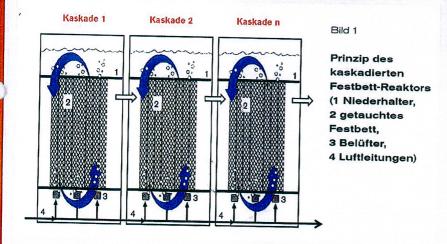
Prof. Dr.-Ing. Jerzy MAĆKOWIAK; Dr. Judith SCHULZ-MENNINGMANN; Claus UHLENBRUCK

Elimination von Kohlenwasserstoffen

Eine Festbettanlage reinigt seit über 15 Jahren Tanklagerabwässer mit stark schwankender Konzentration und Wassermenge auf Direkteinleiterqualität.



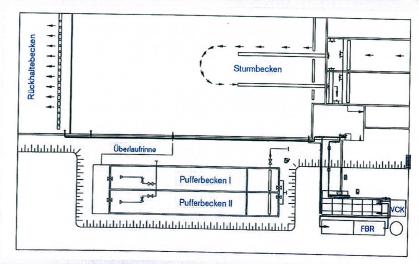
achfolgend wird erläutert, unter welchen betrieblichen Randbedingungen ein getauchter und kaskadierter Biofilm-Reaktor Belastungsspitzen und schwer abbaubare Inhaltsstoffe erfolgreich eliminieren kann. Er erreicht dabei eine Ablaufqualität, wie sie ansonsten nur mit wesentlich aufwendigeren Verfahren erreichbar ist. Mit einem Festbettvolumen von 76 m³ und einer CSB-Flächenbelastung von i.M. 6,6 (g CSB/m²*d) werden sämtliche Mindestanforderungen, insbesondere CSB, Stickstoff und Phosphor deutlich unterschritten.

In verschiedenen Industriebereichen fallen Abwässer an, die Rückstände von Mineralölen enthalten, z.B. bei der Reinigung, Instandsetzung und Verwertung von Fahrzeugen und Fahrzeugteilen, Tanklagerstätten, Hafenanlagen oder Raffinerien. Unter dem Begriff Mineralöl oder Mineralölkohlenwasserstoffe, so genannte "MKW" werden im Allgemeinen die Verarbeitungsprodukte der Rohöle wie Ottokraftstoffe, Diesel, Heizöl und die Produkte der weiteren Verarbeitung wie Motorenöle zusammengefasst. Es handelt sich um komplexe Mischungen, die überwiegend Aliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Darüber hinaus finden sich geringe Anteile an monozyklischen Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol, die mit der Bezeichnung BTX zusammengefasst werden. Im

Allgemeinen gelten Abwässer, die Mineralöle und Mineralölprodukte enthalten, als umweltbelastend und schwer abbaubar. Die meisten Verbindungen zählen überdies zu den wassergefährdenden Stoffen. Dennoch handelt es sich bei diesen Substanzen um natürliche und mikrobiologisch wieder abbaubare Stoffe. Es handelt sich bei den Destruenten um spezialisierte Bakterien und einige Pilze, die die fehlenden Sauerstoffatome enzymatisch wieder einfügen können.

Die MKWs werden somit einem Abbauprozess zugeführt. Erdöl abbauende Bakterien wirken arbeitsteilig im Team: Stets sind viele Arten gleichzeitig aktiv. Eine ausführliche Übersicht über die mikrobiellen Abbauwege findet sich in weiterführenden Publikationen, z.B. des Bundesumweltamtes /1/. Untersuchungen zeigen, dass es gerade bei mineralölhaltigen Wässern sehr wichtig ist, mit schon adaptierten, idealerweise standorteigenen - autochthonen - Populationen anzuimpfen, um möglichst schnell optimale Ablaufwerte zu erhalten. Bakterien, die schwer abbaubare Stoffe metabolisieren können, ziehen hieraus oft einen geringen Energiegewinn, was ein eher langsames Wachstum zur Folge hat. Dies gilt auch für den Abbau von Mineralölen und erschwert den Betrieb von Belebungs- und SBR-Anlagen, die auf ein kontinuierliches und zügiges Schlammwachstum angewiesen sind, um Auswaschverluste auszugleichen. Biofilmverfahren bieten den Mikroben eine quasi unbegrenzte Aufenthaltszeit an und fördern damit die Überlebenschancen der langsam wachsenden Arten. Bei gleichzeitigem Angebot von schwer- und leicht abbaubaren Substanzen, entscheiden sich die Bakterien grundsätzlich für den Abbau der leicht metabolisierbaren Stoffe und belassen die schwer spaltbaren Verbindungen im Wasser.

