

Matthias Rapf, Klaus Waizenegger

## **Untersuchungen zur Elimination schwerabbaubarer Stoffe in Abwasser mit einem mikrobiologisch regenerierenden Adsorptions-Scheibentauchkörper**

Kurzfassung des Berichts über das von der Willy-Hager-Stiftung geförderte F + E-Projekt

### **1. Zusammenfassung**

Ein Grund, weswegen die Biozönosen von Kläranlagen xenobiotische Organik nicht oder nur unzureichend abbauen können, ist, daß sich im Belebungsbecken sehr schwer eine spezialisierte Mikroflora ausbilden kann. Verantwortlich hierfür sind unter anderem die zur Ausbildung von spezialisierten Populationen nicht ausreichende Kontaktzeit (Spezialisten verstoffwechseln langsam, und teilen sich daher auch langsam) und die zu geringen Konzentrationen der Stoffe im Abwasser.

Entnimmt man diese Stoffe mit einem Adsorbens, werden sie dort fixiert und anreichert, wodurch sich ihre lokale Konzentration erhöht; durch den sich langsam auf den Körnern eines Festbetts bildenden mikrobiellen Bewuchs besteht dann ein nahezu beliebig lange andauernder Kontakt zwischen Mikroorganismen und den sorbierten Substanzen. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption, Desorption und mikrobiellem Abbau ein, welches bei geeigneter Verfahrensführung einer ständigen mikrobiellen Regeneration des Adsorbens gleichkommt.

Das Wissen um die Bioregeneration von Adsorbentien ist vornehmlich aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt, ist aber auch in diversen F+E-Projekten betreffend Abwasser am ISWA vertieft worden; vgl. [Fischer, 1984], [Thomanetz et al., 1984] und [Geiselhart, 1985]. Die Übertragung dieses Wissens auf die Entfernung refraktärer Organik aus Abwasser sowie die Entwicklung eines geeigneten Reaktorkonzepts waren die Aufgaben dieses Forschungsvorhabens.

Grundlegendes Konzept für den Adsorptions-Bioreaktor sind mit grobem Aktivkohlegranulat gefüllte Hohlscheiben, die nach dem Vorbild eines Scheibentauchkörpers zur biologischen Abwasserreinigung kontinuierlich sowohl mit dem Abwasser als auch mit Luft in Kontakt kommen. Vorteile des Verfahrens sind sein geringer Energieaufwand und positive

hydraulische Eigenschaften wie gleichmäßige Durchströmbarkeit sowie geringe Anfälligkeit gegen das Zuwachsen mit Biofilm.

Im Projekt wurde mittels Laborversuchen im Becherglas und in Klein-Tauchkörperanlagen das Sorptionsverhalten verschiedener Adsorbentien untersucht, um zum einen deren grundsätzliche Eignung zur Entfernung von Xenobiotika aus Abwasser zu ermitteln, und zum anderen Hinweise auf einen biologischen Abbau der sorbierten Substanzen zu erhalten.

Zur Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse wurde eine Anlage im halbtechnischen Maßstab geplant und gebaut, sowie eine größere Menge des als am besten geeignet befundenen Adsorbens beschafft. Die Anlage wurde für die Erprobung ihrer hydraulischen Eigenschaften ohne Adsorbenspackung in Betrieb genommen.

An Hand der Eliminationsleistung der Labortauchkörper wurde die Leistungsfähigkeit der Technikumsanlage im Steady State grob abgeschätzt.

## 2. Projektablauf

Zunächst wurden für Vergleichsversuche Adsorbentien unterschiedlicher Qualitäten beschafft, um in Vorversuchen ihre generelle Eignung für die Entfernung von refraktärer Organik im Spurenbereich zu untersuchen. Getestet wurden Bruch-Aktivkohle mittlerer und hoher Aktivierung, Formaktivkohle mit geringer innerer Oberfläche, sowie Aktivkoks. Hintergrund für diese Auswahl ist die Tatsache, daß höher aktivierte und damit teurere Kohlen, abhängig von den Eigenschaften der zu entfernenden Substanzen, nicht zwangsweise über ein höheres Adsorptionsvermögen verfügen.

Grundlegende Untersuchungen im Becherglas wurden durchgeführt, um den Einfluß von BET-Oberfläche, Körnung, Dosierung und Beladung auf die Sorptivität der verschiedenen Produkte zu bestimmen. Mit Hilfe der so gewonnenen Erkenntnisse konnte ein optimales Produkt für die Technikumsanlage ausgewählt werden.

Als nächster Schritt wurde zuvor beladene und mikrobiell besiedelte Aktivkohle in eigens für das Projekt entworfene und gebaute Labor-Tauchkörper gefüllt und zur Nachreinigung von Kläranlagenablauf benutzt. So konnte das Langzeitverhalten eines Adsorbens bei Vollbeladung untersucht werden.

Im Rahmen des Projekts wurden die oben genannte Labor-Tauchkörperanlage zur Simulation eines Scheibentauchkörpers entworfen und in vierfacher Ausfertigung gebaut. Die Idee des Scheibentauchkörpers wurde zudem in geeigneter Weise planerisch auf den industriellen Maßstab übertragen. Auf dieser Grundlage wurde dann ein Technikumsreaktor geplant und gebaut.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1. Auswahl der Adorbentien

Ein als Packung eines Adsorber-Tauchkörpers geeignetes Produkt besitzt die folgenden Eigenschaften:

- *Großer Partikeldurchmesser.*

Die in einem Festbett entstehenden großen Zwischenräume sorgen für eine rasche Durchströmbarkeit der Packung und damit sowohl für eine gleichmäßige Anströmung aller Partikel, als auch für eine geringe Verstopfungsanfälligkeit der Apparatur durch Feststoffablagerungen. Rückspülungen sollen auf diese Weise so weit wie möglich vermieden werden.

- *Hohe Abriebfestigkeit und mechanische Beständigkeit.*

Die Aktivkohlekörnchen sind einer dauernden mechanischen Belastung durch Reibung an den Nachbarkörnchen, aber auch am Abwasser selbst ausgesetzt. Möglicherweise notwendige Rückspülungen sorgen ebenfalls für zusätzlichen Abrieb.

- *Hohes Adsorptionsvermögen gegenüber einem möglichst breiten Spektrum abwassertypischer Industriechemikalien.*

Da diese Substanzen aus verhältnismäßig großen Molekülen bestehen, ist nicht zwingend eine hohe spezifische Oberfläche erforderlich – die Oberfläche hochaktiver Adsorbentien befindet sich oft hauptsächlich in den Mikroporen, welche für größere organische Moleküle nur begrenzt zugänglich sind.

- *Billig und einfach zu beschaffen.*

Die für die Vorversuche verwendeten Adorbentien besitzen, abgesehen von ihren mittels Kennzahlen ausdrückbaren Eigenschaften, auf Grund unterschiedlicher Porenverteilungen jeweils andere Affinitäten zu abwassertypischen organischen Inhaltsstoffen. Sie seien hier kurz beschrieben.

1. Formaktivkohle niederaktiviert, im folgenden *K55* genannt.

Sehr harte, längliche aus Kohlenstaub nicht bezeichneter Herkunft gepresste Zylinder; durchschnittliche Abmessungen 5x9 mm; BET-Oberfläche ca. 350 m<sup>2</sup>/g.

2. Bruchaktivkohle mittelaktiviert, im folgenden *HC 650* genannt.

Aus Steinkohle hergestellt, gebrochen und auf 5 bis 8 mm abgeseibt. BET-Oberfläche ca. 600 m<sup>2</sup>/g. Das Produkt ist verhältnismäßig weich und spröde.

3. Bruchaktivkohle hochaktiviert, im folgenden *HC 850* genannt.

Wie *HC 650*, nur BET-Oberfläche ca. 800 m<sup>2</sup>/g.

4. Bruchaktivkohle hochaktiviert, im folgenden *HC 900* genannt.  
Wie *HC 650* und *HC 850*, nur BET-Oberfläche ca. 850 m<sup>2</sup>/g.
5. Aktivkoks  
Aus Steinkohle hergestellt, gebrochen und auf 5 bis 8 mm abgesiebt. BET-Oberfläche ca. 360 m<sup>2</sup>/g. Das Produkt ist glasig hart.

