

Abschlussbericht des DBU AZ 28739-23

Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der AKFBB und UV-Oxidation.



AQUA-bioCarbon GmbH

IGASresearch

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA),

Entwicklung eines Verfahrens zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser bis zur Trinkwasserqualität mittels Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ 28739-23 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Peter Karl,

Dr. Ernst Joachim Martin,

Andrea Börgers und Dr. Jochen Türk

Im September 2013

10/01		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt		 Deutsche Bundesstiftung Umwelt	
AZ	28739	Referat	23	Fördersumme	122.618 €
Antragstitel		Entwicklung eines Verfahrens zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser bis zur Trinkwasserqualität mittels Aktivkoks-Festbettbiologie und UV-Oxidation			
Stichworte		Verfahren, Abwasser			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
12 Monate		07.05.2012		30.06.2013	
Zwischenberichte				Projektphase(n)	
				1	
Bewilligungsempfänger		AQUA-bioCarbon GmbH Landstr. 88 a 38644 Goslar		Tel 05321 352628 Fax 05321 353632	
				Projektleitung AQUA-bioCarbon GmbH	
				Bearbeiter Dr. Peter Karl	
Kooperationspartner		IGASresearch Landstraße 88a, 38644 Goslar, Dr. Ernst Joachim Martin IUTA Institut für Energie-und Umwelttechnik e.V., 47229 Duisburg, Dr. Jochen Türk			
<p>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</p> <p>Zielsetzung des Projektes ist die Optimierung der Verfahrenskombination aus Aktivkoks-Festbett-Biologie mit nachgeschalteter UV-Oxidation zur Desinfektion. Dieses Verfahren ermöglicht einen durch Adsorption der Spurenstoffe an den Aktivkoks unterstützten biologischen Abbau. Das gereinigte Abwasser sollte nach der Behandlung weitgehend frei von Schadstoffen sein und somit als hygienisch einwandfreies Brauch- oder Badegewässer verwendet werden können.</p> <p>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</p> <p>Eine vorhandene AKFBB-Pilotanlage der Fa. Aqua-bioCarbon wurde um eine UV-Behandlungseinheit erweitert und im Ablauf einer kommunalen Kläranlage aufgestellt. Im Rahmen einer Monitoringkampagne wurden Spurenstoffkonzentrationen des Kläranlagenablaufs ermittelt und daraus relevante Leitparameter ermittelt. In verschiedenen Versuchsphasen wurden Verweilzeiten von 1, 2 und 5 Stunden realisiert. Für die festgelegten Leitparameter erfolgte die Ermittlung von Eliminationsraten. Zusätzlich sind Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung durchgeführt worden, um eine Eignung des Ablaufs der AKFBB mit nachgeschalteter UV-Desinfektion als Brauchwasser zu belegen. Respirationsanalysen und Untersuchungen des Biofilms zum Nachweis des biologischen Abbaus erfolgten im Unterauftrag an der Universität Duisburg - Essen durch Prof. Dr. Martin Denecke.</p> <p>Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurde eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Als Basis dienten die in der RUKO-Studie [ISA/IWW 2008] berechneten Verfahrensvergleiche auf Basis einer 100.000 Einwohnergleichwerte(EWG) Kläranlage.</p> <p>Modellcharakter des Lösungsweges</p> <p>Die AKFBB ist ein einfach in den laufenden Betrieb einer kommunalen Kläranlage zu implementierendes Verfahren. Zudem ist es im Vergleich zu Ozonung und Aktivkohlebehandlung relativ kostengünstig. Auch schwer abbaubare Spurenstoffe können somit weitgehend aus dem Wasserkreislauf entfernt werden. Als Zielgruppe gelten Betreiber von kommunalen Kläranlagen und industrielle Einleiter-</p>					

Ergebnisse und Diskussion

Wesentlicher Bestandteil des Projekts DBU AZ 28739 war die Aktivkoks-Festbettbiologie (AKFBB), deren Eignung für den biologischen Abbau von Arzneimittelrückständen im Ablauf einer kommunalen Kläranlage (KA) nachzuweisen war. Zusätzlich sollte durch eine nachgeschaltete UV-Behandlung das biologisch gereinigte Abwasser desinfiziert werden, um mindestens Brauchwasserqualität zu erhalten.

Die AKFBB Pilotanlage wurde im Mai 2012 im Klärwerk Innerstetal (KWI) zur Adaption der Biozönose in Betrieb genommen. In September 2012 wurde die UV Behandlung des Ablaufs mit einer UV Anlage Microlight® Basic 3, Fa. Enviolet GmbH installiert. Ab Oktober 2012 begannen die Probenahmen entsprechend dem Untersuchungsprogramm. Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Verweilzeiten (VWZ) durchgeführt. Zusätzlich wurde ein parallel betriebener Laborbioreaktor mit einem inerten Festbett und einer kontinuierlichen VWZ von 10 Stunden betrieben, um den durch Adsorption unterstützten biologischen Abbau der Arzneimittelrückstände nachzuweisen.

Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl mittels der AKFBB als auch dem Inertreaktor Arzneimittelrückstände und weitere Mikroverunreinigungen erfolgreich abgebaut werden. Im Inertreaktors konnten rein biologische mittlere Abbauraten für Diclofenac von 20 % erzielt werden. Der durchschnittliche Abbau von Diclofenac in der AKFBB lag bei einer Verweilzeit von einer Stunde bei 60 %. Durch die zusätzliche UV-Behandlung des Abwassers konnte diese Abbaurate nochmals gesteigert werden. Mit der Verfahrenskombination, AKFBB mit nach geschalteter UV – Behandlung konnten durchschnittlich Ablaufkonzentrationen von ca. 120 ng/L Diclofenac bei einer Verweilzeit von einer Stunde erreicht werden.

Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Wirksamkeit der AKFBB beim Abbau von Mikroschadstoffen im Abwasser auf einer Wechselwirkung von Adsorption und biologischem Abbau beruht. Durch die nachfolgende UV-Behandlung wurden die Arzneimittelrückstände noch einmal deutlich reduziert.

Die Anforderungen der TVO wurden nicht in allen Parametern erreicht, der Ablauf kann aber als Brauchwasser genutzt werden.

Eine in Anlehnung an den Abschlussbericht Ruhr durchgeführte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zeigt, dass mit der AKFBB in Verbindung mit einer nachgeschalteten UV–Behandlung die Mikroverunreinigungen in hohem Maß auch ohne zusätzliche Staatliche Förderung zu wirtschaftlich vertretbaren Kosten von 0,12 €/m³ Abwasser entfernt werden können.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Projektes 28739-23 wurden als Poster auf der Micropoll & Ecohazard 2013 in Zürich präsentiert. Weitere Projektvorstellungen erfolgen beim Langenauer Wasserforum und den Industrietagen Wassertechnik im November 2013. Des Weiteren sollen die Ergebnisse des Forschungsvorhabens auf der IFAT 2014 präsentiert werden.

Neben den Tagungsbänden zur Micropoll & Ecohazard und den Industrietagen Wassertechnik sind Publikationen für eine internationale und eine deutsche Zeitschrift in Vorbereitung.

Fazit

Die Aktivkoks-Festbettbiologie in Verbindung mit einer nach geschalteten UV – Behandlung hat sich als ein effektives und wirtschaftliches Verfahren zur Reduktion von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser erwiesen. Die in Anlehnung an den Abschlussbericht Ruhr durchgeführte Kalkulation einer technischen Anlage mit 100 000 EWG zeigt sowohl hinsichtlich der Investitions- als auch der Betriebskosten vergleichbare Kosten. Die ohne Förderzulagen berechneten Gesamtkosten liegen bei ca. 0,12 €/m³ Abwasser.



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	4
Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	7
Abkürzungsverzeichnis.....	8
Zusammenfassung (1 Seite).....	9
Einleitung.....	11
Stand der Technik.....	14
Material und Methoden.....	17
8.1 Beschreibung der Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage.....	17
8.2 Beschreibung der UV – Desinfektionsanlage.....	19
8.3 Inbetriebnahme und Betrieb der Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage.....	20
8.4 Methoden.....	23
Analytik der biologischen Parameter nach TrinkwV (Trinkwasserverordnung).....	26
Ergebnisse	28
9.1 Ergebnisse des CSB Abbaus im KA – Ablauf durch die Verfahrenskombination	28
9.2 Referenzreaktor.....	28
9.3 Ergebnisse Versuchsreaktor.....	29
9.4 Ergebnisse der Respirationsanalysen.....	33
9.5 Ergebnisse der Fluoreszenz in situ Hybridisierung.....	35
9.6 Ergebnisse der biologischen Untersuchungen nach TrinkwV.....	37
9.7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen	39
9.7.1 Basisdaten der Wirtschaftlichkeitsrechnung.....	39
EMSR 1.200 000,00 €.....	39



9.7.2 Betriebskostenrechnung.....	40
Diskussion.....	44
Ausblick.....	45
Fazit.....	46
Veröffentlichungen.....	47
Literatur.....	48
Anhang.....	51



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Fließbild der im Ablauf des Klärwerks Innerstetal installierten AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung.....	18
Abbildung 2: Mittlere Eliminationsraten des Referenzreaktors über die gesamte Projektlaufzeit. Verweilzeit = 10 Stunden.....	29
Abbildung 3: Mittlere Eliminationsraten der untersuchten Spurenstoffe mittels Referenzreaktor (blau) bei einer Verweilzeit von 10 Stunden, AKFBB (hellgrün) und AKFBB + UV (dunkelgrün) jeweils mit Verweilzeiten von 1 Stunde.....	30
Abbildung 4: Mittlere Eliminationsraten der untersuchten Spurenstoffe mittels Referenzreaktor (blau) bei einer Verweilzeit von 10 Stunden, AKFBB (orange) und AKFBB + UV (rot) jeweils mit Verweilzeiten von 2 Stunden.....	31
Abbildung 5: Spurenstoffelimination mittels AKFBB bei Verweilzeiten von 1 Stunde (hellgrün), 2 Stunden (orange) und 5 Stunden (dunkelblau).....	32
Abbildung 6: Eliminationsleistungen der AKFBB mit anschließender UV-Behandlung bei einer Verweilzeit in der AKFBB von 1 Stunde ohne (dunkelgrün) und mit Zugabe (lila) von 37 mg/L H ₂ O ₂	33
Abbildung 7: Respirationsaktivität des Eluates.....	34
Abbildung 8: Prozentuale Hemmung der Grundaktivität.....	35
Abbildung 9: Ergebnisse der Fluoreszenz in-situ Hybridisierung der Proben vom 23.04.2013 mit unspezifischer DNA-Färbung (blau) und genspezifischen Sonden für Nitrifikanten (gelb).....	36
Abbildung 10: REM-Aufnahme des Aktivkoks.....	36

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die durchgeführten Probenahmen.....	22
Tabelle 2: Darstellung der ermittelten Ablaufkonzentrationen des Klärwerks Innerstetal während des Monitorings mit PNEC-Werten für Spurenstoffe mit niedrigen Ablaufkonzentrationen.....	24
Tabelle 3: Ergebnisse der durchgeführten biologischen Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung des Ablaufs der nachgeschalteten UV-Behandlung der AKFBB. Überschreitungen der vorhandenen Grenzwerte sind rot markiert.....	38
Tabelle 4: Auflistung der Betriebskosten für eine AKFBB im Ablauf einer theoretischen Kläranlage mit der Ausbaugröße von 100 000 EWG.....	40
Tabelle 5: Zusammenstellung einer Auswahl unterschiedlicher Angaben zu spez. Jahreskosten der Mikroschadstoffelimination mit unterschiedlichen Verfahren (Tür2013).....	41
Tabelle 6: Kostenvergleich von Aktivekohleanlagen (verändert und Auszüge (ALT2011)).....	42
Tabelle 7: Ergebnisse der Untersuchungen nach TrinkwV. Überschreitungen der vorhandenen Trinkwassergrenzwerte sind hervorgehoben.....	51

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
AFA	Absetzung für Abnutzung
AKFBB	Aktivkoks-Festbett-Biologie
FU	Frequenzumwandler
UV	Ultra-Violett
KWI	Klärwerk Innerstetal
EW	Einwohnergleichwert
IGAS	Fa. IGASresearch
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.
IWW	Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung
UDE	Universität Duisburg-Essen
AbC	Fa. AQUA-bioCarbon GmbH
PNEC	predicted no effect concentration
EU	Europäische Union
KA	Kläranlage
VWZ	Verweilzeit
PPCP	Pharmaceutical and Personal Care Products
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
UQN	Umweltqualitätsnorm
JD-UQN	Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm
OgewV	Oberflächengewässerverordnung
MPN	most probable number
KBE	Koloniebildende Einheit
TrinkwV	Trinkwasserverordnung

Zusammenfassung (1 Seite)

Im Fokus des Vorhabens stand die Weiterentwicklung der Abwasserreinigung mittels der Aktivkoks-Festbettbiologie (AKFBB) und der Nachweis ihrer Eignung für den Abbau von Arzneimittelrückständen im Ablauf einer kommunalen Kläranlage (KA). Zusätzlich sollte durch eine nachgeschaltete UV-Behandlung das biologisch gereinigte Abwasser desinfiziert werden, um das gereinigte Abwasser mindestens als Brauchwasser nutzbar zu machen. Die Annahme eines durch Adsorption unterstützten biologischen Abbaus wird zum einen durch den Vergleich der Ergebnisse mit dem Inertfestbettreaktor und zum anderen durch die Aufnahmen des Biofilms auf dem Aktivkoks bekräftigt.