Dieses Phänomen, als Diauxie bezeichnet, bedeutet, dass nur dann eine effiziente Anzucht geeigneter Mineralöl-Destruenten erreicht werden kann, wenn andere, leicht abbaubare Substanzen fehlen. Verfahren, die mehrere hintereinandergeschaltete Stufen, so genannte Kaskaden, aufweisen, zwingen durch die immer geringer werdende Menge an Nährstoffen die Mikroben gezielt zur Nutzung ungewöhnlicher Stoffwechselwege und zum Abbau ansonsten ignorierter Verbindungen. Zahlreiche Publikationen bestätigen den besonders effizienten Abbau von



Schematische Darstellung der Gesamtanlage zur Reinigung von Tanklagerwässern

Bild 2



Ansicht der Containerkläranlage in situ

Bild 3

Mineralölverbindungen durch Biofilme, wobei die in Böden ablaufenden Vorgänge im Prinzip einer nacheinander durchflossenen Kaskade entsprechen /2, 3/ Ausführliche Beschreibungen der Abbauwege finden sich bei /4/.

Das Verfahren

Für die Reinigung solcher Abwässer ist das getauchte, kaskadierte Festbett, bei dem die Mikroben auf unter Wasser fest installierten Kunststoff-Gitterblöcken wachsen, besonders geeignet (Bild 1).

Dieses Verfahren benötigt keine Steuerung der Schlammkreisläufe und wird frei durchflossen. Die Abwasserreinigung erfolgt im Anschluss an eine Vorklärung ausschließlich über den, sich je nach Belastung verschieden dick ausbildenden Biofilm. Bei korrekter Auslegung wird durch die unter dem Festbett angebrachte Belüftung genug Strömung erzeugt, um den Biofilm zu kontrollieren. Überschüssige Biomasse wird abgetragen und in einer nachgeschalteten Sedimentation entfernt, wobei der Schlammanfall deutlich geringer ist als bei gleich belasteten Belebtschlammverfahren. Eine Zusammenfassung wichtiger Auslegungskriterien findet sich bei /5, 6, 7/. Ein solches, mit Biofilm bewachsenes Gitter-System schafft eine große Menge an Phasengrenzflächen, indem sich winzige Öltröpfchen in der Biofilmzotten fangen und dann besonders schnell von den Bakterien metabolisiert werden können. Gerade bei mineralölhaltigen Abwässern hat sich die Anordnung der Reaktoren in Kaskadenbauweise bewährt. Außer dem bereits beschriebenen Diauxie-Effekt entsteht nicht nur ein hydraulischer und biologischer Puffer, sondern zugleich die Wirkung eines Fettfanges und Lamellenabscheiders.

Es bestehen langjährige, positive Erfahrungen mit den verschiedensten Abwässern, besonders bei schwer abbaubaren Substanzen

aus Altölrecycling /8/ hohen CSB-Konzentrationen z.B. bei organischen Säuren /9/, Aromatenproduktion /10/ und Abwässern der Milchverarbeitung /11/ oder starken Schwankungen der Reaktorbelastung /12, 13, 14/.

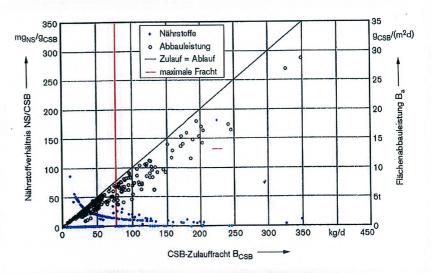
Reinigung auf Direkteinleitungsqualität

In der in Bild 2 und 3 dargestellten Anlage wird ein schwach mit Kraftstoff- und Heizölrückständen belastetes Abwasser eines namhaften Treibstoffherstellers seit über

fünfzehn Jahren auf Direkteinleiterqualität gereinigt und nach qualitativer Endkontrolle in ein Fließgewässer abgelassen.

