

Dipl.-Ing. Annette RÖSSLER; Dr.-Ing. Steffen METZGER

Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohle in Baden-Württemberg

Mittlerweile können Spurenstoffe, dank neuer innovativer Messtechnik, schon in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich quantitativ bestimmt werden. Um eine weitere Anreicherung dieser Spurenstoffe in Organismen und Ökosystemen zu minimieren, müssen Gegenstrategien entwickelt werden.

Aufgrund der Entwicklung von immer feineren Messmethoden können in der chemischen Analytik zwischenzeitlich Spurenstoffe in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich quantitativ bestimmt werden. Die Thematik der Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt ist deshalb in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Nach Ansicht von Toxikologen ist derzeit nicht von einer Gefährdung des Menschen durch das Vorliegen von „Spuren“ dieser Substanzen in den Gewässern auszugehen. Dennoch können langfristige Risiken durch die nicht wieder rückgängig zu machende Anreicherung von biologisch aktiven, organisch-synthetischen Substanzen in Organismen und Ökosystemen nicht ausgeschlossen werden.

Als Hauptemittenten für das Vorkommen dieser Mikroverunreinigungen in den Gewässern, zu welchen bspw. Arzneimittelrückstände, Pestizide oder Industriechemikalien zählen, werden Kläranlagen angesehen /1/. Diese sind, auch wenn sie dem Stand der Technik entsprechen, bislang

nicht in der Lage die Konzentrationen vieler dieser Spurenstoffe im Verlauf des Reinigungsprozesses maßgeblich zu senken.

Situation in Baden-Württemberg

In Baden-Württemberg wird bereits seit mehr als 20 Jahren auf den Kläranlagen Albstadt-Ebingen, Albstadt-Lautlingen und Hechingen Pulveraktivkohle zur Entfärbung von Textilabwässern eingesetzt. Daneben hat sich aber auch gezeigt, dass mit dem so genannten AFF-Verfahren (= AktivkohleadSORPTION-Flockung-Filtration) der Universität Stuttgart gleichzeitig der gelöste CSB des Abwassers gesenkt wird /3/.

Auf Grundlage dieser Kenntnisse führte die Hochschule Biberach in Zusammenarbeit mit dem Zweckverband Klärwerk Steinhäule in Neu-Ulm von 2003 bis Anfang 2011 mehrere FuE-Vorhaben zur Pulveraktivkohleanwendung bei der kommunalen Abwasserreinigung durch. Diese Projekte wurden u.a. vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg finanziell gefördert. Während die-

ser Zeit wurde im halbtechnischen Maßstab eine zusätzliche „vierte“ Reinigungsstufe, die so genannte Adsorptionsstufe, entwickelt, mit der gezielt Spurenstoffe in einem hohen Umfang entnommen werden. Zusätzlich wird, entsprechend den Erfahrungen beim AFF-Verfahren, die gelöste Restverschmutzung des biologisch gereinigten Abwassers gesenkt.

Inzwischen sind in Baden-Württemberg auf freiwilliger Basis mehrere Kläranlagen um eine Adsorptionsstufe erweitert worden, weitere Anlagen befinden sich im Bau bzw. in der Planung (Bild 1).

Verfahrensprinzip

Das Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe als auch deren Anordnung innerhalb des Reinigungsprozesses sind in Bild 2 dargestellt. Das Prinzip der Adsorptionsstufe basiert auf der Entkopplung der Aufenthaltszeit des Abwassers von der Aufenthaltszeit der Pulveraktivkohle im System, wodurch eine Mehrfachbeladung der Aktivkohle ermöglicht wird: Hierzu wird die Pulveraktivkohle zu-