### 3.2. Verwendete Abwässer

Es wurden Versuche mit drei verschiedenen Abwasserarten durchgeführt:

- *Realabwasser:*  
Unveränderter Kläranlagenablauf LFKW Büsnau (Konzentrationen der einzelnen Substanzen einige Zehner bis Hunderter ng/L).
- *Modellabwasser 1:*  
Wäßrige Lösung von Levafix Brillantrot EB der Firma DyStar, 100 mg/L.
- *Modellabwasser 2:*  
Mix aus ganzjährig in Kläranlagenabläufen nachweisbaren Industriechemikalien in deionisiertem Wasser, jede Substanz in der stark überhöhten Konzentration von je 10 µg/L.

Da im Laufe des Projekts der Untersuchungsschwerpunkt zunehmend auf das Verhalten der Adsorbentien unter Realbedingungen gelegt wurde, sind die meisten Versuche mit dem Realabwasser durchgeführt worden. Auf diese Versuche konzentriert sich der vorliegende Bericht.

### 3.3. Untersuchte Substanzen

Die meisten Substanzen, die mittels biologischer Verfahren nicht oder nur unvollständig aus Abwasser eliminiert werden können beinhalten aromatische Strukturen. Hierzu gehören vor allem Inhaltsstoffe von Kosmetika, Additive zu Kunststoffen und Gummi sowie diverse Arzneimittel bzw. deren Rückstände. Zudem finden sich eine Reihe alkylysubstituierte Pyrophosphate, welche vor allem als Flammenschutzmittel und Weichmacher in Polymeren fungieren.

Für die Überwachung der Konzentrationen bei den Versuchen im Projekt wurden aus diesen Gruppen insgesamt 25 ausgewählt. Die Bestimmung erfolgte mittels GC/MS nach Extraktion der Analyten mit Dichlormethan.

### 3.4. Labor-Tauchkörper

Um den zu entwickelnden Adsorptions-Scheibentauchkörper im Labor zu simulieren, wurden drei Tauchkörperanlagen mit je zwei Versuchsplätzen konzipiert und gebaut.

Die Reaktoren bestehen aus speziell für diesen Zweck angefertigten Duranglaszylindern mit je 18 Litern Fassungsvermögen. Die Tauchkörper aus Edelstahllochblech, Abmessungen (200 x 300 x 48) mm, wurden mit beladenen und bewachsenen Aktivkohlepellets *K55* befüllt. Ein Elektromotor sorgt über diverse Umlenkungen für ein ständiges Ein- und Auftauchen der Körper.

Die folgende Abbildung gibt einen Eindruck der Versuchsanlage.



Abbildung 1: Zwei Doppel-Tauchkörperanlagen im Labormaßstab

Die Füllung der Tauchkörper ist in der nächsten Abbildung zu sehen.



**Abbildung 2:** Tauchkörper gefüllt mit Aktivkohlepellets des Typs K55.  
Das Lochblech wurde für Anschauungszwecke durch eine Plexiglasscheibe ersetzt.

### 3.5. Im Projekt zu beantwortende Fragestellungen

In verschieden gestalteten Laborversuchen sollten folgende Fragestellungen geklärt werden:

- Welchen Einfluß hat die Aktivierung der Adsorbentien auf deren Kapazität zur Aufnahme der fraglichen Stoffgruppen?
- Welchen Einfluß hat die Korngröße auf die Sorptionsgeschwindigkeit und –kapazität?
- Welchen Einfluß hat die Adsorbensdosierung auf die Eliminationsleistung?
- Wie verläuft die mikrobielle Besiedelung und welchen Effekt hat sie auf das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht?
- Ist die Füllkörperscheibe geeignet zur technischen Umsetzung der biophysikalischen Grundidee? Hier insbesondere betreffend:
  - konstruktionstechnische Fragestellungen
  - die hydraulischen Eigenschaften der gefüllten Scheiben
  - den Wartungsaufwand.

Für Aussagen betreffend die Beladung und den mikrobiellen Bewuchs wurde ein *Langzeit-Beladungsversuch* mit Kläranlagenablauf angesetzt; für die Charakterisierung der verschiedenen

Adsorbentien einerseits, und für die Untersuchung des Verhaltens beladener und besiedelter Aktivkohle andererseits sind im Labor *kurze Rührversuche* im Becherglas (Dauer jeweils 0,5 bis 3 Stunden) und *längere Tauchkörperversuche* (Dauer jeweils 1 bis 3 Wochen) durchgeführt worden.

Verfahrens- und konstruktionstechnische Erfahrungen mit den Labortauchkörpern kombiniert mit vorhandenem Hintergrundwissen führten zur Planung und schließlich zum Bau der Technikumsanlage.

## 4. Diskussion ausgewählter Versuchsergebnisse

### 4.1. Beladungsversuch

Etwa 30 Liter des Produkts *K55* wurden über längere Zeit in Edelstahlkörben im Ablaufbecken des LFKW Büsnau mit Ablauf beaufschlagt, um das Langzeitverhalten der Kohle betreffend Beladung und mikrobiellen Bewuchs zu beobachten.

Mittels mikroskopischer Untersuchungen wurde ein Biofilm auf der Oberfläche der Pellets nachgewiesen. Der Film war jedoch auch nach drei Jahren Kontaktzeit mit bloßem Auge nicht erkennbar.

Hieraus kann zum einen gefolgert werden, daß auf der Kohle sorbierte Substanzen von bestimmten Mikroorganismen verwertet werden können, und daß diese so langsam wachsen, daß Verstopfungen der Adsorberpackung durch Biomasse sehr unwahrscheinlich ist.

Ob die Mikroorganismen tatsächlich auch von den Xenobiotika oder nur von natürlichen refraktären Substanzen leben, kann nur auf Grund dieser Beobachtung nicht beantwortet werden. Hierfür sollte die Entwicklung der Beladung der Kohle mit den verschiedenen Substanzen Anhaltspunkte liefern: Ein Plateau in einer Beladungskurve ist ein Hinweis auf das Erreichen eines Gleichgewichts.

Ein solches Gleichgewicht konnte jedoch mit der üblichen Technik (Extraktion mit Dichlormethan im Soxhlet und Quantifizierung mit GC/MS) auch nach drei Jahren für keine Substanz gefunden werden. Es wird vermutet, daß die sorbierten Substanzen nur sehr unvollständig wieder von der Kohle extrahiert werden können. Einen Hinweis auf Bioregeneration konnte auf diese Weise somit nicht gefunden werden.

