

Kurzbericht zum Forschungsvorhaben

"CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett"

beim AOL - Abwasserverband „Obere Lutter“

für das:

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Dezember 2011



Bearbeitung / Projektpartner

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr

Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für
Siedlungswasserwirtschaft mbH
Stockkampstraße 10
40477 Düsseldorf
www.hydro-ingenieure.de

Jacobi Carbons GmbH
Feldbergstraße 21
60323 Frankfurt am Main
www.jacobi.net

Bezirksregierung Detmold
Leopoldstr. 15
32756 Detmold
www.bezreg-detmold.nrw.de

Abwasserverband „Obere Lutter“
Niehorster Str. 254
33334 Gütersloh
www.obere-lutter.de

Bearbeitungszeitraum: Oktober 2010 bis Dezember 2011





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Hintergrund	1
2	Das Verbandsklärwerk „Obere Lutter“	1
3	Ziele des Projekts	2
4	Verfahrenstechnischer Ansatz	3
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	5
6	Empfehlungen für den Betrieb einer zukünftigen Adsorptionsstufe mit Aktivkohle	7

1 Einleitung und Hintergrund

Mit der intensiven Nutzung des Wasserdargebots in Einzugsgebieten mit Industriestandorten und mit urbanen Regionen hoher Bevölkerungsdichte und hohen Lebensstandards ergeben sich parallel zu den Wasserkreisläufen ausgeprägte Stoffströme von Mikroverunreinigungen, den sog. Spurenstoffen. Diese sind aus unterschiedlichen Gründen Anlass zur Besorgnis:

- Der ökotoxische Einfluss von Spurenstoffen (Wirkung der Einzelstoffe und synergistische Wirkung der Stoffgemische) auf aquatische Systeme ist insbesondere in Bezug auf eine latent chronische Wirkung bislang nur unzureichend erfasst und bewertet worden.
- Stellt ein entsprechend belastetes Wasser die Rohwasserressource für eine Trinkwasserversorgung dar, ergeben sich aus diesen wasserwerksrelevanten Spurenstoffen hohe Folgekosten für die Trinkwasseraufbereitung.
- Nicht alle Spurenstoffe lassen sich in einer wirtschaftlich vertretbaren Weise im Rahmen einer Trinkwasseraufbereitung vollständig entfernen (trinkwasserrelevante Stoffe). Damit ergibt sich die Frage, wie Spurenstoffreste im Trinkwasser humantoxikologisch zu bewerten sind. Aussagen hierzu liegen i. d. R. nur für Einzelstoffe vor (synergistische Wirkmechanismen weitgehend unbekannt).

Die aufgeführten Fakten geben vor dem Hintergrund der Anforderungen aus mehreren in den letzten Jahren in Kraft getretenen europäischen Richtlinien und nationalen Verordnungen an Wassereinzugsgebiete, Badegewässer, Wasserressourcen der Trinkwassergewinnung sowie an Trinkwasser den einschlägigen Behörden und Wasserverbänden Anlass dazu, Abhilfestrategien zu entwickeln und -maßnahmen zu ergreifen. In diesem Kontext wurden von Mertsch (2009) folgende Forderungen von Städtetag, BWK, DWA und Wasserverbänden aufgelistet:

- Überwachung/Vollzug der Indirekteinleiter
- Begrenzung der Einleitungen am Herstellungs- und Verwendungsort
- Anwendungsverbot inklusiv wirksamer Vollzug
- Verbraucherinformation
- Entwicklung, ggf. Anwendung neuer kommunaler Abwassertechniken
- „Die behördlichen Anstrengungen zur Substitution bzw. zur Vorbehandlung müssen fortgeführt werden“ (Ruhrgütebericht 2008)
- Kosteneffizienteste Reduzierung und Verhältnismäßigkeit!