Bild 1 Kläranlagen mit Aktivkohlebehandlung in Baden-Württemberg /2/

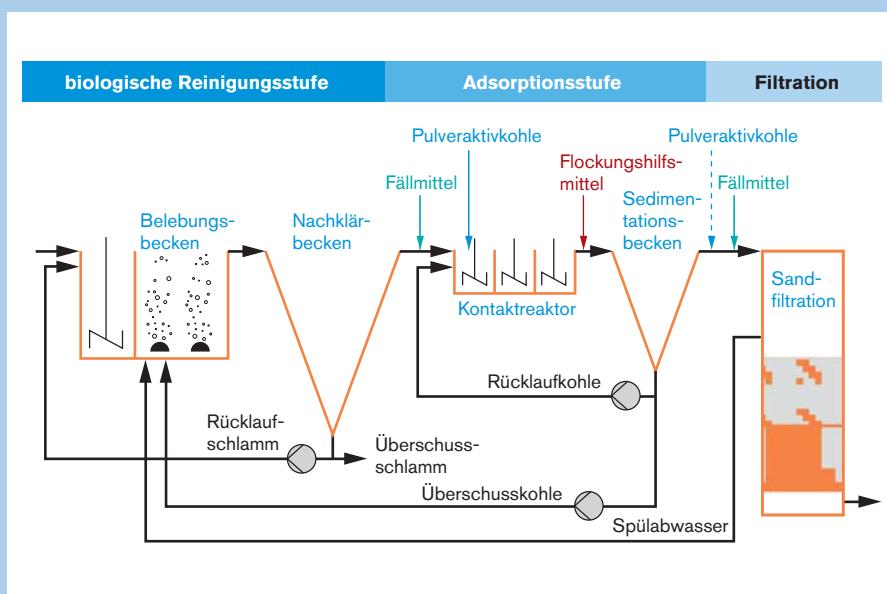


Bild 2 Einbindung der Adsorptionsstufe in den Reinigungsprozess

nächst dem biologisch gereinigten Abwasser im Bereich des Kontaktreaktors zugegeben. Um die Kohle im anschließenden Sedimentationsbecken abtrennen zu können, müssen dem Abwasser zusätzlich Fällmittel zum Aufbau einer absetzbaren Flocke als auch Polymere (Flockungshilfsmittel) zudosiert werden. Der im Sedimentationsbecken abgesetzte „Kohle-Schlamm“ wird zur besseren Ausnutzung der Aktivkohle wieder als „Rücklaufkohle“ in den Kontaktreaktor zurückgeführt. Während die Aufenthaltszeit des Abwassers im Kontaktreaktor für den Bemessungsfall minimal 30 Minuten beträgt, verbleibt die Pulveraktivkohle durch die ständige Kreislaufführung etwa 10 Tage im System der „Adsorptionsstufe“, bevor sie zur weiteren Ausnutzung als Überschusskohle in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt wird. Zusammen mit dem biologischen Überschussschlamm wird die Pulveraktivkohle aus dem Reinigungsprozess entfernt.

Die Anwendung von Pulveraktivkohle bedingt zudem eine im Anschluss zu erfolgende Feinstabtrennung, um bspw. mit Restorganik beladene feinste Kohlepartikel nicht in das Gewässer gelangen zu lassen. Untersuchungen der Hochschule Biberach haben gezeigt, dass diese Feinstabtrennung durch einen konventionellen Sandfilter erfolgen kann /4/. Allerdings muss dieser zur Sicherstellung des weitestgehenden Feststoffrückhalts als Flockungsfiltration, d. h. unter Zugabe von Fällmittel, betrieben werden.

Einsatz von Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim

Im Klärwerk Mannheim kann bei Regenwetter ein maximaler Abwasseranfall von 4.000 l/s in der 5-straßigen Biologie und der anschließenden Filtration gereinigt werden. Bei der Planung zur Implementierung einer Adsorptionsstufe im Klärwerk Mannheim hat sich gezeigt, dass mit einer Auslegung der Adsorptionsstufe auf 1.500 l/s etwa 90 % der jährlichen biologisch gereinigten Abwassermenge in der zusätzlichen Stufe behandelt werden könnte /5/.

Da bislang noch keine Erfahrungen zum großtechnischen Betrieb dieser „neuartigen“ adsorptiven Verfahrenstechnik vorlagen, sollte der Ausbau im Klärwerk Mannheim zunächst für einen Teilstrom erfolgen. Hierzu wurde im Anschluss an eine der fünf biologischen Beckenstraßen die Adsorptionsstufe eingerichtet, die mit einer maximalen Abwassermenge von 300 l/s (= 1/5 x 1.500 l/s) beaufschlagt werden kann. Das adsorptiv gereinigte Abwasser wird anschließend separat in der nachgeschalteten Filteranlage der Straße A behandelt.

