

Konzept und Versuchsergebnisse zur Elimination von Mikroschadstoffen aus kommunalem Abwasser durch Nanofiltration und Festbettreaktor (MicroStop)

B. Büning¹, D. Rechtenbach¹, J. Behrendt¹, R. Otterpohl¹

Keywords: Mikroschadstoffelimination; Nanofiltration; Festbettreaktor; biologischer Abbau; Innovation Kläranlage

1 Einleitung und Motivation

Da die konventionelle mechanisch-biologische Abwasserreinigung nicht darauf ausgelegt ist, Mikroschadstoffe (wie Arzneimittelwirkstoffe, Hormone, Röntgenkontrastmittel, Pestizide und Mikroplastik) effektiv zu eliminieren, stellen kommunale Kläranlagen einen der bedeutendsten Eintragspfade von Mikroschadstoffen in Oberflächengewässer (und dadurch in einigen Regionen in das Trinkwasser) dar. Diverse ökotoxikologische Auswirkungen durch Mikroschadstoffe (wie z.B. die Verweiblichung männlicher Fische durch Hormone) und die Existenz von multiresistenten Keimen in Oberflächengewässern werden u.a. auf den Ablauf kommunaler Kläranlagen als Emitter zurückgeführt. [1–3]

Potentielle erweiterte Reinigungsstufen von Kläranlagen zur Mikroschadstoffelimination wie z.B. die Ozonung oder die Aktivkohleadsorption weisen verschiedene Nachteile wie z.B. die Bildung gefährlicher Transformationsprodukte (bei der Ozonung) auf [3, 4].

Am Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz (AWW) der TUHH wird seit ca. zwei Jahren intensiv auf dem Gebiet der Mikroschadstoffelimination (Forschungsprojekt MicroStop) geforscht. Die Versuchsanlage besteht aus einem Festbettreaktor und einer Nanofiltrationsanlage. Die Nanofiltration fungiert als Barriere, während im Reaktor ein biologischer Abbau der Mikroschadstoffe stattfindet.

2 Zielsetzung und Konzept der Gesamtanlage

Das Abwasser gelangt nach der Vorklärung als chemisch-physikalisch gereinigtes Abwasser zunächst in den Festbettreaktor (als Beispiel für einen Biofilmreaktor). Der Überschussschlamm wird aus dem Reaktor abgeführt.

¹Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz, TU Hamburg

Daraufhin wird das Abwasser über die Vorfiltration zur Nanofiltration weitergeleitet. Das gewonnene Permeat kann in den Ablauf der Kläranlage eingeleitet werden, während das Retentat (Konzentrat) in den Festbettreaktor zurückgeführt wird. Durch eine Rückführung des Retentats in den Festbettreaktor erfolgt eine Steigerung der Konzentration an Mikroschadstoffen im Reaktor. Durch diese Maßnahme werden das Erreichen der Induktionsschwellen-Konzentration und dadurch eine Transformation des Nahrungsspektrums der Bakterien erwartet. Dadurch soll ein großer Teil der Schadstoffe biologisch abgebaut werden. Der Retentatstrom kann gegebenenfalls um eine Konzentratbehandlung (z.B. Ozonung) erweitert werden, um Stoffe, welche im Reaktor nicht biologisch abgebaut werden konnten, zu eliminieren.

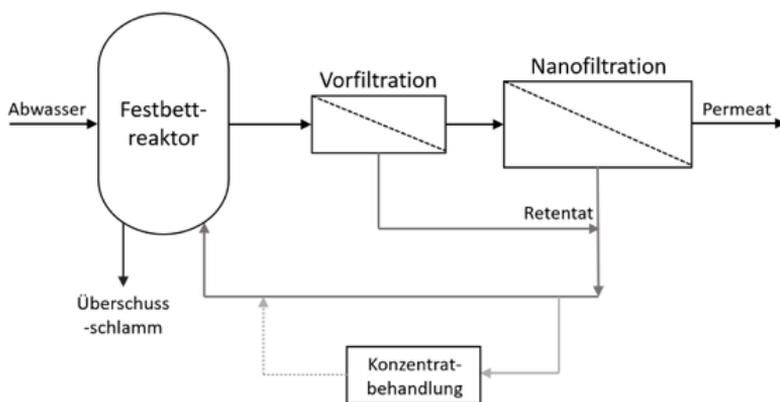


Abbildung 1: Fließbild zur technischen Umsetzung der Nanofiltration in Kombination mit dem Festbettreaktor und optionaler Konzentratbehandlung wie Ozonung (Projekt MicroStop).