2 Das Verbandsklärwerk „Obere Lutter“

Das hier vorgestellte Projekt setzt bei dem zuvor genannten Maßnahmenkatalog an. In einem Pilotversuch innerhalb eines vom Land NRW über die Bezirksregierung Detmold geförderten F+E-Vorhabens wurde die Eignung einer Adsorptionsstufe mit granulierter Aktivkohle zur CSB- und Spurenstoffelimination bei der weitergehenden Abwasserreinigung des Abwasserverbands „Obere Lutter“ (AOL) untersucht. Dabei handelt es sich um die Entwicklung einer neuen Aufbereitungstechnik bei der Behandlung kommunaler Abwässer, d. h. deren Realisierung im Rahmen eines Pilotversuchs, die Prüfung ihrer Funktionalität, die Erfassung ihrer Effektivität und Kosten sowie die Ableitung von Optimierungsstrategien in punkto Kosteneffizienz.

AOL ist ein Wasser- und Bodenverband im Sinne des neuen Wasserverbandsgesetzes vom 12.02.1991. Mitglieder dieses Verbandes sind die Städte Bielefeld mit einem

Anteil von 86 % und Gütersloh mit 14 %. Der AOL betreibt seit 1967 Sammler mit einer Gesamtlänge von ca. 18 km und das Verbandsklärwerk mit einer Ausbaugröße von 380.000 EW (90.000 Einwohner und 290.000 Einwohnergleichwerte). Angeschlossen sind zurzeit etwa 185.000 EW (ca. 75.000 Einwohner und 110.000 Einwohnergleichwerte). Bei Trockenwetter wird eine Abwassermenge von ca. 18.000 m³/Tag gereinigt.

Die Anlagen des AOL zur Abwasserbehandlung vor Einleitung in die Lutter ("Ems-Lutter") umfassen folgende Reinigungsstufen:

- Siebrechenanlage (Stufenrechen)
- belüfteter Sandfang mit Fettfangkammern
- Vorklärung (3.000 m³)
- 1. biologischer Stufe (mit Bypass, 5.000 m³ Reaktorvolumen und 5.880 m³ Absetzvolumen) mit Zwischenklärung
- 2. biologischer Stufe (9.200 m³ Reaktorvolumen und 12.480 m³ Absetzvolumen) mit Nachklärung
- Festbettdenitrifikation als 3. biologischer Stufe (8 Festbettkammern mit jeweils 5 m Schütthöhe und 37,5 m² Oberfläche)
- Flockungsfiltration (Biofor-Stufe mit 10 Kammern von jeweils 40 m² Filtrationsfläche)
- Schönungsteiche (42.640 m³)

Das Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ eignet sich für ein derartiges F+E-Vorhaben in besonderer Weise, da es für ein kommunales Klärwerk einen hohen industriellen Abwasseranteil von 65 % aufweist. Ein großer Teil der angeschlossenen Industrie leitet zudem stark belastete Abwässer ein. AOL bietet zudem die Möglichkeit, einen Teil der nachgeschalteten Biofor-Filter als Festbettadsorber mit granulierter Aktivkohle zu betreiben, um die Ablaufwerte für diese Parameter zu reduzieren. Simultan hierzu ergibt sich die Elimination von organischen Mikrostörungen, die insbesondere durch eine an die Kläranlage angeschlossene Chemisch-Physikalische Behandlungsanlage für Industrieschlämme und Abwässer (CPB) sowie durch ein Krankenhaus in das Abwasser eingebracht werden.

3 Ziele des Projekts

Die IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH (IWW) wurde mit der Spurenstoffanalytik und der wissenschaftlichen Begleitung des gesamten F+E-Vorhabens beauftragt, in dem folgende Fragen zu beantworten sind:

- Welche Filtergeschwindigkeiten (Limit: Fluidisierung des Aktivkohlebettes) bzw. Aufenthaltszeiten (Leerbett-Kontaktzeiten) sind günstig zur Verringerung des CSB, der PO₄-P sowie der Spurenstoffe?
- Ist mit dem Anstieg des CSB im Zulauf durch die Zuleitung der Abwässer aus einer CPB generell auch ein Anstieg der adsorbierbaren organischen Substanzen verbunden?
- Inwieweit kommt es zu einer konkurrierenden Adsorption oder zu einer Desorption von Mikrostörungen?
- Nach wie vielen Bettvolumina muss mit einem Durchbruch des CSB bzw. von organischen Mikrostörungen gerechnet werden?
- Wie beeinflusst das häufige und starke Spülen das Aktivkohlekorn (Abrieb) und das Durchbruchverhalten des Filters?