Lediglich bei einer Wassermenge von mehr als 1.500 l/s wird ein Teil des Abwassers nach der biologischen Stufe der Straße A über einen Bypass direkt der Filtration der

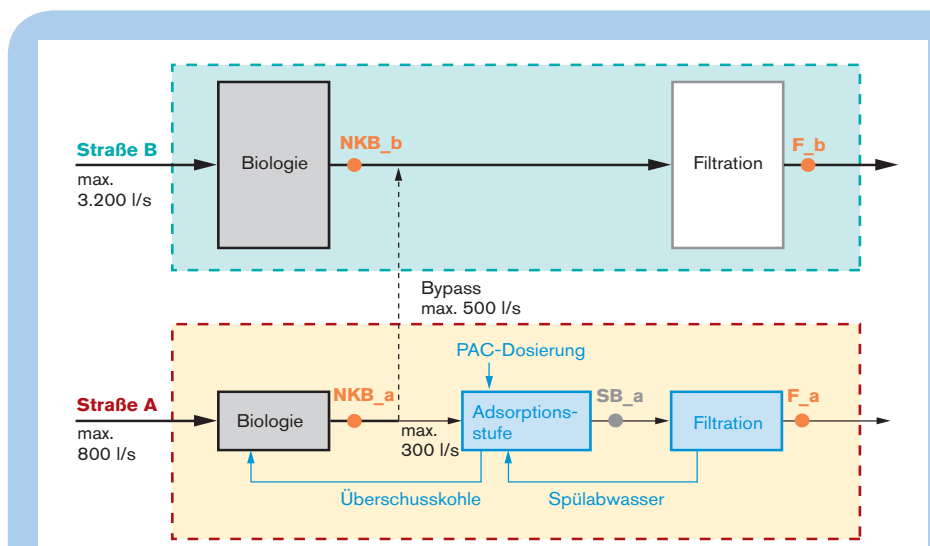


Bild 3 Verfahrenskonzept der Teilstrombehandlung mit Angabe der Probenahmestellen auf dem Klärwerk Mannheim

Straße B zugeführt. Dieser abgeschlagene Teilstrom erfährt insofern eine „teil-adsorptive“ Behandlung, als dass er bereits mit dem durch die Überschusskohle beaufschlagten belebten Schlamm in der biologischen Reinigungsstufe A in Kontakt kam. Neben dem Verfahrenskonzept der aktuell realisierten Teilstrombehandlung sind in Bild 3 die für die Spurenstoffanalytik maßgeblichen Probenahmestellen dargestellt, die Auswertungen hinsichtlich verschiedenster Fragestellungen erlauben.

In den nachfolgenden Ausführungen wird beispielhaft die zusätzliche Reinigungsleistung aufgezeigt, die sich durch den Einsatz von Pulveraktivkohle und einer anschließenden Filtration für Kläranlagen ergibt, deren Abwasser aus der Nachklärung direkt in das Gewässer eingeleitet wird (= NKB_b – F_a).

Verwendete Dosiermittel

Als Adsorbens wurden die Pulveraktivkohlen „SAE Super“ der Fa. Norit (Untersuchungen zur Spurenstoffelimination) und „AquaSorb 5000-P“ der Fa. Jacobi Carbons (Untersuchungen zur Verringerung der estrogenen Wirkung des Abwassers) eingesetzt. Zum Aufbau von absetz- sowie abtrennbaren Flocken im Bereich der Adsorptionsstufe bzw. in der Filtration wurde dem Abwasser das Polyaluminiumchlorid „SACHTOKLAR“ der Firma Sachtleben zudosiert. Als Flockungshilfsmittel wurde im Bereich der Adsorptionsstufe das mittel-anionische Produkt „PRAESTOL 2340“ der Fa. Ashland eingesetzt.

Spurenstoffelimination

Die im Labor membranfiltrierten Abwasserproben (Porendurchmesser 0,45 µm) wurden jeweils auf das Vorkommen von 180 Einzelsubstanzen verschiedener Substanzklassen

untersucht. Insgesamt 70 dieser Substanzen konnten in mindestens 60 % aller Messungen im Ablauf der Nachklärung B quantitativ nachgewiesen werden. Es handelt sich hierbei in überwiegender Zahl um Arzneimittelrückstände und Industriechemikalien wie Naphthaline, Duftstoffe, Flammenschutzmittel oder Benzotriazole. Die Konzentrationen der untersuchten Einzelstoffe reichen dabei von wenigen Nanogramm pro Liter bis hin zu weit über 100 µg/l.