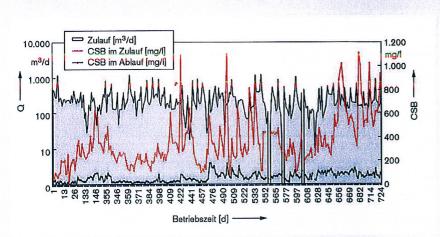
Die Überwachungswerte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Für die zuvor betriebene Belebungsanlage musste seinerzeit wegen zu hoher Energie- und Personalkosten eine geeignete Alternative gefunden werden. Aufgrund der schwankenden Wassermengen, -konzentrationen und der schwer abbaubaren Abwasserkomponenten schien an diesem Standort ein Biofilmverfahren als besonders gut geeignet. Der geringe Platz- und Betreuungsbedarf gab den Ausschlag für die Anschaffung einer kaskadierten Festbettanlage. Zur endgültigen Dimensionierung wurde für einen Zeitraum von einem Jahr zunächst eine Container-Pilotanlage betrieben und diese nach Auswertung der Pilotdaten in das Gesamtkonzept integriert. In Bild 2 ist die ehemalige Pilotanlage als sechskammeriger Reaktor über dem vollständig mit Festbett ausgerüsteten Reaktor zu erkennen. Das Abwasser entstammt den Dachflächen, von der Entölung der Pumpenstationen, der Tankfeldentwässerung sowie der Spülung betriebsinterner Saugwagen. Zusätzlich werden Regenwässer von etwa zwei Hektar Verkehrsfläche mitbehandelt. Hierdurch kommt es zu einer starken Abhängigkeit der Abwassersituation von Regen- und Spülereignissen. Beim Kontakt des Regenwassers mit den Produkten des Tanklagers kommt es zu einer teilweisen

berwachungswerte und Ablaufqualität		lad, 1
The state of the s	Überwachungswert für Direkteinleitung	Ablaufwerte Festbettkaskade 2000 bis 2013 (Mittelwerte)
CSB (mg/l)	120	91
BSB ₅ (mg/l)	25	7
рН	keine Vorgabe	7,2
Phenole (mg/l)	0,15	0,1
NH ₄ -N (mg/l)	10	0,8
Gesamt P (mg/l)	2	0,5

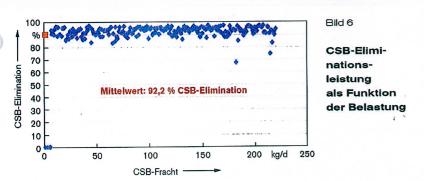


Abhängigkeit der CSB-Abbauleistung von der Nährstoffzugabe (NS = Ammoniumhydrogensulfat) während der Pilotphase

Bild 4



Plot der Langzeitreinigungsleistung der Container-Festbettanlage mit Raffinerie-Abwasser



Lösung der Kohlenwasserstoffe und damit zu einer organischen Belastung, die nicht mechanisch abscheidbar ist. Dies gilt insbesondere für Tankbodenwasser aus Schwimmdachtanks. Solches Wasser weist durchschnittlich Konzentrationen um 500 mg/l CSB auf und kann in Ausnahmefällen Konzentrationen von bis zu 20.000 mg/l CSB erreichen.

Regelmäßig kommt es bei jedem Regen zu hohem Zulaufvolumen bei geringer Fracht, als auch bei Spülprozessen einzelner Aggregate zum Anfall hoch konzentrierter Teilströme, die in der Abwasseranlage mitgereinigt werden müssen. Die ENVIMAC-Reinigungsanlage (Bild 2) integriert die beim Betreiber bereits vorhandenen, alten Bauwerke bestehend aus einem Einlaufbereich mit zwei Parallelbecken, Vorrichtungen zur Ölabscheidung und einem Sturmbecken als Puffer. Aus diesem wird das Abwasser, mit bis zu 20 m³ Wasser pro Stunde der biologischen Stufe zugeführt, die aus zwei Festbettreaktoren besteht. Reaktor 1 weist ein Beckenvolumen von 44,9 m³ verteilt auf zwei Kaskaden, Reaktor 2 ein Beckenvolumen von 37,4 m³, verteilt auf 12 Kaskaden auf. Das gesamte Festbett hat ein Volumen von 76 m³ mit einer mittleren spezifischen Oberfläche von 125 m²/m³. Die rechnerische Aufenthaltszeit in der ebenfalls kaskadierten Nachklärung beträgt bei Trockenwetter 3,13 h. Gemäß der internen Vorplanung und der einjährigen Pilotstudien war der Reaktor 1998 für eine CSB-Flächenbelastung von rund 8,0 [g CSB/m2 * d] dimensioniert worden und wurde während des gesamten Untersuchungszeitraumes von inzwischen 15 Jahren durchschnittlich mit etwa 6,6 (g CSB/ m2 * d) belastet. Nach erfolgreicher biologischer Reinigung wird das Wasser zunächst in einem Rückhaltebecken gespeichert und nach analytischer Kontrolle und Freigabe in ein Fließgewässer abgeführt. Im Falle von hochkonzentrierten Belastungsspitzen wird das geklärte Abwasser über das Rückhaltebecken und den Reaktor so lange im Kreislauf gefahren, bis der geforderte Überwachungswert unterschritten ist.