- Wie beeinflusst die zu erwartende hohe biologische Aktivität des Filters den Abbau von Mikrostickstoffen?
- Kann der Festbettadsorber intermittierend betrieben werden und welche Maßnahmen müssen hierzu durchgeführt werden?
- Wie kann der intermittierende Betrieb der Filter automatisiert werden und wie ist die Ablaufqualität möglichst in Echtzeit zu überwachen?
- Wie viele Biofor-Filter müssten umgerüstet werden, um einen solchen Behandlungsschritt auf den gesamten Abwasserstrom anzuwenden (Scale-up)?
- Welche zusätzlichen Betriebskosten sind zu erwarten?
- Wäre ein zweistufiger Betrieb (zwei Festbettadsorber in einer Straße hintereinander geschaltet mit einer in der Summe gleichen Leerbett-Kontaktzeit) verfahrenstechnisch und/oder wirtschaftlich günstiger in Bezug auf die CSB-, P- und Mikrostickstoff-Elimination?

4 Verfahrenstechnischer Ansatz

Filterkammer Nr. 5 (Filter 5) der Biofor-Verfahrensstufe (Abbildung 1) und dessen Steuerung wurde durch den AOL gemäß einer ersten Planung durch Hydro-Ingenieure so umgebaut, dass sie sich ab Dezember 2010 als durchflussgeregelter großtechnischer Adsorber (GA) im Aufstrom betreiben ließ. Die Filterfläche des GA beträgt 40 m².

Auf dem mit Filterdüsen und Luftverteilungsrohren bestückten Düsenboden wurde eine 0,5 m hohe Stützschiicht aus einer grob granulierten Aktivkohle (Jacobi AquaSorb 5000, Korndurchmesser 4x10 Mesh entspr. 2,0 - 4,75 mm) aufgebracht, die ein 2,0 m hohes Festbett des gleichen Aktivkohletyps, jedoch in feinerer Körnung (Jacobi AquaSorb 5000, Korndurchmesser 8x30 Mesh entspr. 0,63 - 2,36 mm) trägt. Die grobe Körnung auf den Düsenköpfen wurde so bemessen, dass einen Durchtritt von Feinkorn der Aktivkohle durch den Düsenboden während der Filterspülung (einmal wöchentlich) und der Filtration verhindert wird.

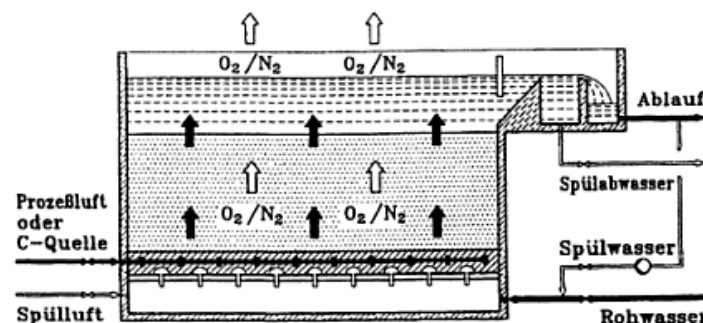


Abbildung 1 Schnitt durch eine Filterkammer der Biofor-Flockungfiltrationsstufe des AOL

Die wichtigsten Parameter der Aktivkohle AquaSorb 5000 sind:

- Jodzahl ≥ 1.100 mg/g
- BET-Oberfläche ≥ 1.150 m²/g
- Schüttdichte: 300 kg/m³

Parallel zum GA wurde Filterkammer Nr. 4 der Biofor-Verfahrensstufe ohne Umbau oder Betriebsumstellungen wie zuvor betrieben und als großtechnischer Biofilter (GF) parallel zu den Adsorptionsfiltern beprobt. Er ist mit Biolit (silikatischer Diabas vulkanischen Ursprungs) gefüllt und weist die gleichen Abmessungen wie der großtechnische Adsorber (GA) auf.