Das langfristige Projektziel stellt die Entwicklung eines Kläranlagenkonzepts dar, das bei vertretbarem Aufwand das Abwasser so reinigt, dass es frei von Mikroschadstoffen, Mikroplastik, multiresistenten Keimen und Partikeln jeder Art ist. Des Weiteren soll der Kläranlagenablauf weitgehend keine Phosphate und nur wenig Stickstoff enthalten, sodass dieser sich zur weiteren Nutzung (Infiltration, Landwirtschaft, Industrie, in ariden und semi-ariden Regionen auch zur direkten oder indirekten Wiederverwendung, etc.) eignet.

Das Konzept MicroStop strebt eine Integration des innovativen Kläranlagenmodells Powerstep (powerstep.eu) an, das in einem EU Verbundprojekt entwickelt wurde und dessen Potential bereits an verschiedenen Kläranlagen in Europa bewiesen wurde. Dieses Verfahren zielt darauf ab, bereits in der Vorklärung einen großen Anteil vom CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) zu entfernen. Es findet somit bereits im ersten Schritt eine möglichst große Kohlenstoffextraktion (durch den Primärschlamm) zur Energierück-

gewinnung durch Biogaserzeugung statt. Dieser Mehrgewinn an Energie könnte für das relativ energieintensive Nanofiltrationsverfahren verwendet werden. Diese starke Reduktion des CSB in der Vorklärung ermöglicht den Einsatz von Biofilmreaktoren, die ein erheblich größeres Schlammalter ermöglichen. Dadurch entsteht ein Potential, Mikroschadstoffe vermehrt abzubauen und alternative Wege bei der Stickstoffentfernung zu beschreiten. In dem Projekt MicroStop soll aus diesem Grund zudem untersucht werden, in wieweit ein Stickstoffabbau (u.A. im Festbettreaktor) möglich ist oder ob eine Erweiterung des Verfahrens infrage kommt, um die Stickstofffrachten zu reduzieren. Dies würde eine Kombination des MicroStop- mit dem Powerstep-Verfahren attraktiv machen. [5, 6]

3 Material und Methoden

3.1 Nanofiltration und Festbettreaktoren

Im Folgenden werden die Nanofiltration (Erstbetrieb Januar 2018) und die Festbettreaktoren (Dauerbetrieb seit Juni 2018) vorgestellt (jeweiliges Fließbild siehe Abbildung 2 und 3). Bislang werden die beiden Anlagen separat betrieben. Eine Zusammenführung soll zeitnah realisiert werden.

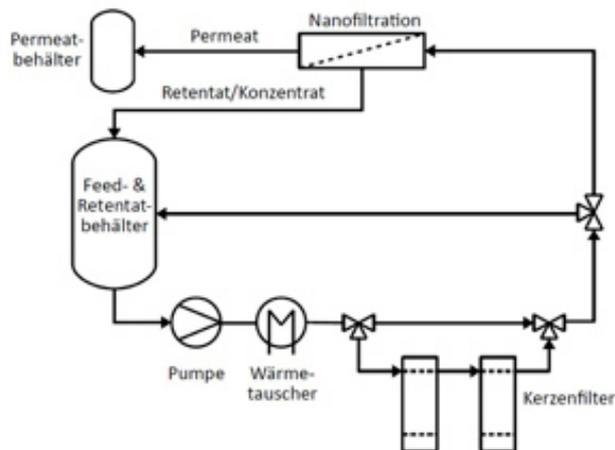


Abbildung 2: Fließbild Nanofiltration [7].

In der **Nanofiltrationsanlage** wird das Medium aus dem Vorlagebehälter über eine zweistufige Vorfiltration bestehend aus zwei Kerzenfiltern dem zylindrischen Spiralwickelmodul (DOW FILMTEC™ NF270-2540) zugeführt. Das Abwasser (Ablauf einer Kläranlage mit klassischem Belebungsverfahren) wird an einer Stirnseite des Moduls eingeleitet, während das Permeat über die Membran zur Mitte des Moduls geleitet und an der anderen Seite ausgetragen wird. Das Permeat wird aus dem System abgeleitet, während

