

Siloxane im Abwasser

Teil 1: Herkunft und Bestimmung*

Daniela Scharrenbach

Die Messung von flüchtigen organischen Siliciumverbindungen (Siloxane) gehört zur Standarduntersuchung bei der Quantifizierung von Klärgas.

Die ENVILAB AG, Zofingen, hat ein Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, bereits das Abwasser auf Siloxane zu untersuchen und so potenzielle Haupteinleiter herauszufinden. Ziel ist dabei die Reduktion der Siloxanfracht oder eine Kostenbeteiligung der ARA an der Gasreinigung. In diesem Artikel werden die Grundlagen der zurzeit stattfindenden Versuche im laufenden Betrieb einer ARA beschrieben. Die Darstellung der Ergebnisse folgt in einem zweiten Artikel im Herbst 2009.

Ausgangslage

In den BHKWs von Kläranlagen werden immer öfter *abrasive Ablagerungen* beobachtet, die durch Siloxane ausgelöst werden. In den Gasmotoren werden die im Klärgas enthaltenen Polysiloxane zu Siliziumdioxid (SiO_2) verbrannt. Dieses lagert sich in Form von Kristallinen oder glasartigen Schichten auf den Bauteilen im Brennraum ab und führt so zu Schäden am Motor.

Durch häusliche und industrielle Eintragspfade gelangen Siloxane über das Abwasser in die Kläranlage. Sie reichern sich im Klärschlamm an und gehen bei der Schlammbehandlung im Faulbehälter in die Gasphase über. Der BHKW-Hersteller gibt für den maximalen Siloxangehalt im Klärgas etwa 10 mg/Nm^3 vor. Dieser Wert wird bei fast allen Kläranlagen ohne Gasreinigung überschritten. Um die Siloxane aus dem Klärgas zu entfernen, ist daher eine *zusätzliche Gasreinigung* mittels Aktivkohlefilter oder Tiefkühlung nötig.

Dank neuer Messverfahren können nun Haupteintragsquellen ermittelt werden. Somit ist es möglich, die Kosten für die Gasreinigung (Siloxanentfernung) weiterzugeben.



Siliziumanhaftung an einem Zylinderkopf. (Foto: Siloxa Engineering AG ©2007)

Ausbreitungsverhalten

Siloxane sind *organische Siliciumverbindungen*, bestehend aus Sauerstoff-Siliciumverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten. Sie können linear oder ringförmig vorliegen und sind wasserunlöslich. In ARAs werden hauptsächlich flüchtige Methylsiloxane (VMS = *Volatile Methyl Siloxanes*) und Polydimethylsiloxane (PDMS) eingetragen.

Die PDMS sind flüssig und haben geringe Dampfdrücke. Durch ihre hohe Affinität zu organischen Feststoffen wird der Hauptteil der eingetragenen PDMS am Klärschlamm adsorbiert. Somit gelangen sie mit

dem Klärschlamm in den Faulbehälter. Da PDMS chemisch stabil sind und im Faulbehälter nicht abgebaut werden, gelangen sie somit nicht in die Gasphase, sondern verbleiben im Klärschlamm.

Im Gegensatz dazu besitzen die VMS eine niedrige Viskosität und einen hohen Dampfdruck. Aus dem Abwasser verflüchtigen sich diese Verbindungen fast vollständig, nur ein geringer Teil wird an den Klärschlamm adsorbiert. Dieser Anteil verflüchtigt sich während der Schlammbehandlung, und es kommt zu einer VMS-Anreicherung in der Gasphase der Faulbehälter.

Im Faulgas kommen daher vor allem die Verbindungen Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und Decamethylcyclopentasiloxan (D5) der Gruppe

* Teil 2 mit der Darstellung der Messergebnisse wird in der gwa-Ausgabe 11/09 erscheinen.

der VMS in relevanten Konzentrationen vor. Die übrigen Siloxane sind im Faulgas nur in geringen Mengen vorhanden und daher meist zu vernachlässigen.

Haupteinsatzgebiete und Herkunft

Siloxane werden bei der Herstellung industrieller Produkte in vielen Bereichen verwendet:

- Kosmetika und Körperpflegemittel
- Nahrungsmittel
- pharmazeutische Produkte
- Reinigungsmittel
- Imprägniermittel

Ein Teil der Siloxane wird durch diffuse Quellen des häuslichen Abwassers eingetragen und sie müssen als Hintergrundbelastung angesehen werden. Die Siloxane der industriellen Einleiter können dagegen als punktuelle Belastung ermittelt werden.