Die Untersuchungen zeigen, dass bei Anwendung von 10 mg/l Pulveraktivkohle (PAC) mit der angewandten Technik etwa 25 % der heute im Ablauf der Nachklärung vorliegenden Substanzen zu weit über 80 % aus dem Abwasser eliminiert werden können. Etwa knapp weitere 30 % der im Ablauf der biologischen Reinigung vorliegenden Substanzen lassen sich mit der gleichen Adsorbensdosiermenge im Mittel zu etwa 70 % eliminieren. Des Weiteren geht aus Bild 4 hervor, dass etwa 15 % der vorhandenen Substanzen nur mäßig mit einer Aktivkohlemenge von 10 mg/l eliminiert werden können (30 % < η ≤ 60 %) und die restlichen 30 % lediglich sehr geringfügig bis gar nicht eliminierbar sind. Mit Anwendung der doppelten Adsorbensdosiermenge lassen sich etwa 60 % der im Ablauf der Nachklärung vorhandenen Substanzen gut bis sehr gut aus dem Abwasser entfernen. Der Anteil der adsorptiv nicht zu entfernenden Stoffe reduziert sich auf etwa 25 %.

Einen Überblick über die prozentualen Eliminationsleistungen für ausgewählte Einzelstoffe durch das adsorptive Gesamtsystem (= Adsorptionsstufe + Filtration) gibt Bild 5. Im Diagramm wurden nur Substanzen berücksichtigt, die in vergleichsweise hohen Konzentrationen im biologisch gereinigten Abwasser vorliegen, d. h. deren Kon-

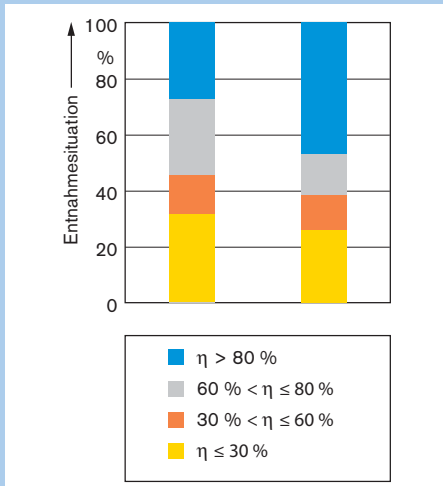


Bild 4 Verbesserung der Abwasserqualität durch den Betrieb einer Adsorptionsstufe mit anschließender Filtration gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser

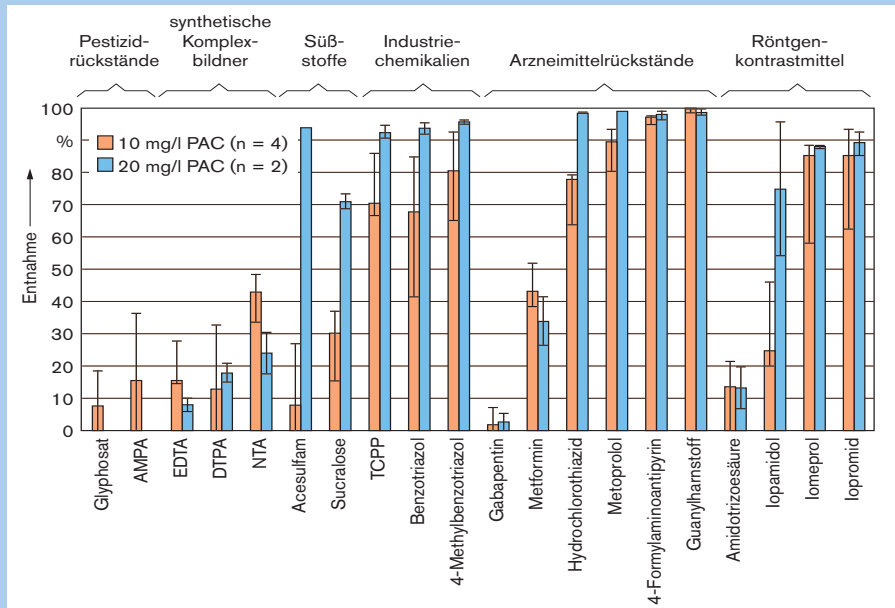


Bild 5 Elimination ausgewählter Spurenstoffe durch das adsorptive Gesamtsystem (Medianwerte)

zentrationen im Ablauf der Nachklärung B im Median über 1 µg/l lagen.