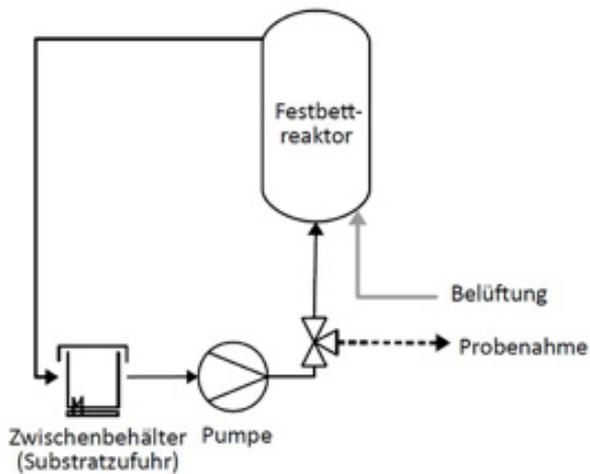


Abbildung 3: Festbettreaktor [8].

das Retentat zurück in den Vorlagebehälter geführt wird. Durch die Rezirkulation des Retentats wird eine Aufkonzentrierung erzielt.

Zwei **Festbettreaktoren** werden unabhängig voneinander betrieben und unterscheiden sich lediglich durch unterschiedliche Füllmaterialien (Blähtonmaterial und Polyethylenträger). Das Substrat besteht aus dem durch die Nanofiltration erzeugten Retentat, welches mithilfe einer Kreiselpumpe in den Sumpf des Reaktors gepumpt wird. Aus dem Kopf des Reaktors fließt das Substrat zurück in den Rezykulationskolben, welcher als Puffer dient.

3.2 Analysemethoden

Die Elimination der Mikroschadstoffe wird anhand von zuvor gewählten, stellvertretenden Leitsubstanzen [7] mittels LC-MS/MS (Flüssigchromatographie - gekoppelte Massenspektrometrie) gemessen. Gleichzeitig werden gängige Parameter der Abwasserreinigung wie Kohlenstoffgehalt (TOC, TIC), Stickstoffgehalt (TN), pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit und die Absorption der Proben bei 270 nm in einem Spektrophotometer gemessen.

4 Ergebnisse

4.1 Abscheidegrade Nanofiltration

Mit der Mikroschadstoffanalyse des Zentrallabors der TUHH konnten 8 der 13 Substanzen im Ablauf der Kläranlage nachgewiesen werden, die mittels der Nanofiltration zu einem sehr hohen Maß abgeschieden wurden. Abbildung 4 zeigt die durchschnittlichen Abscheidegrade (welche durch Detekti-

onsgrenzen der Mikroschadstoffe nur als Mindestmaß angegeben werden können) der 8 detektierten Stoffe. Der durchschnittliche Mindest-Abscheidegrad lag bei 95 %. Auch bei hohen Konzentrationen im Feed (Faktor der Aufkonzentration bis zu 116) konnten Eliminationsraten von mindestens 85 % erzielt werden. Somit stellt dieses Verfahren eine geeignete Barriere für diese Schadstoffe dar.

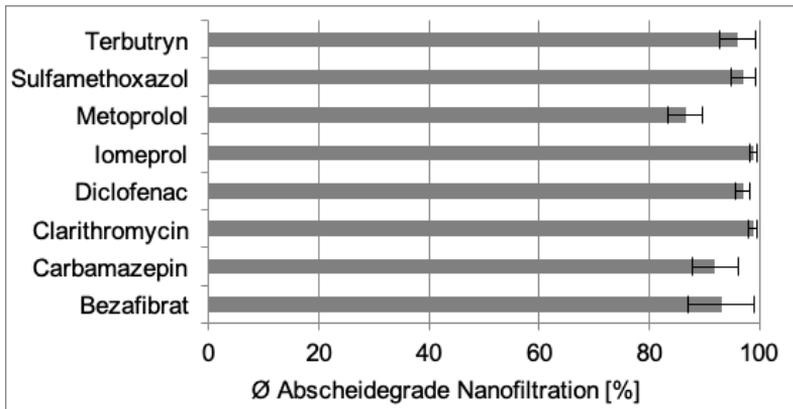


Abbildung 4: Durchschnittliche Abscheidegrade Nanofiltration mit Standardabweichung (Durchschnittswerte von 9 Versuchen).