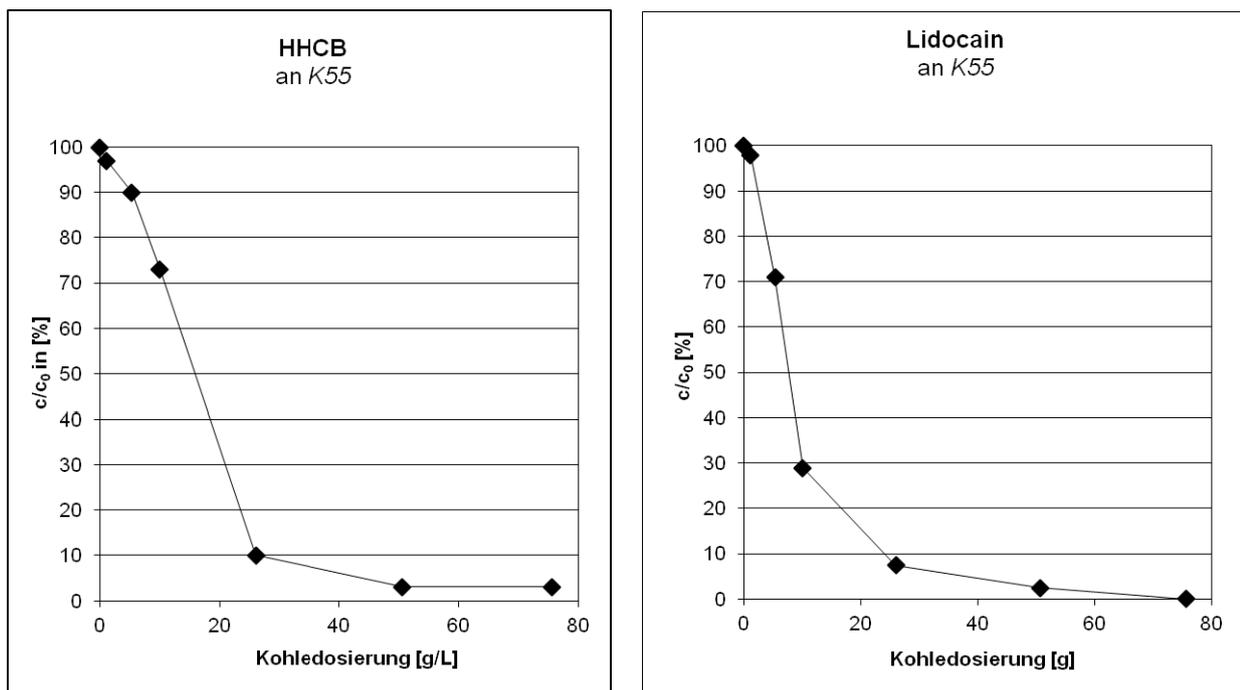
### 4.2. Becherglasversuche

Für die Charakterisierung der verwendeten Adsorbentien wurde eine Reihe von Rührversuchen im Becherglas durchgeführt. Als Standardprozedere wurde eine bestimmte Dosis Adsorbens im Abwasser für 30 Minuten gerührt.

Verglichen wurden verschiedene Adsorbentien unterschiedlicher Qualität und Körnung bei verschieden langen Kontaktzeiten.

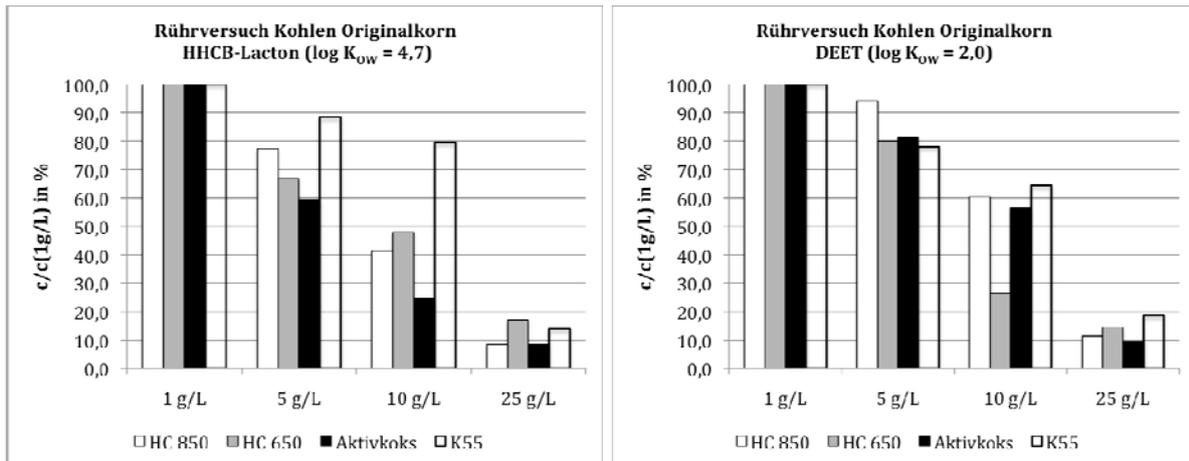
Zusammenfassend haben die Becherglasversuche folgendes ergeben:

- Höher aktivierte Kohlen konnten bei kleiner Körnung die untersuchten Stoffe im Schnitt effizienter aus dem Abwasser entfernen als wenig aktivierte Produkte (Ergebnis aus Versuchen mit pulverisierter Kohle mit  $d < 50 \mu\text{m}$ ). Der Einfluß der Aktivierung ist jedoch wesentlich geringer als erwartet, was vermutlich auf die Molekülgröße der Substanzen zurückzuführen ist. Hohe Aktivierung rührt meist von einem großen Anteil Mikroporen her, welche mit großen organischen Molekülen kaum wechselwirken.
- Viel wichtiger als die Aktivierung ist die Dosierung der Kohle. Bei einem Festbettreaktor, in dem auf einen Liter Wasser mehr als 100 g Kohle kommen, kommt dieser Zusammenhang besonders zum Tragen. Bei frischen *K55*-Pellets konnte bereits ab 50 g/L kein signifikanter Unterschied zur nächst höheren Dosierung erkannt werden:



**Abbildung 3:** Adsorption des Duftstoffs HHCB und des Lokalanästhetikums Lidocain an *K55* in Originalkörnung (ca. 5x9 mm). Versuchsdauer je Dosierung 0,5 h.

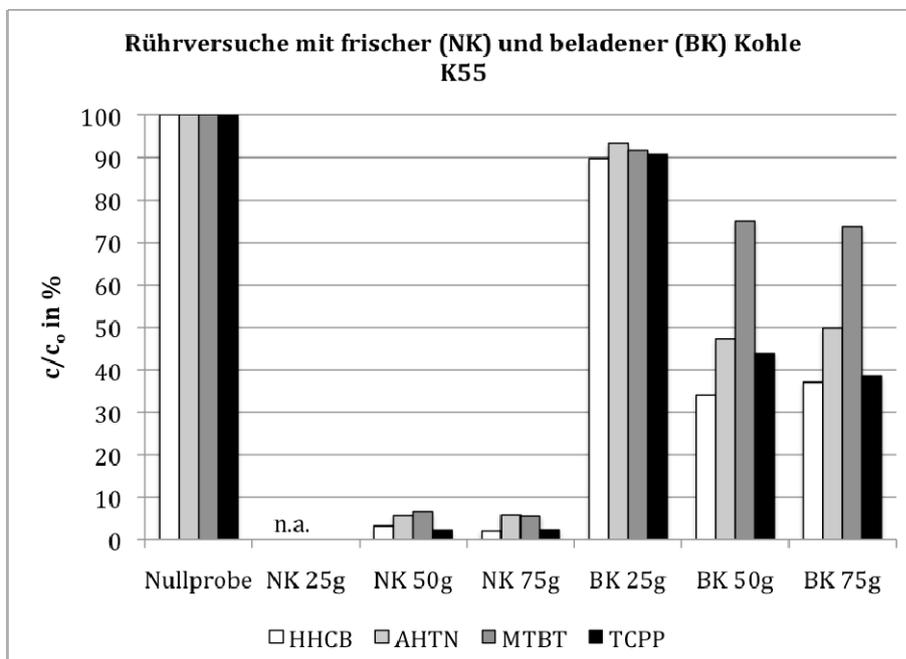
In grober Körnung und hoher Dosierung zeigte sich sogar der wenig aktive Aktivkoks als besser für die Entfernung refraktärer Substanzen geeignet als hoch aktivierte Kohlen, wie am Beispiel der Substanzen HHCB-Lacton und DEET deutlich wird:



**Abbildung 4:** Adsorption von unterschiedlich polaren Substanzen an Adsorbentien in Körnung 5 bis 8 mm. Bezugsgröße ist nicht die Ausgangsprobe 0 g/L, sondern der Überstand des Versuchs mit 1 g/L Aktivkohle. Versuchsdauer jeweils 0,5 h.

Zudem ist hier auch zu erkennen, daß bestimmte Substanzen zu unterschiedlichen Adsorbentien verschiedene Affinitäten besitzen, was den Einsatz mehrerer Produkte gleichzeitig oder hintereinandergeschaltet bei der Behandlung sinnvoll erscheinen läßt.