Die AKFBB Pilotanlage wurde im Mai 2012 im Klärwerk Innerstetal (KWI) in Betrieb genommen. Ab September 2012 wurde eine UV-Behandlung des Ablaufs durchgeführt. Die Probenahmen entsprechend dem Untersuchungsprogramm begannen im Oktober 2012 und endeten im Juni 2013.

Während des Untersuchungszeitraums wurden verschiedene Verfahrensbedingungen untersucht. Hierzu zählten unterschiedliche Verweilzeiten (VWZ), sowie eine Behandlung des Abwassers mit und ohne UV-Bestrahlung. Parallel zur AKFBB-Anlage wurde ein Kontrollbioreaktor mit höherer Verweilzeit betrieben. Dieser wurde als Inertfestbettreaktor bezeichnet und diente für vergleichende Untersuchungen zum biologischen Abbau der Spurenstoffe im Abwasser. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl mittels der AKFBB als auch dem Inertreaktor Arzneimittelrückstände und weitere Mikroverunreinigungen abgebaut werden. Mittels des Inertreaktors konnten rein biologisch mittlere Abbauraten für Diclofenac von 20 % erzielt werden. Der durchschnittliche wahrscheinlich adsorptiv unterstützte biologische Abbau von Diclofenac in der AKFBB lag bei einer Verweilzeit von einer Stunde bei 60 %. Durch die zusätzliche UV-Behandlung des Abwassers konnte diese Abbaurate nochmals gesteigert werden. Mit dieser Verfahrenstechnik konnten durchschnittliche Ablaufkonzentrationen von ca. 120 ng/L Diclofenac bei einer Verweilzeit von einer Stunde erreicht werden.

Abschlussbericht des DBU AZ 28739-23

Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der AKFBB und UV-Oxidation.



AQUA - bioCarbon GmbH



In einer Kostenanalyse wurde auch die im Vergleich mit anderen Verfahren günstige Wirtschaftlichkeit dargestellt. Die Gesamtkosten liegen ohne Förderzuschüsse bei ca. 0,12 €/m³ Abwasser.

Einleitung

Die Elimination von Arzneimittelrückständen und Haushaltschemikalien, welche auch als PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Products) bezeichnet werden, erfolgt in konventionellen Kläranlagen nur unzureichend. Kläranlagen-Abläufe stellen somit Punktquellen für den Eintrag dieser Spurenstoffe in Oberflächengewässer dar. PPCPs und weitere organische Spurenstoffe, wie zum Beispiel Industriechemikalien, werden mittlerweile in den meisten von Kläranlagen beeinflussten Oberflächengewässern nachgewiesen. Die Konzentrationen von östrogen aktiven Substanzen wie 17- β Estradiol erreichen bereits teilweise in Kläranlagenabläufen ökotoxikologische Wirkschwellen [Grü2011, Cal2012]. In Ballungsräumen mit Trinkwasseraufbereitung aus Grund- und Oberflächengewässern stellen diese auch die Wasserversorger vor große Herausforderungen.

Mit der EU Wasserrahmenrichtlinie [WRRL] wurden auf europäischer Ebene erstmals verbindliche und einheitliche Ziele zur Erreichung eines guten chemischen und biologischen Zustandes der Gewässer festgelegt. Dies bedeutet, dass kein Schadstoff in höheren Konzentrationen als den Umweltqualitätsnormen (UQN) im Gewässer nachweisbar sein darf. In Anhang X der WRRL sind bereits 33 als prioritär eingestufte Stoffe aufgelistet, Arzneimittelwirkstoffe sind jedoch nicht darunter. Über die in Anhang X der WRRL genannten 33 prioritären Stoffe hinaus, werden für eine Vielzahl von Stoffen Umweltqualitätsnormen (UQN) auf europäischer und nationaler Ebene diskutiert. Im Entwurf der Oberflächengewässerverordnung [OgewV] wurden erstmals konkrete Umweltqualitätsnormen für drei Arzneimittelwirkstoffe (0,5 $\mu\text{g/L}$ für Carbamazepin und 0,1 $\mu\text{g/L}$ für Diclofenac und Sulfamethoxazol) genannt, jedoch nicht umgesetzt. Am 31.01.2012 verabschiedete die europäische Kommission in Brüssel den Vorschlag für eine Richtlinie in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. Erstmals sind dort Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnormen (JD-UQN) für Binnenoberflächengewässer für das Analgetikum Diclofenac (JD-UQN = 100 ng/L), das Antiepileptikum Carbamazepin (JD-UQN = 500 ng/L) und den Wirkstoff der Antibabypille 17 α -Ethinylestradiol (JD-UQN = 0,035 ng/L) eingeführt worden [RICHTLINIE COM2011]. Die Umsetzung dieses Vorschlages steht jedoch



aus. Die Arzneimittelwirkstoffe sind derzeit auf einer Beobachtungsliste, der sogenannten „Watch-List“ aufgeführt und sollen von den Mitgliedsstaaten regelmäßig untersucht werden [EP2013].

Zur Reduktion von Spurenstoffen aus Kläranlagenabläufen gibt es verschiedene Ansätze, die sich in oxidative und adsorptive Verfahren unterteilen lassen. Als Beispiele für oxidative Verfahren können die Ozonung oder UV-Oxidation genannt werden. Zur Gruppe der adsorptiven Verfahren gehört die Aktivkohle-Adsorption als Festbett oder die Dosierung von Pulveraktivkohle. Da hier die Stoffe an das Filtermedium angelagert werden, erfolgt die eigentliche Entfernung aus dem Wasserkreislauf durch Austausch oder Regeneration der Aktivkohle. Der Nachteil dieser Systeme ergibt sich aus dieser Eigenschaft, da jeder Wechsel des Mediums mit Kosten verbunden ist und somit jede Verlängerung der Standzeiten wirtschaftliche Vorteile bietet. Ein möglicher Ansatz, um diesem Problem entgegenzuwirken, ist die Verwendung eines Aktivkoks-Festbett-Bioreaktor (AKFBB). Aktivkoks ist geringer aktiviert und besitzt im Vergleich zu Aktivkohle eine gröbere innere Struktur. Dies begünstigt die Anlagerung und Immobilisierung von Bakterien und Mikroorganismen und folglich die Bildung eines Biofilms bei Erhalt einer gewissen Adsorptionsfähigkeit für organische Verunreinigungen. Um die aerobe mikrobielle Aktivität zu unterstützen, wird der Bioreaktor zusätzlich belüftet und mit biologischem Material angeimpft. Ein biologischer Abbau von organischen Verunreinigungen durch die im Biofilm vorhandenen Mikroorganismen (Bakterien, Algen, Pilze oder Protozoen) ist damit möglich und wirkt sich positiv auf die Standzeiten des Filtermediums aus. Ebenso ist eine teilweise Regeneration des Aktivkoksfilters während des laufenden Betriebes möglich. Als weitere Reinigungsstufe wird die Keim-Belastung des gereinigten Abwassers durch eine UV – Behandlung reduziert.

Aufgrund der durchgeführten Voruntersuchungen im Rahmen des EU-Projektes NEPTUNE kann angenommen werden, dass der AKFBB in Kombination mit Verfahren, die eine Zerstörung des letzten Restes von CSB ermöglichen und gleichzeitig eine desinfizierende Wirkung besitzen, in der Lage ist, aus dem Ablauf von kommunalen Kläranlagen ein hygienisch einwandfreies Brauch- oder Badegewässer zu erzeugen. Dies hätte für Länder, die unter Wassermangel leiden,



erhebliche Bedeutung und würde den beteiligten Unternehmen helfen, neue Märkte zu erschließen.

Zielsetzung des Projektes ist die Optimierung der Verfahrenskombination aus AKFBB mit nachgeschalteter UV-Oxidation zur Desinfektion. Das gereinigte Abwasser sollte nach der Behandlung weitgehend frei von Schadstoffen sein und somit als hygienisch einwandfreies Brauch- oder Badegewässer verwendet werden können. Die Grenzwerte für Vorfluter und Oberflächengewässer sollen durch die kombinierte Behandlung eines Kläranlagenablaufes mit AKFBB mit nachgeschalteter UV-Oxidation der neuen OgewV entsprechen und somit auch die Nutzung des Abwassers als Rohwasserquelle für die Trinkwassergewinnung ermöglichen.

Stand der Technik

In der kommunalen Abwasserbehandlung sind Belebtschlammanlagen Stand der Technik. Diese sind darauf ausgelegt, die organische Fracht im Wasser wie BSB₅ (biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen), CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) oder TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) zu eliminieren. Hinzu gekommen sind in den letzten Jahrzehnten die Stickstoffeliminierung (Nitrifikation/Denitrifikation) und im letzten Jahrzehnt die Phosphorfällung, so dass die Elimination dieser Parameter derzeit als weitgehend gut gelöst gilt.

Nicht abschließend gelöst ist hingegen die Elimination von organischen Mikroverunreinigungen aus Abwässern. Ein erheblicher Teil dieser Substanzen wird in der kommunalen Abwasserbehandlung nicht vollständig eliminiert und gelangt über die Vorfluter in Oberflächengewässer. Hierdurch kann es zu Verletzungen der Qualitätskriterien für Oberflächengewässer sowie ggf. zu Problemen bei der Trinkwasseraufarbeitung (aus Oberflächengewässern) kommen. Da die Wirksamkeit einer Kombination aus Adsorption und biologischem Abbau bereits aus natürlichen Ökosystemen bekannt ist [Wis1997], kann die nachgeschaltete Behandlung mittels AKFBB und UV-Oxidation (Desinfektion) von geklärtem kommunalem Abwasser eine Möglichkeit bieten, die bereits bestehenden und zu erwartenden Qualitätskriterien zu erreichen.

BAC (biological activated carbon) bezeichnet eine Aktivkohle- bzw. Aktivkoks-Behandlung von Wasser oder Abwasser, bei der zusätzlich die aerobe, mikrobielle Aktivität durch den natürlichen Sauerstoffgehalt im Wasser und durch Animpfen mit biologischem Material, unterstützt wird. Dadurch wird die Bildung eines Biofilms an der Aktivkoks-Oberfläche angeregt. Mikrobiologischer Bewuchs wird durch Oberflächeneigenschaften beeinflusst. So ist eine Biofilm-Bildung auf GAC (granulierte Aktivkohle) oder Aktivkoks begünstigt, da aufgrund der zerklüfteten Oberfläche weniger hydraulische Scherkräfte durch vorbeiströmendes Wasser auftreten. Weiterhin verbessern die adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle oder des Aktivkokes die Bioverfügbarkeit von Substrat und Sauerstoff [Jin2013]. Schwer abbaubare Substanzen können somit in einem ersten Schritt adsorbiert und dann



langsam biologisch abgebaut werden. Der biologische Abbau ist begünstigt, da eine Anreicherung der Spurenstoffe und des gelösten Sauerstoffes durch Adsorption stattfindet. Dadurch wird Aktivkohle bzw. Aktivkoks während des laufenden Betriebes teilweise regeneriert. Des Weiteren sind die sessilen Mikroorganismen wesentlich unempfindlicher gegenüber toxischen Einflüssen [Rak2009].

Durch eine Biofilm-Bildung wurde eine Verlängerung der Standzeiten von Aktivkohlefiltern (GAC) beobachtet und festgestellt. [Wal1999; Ven1998].

Weitere Einsatzgebiete der Technik können u. a. die Trinkwassergewinnung sein, wobei hier GAC (granulierte Aktivkohlefilter) als BAC-Filter zur Entfernung von Ammonium, TOC, oder auch organischen Verunreinigungen eingesetzt werden. Ein Vorteil der Nutzung von BAC-Filtern in der TW-Aufbereitung ist die Verlängerung der Standzeiten des Filtermediums, außerdem kann die nachfolgende Desinfektionsstufe durch geringere Desinfektionsmittelmengen kostengünstiger gestaltet werden [Scho1997]. Beim Abbau von Ammonium kann ein großer Einfluss der Temperatur und damit Hinweis auf biologischen Abbau (Nitrifizierung – Denitrifizierung) beobachtet werden [And2001]. Der TOC-Abbau durch „Bioregeneration“, Reduktion des TOC durch Adsorption, korreliert nicht mit dem TOC-Abbau, d. h. es muss ein biologischer Abbau stattfinden.

Eine Überwachung bzw. Kontrolle des Biofilms ist jedoch notwendig, da genügend Nährstoffe (N- und P-Zufuhr) vorhanden sein müssen. Durch ein Überangebot an Nährstoffen kann ein übermäßiger Biomasse-Zuwachs auch zu einer Blockierung des Filters führen. Eine regelmäßige Rückspülung zur Entfernung von überschüssiger Biomasse kann notwendig sein [Scho1997].

Eine weitere Veröffentlichung beschreibt die Kombination der Verfahren Ozon/H₂O₂ mit BAC (biological activated carbon) bei der Trinkwasser-Gewinnung als brauchbare oder sogar gleichwertige Alternative zu den „Standard“-Methoden der Trinkwasseraufbereitung wie Membranfiltration, Umkehrosomose, UV/H₂O₂ oder Grundwasseranreicherung [Ger2011].