Industrielle Haupteinleiter

Auch bei grosser Hintergrundbelastung ist die Benennung von relevanten industriellen Einleitern möglich. Besonders wenn diese in nächster Nähe der ARA liegen, ist die Flüchtigkeit der Siloxane im Abwasser entscheidend, da in diesem Fall ein relativ grosser Teil der Industriesiloxane auf der ARA ankommt und diese somit gut bilanzierbar sind. Weiterhin können bestimmte Verbindungen als Indikatoren genom-

men werden: Im Gegensatz zur häuslichen Hintergrundbelastung kann industrielles Abwasser neben den immer vorhandenen Stoffgruppen D4 und D5 auch spezielle Verbindungen beinhalten. Ebenso deuten ungewöhnlich hohe Konzentrationen an D4 oder D5 auf industrielle Einleiter hin.

Die Messungen zur Ermittlung der Siloxanfracht erfolgen parallel im Zulauf der ARA und beim Einleiter selbst. Bei langer Zuflusszeit zur ARA kann eine zeitliche Versetzung nötig sein. Es werden Tagesmischproben der einzelnen Wochentage analysiert. Im Normalfall dauert eine Probenahmekampagne fünf Tage.

In Einzelfällen können zusätzliche Messungen im Kanalnetz oder die Bestimmung der häuslichen Hintergrundbelastung für die Bilanzierung sinnvoll sein. Ebenso ist eine parallele Beprobung des Klärschlammes und des Klärgases hilfreich. Die Messstellen werden zusammen mit dem Auftraggeber und den Labor spezialisten je nach Situationsplan vor Ort festgelegt.

Zu den Vorbereitungen der Probenahmekampagne gehört die genaue Ermittlung potenzieller Verursacher. Dazu werden die an die ARA angeschlossenen Betriebe näher untersucht, indem vorhandene Daten genutzt (z.B. Verbrauch an Silikonölen im Betrieb) oder Betriebs-

begehungen durchgeführt werden. Anschliessend wird bei diesen Betrieben das Abwasser beprobt, um eine qualitative Aussage zum Siloxaneintrag machen zu können.

Fazit

Wie die Erfahrungen der letzten Jahre zeigen, wird die Siloxanfracht in den Kläranlagen weiter ansteigen. In Zukunft wird daher jede Anlage, die ihr Gas in BHKWs nutzen will, Siloxanfilter installieren müssen, um Schäden am Motor zu vermeiden.

Liegen im Anschlussgebiet der ARA grosse industrielle Siloxaneinleiter, so ist es sinnvoll, diese zu ermitteln und an den Kosten der Gasreinigung zu beteiligen. Auch im Sinne der verursachergerechten *Kostenaufteilung* bietet dies eine weitere Möglichkeit, die Abwasserkosten genauer aufzuschlüsseln.

Die Messung der Siloxane im Abwasser ist eine sichere Methode zur Ermittlung der Haupteinleiter. Dabei ist die Probenahme wesentlich einfacher als bei der Bestimmung der Siloxane im Gas: Es ist kein teures Equipment oder speziell geschultes Personal nötig, die Messung kann analog zu CSB- oder GUS-Ermittlung einfach als Mischprobe genommen werden. Zurzeit laufen Untersuchungen auf einer ARA, die die Bestimmung der Haupteinleiter zum Ziel haben. Die Erfahrungswerte aus diesen Analysen werden im zweiten Teil dieses Artikels im Herbst 2009 veröffentlicht.

Adresse der Autorin

Daniela Scharrenbach
 Dipl. Entsorgungsingenieurin RWTH Aachen
 HOLINGER AG
 Kellerstrasse 36, CH-6005 Luzern
 Tel. +41 (0)41 360 69 00
 daniela.scharrenbach@holinger.com
 www.holinger.com

The banner features the logo 'portalwasser&gas' in a stylized font. Below the logo are six icons representing different services, each with a corresponding website URL and a brief description:

- www.wasserqualitaet.ch: Erfassungs- und Informationsplattform zur Trinkwasserqualität in der Schweiz
- www.trinkwasser.ch: Umfassende Infos für alle, die sich für das Thema Trinkwasser interessieren
- www.svgw.ch: Die Webplattform für Fachleute der Gas- und Wasserbranche mit praktischem News-Letter, Register Gas-Wasser
- SVGW-Extranet: Erfassen Jahresstatistik Wasser, Zertifizierungs-Informationssystem ZIS, CN-TC164-Plattform, Mitglieder-Extranet, Medienbeobachtung, Technische Jahresstatistik Gas, Benchmarking
- www.gva.ch: Die offizielle Fachzeitschrift des SVGW und VSA online
- www.aquaexpert.ch: aquaExpert - Das Kompetenzzentrum für einwandfreie Trinkwasserqualität