oberflächenbereichen zur effektiven Wirkung des im nachfolgenden Schritt eingesetzten anionischen Polymers ist andererseits überraschenderweise eine wesentlich geringere Aufwandsmenge kationischen Polymers, als bei rein organisch polymerer kationischer Vorbehandlung, erforderlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß in die Schlamm suspension zunächst in einer ersten stark bewegten Einmischphase ein anorganisches Primärflockungsmittel eingebracht wird, nach einer mäßig bewegten Entstabilisierungsphase ein kationisches Polymer bevorzugt hoher Ladung, aber niedrigen Polymerisationsgrades der wiederum heftig bewegten Suspensionen zugeführt wird und dieser Mischung, nach Ablauf einer weiteren, mäßig bewegten Entstabilisierungsphase, wieder unter turbulenter Bewegung, ein synthetisches polymeres organisches Flockungsmittel anionischer Ladung zugesetzt wird und nach Ablauf einer Flockenreifezeit schließlich die gebildeten Flocken entwässert werden. Die Durchführung des Entwässerungsschnittes kann nach einem üblichen maschinellen Entwässerungsverfahren, z. B. mittels Dekanterzentrifuge, Schwerkrafteindecker, Siebbandpresse oder Kammerfilterpresse erfolgen. Der anfallende entwässerte Schlammkuchen mit einem hohen Phosphor- und Stickstoffgehalt kann unter Berücksichtigung der Schwermetallkonzentration landwirtschaftlich verwertet, deponiert, kompostiert oder verbrannt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist von Vorteil, wenn die Flockungsprozesse mit anorganischen Primärflockungsmitteln, wasserlöslichen kationischen organischen Polymeren hoher Ladungsdichte und geringer Molmasse ($M < 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) und schließlich mit einem wasserlöslichen polymeren anionischen Flockungsmittel bevorzugt hohen Polymerisationsgrades ($M > 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) und hoher Ladungsdichte in zeitlicher Folge nacheinander durchgeführt werden, um die synergistische Wirkung der Kombination voll zu erzielen. Dabei sind in jedem der drei Teilschritte kurze, intensiv bewegte Einmischphasen gefolgt von weniger turbulenten Entstabilisierungsphasen für die Flockenbildung zu realisieren.

Wird hingegen ein aus den drei Einzelkomponenten bestehendes Gemisch der Flockungsmittel in analoger Zusammensetzung und Konzentration zu einer simultanen Flockungsreaktion eingesetzt, so entspricht das Resultat einem aus bekannten Verfahren unter ausschließlich kationischer Polymerflockung erreichten Flockungszustand, verbunden mit wesentlich schlechterem Entwässerungsergebnis und mit einer hohen Restbelastung des im maschinellen Entwässerungsschritt abgetrennten Klarwassers.

Bei technologischem Erfordernis ist es jedoch auch möglich, anorganisches Primärflockungsmittel und kationisches Polymer als Mischung gemeinsam in einem schnellen Einmischschritt zuzuführen und den Prozeß nach einer ausreichenden Entstabilisierungsphase entsprechend der obigen Beschreibung weiterzuführen.

Zur erfindungsgemäßen Behandlung können Schlämme bevorzugt kommunaler, aber auch industrieller Klärverfahren eingesetzt werden, sofern ihr pH-Wert im Bereich zwischen 5 und 9, vorzugsweise um den Neutralpunkt liegt. Die Flockung läßt sich bei allen Temperaturen zwischen Umgebungstemperatur und Siedepunkt des Abwassers durchführen. Bei erhöhten Temperaturen laufen die Prozesse beschleunigt ab, weshalb der Bereich von etwa 30°C bis 60°C bevorzugt ist. Als anorganische Primärflockungsmittel eignen sich Metallkationen hoher Ladungsdichte. Bevorzugt zum Einsatz kommen wäßrige Lösungen von FeCl_3 , AlCl_3 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ausführungsbeispiel

3 m³ eines wäßrigen Schlammgemisches einer kommunalen Kläranlage mit einem Feststoffgehalt von 3,8% werden in einem Flockungsreaktor (Rührgefäß mit eingesetzten Strombrechern) mit Hilfe eines Blattrührers mäßig bewegt (100 U/min). Innerhalb einer Einmischphase von 10 s werden bei einer Rührerdrehzahl von 500 U/min 0,40 l 40%ige technische FeCl_3 -Lösung intensiv gemischt. Nach einer mäßig bewegten Entstabilisierungszeit von 3 min (100 U/min) werden in einer erneuten turbulenten Einmischphase von 10 s 40 l einer 0,2%igen wäßrigen Poly-DADMAC-Lösung (Poly-DADMAC, AdW der DDR, IPOC Teltow) eingebracht. Eine weitere Beruhigungsphase von 3 min (100 U/min) gewährleistet Mikroflokkung und partielle Umladung der Partikeloberflächen. In die so vorbehandelte Schlamm suspension werden innerhalb von 10 s bei intensiver Durchmischung 30 l einer 0,2%igen Lösung eines anionischen hochpolymeren Flockungsmittels (Produkt Magnafloc 919 BRD) homogen verteilt, wobei spontan eine intensive Aggregation der vorgebildeten Mikroflokkeln einsetzt. Die geflokkte Suspension wird nach einer Flockenreifezeit von 3 min über eine Siebbandpresse maschinell entwässert. Die erreichbaren Feststoffgehalte im Dickstoffaustrag der Maschine betragen $\text{TS} \geq 30\%$. Die Restbelastung des Filtrates beträgt 0,02%.