Die nachgeschaltete UV-Oxidation soll zur Senkung des Rest-CSB und zu Desinfektionszwecken eingesetzt werden [Cha2011]. Die Oxidation führt zu chemischen Umwandlungen. Der eigentliche Abbaumechanismus besteht aus komplexen Folgereaktionen und ist stark systemspezifisch. Im Detail sind diese



Vorgänge insbesondere für Multikomponentensysteme, wie sie reale Abwassermatrices üblicherweise darstellen, bisher kaum untersucht. Als Desinfektion wird die Inaktivierung von Keimen bezeichnet. Die UV-Desinfektion von Trinkwasser ist dabei ein seit langem weltweit bewährtes, sicheres Verfahren, da auch Parasiten wie Cryptosporidien und Giardien abgetötet werden [Hij2006]. Dabei wird durch das Auftreffen der Strahlung auf die DNA (Desoxyribonukleinsäure) die Erbinformation inaktiviert. Das Absorptionsspektrum der DNA ist charakterisiert durch ein breites Absorptionsmaximum bei 260 nm. Als UV-Strahlungsquellen eignen sich folglich Quecksilberdampflampen mit einer Emissionswellenlänge von 254 nm.

Material und Methoden

8.1 Beschreibung der Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage

Die Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilot Anlage (AKFBB) Pilotanlage besteht aus den folgenden Anlageteilen:

- AKFBB Festbettreaktor
- Drehkolbengebläse mit einer Leistung von max. 30 m³ / h (Reaktorbelüftung)
- FU – geregelte Tauchpumpe (maximale Leistung 1000 L/h)
- UV-Behandlungsanlage (MicrolightUV® Basic 3 der Fa. Enviolet, Karlsruhe)
- Mengenummessungen für Abwasser und Luft

Das Aktivkoks festbett ist ein getauchtes Festbett welches über eine Strömungsführung und eine Belüftung, bestehend aus vier separat steuerbaren Belüftungskerzen, verfügt. Der Flüssigkeitsspiegel im Festbett kann über den Auslauf justiert werden. In dieser Projektphase wurde eine verbleibende trockene Koksschicht von 10 cm eingestellt. Das Koksvolumen des Festbettes beträgt ca. 1500 L. Das freie Volumen im Festbett beträgt ca. 33 % des Festbettvolumens, was in diesem Fall einen Volumenanteil von 500 L beträgt. Der freie Volumenanteil entspricht im laufenden Betrieb dem Wasseranteil des Festbettes. Der Wasseranteil wird zur Berechnung der Verweilzeiten benötigt. Eine Verweilzeit von einer Stunde erfordert einen Zulauf von 500 L Kläranlagenablauf pro Stunde. Dementsprechend ist der Zulauf für eine Verweilzeit von 2 Stunden auf 250 L und bei einer Verweilzeit von 5 Stunden auf 100 L/h einzustellen. Der Ablauf des AKFBB Festbettreaktors wird über einen Zwischenbehälter mit einer Kreislaufpumpe über die UV-Behandlungsanlage geleitet- Die Umlaufmenge beträgt 4 m³/h. Die berührungslose Mengenummessung wird zur Einstellung der Zulaufmenge zur Pilotanlage genutzt. Ein Fließbild der AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung ist in folgender Abbildung () gegeben.

Der Auslauf des Klärwerks wurde mit einer FU-geregelten Tauchpumpe über eine berührungslose Mengenummessung in die AKFBB gefördert.

Abschlussbericht des DBU AZ 28739-23

Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der AKFBB und UV-Oxidation.

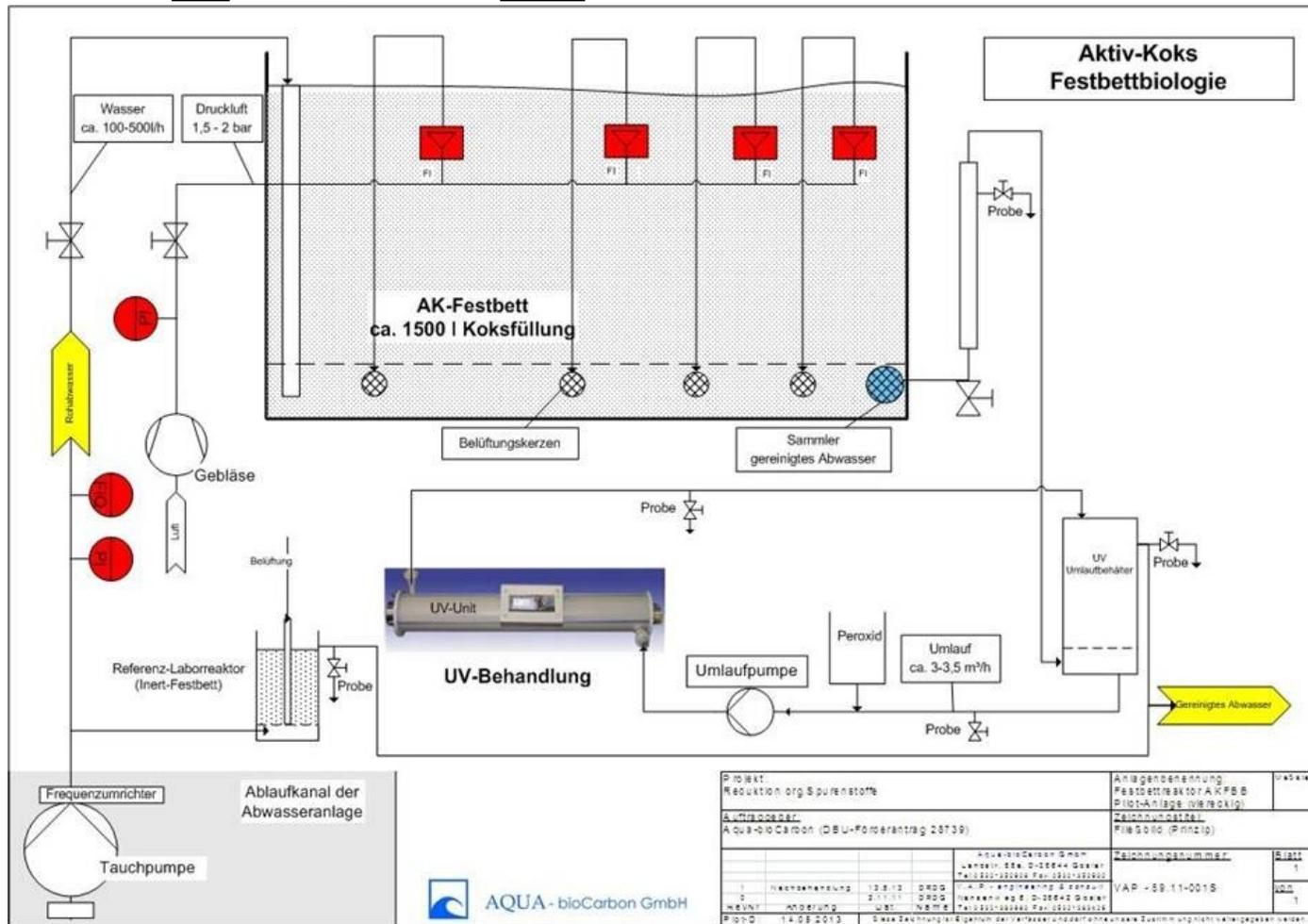


Abbildung 1: Fließbild der im Ablauf des Klärwerks Innerstetal installierten AKFBB mit nachgeschalteter UV-



Parallel zur AKFBB Pilotanlage wurde kontinuierlich über die gesamte Projektlaufzeit ein inerter Festbett-Biologie Laborreaktor mit einem Festbettvolumen von 30 L geschaltet, der über eine Dosierpumpe mit einer konstanten Abwassermenge beschickt wurde. Die Verweilzeit im Reaktor ist bei 10 Stunden gehalten worden (Zulauf von 1 L Kläranlagenablauf je Stunde). Das Festbett bestand aus inertem Material (gebrannte Tonkugeln mit einem Durchmesser von 5 – 10 mm). Die Laborbiologie wurde mit einem Membranbelüfter über eine Mengenummessung belüftet.

Der für das Festbett im Bioreaktor verwendete Aktivkoks unterscheidet sich deutlich von Aktivkohle. Aktivkoks ist ein nur schwach aktivierter Steinkohlenkoks, er hat im Vergleich zur Aktivkohle eine deutlich geringere innere Oberfläche und damit vergleichsweise größere Poren. Typische Eigenschaften von Aktivkoks sind :

Körnung	mm	2,5 – 8
Schüttdichte	t / m ³	0,55
Abriebfestigkeit	Gew. %	>99
Innere Oberfläche	m ² / g	360
Jodzahl	mg / g	450
Porenvolumen	cm ³ /g	0,24
Porendurchmesser	nm	1,7

8.2 Beschreibung der UV – Desinfektionsanlage

Für die dem AKFBB nachfolgende UV Behandlung des biologisch gereinigten Abwassers wurde eine UV – Desinfektionsanlage MicrolightUV®- Basic 3 von Fa. Enviolet GmbH, Karlsruhe eingesetzt. Die Anlage besteht aus dem Reaktorkörper aus PP mit einem zentral angeordneten UV – Strahler, sowie Leitapparaten aus PP zur Erzeugung einer turbulenten Rotationsströmung. Der Durchsatz der Anlage beträgt 3 m³/h, die Mindestbestrahlung 400 J/m² bei SAK 254 nm. Die elektrische Leistung beträgt 110 W, die UV-C Leistung bei 254 nm 35 W. Ein weiterer Bestandteil des Reaktorkörpers ist ein aus PP gefertigtes Reinigungssystem Rotoclean®, das die Quarzglaswand ständig abreinigt. Die zur Anlage gehörende Elektrik und Steuerung ist in einem separaten Schaltschrank untergebracht. Um die



UV-Anlage mit dem geforderten Durchsatz von 3 m³/h zu betreiben, wurde ein Umpumpsystem eingerichtet, mit dem der Ablauf des AKFBB über den UV – Reaktor gefördert wurde. Das Umpumpsystem besteht aus einem Sammelbehälter für den Ablauf des AKFBB mit Überlauf und einer Kreislaufpumpe mit einer Kapazität von 3 m³/h .

8.3 Inbetriebnahme und Betrieb der Aktivkoks-Festbett-Biologie Pilotanlage

Am 24.05.2012 ist die AKFBB im Ablauf des Klärwerks Innerstetal (KWI) in Betrieb genommen worden. Der Durchfluss betrug 500 L/Stunde, was einer Verweilzeit von 1 Stunde entsprach. Das mechanisch-biologische Klärwerk entsorgt die Abwässer der Städte und Gemeinden Clausthal–Zellerfeld, Buntenbock, Wildemann, Langelsheim, Astfeld, Lautenthal, Bredelem, und der angeschlossenen Industriebetriebe. Die Auslegungsgröße entspricht 70.000 EW.

Ende September 2012 erfolgte die Montage und Inbetriebnahme einer nachgeschalteten UV – Anlage. Sowohl die AKFBB, als auch der Inertreaktor sind mit Biomasse einer hauseigenen Pflanzenkläranlage angeimpft worden. Die Pflanzenkläranlage befindet sich auf dem Gelände der Firma IGASresearch.

Nach einer Adaptionszeit von 135 Tagen wurde am 25.09.2012 mit der kontinuierlichen Beprobung bei unterschiedlichen Verweilzeiten begonnen. Jede Verweilzeit ist mindestens dreimalig beprobt worden. Probenahmestellen waren:

- Ablauf Klärwerk → Zulauf zur AKFBB
- Ablauf AKFBB
- Ablauf UV-Anlage
- Ablauf Inertreaktor.



Es wurden jeweils 24-Stunden Mischproben genommen. Hierzu wurden gleichmäßig die Teilströme in 20 L Glasgefäße gefördert. Nach den 24 Stunden wurde die jeweilige Probe homogenisiert und abgefüllt.

Eine Übersicht über die verschiedenen Probenahmen bei den unterschiedlichen Verweilzeiten ist in Tabelle 1 angegeben.

Die Proben wurden mit unterschiedlichen Fragestellungen von verschiedenen Laboratorien untersucht.



Tabelle 1: Übersicht über die durchgeführten Probenahmen.

Probenahmedatum	Verweilzeit [h]	IGASresearch	IUTA	IWW	UDE
08.10.2012	1				
22.10.2012	1				
29.10.2012	1				
14.11.2012	2				
21.11.2012	2				
26.11.2012	2				
28.01.2013	5				
04.02.2013	5				
11.02.2013	5				
25.02.2013	1				
11.03.2013	1				
18.03.2013	1 + H2O2				
25.03.2013	1 + H2O2				
24.04.2013	1 + H2O2				

* Durch Transportschaden Auswertung nicht möglich.