Die Versuchsergebnisse bestätigen den erwarteten Zusammenhang zwischen der Molekülgröße und dem Abscheidegrad. Große Moleküle wie Clarithromycin und lomeprol werden im Schnitt besser zurückgehalten als kleinere Moleküle wie Carbamazepin oder Metoprolol. [7]

In Langzeitversuchen (Recyclingmodus über 5 Wochen) konnte die Eliminationsleistung der Membran bestätigt werden. Nach den Versuchen konnte irreversibles Fouling sowohl durch eine Abnahme des Permeatstroms um 15 % als auch durch mikroskopische Analysen nachgewiesen werden. Trotz Fouling lagen die Abscheidegrade im Durchschnitt bei > 96 %. Das Fouling ist u.a. auf die nicht sachgerechte Pflege der Membran wie das Ausbleiben der chemischen Reinigung und der Trockenlagerung zwischen Versuchen zurückzuführen. [9]

4.2 Biologischer Abbau in Festbettreaktoren

Das Retentat aus den Nanofiltrationsversuchen wurde zunächst gesammelt und den Festbettreaktoren zugeführt, um den biologischen Abbau zu untersuchen. Die Versuchsergebnisse der Festbettreaktoren (siehe Abbildung 5) belegen, dass ein biologischer Abbau verschiedener Mikroschadstoffe in den Reaktoren stattfindet. So konnten die Schadstoffe Bezafibrat, Cyclamat, Metoprolol und lomeprol während der 2-wöchigen Experimente im Durchschnitt zu mindestens 78 % abgebaut werden. Clarithromycin, Diclofenac

und Terbutryn weisen mit durchschnittlich 73, 50 und 48 % mäßige Abbauraten auf. Das Antibiotikum Sulfamethoxazol wurde mit 32 % nur zu einem geringen Grad biologisch abgebaut.

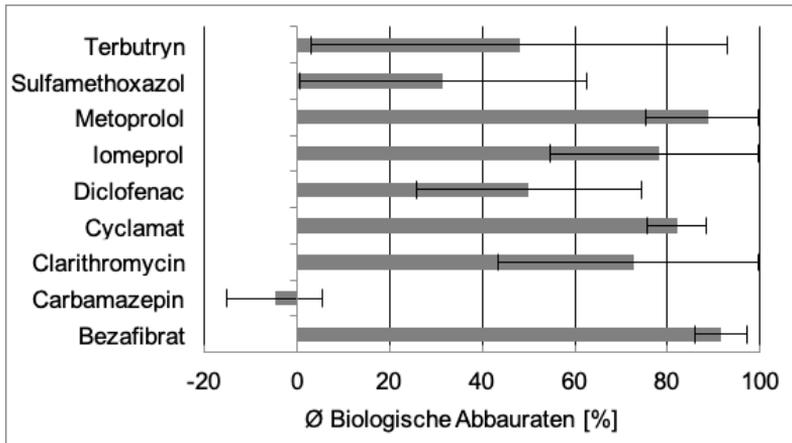


Abbildung 5: Durchschnittliche Biologische Abbauraten in Festbettreaktoren mit Standardabweichung (Durchschnittswerte von 6 Experimenten von jeweils 14 Tagen).

Bei dem Antiepileptikum Carbamazepin konnte bislang (nach mehr als 300 Tagen Reaktorbetrieb) kein Abbau induziert werden. Auch Versuche anderer Wissenschaftler*innen belegen die schlechte biologische Abbaubarkeit von Carbamazepin. Dieser Zusammenhang wird u. A. auf den polycyclischen, gesättigten Aufbau und die funktionelle Aminogruppe des Moleküls zurückgeführt. [10]

5 Schlussbetrachtung

Fazit

Die Nanofiltration hat mit einer Mikroschadstoff-Eliminationsrate von durchschnittlich mehr als 95 % ihre Effektivität als Barriere für Mikroschadstoffe unter Beweis gestellt. Erwartungsgemäß werden große Moleküle von der Nanofiltrationsanlage besser zurückgehalten als kleine Moleküle. Das Fouling in der Nanofiltrationsmembran hat zu einer Reduktion des Permeatstroms geführt, wobei die Mikroschadstoffe weiterhin zurückgehalten wurden.

Parallel zu den Nanofiltrationsversuchen werden Untersuchungen zum biologischen Abbau der Mikroschadstoffe in den Festbettreaktoren fortgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass in den Reaktoren ein signifikanter biologischer Abbau verschiedener Mikroschadstoffe stattfindet. Während ein Großteil der detektierten Mikroschadstoffe während den 2-wöchigen Experimenten im Durchschnitt zu mehr als 70 % abgebaut werden konnte, wurde

das Antibiotikum Sulfamethoxazol mit 32 % nur in geringem Maße abgebaut. Bei dem Antiepileptikum Carbamazepin konnte bislang kein Abbau induziert werden, was die Ergebnisse aus der Literatur dazu bestätigt.