- Ebenfalls bemerkenswert ist die Aktivität der über drei Jahre beladenen Kohle K55, welche schließlich in den Labortauchkörpern eingesetzt wurde. Die folgende Abbildung zeigt die Eliminationsleistung nach 30 Minuten von beladenen und frischen Pellets:



**Abbildung 5:** Vergleich von beladener und unbeladener Aktivkohle K55 im Rührversuch mit 1 Liter Probe. Versuchsdauer jeweils 0,5 h. (n.a. heißt „nicht auswertbar“)

Trotz großer Unterschiede zur frischen Kohle ist eine deutliche Restaktivität der beladenen Pellets erkennbar. Die Iodzahlbestimmung der pulverisierten Kohlen ergab eine Restaktivität von 60 bis 70% der beladenen Kohlen. Diese beiden Ergebnisse können als ein Hinweis auf die biologische Regenerierung gewertet werden.

### 4.3. Tauchkörperversuche

Zahlreiche Tauchkörperversuche mit beladener Aktivkohle in Kläranlagenablauf wurden durchgeführt, um die Änderung des Adsorptionsverhaltens der Kohle über längere Zeit festzustellen. Ein Rückgang der Sorptivität wäre ein Hinweis darauf, daß sich noch kein Gleichgewicht zwischen Beladung und biologischem Abbau eingestellt hat. Ein Gleichbleiben deutet auf das Bestehen eines solchen Gleichgewichts hin; eine sich stetig erhöhende Eliminationsleistung könnte auf ein weiteres Anwachsen des Biofilms bei gleichzeitiger Vergrößerung der zur Verfügung stehenden inneren Oberfläche zurückgehen.

Die oben beschriebenen Reaktoren wurden wöchentlich mit Kläranlagenablauf des Klärwerks Bünau beschickt. Ein Versuch mit vier Parallelansätzen dauerte 7 Tage ab Neubeschickung. Die Versuche wurden alle sechs Wochen wiederholt, um eine zeitliche Änderung des Verhaltens der Adsorberpackung feststellen zu können.

Das Beispiel des Schmerzmittels Diclofenac und des Insektenrepellents DEET zeigt, daß sich die Systeme in vier Ansätzen zwar zum Teil recht unterschiedlich verhalten können; eine zeitliche Tendenz hin zu besserer oder schlechterer Leistung ist jedoch nicht zu erkennen.

Es zeigte sich ebenfalls, wie schon bei den Becherglasversuchen festgestellt, daß einige Substanzen innerhalb von 24 Stunden sehr schnell und zu über 90% eliminiert werden konnten, andere Konzentrationen hingegen konnten auch nach 7 Tagen um nur 50 bis 70% verringert werden.

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Entfernung von Diclofenac und DEET in vier Parallelversuchen mit jeweils sechs Wochen Abstand.

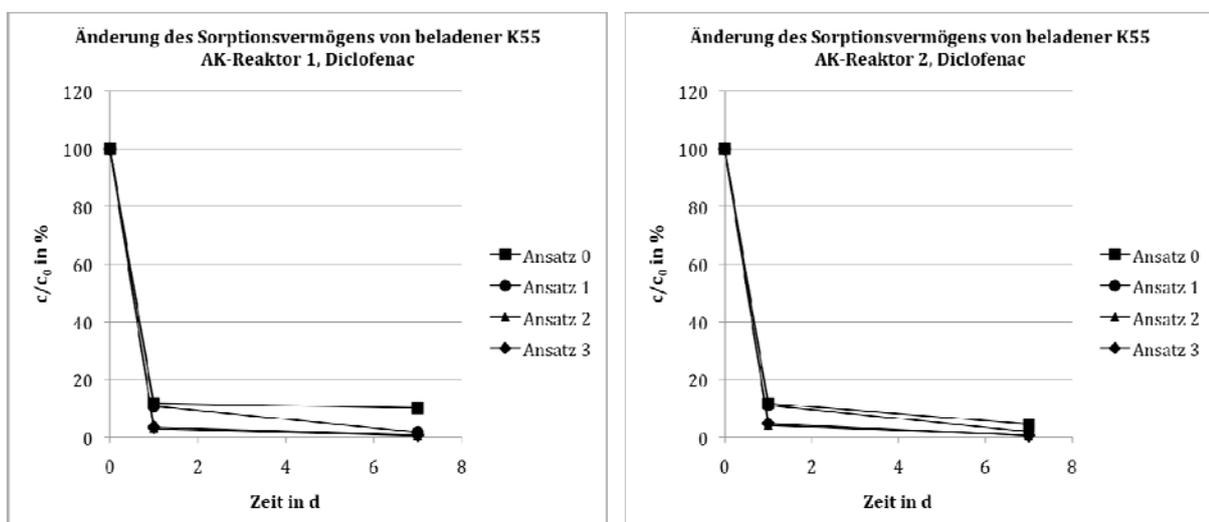
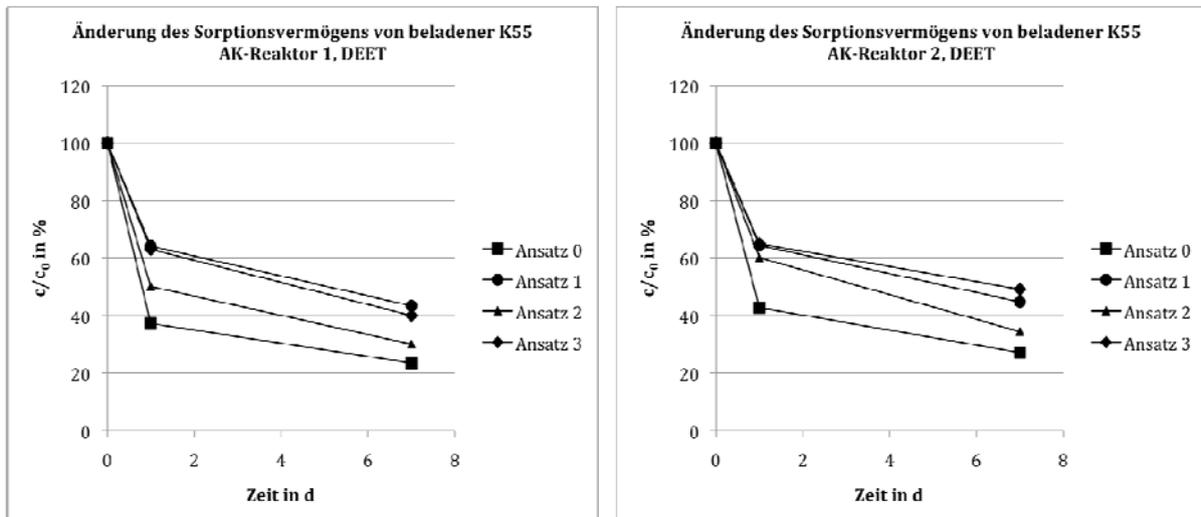


Abbildung 6: Änderung der Sorptivität von beladener Aktivkohle gegenüber Diclofenac im Zeitraum von 4 Monaten



**Abbildung 7:** Änderung der Sorptivität von beladener Aktivkohle gegenüber DEET im Zeitraum von 4 Monaten

Betreffend die Leistungsfähigkeit der beladenen und mikrobiell besiedelten Aktivkohle ist die verhältnismäßige Langsamkeit der Prozesse zu beobachten. Angesichts der groben Körnung und der langen Beladungsdauer der Kohle sind die Ergebnisse jedoch beachtlich.

#### 4.4. Blindversuche im Labortauchkörperreaktor

Es wurden bei der Auswertung der Tauchkörperversuche bei einigen Substanzen schwer zu erklärende Anstiege der Konzentration beobachtet. Neben Fehlern bei der Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik wurde als eine mögliche Ursache der Eintrag von Substanzen in das System von außen angenommen. Aus diesem Grund wurden in den Tauchkörpern Blindversuche mit leeren Adsorberkörben durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung:

Zahlreiche Substanzen lagen bereits nach einem Tag in wesentlich höherer Konzentration vor als zu Versuchsbeginn. Es waren dies fast ausschließlich Stoffe, welche in Kunststoff- und Gummiartikeln Verwendung finden, so zum Beispiel Phosphorflammschutzmittel (TPP, TPPO) und Vulkanisationsbeschleuniger (MTBT, Benzothiazol). Als mögliche Quelle der Stoffe konnten größere Mengen in der Nähe des Versuchsstands gelagerte Schläuche und Kunststoffartikel ausgemacht werden. Wegen der besonders starken Ausprägung wird in Abbildung 8 die Kontamination des Blindansatzes mit TPP und Benzothiazol gezeigt.