Um den Einfluss verschiedener Filtergeschwindigkeiten auf den Adsorptionsprozess trotz schwankender Zusammensetzung des Zulaufs exakt vergleichen zu können, war ein Parallelbetrieb von zwei Adsorbern unerlässlich. Daher wurde parallel zum GA ein kleintechnischer Adsorber (KA) im Pilotmaßstab in Betrieb genommen. Die Bezeichnung kleintechnisch bezieht sich dabei allerdings nur auf die Filterfläche (Filterfläche von $A_i = 0,0283 \text{ m}^2$ im Abstrom). Die Betttiefe des KA beträgt wie beim GA 2,5 m. Es wurde im Vergleich zum GA nur die Aktivkohle mit der feinen Körnung (AquaSorb 5000, Korndurchmesser 8x30 Mesh entspr. 0,6 - 2,36 mm) gewählt; auf eine Stüttschicht konnte verzichtet werden. Die Wirkungsweise des KA entspricht damit prinzipiell dem des GA. Es wurde jedoch eine höhere Filtergeschwindigkeit von 10 m/h im Abstrom gewählt, was einer Leerbettkontaktzeit von nur 15 min entspricht.

So fand in dem Zeitraum vom 28.01.2011 bis zum weitgehenden Filterdurchbruch am 05.05.2011 (zu diesem Zeitpunkt war die CSB- und TOC-Elimination des Kleinadsorbers (KA) mit der des Großfilters GF vergleichbar) ein unterbrechungsfreier kontinuierlicher Betrieb (kont.KA) bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h statt.

Nach einer Neubefüllung (analog zur Erstbefüllung des KA gemäß Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) fand in der Zeit vom 16.05.2011 bis 27.10.2011 ein intermittierender Betrieb mit 5 Betriebstagen je Woche statt (diskont.KA). Am 27.10.2011 wurde aber nur der Versuch beendet, es lag jedoch noch kein vollständiger Durchbruch von CSB, TOC und vielen Spurenstoffen vor! Diese Betriebsweise hatten den Zweck, die Adsorption nur bei einem Abwasser zu betreiben, das an 5 Wochentagen infolge gewerblicher Einleitungen besonders hoch mit CSB und industriebürtigen Spurenstoffen belastet ist. Diese Vorgehensweise hat zwei Vorteile: Zum einen kann im laufenden Betrieb eines Adsorbers eine höhere Gesamtlaufzeit (Standzeit) der Aktivkohle erzielt werden, bevor eine Reaktivierung erfolgen muss. Zum anderen wird ein weiterer Vorteil bei der Stoffaustauschkinetik erwartet, so dass während des Adsorberbetriebs eine bessere Elimination für alle Stoffe resultiert. Die Filterspülung erfolgte an allen Betriebstagen des KA.

Zulauf und Abläufe von GF, GA und KA in den beiden Betriebsmodi kontinuierlich und diskontinuierlich wurden vom Betriebslabor in Bezug auf Standardparameter untersucht (24-h-Mischprobe: CSB, TOC, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Pges, pH, Leitfähigkeit, Sauerstoff), während IWW die Analytik einer ausgewählten Anzahl von Spurenstoffen (Tabelle 1) übernahm. Auswahlkriterien waren die Relevanz für den Kläranlagenablauf sowie einer möglichst geringen Anzahl im Labor parallel notwendiger Nachweisverfahren.