Ausblick

Für die Untersuchungen wurde bislang das Abwasser des Ablaufs der Kläranlage Seevetal verwendet. Durch die Kooperation mit Hamburg Wasser soll in Zukunft der Ablauf der Kläranlage Hamburg als Substrat verwendet werden.

Bezüglich des biologischen Abbaus von Mikroschadstoffen muss hinzugefügt werden, dass die Bildung von Metaboliten bislang in diesem Projekt nur unzureichend untersucht wurde und somit eine vollständige Mineralisierung der Schadstoffe bisher nicht belegt werden konnte.

Für die Schadstoffe Sulfamethoxazol und Carbamazepin wird an einer Steigerung des biologischen Abbaus weiter geforscht.

Aktuell wird daran gearbeitet, einen Festbettreaktor mit einer Nanofiltrationsanlage zu verknüpfen, um eine Versuchsanlage zu betreiben, die dem Gesamtkonzept (siehe Kapitel 2 bzw. Abbildung 1) näherkommt.

Langfristig soll eine Pilotanlage errichtet werden, bei der die beiden Versuchsanlagen Nanofiltration und Festbettreaktor miteinander verbunden werden, sodass mittels des MicroStop-Projekts ein ganzheitlicher Prozess zur Elimination von Mikroschadstoffen einschließlich Röntgenkontrastmitteln, Antibiotika, Mikroplastik und pathogenen Keimen erreicht wird.

6 Danksagung

Folgenden Personen möchten wir für ihre zuverlässige Unterstützung besonderen Dank aussprechen: Susanne Eggers (Laborangelegenheiten institutsintern), Dipl.-Ing. Alina Stahl / Dr. rer. nat. Heike Frerichs (Zentrallabor der TUHH), Jessica Rumpca (studentische Hilfskraft) und den Studierenden, die ihre Studierendenarbeiten zu dem Projekt durchgeführt haben.

Auch unserem Kooperationspartner Hamburg Wasser möchten wir für den inhaltlichen Austausch, die Bereitstellung von Abwasser und die finanzielle Unterstützung Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Baars, C. ; Lambrecht, O.: Landesregierungen: Resistente Keime im Wasser (<https://daserste.ndr.de/panorama/aktuell/Landesregierungen-Resistente-Keime-im-Wasser,keime378.html>; Abruf 05.06.2019).

- [2] Ebert, I., et al.: Arzneimittel in der Umwelt–vermeiden, reduzieren, überwachen. In: Fachgebiet IV 2 (2014), S. 10.
- [3] Thaler, S.: Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf (http://de.test.dwa.de/tl_files/_media/content/PDFs/Abteilung_AuG/Bericht-Workshop-Antropogene-Spurenstoffe.pdf; Abruf 06.07.2018).
- [4] Bartnik, P. ; Metzner, K.: Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Grundsteinheim (https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Machbarkeitsstudie_Grundsteinheim_445_cd.pdf; Abruf 24.09.2017).
- [5] Powerstep: Homepage Powerstep (<http://powerstep.eu/>; Abruf 04.07.2018).
- [6] Veolia AG: Powerstep - Die Kläranlage als Kraftwerk (https://www.veolia.de/sites/g/files/dvc166/f/assets/documents/2016/06/160613_PowersteapLeafletDEWeb.pdf; Abruf 20.09.2017).
- [7] Löhn, S.: Planung und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage sowie Durchführung erster Versuche zur Elimination von Mikroschadstoffen aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage mittels Nanofiltration. Hamburg, Technische Universität Hamburg, Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz. Master Thesis. 2018.
- [8] Jalal Uddin, F.: Planning, commissioning and initial trials for biological degradation of micropollutants in Fixed-Bed Reactors. Hamburg, Technische Universität Hamburg, Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz. Master Thesis. 2018.
- [9] Hohm, B.: Investigation of Fouling Processes on a Nanofiltration Membrane for the Elimination of Micropollutants from the Effluent of a Municipal Treatment Plant. Hamburg, Technische Universität Hamburg, Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz. Master Thesis. 2019.
- [10] Luo, Y., et al.: A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. In: *The Science of the total environment* 473-474 (2014), S. 619–641.