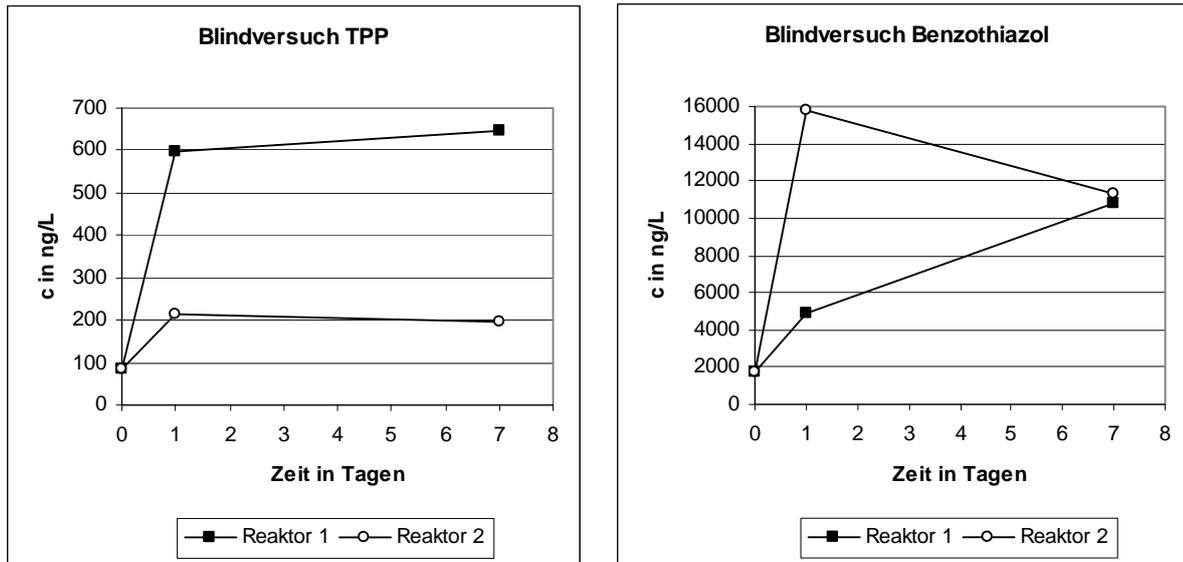


Abbildung 8: TPP und Benzothiazol im Blindversuch

Auffällig ist das unterschiedliche Ausmaß der Kontamination in beiden Reaktoren, obwohl beide in direkter Nachbarschaft zueinander stehen. Die Ursache hierfür konnte nicht abschließend ermittelt werden.

Hingegen nahm die Konzentration flüchtiger Substanzen wie die der Duftstoffe HHCB und AHTN, als auch die oxidationsempfindlicher Stoffe wie Benzophenon während der Versuchsdauer von sieben Tagen stetig ab, und der Gehalt anderer Substanzen wie Lidocain oder HHCB-Lacton, deren Eintrag aus der Umgebung unwahrscheinlich ist, änderte sich wie erwartet nicht.

Es läßt sich also festhalten, daß über die Atmosphäre, aber auch durch partikuläre Verschmutzungen und verwendete Fördermaterialien (z.B. Pumpen, Schläuche) das offene System Tauchkörper durch abwassertypische Industriechemikalien in unvorhersehbarem Ausmaß kontaminiert werden kann.

Diese Außeneinflüsse müssen für die Pilotanlage und ihren derzeitigen Standort ebenfalls beachtet und durch geeignete Maßnahmen so weit wie möglich vermieden werden. Die ersten Großversuche im Technikumsreaktor müssen daher Blindversuche mit leeren Körben sein.

#### 4.5. Verringerung der östrogenen Aktivität

Eine viel diskutierte negative Eigenschaft vieler refraktärer Substanzen im Abwasser ist deren Fähigkeit, auf das Hormonsystem verschiedener Organismen zu wirken. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung der östrogenen Aktivität des Abwassers während einer Behandlung mit Bioadsorptionstauchkörpern mittels E-Screen-Assay untersucht.

Während im Blindversuch die östrogene Aktivität (als EEQ<sup>1</sup>) konstant blieb, wurde im sorbierenden Tauchkörper bereits nach einem Tag die Nachweisgrenze unterschritten.

#### 4.6. Suche nach Metaboliten zum Nachweis einer Bioregeneration

Die Suche nach während der Behandlung neu gebildeten bekannten Metaboliten in den teilweise behandelten Abwässern und auf den Kohleproben verlief erfolglos; dies vermutlich aus zwei Gründen:

1. Es ist anzunehmen, daß Metabolite, die gebildet werden, wenn der Biofilm auf der Kohle sorbierte Substanzen umsetzt, auf der Kohle sorbiert bleiben und dort auch weiter abgebaut werden.
2. Es sind im Kläranlagenablauf bereits durch biologischen und auch chemischen Stoffumsatz gebildete Metaboliten vorhanden (Beispiele sind HHCB-Lacton aus HHCB und Benzothiazol aus MTBT). Ihr Vorhandensein, ihre Neubildung, ihre Adsorption und ihr Abbau überlagern sich können analytisch nicht voneinander unterschieden werden.

#### 4.7. Fazit zu den Laborversuchen

Mit den Laborversuchen konnte gezeigt werden, daß ein mikrobiologisch regenerierender Adsorptionsscheibentauchkörper grundsätzlich in der Lage ist, refraktäre organische Substanzen aus Abwasser auf die zuvor vermutete Art und Weise zu entfernen:

- In Verbindung mit den geplanten Reaktordimensionen ist auch sehr grobkörniges Adsorbens in der Lage, viele unerwünschte Substanzen zu binden.
- Eine mikrobielle Besiedelung findet statt; die Organismen sind offenbar in der Lage, die sorbierten Substanzen abzubauen.
- Eine Rückspülung der Packung wird vermutlich auch im größeren Maßstab wegen der geringen Besiedelungsdichte und Partikelfracht nicht notwendig sein.
- Preisgünstiges aber weniger aktives Adsorbens (hier Aktivkoks) ist bei hoher mechanischer Beständigkeit ebenso gut geeignet wie hochwertigere aber dafür weniger beständige Produkte.

Einige Sachverhalte konnten jedoch noch nicht abschließend geklärt werden:

- Es steht noch der Nachweis aus, ob der auf den Körnern siedelnde Biofilm alle sorbierten Substanzen verwerten kann, oder ob biogene Restorganik den Xenobiotika vorgezogen wird und letztere auf dem Adsorbens angereichert werden.

---

<sup>1</sup> 17 $\beta$ -Estradiol-Äquivalentkonzentration in ng/L EEQ

- Die Rolle des Eintrags von Chemikalien von außen ins System muß noch im größeren Maßstab quantifiziert und Möglichkeiten, diesen Eintrag zu unterbinden, herausgearbeitet werden.

Auf Grund der überwiegend positiven Ergebnisse der Laborversuche erscheint die Fortführung der Arbeiten in einem Folgeprojekt durchaus sinnvoll.

## 5. Technikumsanlage

### 5.1. Planung und Bau der Anlage

Im Zuge des F&E-Projekts wurde gemeinsam mit der Firma *Stengelin-Specker Kläranlagen GmbH*, Dürbheim, der Prototyp eines Adsorptions-Scheibentauchkörpers für Technikumsversuche geplant und anschließend durch die Firma gebaut.