8.4 Methoden

Analytik der Basisparameter

Die AKFBB Pilotanlage wurde durch das Personal von IGAS research betreut. Hierzu zählten neben der einmal wöchentlich durchgeführten Kontrolle des AKFBB, alle erforderlichen Einstellungs- und Umbaumaßnahmen wie z.B. der Einbau der UV-Anlage. Des Weiteren wurden die Wasserproben nach TrinkwV von einem zertifizierten Probenehmer der IGASresearch durchgeführt. Es wurde hierbei die Probenahme für die chemische (unsterile Bedingungen) und für die mikrobiologische (sterile Bedingungen) Analytik unterschieden. Nach der Entnahme wurden die Proben vor Ort gekühlt und dunkel verpackt.

Die Analytik der Basisparameter nach TVO (As, Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Sb, Se, Al, Ba, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ag, Cu, Zn, PO_4 ges., CN^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , pH-Wert, Leitfähigkeit und CSB) erfolgte ebenfalls durch die IGAS research. Hierbei wurde der Elementgehalt der Proben durch optische Emissionsspektrometrie nach Anregung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES: inductively coupled plasma optical emission spectrometry) sowie durch Massenspektrometrie nach Ionisierung im induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry) bestimmt. Weiterhin wurden die Analysen mittels Photometrie und „HACH LANGE“ gebrauchsfertigen Küvettentests, nach Herstellerangaben, durchgeführt.

Der Versand der Proben zur weiteren Untersuchung erfolgte jeweils am Tag der Probenahme.

Analytik der Spurenstoffe

Zur Ermittlung relevanter Spurenstoffe wurde zunächst ein Screening des Klärwerks Innerstetal durchgeführt. Dazu sind 64 Substanzen analysiert worden. Die Substanzen sind den Gruppen der Arzneimittelwirkstoffe, Industriechemikalien, perflourierten Substanzen und endokrinen Stoffe zuzuordnen. Die ausführlichen Ergebnisse des Screenings sind im Anhang aufgeführt.

Die Analyse der Pharmaka erfolgte mittels LC-MS/MS nach Filtration und Festphasenextraktion bei pH 3 über Oasis HLB Kartuschen der Firma Waters. Die verwendeten Lösemittel waren Wasser und Acetonitril. Die Analytik der endokrinen Substanzen erfolgte nach einer Festphasenextraktion über Oasis-HLB Kartuschen



mittels GC-MS. Röntgenkontrastmittel wurden nach Filtration, Einstellung eines neutralen pH-Wertes und einer Festphasenextraktion über ENV+ Kartuschen der Firma Biotage mittels LC-MS/MS analysiert.

Anhand dieser Ergebnisse sind Leitparameter ausgewählt worden. Die Leitparameter wurden anhand der gemessenen Konzentrationen im Ablauf des Klärwerks und anhand des möglichen ökologischen Gefährdungspotentials (PNEC) ausgesucht. Der PNEC gibt die erwartete Nichteffektkonzentration an. PNEC-Werte sind Schwellenwerte für Umwelteffekte, die aus Ökotoxizitätswerten bestimmt werden.

Tabelle 2: Darstellung der ermittelten Ablaufkonzentrationen des Klärwerks Innerstetal während des Monitorings mit PNEC-Werten für Spurenstoffe mit niedrigen Ablaufkonzentrationen.

Substanz	Konzentration im Ablauf der Nachklärung [$\mu\text{g/L}$]	PNEC [$\mu\text{g/L}$]
N ⁴ -Acetyl-Sulfadiazin	0,11	-
N ⁴ -Acetyl-Sulfamethoxazol	0,58	-
1 <i>H</i> -Benzotriazol	6,9	40
Bezafibrat	1,5	1,2
Carbamazepin	0,88	2,5
Ciprofloxacin	0,10	0,036
Clarithromycin	0,10	0,062
Diclofenac	1,8	0,05
Furosemid	1,8	100
Metoprolol	3,1	7,3
Sulfadiazin	0,62	-
Sulfamethoxazol	0,20	0,59
Summe 4- und 5-Methylbenzotriazol	0,42	75



Respirationsmessung

Die Respirationsmessung erfasst den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffzehrung einer Probe. Durch die gezielte Zugabe spezifischer Substratlösungen kann eine Aussage über die Aktivität von aerob lebenden hetero- und autotrophen Organismen gewonnen werden. Die Messung der Respirationsaktivität erfolgte sowohl direkt mit dem betrachteten Aktivkoks, sowie mit einem Eluat das durch mehrmaliges Abwaschen des Aktivkoks erhalten wurde. Die betrachtete Probe wird vor der Messung mit Umgebungsluft für 5 Minuten belüftet. Im Anschluss wird die Sauerstoffkonzentration in einem gasfreien und gasdichten Gefäß über einen definierten Zeitraum gemessen. Im ersten Zeitintervall erfolgt die Aufnahme der „Grundatmung“ der Proben, ohne Zugabe eines externen Substrates. Im Weiteren wird eine leichtabbaubare Kohlenstoffquelle zudosiert, um eine mögliche heterotrophe Aktivität zu messen. Durch die Zugabe einer Ammoniumlösung kann ein Rückschluss auf eine autotrophe Aktivität gezogen werden. Während der Messungen im Labor der Universität Duisburg-Essen wurden zusätzlich noch kleine Mengen von Diclofenac zugegeben. Die erzielten Messwerte werden über eine lineare Regression ausgewertet. Die berechneten Steigungen spiegeln die Respirationsaktivität wider.

Fluoreszenz in situ Hybridisierung

Die Fluoreszenz in-situ Hybridisierung ermöglicht eine genspezifische Färbung von Mikroorganismen in einer Probe. In einem ersten Schritt werden die Proben direkt nach der Entnahme mit Ethanol fixiert. Hierbei werden alle Stoffwechselfvorgänge unterbunden und die Zellmembran perforiert. Dies ermöglicht im Anschluss die Entwässerung der Zelle und die Aufnahme der Gensonden. Bei den verwendeten Gensonden handelt es sich um kurze DNA-Sequenzen (etwa 20 Basen) die mit einem Fluoreszenzfarbstoff gekoppelt sind. Die Sequenz der Gensonde kann mit unterschiedlicher Spezifität gestaltet werden. Somit bietet sich die Möglichkeit nach Spezies, Art oder Gruppe zu suchen. Innerhalb der Zelle bindet die Gensonde an die Zielsequenz der ribosomalen RNA und markierte diese mit dem Fluoreszenzfarbstoff. Durch Fluoreszenzmikroskopie kann diese Färbung visualisiert und als Nachweis



genutzt werden. Neben der spezifischen Färbung wurde auch DAPI (4',6-Diamidin-2-phenylindol) eingesetzt. Dieser Farbstoff bindet an die DNA in der Zelle und markiert so die Gesamtheit der vorhandenen Mikroorganismen.

Analytik der biologischen Parameter nach TrinkwV (Trinkwasserverordnung)

Die Analytik der biologischen Parameter wurde durch das IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung in Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

Coliforme/ E. coli

Der quantitative Nachweis von Escherichia coli und coliformen Bakterien erfolgt mit Hilfe des Nachweissystems Colilert® Quanti-Tray der Firma Idexx. Der Nachweis beruht auf dem Nachweis des Enzyms β -Galaktosidase, das spezifisch für alle coliformen Bakterien ist. E. coli wird zusätzlich über den Nachweis des Enzyms β -Glucuronidase identifiziert.

Koloniezahlen bei 22°C, 36°C nach Trinkwasserverordnung 2001, Anlage 5 d, bb

Durch dieses Verfahren erfolgt die Quantifizierung von Bakterien, die auf einem nährstoffreichen, peptonhaltigen Nährboden bei definierten Bebrütungsbedingungen zu sichtbaren Kolonien anwachsen. Die Inkubation der angesetzten Proben erfolgt parallel bei 20 °C + 2 °C und bei 36 °C + 1 °C für 44 + 4 Stunden.

Nähragar: Blutagar-Basis (Fleischextrakt-Pepton-Agar), OXOID CM 55

Legionellen nach Trinkwasserverordnung 2001, Anlage 5 f

Das Verfahren besteht aus dem Spattellplattenverfahren (Direktansatz) und einer Membranfiltration mit anschließender Bebrütung auf einem Selektivmedium und Bestätigung der charakteristisch gewachsenen Kolonien durch Subkultur auf BCYE-Agar und TSA-Agar.

Die GVPC-Agarplatten, sowohl aus dem Direktansatz als auch mit aufgelegten Membranfiltern, werden bei 36 °C + 2 °C für 10 Tage bebrütet. In dieser Zeit werden die Platten zweimal auf Wachstum kontrolliert. Die erste Auswertung erfolgt nach

einer Inkubation der Platten von 4 bis 6 Tagen, die zweite Auswertung nach einer Inkubation von 9 bis 11 Tagen.

Direktansatz:

Jeweils zweimal 0,5 ml der Probe werden auf GVPC-Agar unter sterilen Bedingungen pipettiert und ausplattiert. Die GVPC-Agarplatten werden anschließend unter der sterilen Werkbank getrocknet.

Membranfiltration:

Ein definiertes Volumen der Wasserprobe (z.B. 100 ml) wird unter sterilen Bedingungen über einen Membranfilter filtriert. Das Filter wird anschließend steril aus der Filtrationseinheit entnommen und luftblasenfrei auf den GVPC-Agar gelegt.

Ergebnisse

Die einzelnen Teilergebnisse sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

9.1 Ergebnisse des CSB Abbaus im KA – Ablauf durch die Verfahrenskombination

Da wöchentlich und im Rahmen der TVO Beprobung auch CSB Proben von Einlauf, Ablauf AKFBB, Ablauf UV-Behandlung und Referenzreaktor analysiert wurden, konnte auch der CSB Abbau ermittelt werden. Der Ausgangswert des CSB war mit Eingangskonzentrationen zwischen 20 und 35 mg/L im Vergleich zu früheren Untersuchungen im Rahmen des NEPTUNE Projektes (100 – 150 mg/L) sehr gering. Dennoch wurde der CSB auf 30 – 50 % des Ausgangswertes reduziert. Trotz des niedrigen Nahrungsangebotes für den Biofilm wurden die Mikro-Schadstoffe deutlich reduziert.

9.2 Referenzreaktor

Der mit konstantem Zufluss betriebene Referenzreaktor ist während der ganzen Versuchsphase zusätzlich untersucht worden. Die Verweilzeit im Reaktor ist bei 10 Stunden gehalten worden. Anhand der Eliminationsleistung der einzelnen Serien wurde eine mittlere Elimination [%] errechnet (Abbildung 2). Anhand der Abbauleistung des Inertreaktors kann deutlich ein biologischer Abbau der untersuchten Spurenstoffe nachgewiesen werden. Gute Abbauleistungen (> 40 %) konnten für die beiden Metaboliten der Antibiotika Sulfadiazin und Sulfamethoxazol (N⁴-Acetyl-Sulfadiazine und N⁴-Acetyl-Sulfamethoxazole), den Lipidsenker Bezafibrat, das Schleifendiuretikum Furosemid, den Betablocker Metoprolol und das Antibiotikum Sulfadiazin beobachtet werden.

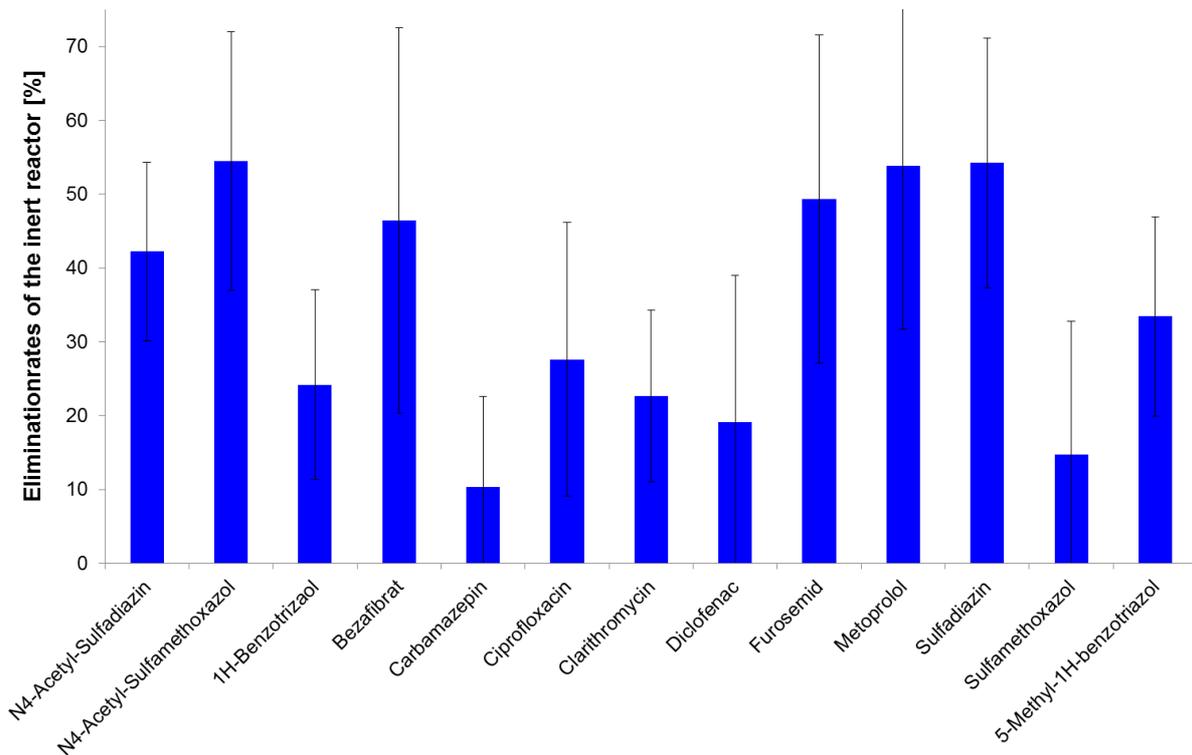


Abbildung 2: Mittlere Eliminationsraten des Referenzreaktors über die gesamte Projektlaufzeit. Verweilzeit = 10 Stunden.