Tabelle 1: Kleiner Parametersatz für die Spurenstoffanalytik beim Monitoring der Verfahrenswirksamkeit für die Filter/Adsorber

Parametergruppe	Einzelsubstanzen in der Gruppe
Komplexbildner EDTA + NTA + DTPA	EDTA NTA DTPA
med. Gruppe Antibiotika	-/-
med. Gruppe Betablocker	Metoprolol Sotalol
med. Gruppe Humanpharmaka	Analgetika / Antiphlogistika Diclofenac Ibuprofen Naproxen Lipidsenker Bezafibrat Antiepileptika Carbamazepin
med. Gruppe Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure Iomeprol Iopamidol Iopromid
PFC	Perfluorbutylsulfonat (PFBS) Perfluoroctylsulfonat (PFOS)
Sonstige	Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol) - Tensid Gadolinium Benzotriazol

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

- Sowohl der großtechnische Adsorber (GA, Filtrationsgeschwindigkeit 2 m/h) als auch der kontinuierlich betriebene kleintechnische Adsorber (KA, Filtrationsgeschwindigkeit 10 m/h) erzielen eine gute CSB- und TOC-Elimination von anfänglich 80 bis 90 %. Der KA erreicht als Mittel der gesamten Adsorberlaufzeit eine CSB- und TOC-Elimination von etwa 45 %. Die Laufzeit des GA dauert noch an, so dass hierzu noch keine Daten vorliegen.
- Bei einer Betttiefe von 2,5 und einer Filtrationsgeschwindigkeit von 10 m/h (KA) wurden bis zu einem vollständigen Filterdurchbruch für den CSB drei Monate Filterlaufzeit realisiert mit einer CSB-Sättigungsbeladung der Aktivkohle von 45 Gew.-%.
- Nahezu alle untersuchten Spurenstoffe wurden in den ersten Betriebswochen vollständig eliminiert mit folgenden Ausnahmen bei den polaren Stoffen:
 - beim GA (Filtergeschwindigkeit von 2 m/h): Sulfolan und Gadolinium
 - beim KA (Filtergeschwindigkeit von 10 m/h): NTA, EDTA, DTPA, Sulfolan und Gadolinium
- Die Laufzeit des GA dauert noch an. Nach einer Betriebszeit von etwa 8 Monaten zeigen allerdings nur wenige Spurenstoffe Tendenzen zum Durchbruch.
- Je nach Art der Spurenstoffe wurde beim kont.KA eine mittlere Elimination zwischen 0 % und 99 % erzielt. Der Komplexbildner EDTA zeigte mit 3 % das schlechteste Ergebnis. Die Gruppe der Benzotriazole erreichte mit Werten bis zu 95 % Elimination die besten Ergebnisse.