Die wichtigsten Argumente für einen mit grobkörnigem Adsorbens gefüllten Hohl-scheiben-Tauchkörper als Reaktorkonzept seien hier noch einmal aufgelistet:

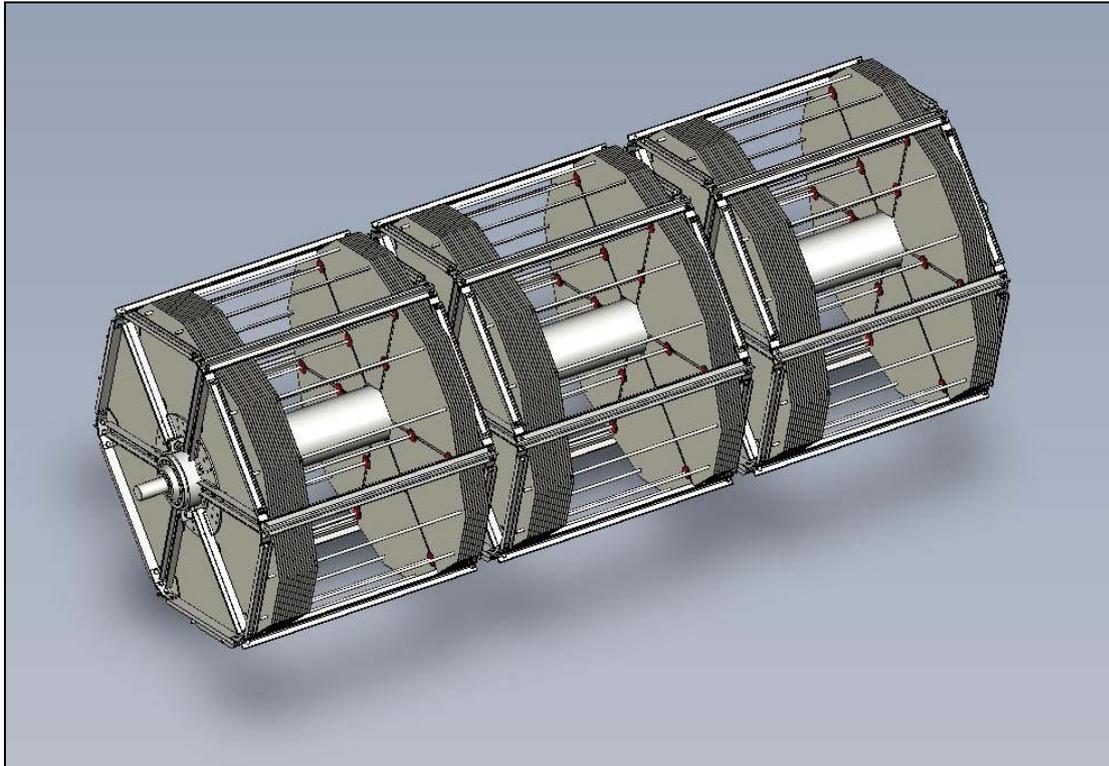
- leichter Wasserdurchtritt durch die Adsorbenspackung;
- geringer Energieaufwand durch Direktantrieb der Welle;
- allfällige Verschmutzungen werden durch die Aufwärtsbewegung aus dem Wasser einfach ausgewaschen – Rückspülen könnte entfallen;
- bewährtes Konzept.

Aus Gründen der Hydraulik und der Scheibenstabilität wurde festgelegt, nicht eine kleine Versuchsanlage mit reduziertem Scheibendurchmesser zu bauen, sondern einen Prototyp im Maßstab 1:1. Auf Grund von Erfahrungswerten des Projektpartners *Stengelin-Specker* sollte der Prototyp wie folgt bemessen werden:

- Scheibendurchmesser: 2 m
- Anzahl der Scheiben: 5
- Lichte Weite zwischen den begrenzenden Lochplatten: 6 cm.

Die Hohl-scheibe eines Adsorptions-Scheibentauchkörpers wird seitlich durch Edelstahlgitter oder -lochblech begrenzt. Die Scheiben sollten, um höhere Flexibilität bei der Befüllung und beim Einbau zu erlangen, aus je sechs Einzelsegmenten gebaut werden.

Die folgende Abbildung zeigt die erste Konstruktionszeichnung eines möglichen Prototyps. Der Übersichtlichkeit halber sind nur jeweils die zwei äußeren Scheiben eines Elements gezeichnet. Dadurch erkennt man die Verstrebungen, welche zur Stabilisierung der seitlichen Begrenzungsgitter vorgesehen sind. Der Prototyp entspräche einem Drittel des in der Abbildung dargestellten Scheibentauchkörpers.



**Abbildung 9:** Auf einer Welle aufgebrachte, aus je sechs Einzelsegmenten bestehende Hohlkreise. Pro Wellenabschnitt sind der Übersicht halber nur die jeweils äußeren Kreise dargestellt.

Die rechnerische Prüfung der Dimensionen eines wie oben beschriebenen Apparats ergab folgendes:

- Als Begrenzungsmaterial ist auf Grund seiner Stabilität bei geringen Wandstärken und seiner Korrosionsfestigkeit Edelstahl erforderlich. Edelstahl ist derzeit außerordentlich teuer, zudem wäre für die notwendige Stabilität dennoch dick und daher schwer.
- Die zu bewegende Masse wird neben der Stahlkonstruktion aus der wassergesättigten Aktivkohle und der Biomasse bestehen. Zusätzlich zur Ruhemasse wirken beim Ein- und Auftauchen entsprechende Querkräfte auf das System, hauptsächlich auf die Welle.
- Unter Berücksichtigung dieser Faktoren müßte eine entsprechende Hohlwelle etwa 30 bis 40 cm Durchmesser bei 30 mm Wandstärke aufweisen. Auch wäre die Rotation der Tauchkörper im Vergleich zum gewöhnlichen Scheibentauchkörper wesentlich energieaufwendiger.

Ferner besteht nach den einfachen Labor-Tauchkörperversuchen und nach Gesprächen mit Aktivkohleanbietern und -anwendern die Befürchtung, daß, trotz der geplanten Festlegung der Packung in den Tauchkörpern durch geeignete Spannvorrichtungen, die Reibung der Körner gegeneinander einen unkontrollierbaren Abrieb verursachen können.

Letztendlich wurde für den Prototyp vom klassischen Scheibentauchkörper abgesehen. Um jedoch die oben genannten Vorteile des Prinzips noch weitgehend nutzen zu können, wurde die Konstruktion eines Batchreaktors aus feststehenden Scheiben in einem Doppelbehälter geplant, in welchem der Wechsel zwischen Ein- und Auftauchen der Körper durch eine Pumpe bewerkstelligt wird, welche das zu behandelnde Wasser ein bis mehrmals zwischen den beiden Hälften hin- und herpumpt. Das Freispülen von allfälligen Schmutzpartikeln geschieht durch ein die Behandlung beendendes schnelles Ablassen des nach einer bestimmten Zyklenzahl gereinigten Abwassers. Anschließend wird der Behälter wieder gefüllt, und auf dieselbe Weise behandelt.

Abbildung 10 zeigt eine isometrische Übersichtszeichnung des Reaktors mit peripheren Einrichtungen, wie er nach gemeinsamer Planung von der Firma *Stengelin-Specker Kläranlagen GmbH* gebaut wurde.