Es zeigt sich, dass sowohl die Pestizidrückstände als auch die synthetischen Komplexbildner, jeweils als Substanzklasse betrachtet, nicht durch Pulveraktivkohle aus dem Abwasser entfernbar sind. Ein ähnliches Entnahmeverhalten ergibt sich für das Antiepileptikum Gabapentin und das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure. Die übrigen Substanzen lassen sich in überwiegender Zahl bereits mit einer Pulveraktivkohledosismenge von 10 mg/l in einem hohen Umfang entfernen. Durch eine Verdopplung der Adsorbensmenge lassen sich die Eliminationsleistungen für die jeweiligen Stoffe noch weiter steigern, so dass teilweise durchaus Entnahmen von über 90 % erzielt werden.

Verringerung der estrogenen Wirkung des Abwassers

Um eine Verbesserung der estrogenen Wirkung des Abwassers nachzuweisen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Landesamt für Umwelt ein 4-wöchiges aktives Fischmonitoring durchgeführt. Das Fischmonitoring hat ergeben, dass im Ablauf der biologischen Reinigungsstufe der Straße B ein Anstieg des Biomarkers Vitellogenin um etwa das 370-fache zu verzeichnen ist, sodass hier von einer deutlichen Belastung des Abwassers mit estrogen wirksamen Stoffen auszugehen ist. Nach Aktivkohlebehandlung und Filtration konnte in den Tieren nur noch eine Verdopplung des Vitellogenin-Gehalts festgestellt werden, d. h. die estrogen Belastung des Abwassers wurde signifikant verringert /6/.

LITERATUR

- /1/ Ternes, T. A.: Vorkommen von Pharmaka in Gewässern. In: Wasser & Boden, 53/4, S. 9-14 (2001)
- /2/ Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg: <http://www.koms-bw.de/aktuelles/klaeranlage/> (abgerufen am 10. Oktober 2012)
- /3/ Umweltbundesamt: Cleaner Production Germany: „Weitergehende Textilabwasserreinigung mittels Adsorption, Flockung und Filtration im kommunalen Klärwerk Albstadt-Ebingen“. <http://www.cleaner-production.de/projekte-publikationen/projekte/textil-bekleidung/weitergehende-textil-abwasserreinigung-mittels-adsorption-flockung-und-filtration-im-kommunalen-klae.html> (abgerufen am 1. Oktober 2012)
- /4/ Rößler, A.: Betriebsbedingungen und Leistung einer Sandfilteranlage nach Aktivkohlebehandlung von Abwasser. Diplomarbeit am Institut für GEO und UMWELT der Hochschule Biberach (2007)
- /5/ Metzger, S.: Verbesserung der Abwasserreinigung im Klärwerk Mannheim durch den Betrieb einer Adsorptionsstufe. Vortrag bei der Fachtagung „Aktivkohle im Klärwerksbetrieb“ am 5./6.7.2012 in Sindelfingen, veranstaltet vom Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg. Veröffentlicht in den Tagungsunterlagen
- /6/ Schwaiger, J.: Einsatz von Aktivkohle im Klärwerk Mannheim zur Reduzierung estrogen wirksamer Substanzen. Untersuchungsbericht des Bayerischen Landesamts für Umwelt (2012), unveröffentlicht

KONTAKT

Kompetenzzentrum Spurenstoffe (KomS) Baden-Württemberg
 c/o Universität Stuttgart/ISWA
 Dipl.-Ing. Annette Rößler
 Dr.-Ing. Steffen Metzger
 Bandtäle 2, 70569 Stuttgart
 Tel.: 0711/68563955
 E-Mail: annette.roessler@koms-bw.de

ZUR PERSON



Annette Rößler

Funktion: wissenschaftliche Mitarbeiterin
 Fachgebiet: Anwendung von Pulveraktivkohle auf komm. Kläranlagen zur Spurenstoffelimination

Aktuelle Projekte u.a.:

- wissenschaftliche Begleitung von Kläranlagen während des Einfahrbetriebs einer adsorptiven Reinigungsstufe

Dr. Steffen Metzger



Funktion: Leiter des Kompetenzzentrums Spurenstoffe
 Fachgebiet: Anwendung von Pulveraktivkohle auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffelimination

Aktuelle Projekte u.a.:

- Beratung von Kläranlagenbetreibern bei der Anwendung von Aktivkohle