- Für TMDD konnte eine maximale Aktivkohlebeladung (bis zum einem fast vollständigen CSB-Durchbruch) von über 3 kg TMDD je Tonne Aktivkohle realisiert werden.
- Zieht man einen Vergleich zwischen GA (Filtrationsgeschwindigkeit von 2 m/h) und kontinuierlich betriebenen KA (Filtrationsgeschwindigkeit von 10 m/h) auf der Basis einer gleichen CSB- oder TOC-Beladung oder auch einer gleichen Anzahl durchgesetzter Bettvolumina, so verläuft die CSB- und TOC-Elimination relativ identisch.
- Sollte sich also das identische Verhalten des GA (bislang Betriebszeitraum von 8 Monaten) zum ersten Filterlauf des kontinuierlich betriebenen KA fortsetzen, steht beim GA eine Filterlaufzeit von bis zu 15 Monaten in Aussicht, bevor der CSB oder TOC vollständig durchbricht.
- Zieht man einen Vergleich der kontinuierlich betriebenen Adsorber (kontinuierlicher KA und GA) zu dem diskontinuierlich betriebenen (diskontinuierlicher KA, Betrieb an 5 von 7 Wochentagen), so erhält der diskontinuierliche KA einerseits durch den bei gleicher Filtrationsgeschwindigkeit geringeren Gesamtdurchsatz eine 1,4-fach (= 7/5) längere Standzeit. Andererseits zeichnet sich ein weiterer Vorteil in Form einer Effektivitätssteigerung der Adsorptionskinetik infolge der Stillstandzeit deutlich ab, der zu diesem Zeitpunkt aber noch nicht in eine Laufzeitverlängerung umgerechnet werden kann, da eine Extrapolation des Verhaltens bis zum Durchbruch verfrüht ist. Das sollten weitere Versuche mit parallelem Betrieb umgerüsteter Großadsorber zeigen.
- Das zuvor diskutierte identische Verhalten von KA und GA vorausgesetzt, könnte der GA bei einem diskontinuierlichen Betrieb und einer Filtrationsgeschwindigkeit von 2 m/h eine Filterlaufzeit von bis zu 21 Monaten erreichen, bevor der CSB oder TOC vollständig durchbricht. Ein intermittierender Betrieb bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 3,5 m/h würde eine Standzeit von einem Jahr ermöglichen.
- Selbst gegen Ende einer solch langen Filterlaufzeit findet bei den meisten der untersuchten Spurenstoffe immer noch eine Adsorption statt (Metoprolol, Diclofenac, Naproxen, Benzafibrat, Carbamazepin, Iopamidol, Gadolinium, Benzotriazole, Sulfolan, TMDD) oder die Beladung stagniert auf hohem Niveau (NTA, Ibuprofen, Amidotrizoesäure). Nur bei den größeren Komplexbildnern (EDTA, DTPA) führt die Stoffkonkurrenz zu Desorptionseffekten. Adsorbiertes EDTA wird z. B. wieder vollständig in das Filtrat abgegeben.
- Ein mikrobiologischer Abbau findet im GA und KA (unabhängig von einer kontinuierlichen/diskontinuierlichen Betriebsweise) in nur sehr geringem Maße statt, wofür die mangelhafte Nitrifikation ein Indiz liefert.
- Die notwendigen periodischen Spülungen der Adsorber haben aus praktischer Sicht keine negativen Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten.
- Die Parameter in der Gruppe PFC wurden im Rahmen dieses Projekts im Zulauf durch IWW nicht nachgewiesen. Durch die überwachende Behörde sind aber positive Befunde (2008 bis September 2010) bekannt, die auch von IWW detektiert worden wären. Es ist zu vermuten, dass die Belastung des Abwassers entsprechend gesunken ist. Die entsprechende Analytik wurde im Rahmen dieses Projektes nicht weiter vorgenommen, um die Kosten zu reduzieren.
- In dem Versuchsrahmen wurde nicht ermittelt, wie sich das Adsorptionsverhalten der Aktivkohle nach einem Reaktivierungsschritt verhält. Erfahrungsgemäß kann der Vergleich mit dem Leistungsvermögen frischer Aktivkohle sowohl positiv als auch negativ ausfallen.

6 Empfehlungen für den Betrieb einer zukünftigen Adsorptionsstufe mit Aktivkohle

- Für eine zukünftige Adsorberstufe sollten zunächst 3 bis 4 Filterkammern zu Adsorbern umgerüstet und Filtergeschwindigkeiten von bis zu 10 m/h gewählt werden. Die für die Versuche ausgelegte Betthöhe der Aktivkohleschüttung von 2,5 m hat sich bei der CSB- TOC- und Spurenstoffadsorption als sinnvoll erwiesen.
- Der versuchsweise durchgeführte intermittierende Betrieb des Kleinadsorbers an nur 5 von 7 Wochentagen, mit dem gezielt die industriellen Einleitungen an Arbeitstagen erfasst werden, hat sich sowohl hinsichtlich des Betriebsverhaltens als auch betriebswirtschaftlich günstig gezeigt.
- Weitere "Feldversuche" an der zukünftigen Adsorberstufe mit zeitlich parallel betriebenen Einzeladsorbern (frische Aktivkohle im Vergleich zu Reaktivat oder auch kontinuierlicher gegenüber diskontinuierlicher Betriebsweise) sollten Auslegungssicherheit für diese Technologie bei der Abwasserreinigung schaffen und damit auch mehr Planungssicherheit hinsichtlich der Kosten ermöglichen.
- Zu dieser Technologie sollte noch der Nachweis zur Energieeffizienz erbracht und eine Bilanz für den Carbon-Footprint erstellt werden.