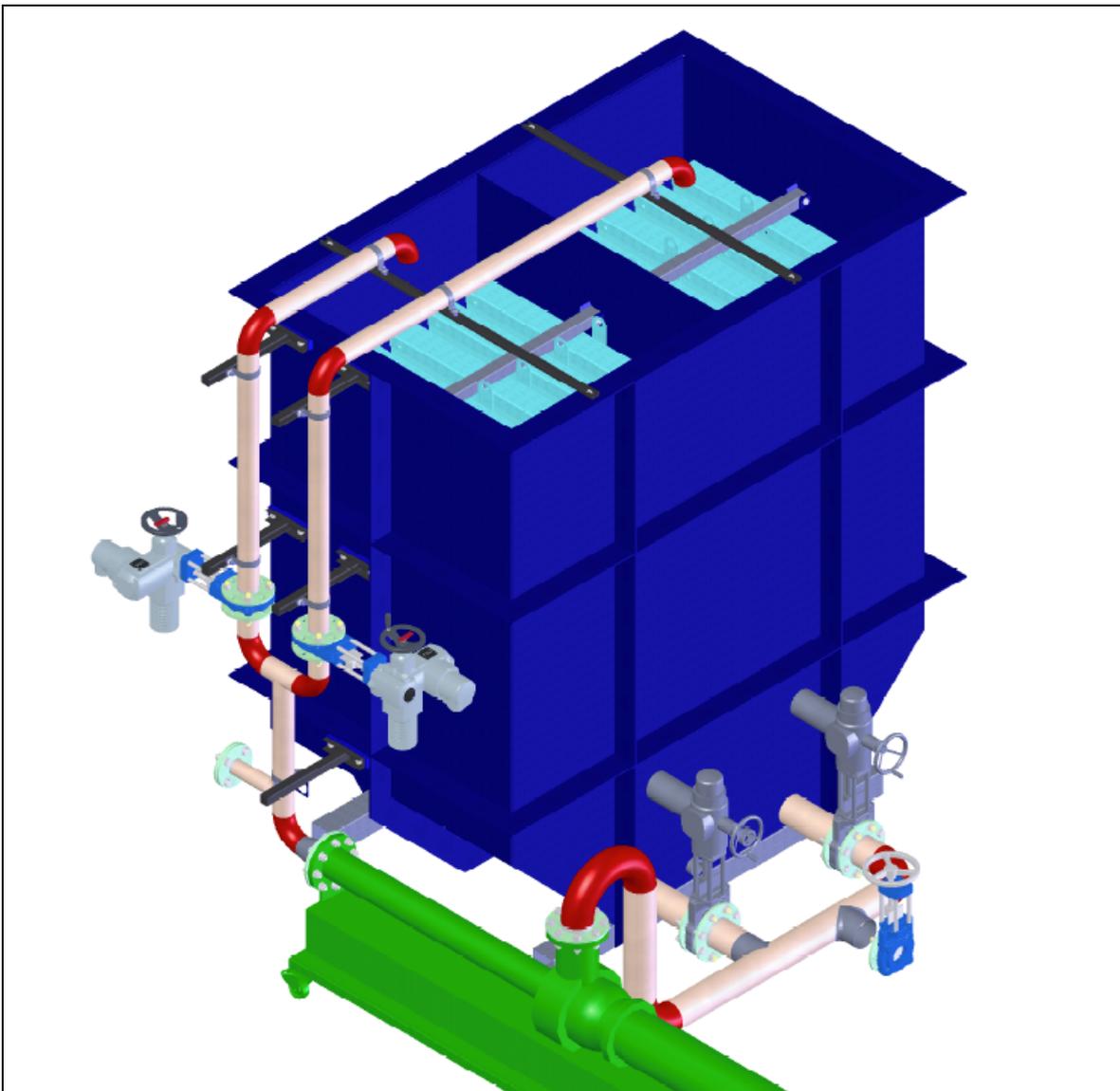


Abbildung 10: Technikumsanlage zur Elimination schwerabbaubarer Organik aus Abwasser – Übersichtszeichnung

Es handelt sich um einen 5-m<sup>3</sup>-Container aus Edelstahl, welcher in zwei Hälften unterteilt ist. In jeder sind fünf feststehende Adsorberkörben zu je 90 x 150 x 10 [cm] eingebaut.

Nach einer gewissen Haltezeit in der ersten Kammer werden beide Kammern bis zum Niveauegleich miteinander verbunden. Anschließend wird das verbleibende Wasser in die zweite Kammer gepumpt, und der Zyklus läuft in umgekehrter Richtung ab.

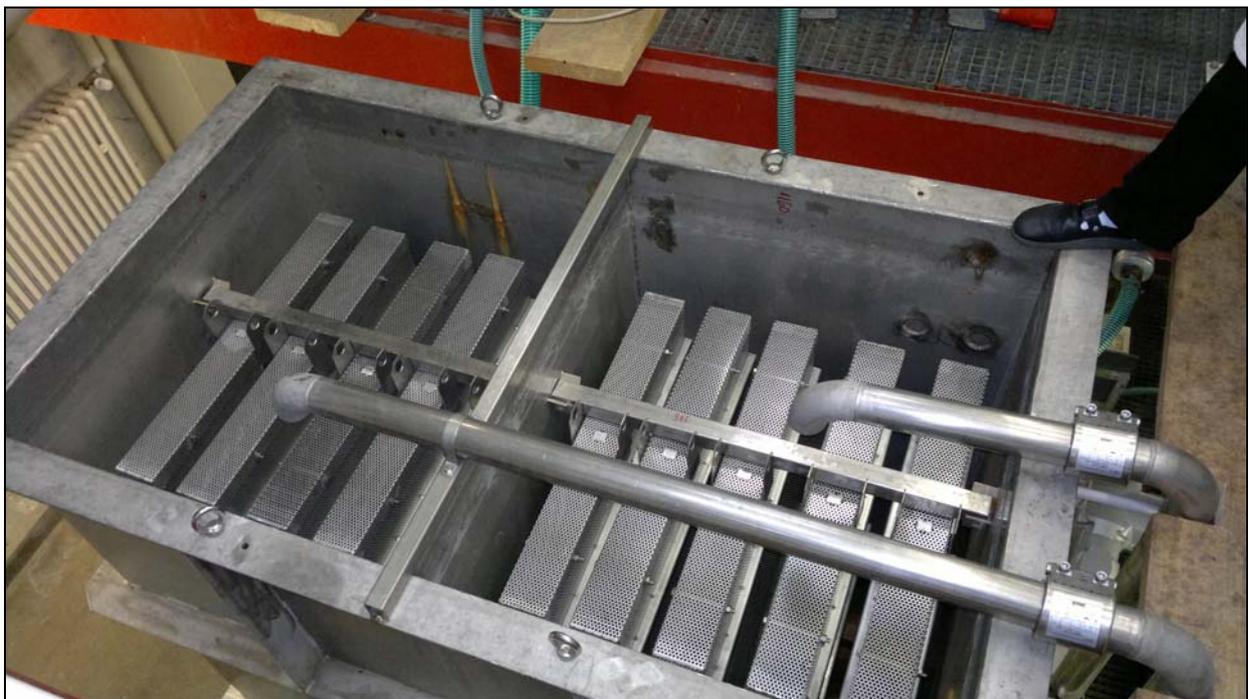
Hierfür erhält die Steuereinheit Signale von zwei Druckaufnehmern und steuert vier Elektroschieber und eine Beschickungspumpe an.

In der großtechnischen Umsetzung können dann mehrere Reaktoren entweder zeitversetzt im Sequencing Batch-Betrieb oder hintereinandergeschaltet als Kaskade (zwei, maximal drei Stufen) gefahren werden.

Um, wie zuvor angesprochen, verschiedene Adsorbentien zur gleichen Zeit einzusetzen, um schließlich auch Substanzen mit geringer Affinität zu Standard-Adsorbentien zu entnehmen und abzubauen, würden diese im Sequencing-Batch-Betrieb in den Körben miteinander vermischt oder bei zwei Produkten diese getrennt voneinander in je eine Kammer eingebracht.

Die Kaskadenschaltung hätte die Eigenschaft, daß sich in jeder Stufe ein anderes Gleichgewicht einstellen und somit auch anders spezialisierte Mikroorganismen ansiedeln können. Es bestünde dann auch die Möglichkeit, in jeder Stufe verschiedene Adsorbentientypen einzusetzen.

Die folgenden Fotos geben einen Eindruck der fertigen Anlage.



**Abbildung 11:** Technikumsanlage zur Elimination schwerabbaubarer Organik aus Abwasser – Draufsicht.



**Abbildung 12:** Technikumsanlage zur Elimination schwerabbaubarer Organik aus Abwasser. Vorderansicht mit zwei Elektroschiebern zur Steuerung der Befüllung mittels Mohno-Pumpe.



**Abbildung 13:** Technikumsanlage zur Elimination schwerabbaubarer Organik aus Abwasser. Seitenansicht mit zwei Elektroschiebern zur Steuerung des hydrostatischen Ausgleichs. Zum Zeitpunkt des Fotos waren die Druckaufnehmer noch nicht auf die Stutzen (unten rechts) aufgeschraubt.