9.3 Ergebnisse Versuchsreaktor

Für die erste Versuchsphase ist eine Verweilzeit von einer Stunde eingestellt worden. Anhand der Konzentrationen im Zulauf der AKFBB und des Laborreaktors wurden Eliminationsraten [%] ermittelt. Diese sind in folgender Abbildung als Mittelwerte dargestellt (Abbildung 3). Die ermittelten Eliminationsraten des Inertreaktors sind als erste Reihe (blau) zum Vergleich angegeben. Die Elimination durch das AKFBB ist als mittlere Eliminationsleistung der Versuchsreihe angegeben (hellgrün). Die hinterste Reihe zeigt die Gesamtelimination von AKFBB mit nachgeschalteter UV-Behandlung (dunkelgrün). Im Durchschnitt konnte im Vergleich mit dem Inertreaktor (VWZ = 10 h) der Abbau der Spurenstoffe durch den mittels Adsorption unterstützten biologischen Abbau in der AKFBB um ca. 20 % gesteigert werden. Die nachgeschaltete UV-Behandlung erzielte eine weitere Elimination dieser Stoffe um durchschnittlich 13 %.

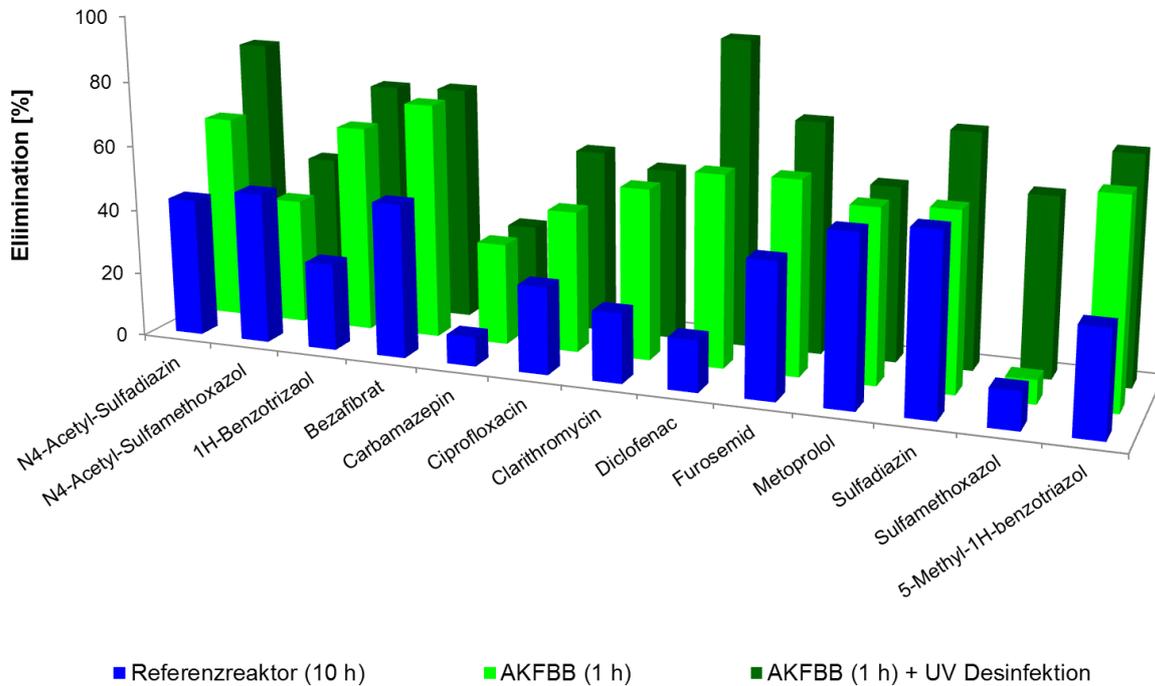


Abbildung 3: Mittlere Eliminationsraten der untersuchten Spurenstoffe mittels Referenzreaktor (blau) bei einer Verweilzeit von 10 Stunden, AKFBB (hellgrün) und AKFBB + UV (dunkelgrün) jeweils mit Verweilzeiten von 1 Stunde.

Eine Verdopplung der Verweilzeit auf zwei Stunden konnte den Abbau der Spurenstoffe weiter erhöhen (Abbildung 4). Die erhöhte Verweilzeit steigerte den Abbau in der AKFBB um durchschnittlich 33 %. Die zusätzliche UV-Behandlung konnte die Elimination der Spurenstoffe um weitere 15 % erhöhen. Durch diese Verdopplung der Aufenthaltszeit in der AKFBB konnten bereits im Ablauf der AKFBB die Konzentration des Analgetikums Diclofenac auf einen Wert von 0,5 µg/L gesenkt werden. Dies entsprach einer Reduktion um 72 %. Die nachgeschaltete UV-Behandlung führte zu einer weiteren Elimination von 26 Prozentpunkten, was zu einer Endkonzentration nach der Behandlung mittels AKFBB und UV von 0,04 µg/L führte. Damit kann die vorgeschlagene UQN für Oberflächengewässer für Diclofenac eingehalten werden.

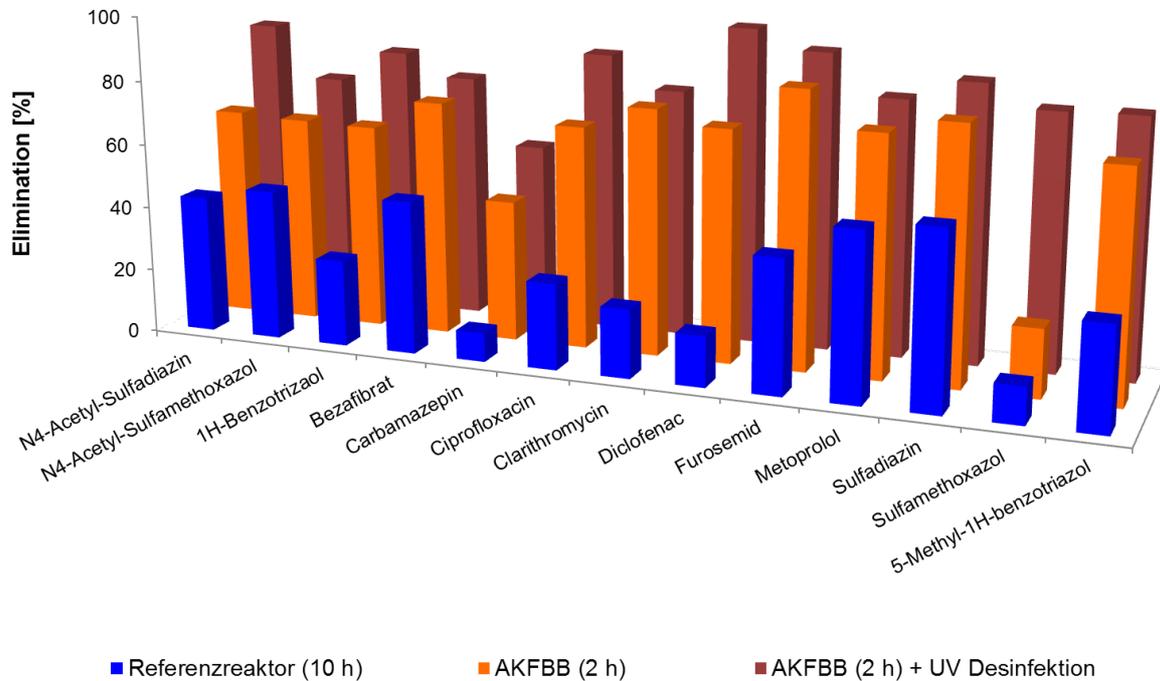


Abbildung 4: Mittlere Eliminationsraten der untersuchten Spurenstoffe mittels Referenzreaktor (blau) bei einer Verweilzeit von 10 Stunden, AKFBB (orange) und AKFBB + UV (rot) jeweils mit Verweilzeiten von 2 Stunden.

Eine weitere Erhöhung der Verweilzeit auf fünf Stunden führte jedoch nicht zu einer deutlicher Erhöhung der Eliminationsleistung der AKFBB. So konnte die Elimination des Analgetikums Diclofenac zwar um weitere 11 Prozentpunkte auf eine durchschnittliche Ablaufkonzentration von 200 ng/L gesteigert werden, für andere Stoffe war dieser Effekt jedoch nicht eindeutig (Abbildung 5). Die UQN kann auch bei einer Verweilzeit von 5 Stunden nur nach der nachgeschalteten UV-Behandlung erzielt werden.

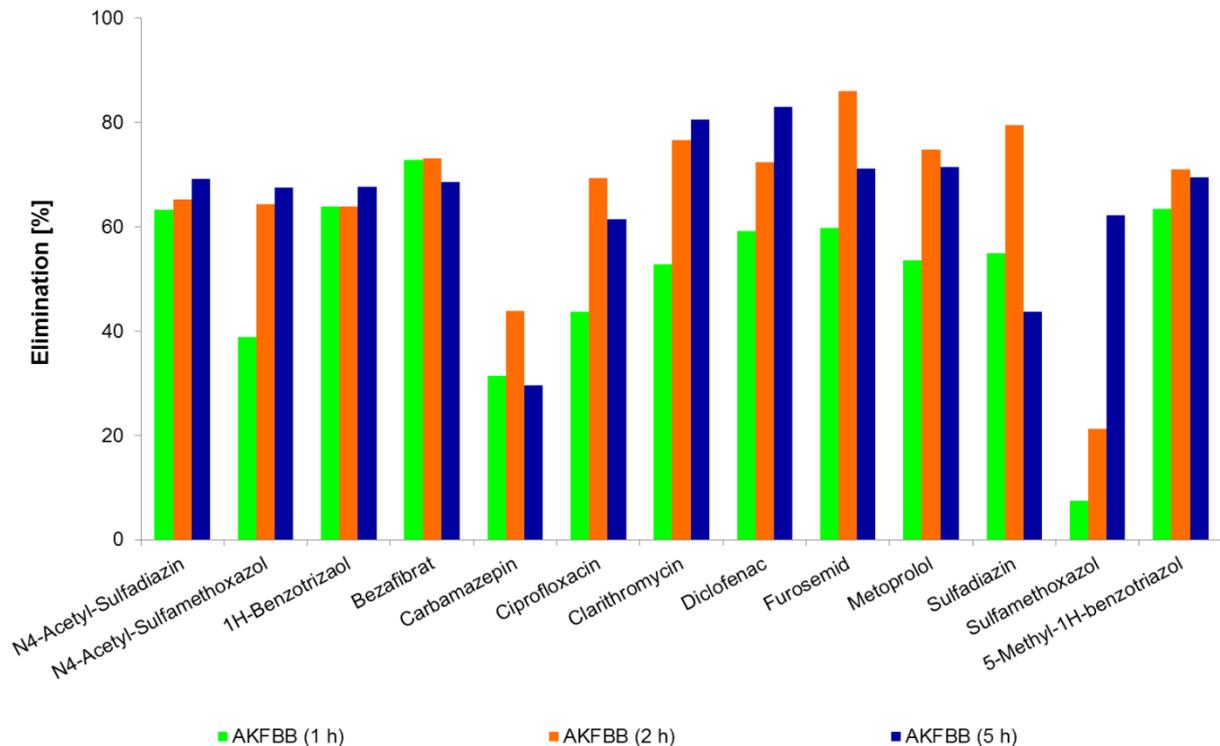


Abbildung 5: Spurenstoffelimination mittels AKFBB bei Verweilzeiten von 1 Stunde (hellgrün), 2 Stunden (orange) und 5 Stunden (dunkelblau).

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zur Bildung von Hydroxylradikalen, welche die Abbauleistung mittels Oxidation während der UV-Behandlung erhöht, konnte im Rahmen der Projektlaufzeit nicht ausreichend untersucht werden. Erste Vorversuche mit einer Zugabe von 37 mg/L H_2O_2 deuten auf eine Erhöhung der Gesamtabbauleistung hin. In folgender Abbildung (Abbildung 6) ist der Vergleich zwischen den Eliminationsleistungen mit und ohne Zugabe von H_2O_2 bei einer Verweilzeit von einer Stunde in der AKFBB dargestellt. Hierbei konnten Eliminationsleistungen bei einzelnen Spurenstoffen von mehr als 90 % erzielt werden.