## 5.2. Grobe Abschätzung der Leistungsfähigkeit des Technikumsapparats

An Hand der Ergebnisse der Tauchkörperversuche können wegen der starken Schwankungen und der Blindwerte noch keine zuverlässige kinetischen Berechnungen angestellt werden. Die Leistungsfähigkeit des Technikumsapparats wird daher hier auf Grund von Annahmen nur grob abgeschätzt.

Mit einem Reaktorvolumen von  $5 \text{ m}^3$  und einem Tauchkörpervolumen von  $1,5 \text{ m}^3$  belüftet sich im Technikum das Adsorber-Abwasser-Volumenverhältnis ( $V_{\text{Tauchkörper}} : V_{\text{Reaktor}}$ , im folgenden  $a$ ) auf  $a = 0,3$ .

Bei einem Labortauchkörper mit einem Reaktorvolumen von 18 Litern und einem Adsorbervolumen von 2,9 Litern belüftet sich das Verhältnis auf  $a = 0,16$ .

Geht man davon aus, daß im Labor-Tauchkörperversuch mit voll beladener Aktivkohle nach 24 h das Behandlungsziel erreicht ist, könnten in einem Technikums-Reaktor etwa  $[5 \text{ m}^3 \cdot 0,3/0,16 = ] 9 \text{ m}^3$  Kläranlagenablauf pro Tag nachbehandelt werden.

Wenn für das LFKW Büsnau ein Trockenwetterabfluß von  $7,5 \text{ L/s}$  oder  $27 \text{ m}^3/\text{h}$  angenommen wird, wären theoretisch 3 Reaktoren nötig, um den Abfluß einer Stunde an einem Tag zu behandeln; theoretisch könnten dann 72 versetzt betriebene Batch-Reaktoren mit einem Gesamt-Reaktorvolumen von  $360 \text{ m}^3$  in 24 Stunden das in derselben Zeit geklärte Abwasser nachbehandeln. Es kämen dann  $108 \text{ m}^3$  Aktivkohle zum Einsatz.

*Folgerung aus 5.2:*

Auf Grund der Betrachtungen in diesem Abschnitt scheint es sinnvoll, in weitergehenden Untersuchungen die Leistungsfähigkeit einer Reaktorkaskade zu bestimmen. Nach der Eliminierung von Umgebungseinflüssen können an Hand von Labor-Batchversuchen mit engeren Probenahmeintervallen Reaktionsordnung und -geschwindigkeitskonstante bestimmt, und so eine solche Kaskade dimensioniert werden. Die Umrüstung der vorhandenen Labor-Versuchsanlagen auf Durchlauf-Kaskadenbetrieb wird verhältnismäßig einfach zu bewerkstelligen sein.

Es war den Verfassern von vornherein bewußt, daß der biologische Abbau von Xenobiotika durch eine spezialisierte Mikroflora sehr langsam von statten geht, und deshalb sehr große Reaktorvolumina benötigt.

Geht man davon aus, daß bei einer großtechnischen Anlage der Betrieb durch Kaskadenschaltung optimiert, die Geometrie wesentlich günstiger gestaltet, und auch durch einen geringeren Korbabstand ein höheres Verhältnis  $a$  erzielt werden kann, scheint die Umsetzung des entwickelten Konzepts, zumal in kleinen Kläranlagen, aus heutiger Sicht technisch durchaus möglich. Die zusätzlichen Behandlungskosten, die durch eine solche dritte Reinigungsstufe entstehen, können zum jetzigen Zeitpunkt nicht abgeschätzt werden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die im Laufe des von der Willy-Hager-Stiftung geförderten F+E-Projekts „Mikrobiologisch regenerierender Adsorptions-Scheibentauchkörper“ durchgeführten Arbeitsschritte und ihre Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Entfernung von xenobiotischen organischen Substanzen aus vorbehandeltem Abwasser mit Hilfe mikrobiologisch besiedelter Adsorbentien ist im Labormaßstab gelungen. Die Kapazität der eingesetzten Adsorber-Tauchkörper, ausgewählte Verbindungen aus Abwasser zu entfernen, blieb über mehrere Monate nahezu unverändert, was als Zeichen für die biologische Verwertung der sorbierten Substanzen gewertet werden kann.
- Das gewählte Reaktorkonzept der mit grobem Adsorbergranulat gefüllten Tauchkörper ist für die Umsetzung des Konzepts „Adsorption und mikrobiologische Regeneration bei minimiertem Wartungsaufwand“ grundsätzlich geeignet. Die Labortauchkörperanlagen werden seit mehreren Jahren praktisch ohne Wartungsaufwand betrieben.

Durch weitergehende Versuche in den Laboranlagen müssen reaktionskinetische Kenngrößen bestimmt werden, die dann auf das Technikum übertragen und dort verifiziert werden können. Diese und zusätzliche Versuche mit einer Laborreaktorkaskade sollen Informationen über die Leistungsfähigkeit des Adsorptions-Scheibentauchkörpers liefern und so dessen Dimensionierung im Entsorgungsmaßstab ermöglichen.

- Weiterhin offene reaktionstechnische Fragestellungen betreffen die zusätzliche Kontamination des Abwassers aus der Umgebung (Labor-/Technikumsatmosphäre, periphere Anlagenteile) sowie die mögliche Anreicherung der fraglichen Substanzen auf dem Adsorbens. Letzteres zeigte auch die Notwendigkeit der Entwicklung neuer Verfahren in Probenaufbereitung und Analytik.

Diese Fragen sollen in einem Folgeprojekt geklärt werden, um einen optimalen Betrieb der im Rahmen des Projekts gebauten Technikumsanlage zu ermöglichen. Außerdem kann auf diesem Wege ein tieferer Einblick in die grundlegenden Prozesse bei der biologischen Regeneration von Adsorbentien gewonnen werden.

Insgesamt bestehen auf Grund der Versuchsergebnisse gute Aussichten, daß das Verfahren nach einigen weiteren Vorversuchen als nächster Schritt zur Aufreinigung eines Teilstroms des Ablaufs einer größeren Abwasserbehandlungsanlage zum Einsatz kommt.

## 7. Quellenverzeichnis

Fischer, K. (1984): *Die weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe von Aktivkohlefiltern unter besonderer Berücksichtigung der biologischen Regeneration*. Dissertation. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 83, Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München 1984.

Geiselhart, E. (1985): *Untersuchungen zur Reinigung von Sickerwasser der Sonderabfalldeponie Billigheim mittels eines biologisch regenerierten Aktivkohle-Festbettreaktors*, Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Abteilung Biologie, Stuttgart 1985.

Thomanetz, E., Köhler, E. und Haas, B. (1984): *Untersuchungen zur Entfärbung von kommunalem Abwasser mit hohem Anteil aus Farbstoffen aus der Textilveredelungsindustrie, Teilprojekt B: Biologische Filter*. Abschlussbericht des BMFT-Projekts Kennziffer 02-WA 214/BCT 2165, Stuttgart 1984.

Thomanetz, E., Bardtke, D. und Köhler, E. (1987): *Untersuchung zur Entfärbung von kommunalem Abwasser mittels biologisch sich regenerierender Aktivkohle*; gwt Wasser Abwasser, 128 (1987) Heft 8, Ss. 432-441.

## 8. Information zum Projekt und zu den Autoren

Das Projekt „Mikrobiologisch regenerierender Adsorptions-Scheibentauchkörper“ wurde bearbeitet im Zeitraum von März 2008 bis März 2011.

Die Ausführenden danken der Willy-Hager-Stiftung für die großzügige Förderung.

*Dipl.-Ing. Matthias Rapf*, Studium der Umweltschutztechnik, bearbeitet am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft wissenschaftliche Projekte im Bereich der industriellen Entsorgungswirtschaft und der Umweltchemie.

Kontakt: rapf@iswa.uni-stuttgart.de

*Dipl.-Ing. Klaus Waizenegger*, Studium des Bauingenieurwesens, ist Geschäftsführer der Firma Stengelin-Specker Kläranlagen GmbH, Dürbheim, welche in den 1950er Jahren das Prinzip des Scheibentauchkörpers für die biologische Abwasserreinigung entwickelt hat.

Kontakt: kw@stengelin-specker.de