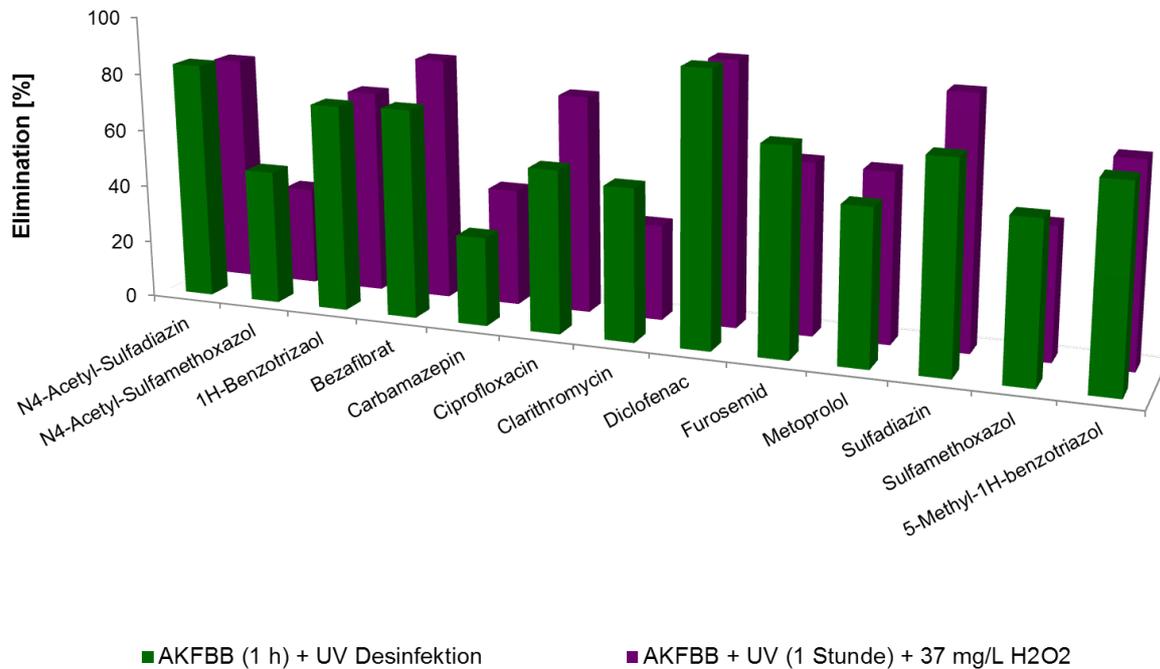


Abbildung 6: Eliminationsleistungen der AKFBB mit anschließender UV-Behandlung bei einer Verweilzeit in der AKFBB von 1 Stunde ohne (dunkelgrün) und mit Zugabe (lila) von 37 mg/L H₂O₂.

9.4 Ergebnisse der Respirationsanalysen

Während der Messungen im Labor der Universität Duisburg-Essen (23.04.13) wurde die Grundaktivität und die induzierte heterotrophe Aktivität durch die Zugabe von 133 mg/L Natriumacetat ermittelt. Es zeigte sich bei der Ankunft der Proben, dass in der Flüssigphase Strukturen vorlagen, die auf einen Biofilm hinwiesen. Die Oberfläche der Aktivkokspartikel hingegen erschien frei von einem Biofilm zu sein. Aufgrund der hohen Zahl feiner schwarzer Partikel in der Flüssigphase wird vermutet, dass durch die mechanisch Beanspruchung der Probe während der Fahrt, ein Großteil des Biofilms von der Oberfläche entfernt wurde. Daher wurde für die Untersuchungen ein Eluat verwendet das durch mehrfaches Waschen des Aktivkokses mit Leitungswasser und unter Verwendung der den Aktivkoks

umgebenden Flüssigkeit erzielt wurde. Durch diese Vorbehandlung konnte ein potenzieller Biofilm von der Oberfläche des Aktivkokes suffizient entfernt werden. Respiratorische Messungen des gewaschenen Aktivkokes zeigten keine heterotrophe Atmungsaktivität. Durch Zentrifugation konnte die Zelldichte in dem gewonnenen Eluat erhöht werden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 7 dargestellt.

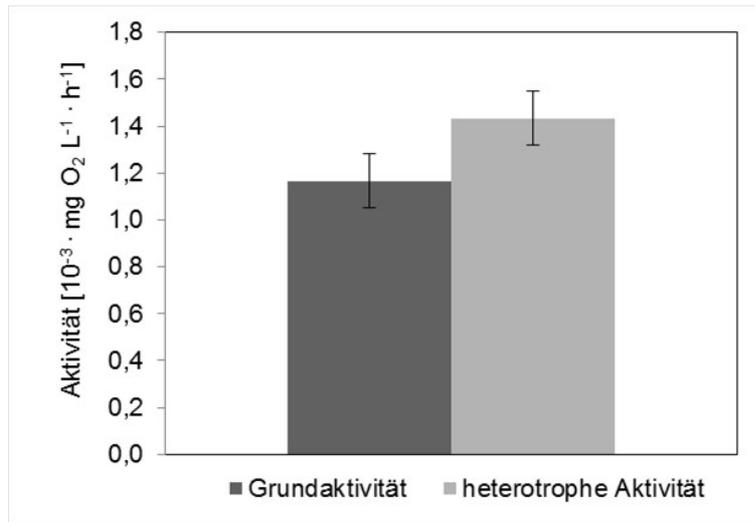


Abbildung 7: Respirationsaktivität des Eluates.

Es zeigte sich eine deutliche heterotrophe Aktivität. Im Weiteren wurde das Eluat mit kleinen Mengen Diclofenac (0,4 µg/L) und 1*H*-Benzotriazol (0,4 µg/L) beaufschlagt. Dabei konnte nicht gezeigt werden, dass durch die Zugabe der Arzneimittelwirkstoffe eine heterotrophe Aktivität induziert werden konnte. Es kam sogar zu einer Reduktion der Grundaktivität, was einen hemmenden Effekt der Pharmazeutika vermuten lässt. Die Hemmung der Grundaktivität ist in Abbildung 8 dargestellt.

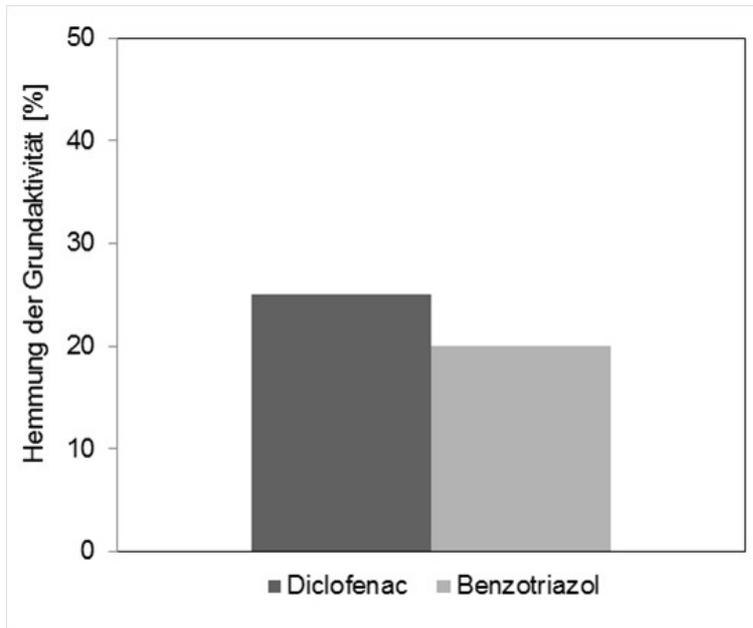


Abbildung 8: Prozentuale Hemmung der Grundaktivität.

Die Ergebnisse aus den Respirationsmessungen lassen auf das Vorhandensein einer heterotrophen Biozönose in der AKFBB schließen.

9.5 Ergebnisse der Fluoreszenz in situ Hybridisierung

Die fixierten Proben der Probenentnahme vom 23.04.2013 wurden im Labor der Universität Duisburg-Essen mit Hilfe der Fluoreszenz in-situ Hybridisierung qualitativ untersucht. Die in Abbildung 9 dargestellten Aufnahmen zeigen die Ergebnisse der Hybridisierung mit einer genspezifischen Sonde für Nitrifikanten (Ntspa712-Nitrospira spp., gelbe Signale) und die Färbung mit DAPI (unspezifische DNA-Färbung, blaue Signale). In beiden dargestellten Aufnahmen wurde eine Vielzahl von Mikroorganismen durch die DAPI-Färbung dargestellt. Die Signale zeigten Mikroorganismen mit deutlich unterschiedlicher Morphologie, eine dominierende Spezies war dabei nicht erkennbar. Weder in Aufnahme (a) noch (b) ließen sich nitrifizierende Organismen durch Fluoreszenz in-situ Hybridisierung nachweisen.

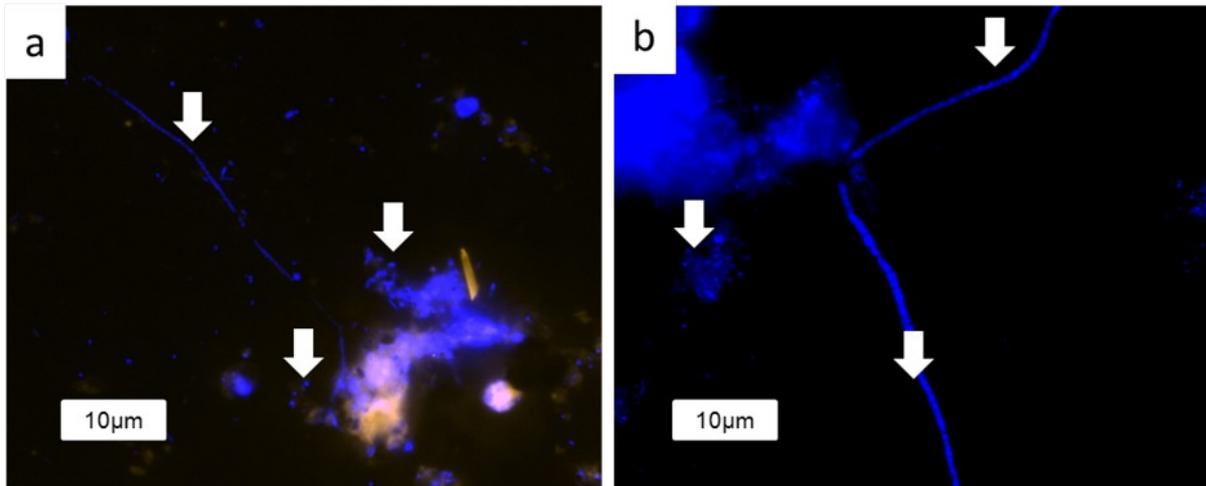


Abbildung 9: Ergebnisse der Fluoreszenz in-situ Hybridisierung der Proben vom 23.04.2013 mit unspezifischer DNA-Färbung (blau) und gensepezifischen Sonden für Nitrifikanten (gelb).

Neben den mittels spezifischer DNA-Färbung identifizierten Nitrifikanten konnten mittels REM-Aufnahmen auch höhere Organismen nachgewiesen werden (Abbildung 10). Eine Identifizierung war in Rahmen der ersten Projektphase jedoch nicht möglich.

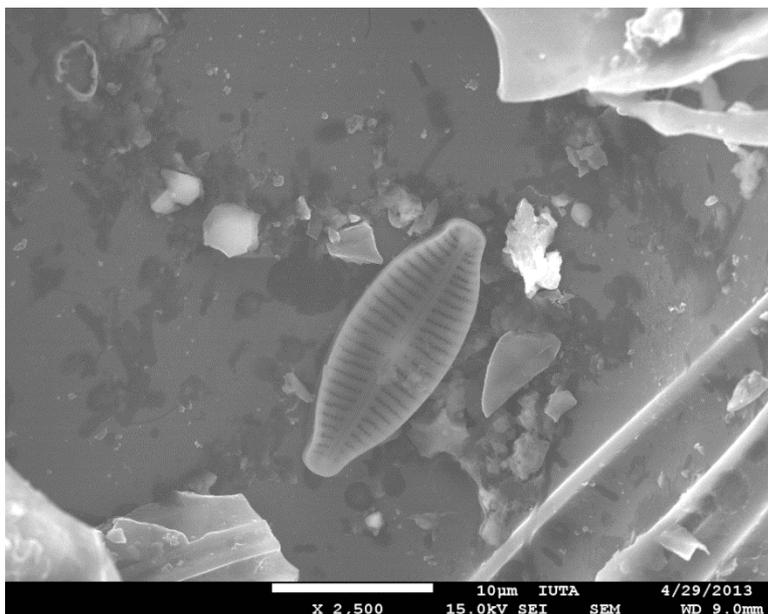


Abbildung 10: REM-Aufnahme des Aktivkoks.



9.6 Ergebnisse der biologischen Untersuchungen nach TrinkwV

Anhand der Untersuchungen auf die biologischen Parameter der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) sollte eine mögliche Prüfung des behandelten Kläranlagenablaufs als Trink- oder Brauchwasser evaluiert werden. Obwohl in keiner Probe nach UV-Behandlung *Legionella spec.* nachgewiesen werden konnte und die ermittelte Koloniezahl bei 22 °C nie den vorhandenen Grenzwert für Kleinanlagen zur Eigenversorgung von 1000 koloniebildenden Einheiten (KBE)/mL übersteigt, erreicht das behandelte Abwasser keine Trinkwasserqualität. Als Brauchwasser ist es jedoch ohne Probleme nutzbar. Teilweise konnten nach der UV-Behandlung noch Fäkalkeime (*Coliforme*, *Escherichia coli*) nachgewiesen werden.



Tabelle 3: Ergebnisse der durchgeführten biologischen Untersuchungen nach Trinkwasserverordnung des Ablaufs der nachgeschalteten UV-Behandlung der AKFBB. Überschreitungen der vorhandenen Grenzwerte sind rot markiert.

Parameter	Einheit	Grenzwert	Probenbezeichnung	Ablauf UV	Ablauf UV	Ablauf UV
			Probenahmedatum	29.10.2012	26.11.2012	11.02.2013
			Durchfluss	500 L/h	250 L/h	100 L/h
			Verweilzeit	1 Stunde	2 Stunden	5 Stunden
<i>Legionelle spec.</i>	[KBE/100 mL]	0		0	0	< 100
Koloniezahl (22 °C)	[KBE/mL]	1000 (Kleinanlagen zur Eigenversorgung)		159	> 300	420
Koloniezahl (36 °C)	[KBE/mL]	100		125	> 300	19
<i>Coliforme</i>	[MPN/100 mL]	0		2	0	1
<i>Escherichia coli</i>	[MPN/100 mL]	0		1	0	1

Parameter	Einheit	Grenzwert	Probenbezeichnung	Ablauf UV	Ablauf UV	Ablauf UV
			Probenahmedatum	11.03.2013	18.03.2013	25.03.2013
			Durchfluss	500 L/h	500 L/h	500 L/h
			Verweilzeit	1 Stunde	1 Stunde	1 Stunde
<i>Legionelle spec.</i>	[KBE/100 mL]	0		0	0	0
Koloniezahl (22 °C)	[KBE/mL]	1000 (Kleinanlagen zur Eigenversorgung)		660	6	15
Koloniezahl (36 °C)	[KBE/mL]	100		133	2	2
<i>Coliforme</i>	[MPN/100 mL]	0		3	0	0
<i>Escherichia coli</i>	[MPN/100 mL]	0		1	0	0

9.7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Im Rahmen der RUKO-Studie erfolgten erste verlässliche Kostenbetrachtungen für die Senkung des Spurenstoffanteils durch Integration einer zusätzlichen Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen am Beispiel der Ruhr (Pin2008). Die Basisdaten der nachfolgenden Wirtschaftlichkeitsberechnungen basieren auf den in der RUKO-Studie getroffenen Annahmen für eine theoretische Kläranlage mit der Ausbaugröße von 100 000 EWG (Abwassermenge = 11.000 000 m³/a, 1.300 m³/h).

9.7.1 Basisdaten der Wirtschaftlichkeitsrechnung

Die Investitionskosten für eine Nachbehandlung des Kläranlagenablaufs bei Ausnutzung von hydrostatischem Gefälle (d. h. ohne Pumpkosten) stellen sich für die Aktivkoks-Festbettbiologie mit UV-Oxidation folgendermaßen dar:

Investition für die AKFBB + UV-Oxidation	9.100 000,00 €
Aufteilung der Investitionskosten:	
Baukosten:	2.600 000,00 €
Maschinen & Apparate	5.300 000,00 €
EMSR	1.200 000,00 €
AfA Bau	25 a Faktor 0,05743 Annuitätsfaktor
AfA Maschinen & EMSR	10 a Faktor 0,11723
Zins	3 %
Strompreis	0,13 €/kwh
Reparaturkosten	3 % auf Investment
	Maschinen & EMSR
Personal	40,00 €/h
Betriebsdauer	8.500 h

9.7.2 Betriebskostenrechnung

Ähnlich wie in der RUKO-Studie wurden für die Betriebskostenrechnung zwei Alternativen (jeweils ohne ggf. notwendige Pumpkosten) betrachtet:

- ohne Förderung
- mit 70%iger Investitionsförderung

Die Energiekosten wurden bei einer Anschlußleistung von 140 KW mit einem Gleichzeitigkeitsfaktor von 0,9 anhand der echten Anschlußleistung von 126 KW berechnet, so dass bei insgesamt 1.071.000 kWh die Stromkosten bei 139.230,00 € liegen.

Tabelle 4: **Auflistung der Betriebskosten für eine AKFBB im Ablauf einer theoretischen Kläranlage mit der Ausbaugröße von 100 000 EWG.**

	ohne Förderung	mit 70%iger Förderung
Abschreibung		
AFA/m ³ Abwasser	0,0828 €	0,02485 €
AFA	911.313,00 €	273.393,00 €
Stromkosten	139.230,00 €	139.230,00 €
Reparaturkosten	195.000,00 €	195.000,00 €
Personalkosten	60.000,00 €	60.000,00 €
Gesamtkosten	1.305.554,00 €	667.4624,00 €
Kosten/m ³	0,1186 €	0,0607 €

Die Gesamtkosten für eine zusätzliche Behandlung des Abwassers zur Entfernung der Mikroschadstoffe einschließlich UV – Behandlung liegen in der Größenordnung von 12 ct/m³ ohne Investitionsförderung und bei 6,0 ct/m³ bei Berücksichtigung einer 70 %igen Investitionsförderung, wie diese derzeit im Land Nordrhein-Westfalen gewährt wird.

Die Kosten für die Wasserstoffperoxidzugabe zur weiteren Verbesserung des Spurenstoffabaus liegen bei einer Dosierung von 5 ppm H₂O₂ bei 0,5 ct/m³ (20 ppm



H₂O₂: 1,4 ct/m³) und sind bei der Gesamtbetrachtung somit zu vernachlässigen. Erst bei der Festlegung von verbindlichen Grenzwerten für Kläranlagenabläufe, kann die gezielte H₂O₂-Zudosierung die Einleitung dieser noch nicht diskutierten und somit auch nicht existenten Grenzwerte ermöglichen. Im Hinblick auf die für Oberflächengewässer geltende Umweltqualitätsnormen wird in den meisten Fällen keine H₂O₂-Dosierung notwendig sein.

Einen Überblick über bislang veröffentlichte Angaben sind der Zusammenstellung von Türk et al. (2013) zu entnehmen. Die Literaturlauswertung aus dem MKULNV-Teilprojekt 9 zu Kostenstudien zum Thema Elimination von Mikroschadstoffen hat Folgendes ergeben:

Tabelle 5: Zusammenstellung einer Auswahl unterschiedlicher Angaben zu spez. Jahreskosten der Mikroschadstoffelimination mit unterschiedlichen Verfahren (Tür2013)

Literaturstelle	Spezifische Jahreskosten [€/m ³]	
Dohmann et. al, (2005): Kosten der gezielten Elimination organischer Spurenstoffe aus Abwässern - in 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Aachen	PAK:	0,10 - 0,25
	O ₃ :	0,10 - 0,15
	UV:	0,03 - 0,06
Ivashechkin, Pavel (2006): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser - in GWA-Band 205, Aachen	GAK:	0,34 - 0,5
	PAK:	0,16 - 0,19
	O ₃ :	0,07 - 0,21
Spiteller, M. et al. (2008): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Phase 3 (MUNLV NRW, 2006-2008)	O ₃ :	0,072 - 0,103
	GAK:	0,101 - 0,168
	PAK:	0,098 - 0,152
BAFU, (2008 und 2012): Kostenstudie Maßnahmen in ARA zur weitergehenden Elimination von Mikroverunreinigungen; Hunziger, Winterthur	O ₃ :	0,02 - 0,14
	O ₃ +SF:	0,04 - 0,26
	PAK:	0,04 - 0,23
Kosten der Elimination von Mikroverunreinigungen im Abwasser; Ingenieure und Berater AG, Bern	PAK+SF:	0,07 - 0,35
Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Güte- und	O ₃ :	0,04 - 0,06
	O ₃ +UV:	0,05 - 0,07



Kostenbetrachtungen (MKULNV NRW, 2008)

PAK+SF: 0,11 - 0,13

PAK in BB: 0,15 - 0,17

Für die Aktivkohlebehandlung mit PAK ergeben sich im Mittel spezifische Jahreskosten in Höhe von 0,15 €/m³ Abwasser und 0,11 €/m³ Abwasser für die Ozonung. Die Aktivkohlebehandlung mit GAK ist nach diesen Angaben die kostenintensivste mit ca. 0,26 €/m³ Abwasser.

Neben den oben aufgezählten Literaturstellen gibt es neuere Veröffentlichungen zu spezifischen Jahreskosten, die in zusammengestellt sind.

Tabelle 6: Kostenvergleich von Aktivekohleanlagen (verändert und Auszüge (ALT2011)).

Kläranlage	EW	Spez. Jahreskosten bezogen auf		Status quo (Stand 06/2012)
		Schmutzwasser [€/m ³] ¹	Frischwasser [€/m ³] ¹	
KA Mannheim	145.000	0,05	0,07	In Betrieb
KW Steinhäule (Ulm)	400.000	0,08 (0,02) ^{2,3}	0,19 (0,13) ^{2,3}	Baubeginn
KA Böblingen-Sindelfingen	250.000	0,03 (0,03) ²	0,07 (0,06) ²	In Betrieb
KA Stockacher Aach	48.000	0,07	0,14	In Betrieb
KA Kressbronn-Langenargen	30.000	0,08-0,09	0,16	In Betrieb
KA Schwerte (PAK)	50.000	0,13	0,34	In Betrieb
KA Obere Lutter	380.000	0,06	0,11	Teilbetrieb+Bau
KA Dülmen (PAK)	55.000	0,06 ⁵	0,37 ⁵	Planung
KA Lage (GAK)	80.000	0,09 (0,08) ²	0,24 (0,22) ²	Vorplanung
KA Neuss Ost (Variante 4)	280.000	0,04 - 0,07 (0,02 - 0,04) ^{3,4}	0,05 - 0,09 (0,03 - 0,05) ^{3,4}	Studie

¹ Ohne Berücksichtigung der Förderung der Investitionskosten und Reduzierung der Abwasserabgabe

² Werte in Klammern unter Berücksichtigung der Reduzierung der Abwasserabgabe



- ³ Unter Berücksichtigung der Förderung der Investitionskosten
- ⁴ Nach Hilbig und Herbst, (2012)
- ⁵ Nahrstedt (2012)

Für die spezifischen Jahreskosten ergeben sich im Mittel Kosten in Höhe von 0,07 €/m³ Schmutzwasser und 0,17 €/m³ Frischwasser ohne Berücksichtigung von Zuschüssen.

Die aufgeführten spezifischen Jahreskosten lassen sich nur beschränkt miteinander vergleichen, da unterschiedliche Randbedingungen zur Kostenberechnung angesetzt wurden. Hier sind insbesondere die Nutzungszeiträume und die Zinssätze zu nennen, die einen erheblichen Einfluss auf die Größe der Jahreskosten haben (Tür2013).

Mertsch et al. (2013) errechneten aufgrund der Ergebnisse des MKULNV-Projektes „Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren (TP 9)“ auf Basis der Kosten für eine 100.000 EW Kläranlage spezifische Jahreskosten von ca. 0,04 €/m³ behandeltes Abwasser für die Ozonung ohne biologische Nachbehandlung und ca. 0,08 €/m³ behandeltes Abwasser für die PAK-Dosierung. Die Auswertungen der ersten großtechnischen Projekte zeigen allerdings, dass die theoretischen Kostenabschätzungen vermutlich zu niedrig liegen. Beispielhaft seien hier die Kosten der Kläranlagen Bad Sassendorf („Ozon“, 2 mg/L Ozonzugabe) mit Kosten zwischen 7 und 10 ct je m³ Abwasser als Jahresschmutzwassermenge bzw. 18 und 27 ct je m³ bezogen auf den Gebührenmaßstab, in Duisburg-Vierlinden („Ozon“, 5 mg/L Ozonzugabe) zwischen 12 und 21 ct je m³ Abwasser als Jahresschmutzwassermenge bzw. 12 und 20 ct je m³ bezogen auf den Gebührenmaßstab und in Schwerte („Rezi-PAK“, 10 mg/L PAK-Zugabe in den Rezirkulationsstrom) zwischen 10 und 19 ct je m³ Abwasser als Jahresschmutzwassermenge zu nennen (Grü2013).

Erst beim Bau von vielen großtechnischen Anlagen ist hier mit deutlichen Kostenreduktionen zu rechnen. Dies gilt für die Ozonung, Pulveraktivkohleabsorption als auch die Aktivkoks-Festbettbiologie mit oder ohne UV-Oxidation.



Diskussion

Der AKFBB arbeitet vom Aufbau her wie ein belüfteter Biofilter mit Aktivkoks als Festbett. Aktivkoks ist ein nur schwach aktivierter Koks, demnach eine Aktivkohle mit geringer Aktivität. Aktivkohlefilter wurden und werden in der Wassertechnik in großem Maßstab eingesetzt, vor allem für die Trinkwasserreinigung, aber auch in der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung. In der Trinkwasseraufbereitung wurde bereits frühzeitig erkannt, dass Aktivkohlefilter auch biologisch aktiv sein können, da sich auf der Aktivkohle ein Biofilm bildet, der den im Wasser gelösten Sauerstoff nutzt, um biologisch abbaubare Stoffe zu eliminieren.

Von Rheinbraun und TFZ Denkendorf wurden mit Herdofenkoks befüllte, belüftete Biofilter entwickelt und genutzt, um Abwässer aus Kraftwerken, der Textilindustrie und der Abfallwirtschaft biologisch zu reinigen. In einer technischen Anlage wurde dieses Prinzip genutzt, um das Abwasser eines Chemiebetriebes vor der Einleitung in einen kleinen Vorfluter auf die Einleitspezifikationen zu reinigen [Fel1999, Bau2003].

Die wissenschaftliche Begleitung dieser Entwicklung war weltweit verbreitet, d. h. der Versuch, den Mechanismus der guten biologischen Reinigungsleistung von „biologischen Aktivkohlefiltern“ und „belüfteten Aktivkohlefiltern“ für besonders schwer abbaubare organische Verunreinigungen zu erklären. Schon relativ früh vermutete man eine Wechselwirkung von Adsorption der organischen Verunreinigungen an der Aktivkohle mit einem Biofilm auf und in der Aktivkohle, nur der Nachweis war nicht einfach. Hier sind in den vergangenen Jahren deutliche Fortschritte gemacht worden und heute gilt es als sicher, dass die Wechselwirkung von Adsorption und biologischem Abbau als der bevorzugte Mechanismus in biologischen Aktivkohle Filtern (BAC) und in mit Aktivkoks betriebenen Festbett-Bioreaktoren angesehen werden kann (Les2010). Dies sollte auch in den Versuchen des vorliegenden Projektes gezeigt werden.

Die Ergebnisse des Projektes, vor allem der Vergleich der Eliminationsraten für die Mikroschadstoffe des „Inertreaktors“ mit einer Verweilzeit von 10 Stunden und des AKFBB mit einer Verweilzeit von 1 Stunde, aber auch die direkte Analyse eines



Biofilms auf dem Aktivkokskorn, stärken die Annahme, dass der wesentlich schnellere und stärkere biologische Abbau der Mikroschadstoffe in der AKFBB durch einen durch Adsorption unterstützten biologischen Abbau zustande kommt und dies ein besonderes Merkmal der AKFBB ist.

Bemerkenswert ist auch der Beitrag der nachfolgenden UV-Behandlung zum weiteren Abbau der Mikroschadstoffe, die, eigentlich nur zur Desinfektion des Ablaufs gedacht, einzelne Mikroschadstoffe deutlich weiter reduziert. Der Abbau der Mikroschadstoffe lässt sich durch Zugabe von H_2O_2 noch weiter verbessern.

Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse lassen sich zuverlässig technische Anlagen auslegen und planen, obgleich noch Fragen nach dem Mechanismus offen bleiben.

Ein Vergleich mit weiteren adsorptiven oder oxidativen Verfahren zur erweiterten Abwasserbehandlung zeigt, dass die Gesamtkosten (ohne Förderung) von $0,12 \text{ €/m}^3$ Abwasser in ähnlichen Bereichen liegen.

Ausblick

Aufgrund der offenen Fragestellungen der ersten Projektphase wird eine zweite Projektphase angestrebt. So soll eine Reduktion der Verweilzeit auf 30 Minuten untersucht werden. Auch die Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte noch nicht systematisch untersucht werden. Durch die sehr niedrigen CSB Werte im Ablauf des Klärwerks Innerstetal sollen Nährstoffquellen zugegeben werden. Dies kann zu optimierten biologischen Prozessen führen.



Fazit

Die Aktivkoks-Festbett-Biologie in Verbindung mit einer nach geschalteten UV – Behandlung hat sich als ein effektives und wirtschaftliches Verfahren zur Reduktion von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser erwiesen. Die in Anlehnung an den Abschlussbericht Ruhr durchgeführte Kalkulation einer technischen Anlage mit 100.000 EWG zeigt sowohl hinsichtlich der Investitions- als auch der Betriebskosten vergleichbare Kostenstrukturen auf.

Veröffentlichungen

Im Rahmen des Projektes wurden und werden die Ergebnisse einem breiten Interessenskreis durch Publikationen, Vorträge und Poster auf nationalen und internationalen Tagungen und Konferenzen vorgestellt. Nachfolgend sind die aus diesem Forschungsvorhaben resultierenden realisierten und geplanten Veröffentlichungen aufgeführt.

Posterpräsentation:

Boergers, A., Karl, P., Martin, E. J., Tuerk, J.: „Advanced waste water treatment by active coke fixed-bed biology coupled with UV-treatment“ 8th IWA Specialized Conference on “Assessment and control of micropollutants and hazardous substances in water” Micropol & Ecohazard 2013, Zürich, 16.-20.06.2013

Geplante Posterpräsentationen:

Karl, P., Martin, E. J., Börgers, A., Türk, J.: „Weitergehende Abwasserreinigung von Abwasser mit der Aktivkoks-Festbettbiologie mit nachgeschalteter UV-Oxidation.“ IndustrieTage – Wassertechnik 2013, Fulda, 13.-14.11.2013

Boergers, A., Karl, P., Martin, E. J., Tuerk, J.: „Advanced waste water treatment by active coke fixed-bed biology coupled with UV-treatment“ 10. Langenauer Wasserforum, Langenau, 11.-12.11.2013

Geplante Veröffentlichungen:

Karl, P., Martin, E. J., Börgers, A., Türk, J.: „Weitergehende Abwasserreinigung von Abwasser mit der Aktivkoks-Festbettbiologie mit nachgeschalteter UV-Oxidation.“ In Vorbereitung

Boergers, A., Karl, P., Martin, E. J., Tuerk, J.: „Advanced waste water treatment by active coke fixed-bed biology coupled with UV-treatment“ in Vorbereitung



Literatur

[And2001] → Andersson A., et al. "Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment." *Water Research*, 2001, 35 (12), 2923-2934.

[Bau2003] → Bauer, S., et al. „Abwasserreinigung in der chemischen Industrie über Braunkohlekoks“ *KA Abwasser Abfall*, 2003, 50 (4), 483-490.

[Cal2012] → Caldwell, D. J., et al. "Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β -estradiol, estriol, and 17 α -ethinylestradiol." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(6), 1396-1406

[Cha2011] → Chatzisyneon E., et al. „Disinfection of water and wastewater by UV-A and UV-C irradiation: application of real-time PCR method." *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, 10, 389-395.

[EP2013] → Press Service European Parliament: "Surface waters: 12 new controlled chemicals, three pharmaceuticals on watch list." Plenary session 02-07-2013 – 13:04.

[Fel1999] → Felgener, G., W., et al. „Veredelungsprodukte der Braunkohle reinigen Abwasser“, *wwt - Wasserwirtschaft Wassertechnik*, 1999, 4, 31-35.

[Ger2011] → Gerrity D., et al. "Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection." *Water Research*, 2011, 45 (5), 2155-2165.

[Grü2011] → Grünebaum, T., et al. Abschlussbericht Phase 1 zum Forschungsvorhaben „Elimination von Arzneimitteln in kommunalen Kläranlagen“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und



Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), Vergabenummer 08-058/1, Bezug: IV-7-042 600 001F, 2011.

[Grü2013] → Grünebaum, T., et al. Abschlussbericht Phase 2 zum Forschungsvorhaben „Elimination von Arzneimitteln in kommunalen Kläranlagen“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), Vergabenummer 08-058/1, Bezug: IV-7-042 600 001F, 2013.

[Hij2006] → Hijnen W.A.M., et al. „Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (co)cysts in water: A review.“ Water Research, 2006, 40, 3-22.

[Jin2013] → Jin, P. et al. „Biological Activated Carbon Treatment Process for Advanced Water and Wastewater Treatment“INTECH Chapter 7
<http://dx.doi.org/10.5772/52021>.

[Les2010] → Lesage, G., et al. „Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multi-compartment dynamic model.“ Chemical Engineering Journal, 2010, 160, 457-465.

[Mer2013] → Mertsch, V., et al. „Kosten der Elimination von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen“. Gewässerschutz Wasser Abwasser Band 232. 46. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 13.03.-15.03.2013 in Aachen. Hrsg. J. Pinnekamp. Aachen: Gese z. Förderung d. Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V. 2013: 33/1-33/28.

[Rak2009] → Rakmi A.R. et al. Pentachlorophenol removal via adsorption and biodegradation. World Academy of Science, Eng. Technol., 2009, 55, 194-199.

[Scho1997] → Scholz M. „Ecological equilibrium on biological activated carbon“ Water Research, 1997, 31 (12), 2959-2968.



[Tür2013] → Türk, J., et al. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren (TP 9)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001I, Vergabenummer 08/0581, 2013.

[Ven1998] → Venus J. et al. „Mikrobielle Regenerierung von Adsorbermaterialien aus der Reinigung triazinhaltiger Wässer“ *Chem. Ing. Tech.*, 1998, 70 (5), 577-580.

[Wal1999] → Walker W. “Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors.” *Chem. Eng. J.*, 1999, 75, 201-206.

[Wis1997] → Wishansky, F. et al. Characteristics of organics removed by pact simultaneous adsorption and biodegradation. *Wat. Res.*, 1997, 31 (3), 391-398.

Anhang

Tabelle 7: Ergebnisse der Untersuchungen nach TrinkwV. Überschreitungen der vorhandenen Trinkwassergrenzwerte sind hervorgehoben.

Bezeichnung	Einheit	Grenzwert	04.09.2012	18.02.2013	26.03.2013	01.02.2013	12.02.2013	13.03.2013	19.03.2013	26.03.2013
			0001377	0001571	0001728	0001764	0001765	0001766	0001767	0001782
Ag	mg/l	0,01	< 0,001	< 0,0005	< 0,00005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,0001
Al	mg/l	0,2	< 0,1	0,03	0,027	0,81	0,31	1,2	0,23	0,006
As	mg/l	0,01	< 0,005	< 0,002	< 0,001	0,003	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
B	mg/l	1,0	< 1,0	0,22	0,17	0,2	0,16	0,2	0,26	0,01
Ba	mg/l	1,0	< 0,05	0,011	0,022	0,03	0,015	0,04	0,023	0,017
Ca	mg/l	400	55	83	131	88	65	71	92	93
Cd	mg/l	0,005	< 0,005	< 0,0005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,0005
Cl ⁻	mg/l	250	100	84	122	117	203	141	137	132
CN ⁻	mg/l	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cr	mg/l	0,05	< 0,005	0,008	< 0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001
Cu	mg/l	3,0	< 0,005	0,003	0,006	0,058	0,006	0,05	0,017	0,004
F ⁻	mg/l	1,5	0,46	0,53	3,2	0,28	0,28	0,30	2,4	0,38
Fe	mg/l	0,2	0,043	< 0,001	1,2	0,58	0,24	1,0	0,11	< 0,1
Hg	mg/l	0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,0001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
K	mg/l	12	20	11	16	11	8,8	10	12	16
Li	ppb		≈7000	2,4	5,4 mg/L	1,7	1,5	3,3	3,4	2,8

Abschlussbericht des DBU AZ 28739-23

Weitergehende Abwasserreinigung mit Hilfe der AKFBB und UV-Oxidation.



Bezeichnung	Einheit	Grenzwert	04.09.2012	18.02.2013	26.03.2013	01.02.2013	12.02.2013	13.03.2013	19.03.2013	26.03.2013
			0001377	0001571	0001728	0001764	0001765	0001766	0001767	0001782
Mg	mg/l	50	11	9,1	9,6	9,8	7,6	9,8	14	10
Mn	mg/l	0,05	0,011	0,007	0,021	0,10	0,040	0,13	0,050	0,020
Na	mg/l	150	92	71,7	99,4	61,9	55,9	70,7	90	70
Ni	mg/l	0,05	< 0,01	0,005	0,006	0,001	0,003	0,005	0,002	0,003
NO ₂ ⁻	mg/l	0,1	0,053	0,078	0,12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,055
NO ₃ ⁻	mg/l	50	21	29	80	** nb.	** n.b.	** 40	** 52	24
Pb	mg/l	0,04	< 0,005	< 0,001	< 0,0005	0,023	< 0,001	0,03	< 0,001	< 0,001
PO ₄ ges.	mg/l	6,7	1,6	3,3	2,3	2,5	2,5	2,8	2,3	1,6
Rb	mg/l		≈400	> 2	> 3,6	1,1	0,94	1,0	2,4	2,0
Sb	mg/l	0,01	< 0,005	< 0,002	0,0008	0,003	0,002	0,005	0,001	< 0,001
Se	mg/l	0,01	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
SO ₄ ²⁻	mg/l	240	101	199	266	148	89	99	196	202
Sr	mg/l		17	0,23	0,31	0,25	0,19	0,22	0,24	0,22
Tl	mg/l		0,009	0,009	0,024	0,006	0,006	0,01	0,015	0,024
U	mg/l		< 0,0001	< 0,0001	0,016 ppb	0,0001	< 0,0001	0,0001	< 0,0001	< 0,1
Zn	mg/l	5,0	0,061	0,036	0,36	0,31	0,12	1,0	0,31	0,18
pH		6,5 - 9,5	8,1	7,6	7,4	7,7	7,7	7,4	7,6	7,5
Leitfähigkeit	µS/cm-1	2000	916	190	1349	882	740	910	1106	993
Wasserhärte	°dH		10	9,5	21	12	11	9,9	16	12
CSB	mg/l	5	24	31	29	15	15	** 12	** 20	20