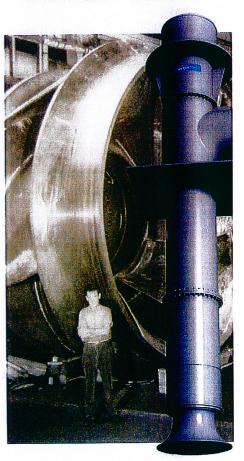
Bild 5

Die Analysen umfassen, entsprechend der behördlichen Genehmigung, die Überwachungsparameter CSB, BSB₅, pH, Phenole, Ammonium-N und Gesamtphosphor aus der homogenisierten 24-Stunden Mischprobe. Die Tabelle 1 gibt die Überwachungswerte und Ablaufwerte des Festbettreaktors als Mittelwerte aus sämtlichen Wartungsdaten wider. Es wird deutlich, dass die erreichte Wasserqualität die Anforderungen weit unterschreitet.

Die Animpfung bei Inbetriebnahme 1996 erfolgte mit standorteigenen Mikroorganismen aus dem Belebungsbecken der bestehenden, alten Anlage, so dass von Beginn an Mineralöl-abbauende Mikroben vorhanden waren. Während der Pilotphase und den



90.000 m³/h MIT FLYGTGROSSPUMPEN



Know-How und Erfahrung bei Großpumpen und vertikalen Rohrgehäusepumpen – seit 1872.

Für Volumenströme bis zu 90.000 m³/h, mit einem Gesamtwirkungsgrad bis zu 91 %.

Xylem Water Solutions Deutschland GmbH

Bayernstraße 11 30855 Langenhagen

Tel: +49 511 7800-0 Fax: +49 511 782893

www.xylemwatersolutions.com/de



ersten Betriebsjahren wurde ein Nährsalzgemisch aus technischem Ammoniumhydrogenphosphat in Form einer Stammlösung kontinuierlich in die Festbettanlage zudosiert (Bild 4).

Im Laufe der Zeit wurde durch den Betreiber die Nährsalzzugabe aber immer unregelmäßiger durchgeführt und schließlich ganz abgestellt. Das hatte jedoch offensichtlich auf die inzwischen adaptierte Biologie keinen negativen Einfluss mehr.

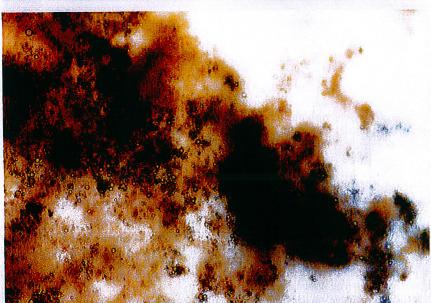
Werte aus zwei Betriebsjahren zeigt beispielhaft Bild 5. Die stark oszillierende organische Belastung der ersten Festbettkammer (Zulauf) und die deutlich verminderte und vergleichmäßigte Restverschmutzung der letzten Festbettkammer (Ablauf) sind gut erkennbar. Es wird deutlich, dass die Wasserqualität in der letzten Festbettkaskade bereits die Mindestanforderungen unterschreitet. Da das Wasser vor der Direkteinleitung noch geraume Zeit in dem sehr großen Rückhaltebecken verbleibt, ist eine noch bessere Wasserqualität sichergestellt. Bisher hat es in den 15 gut dokumentierten Betriebsjahren noch keine festgestellten Überschreitungen bei der Einleitung in den Vorfluter gegeben. Wie Bild 6 zeigt, lag die CSB-Elimination über weite Bereiche der Belastung, unabhängig von der Fracht, im Mittel bei 92 %.

Biologische Kontrollen

Im Rahmen der vierteljährlichen Wartung wurden, neben den in Tabelle 1 aufgeführten, chemischen Analysen, auch regelmäßig Untersuchungen des Biofilms durchgeführt. Diese ermöglichen es, anhand von so genannten Indikatororganismen den Betriebszustand des Systems festzustellen, noch bevor Probleme auftreten und ggf. rechtzeitig gegenzusteuern. In den vorderen, höher belasteten Anlagenbereichen überwog ein zottiger, stark fädiger Biofilm mit vielen fädigen Mikroorganismen der Gattungen Thiotrix, Beggiatoa und Sphärotilus (Bilder 7, 8). Vereinzelt waren auch echte Pilze (Eumycetes) feststellbar. Häufig waren auch freie Bakterien zu beobachten. In den folgenden Kompartimenten waren Ciliaten der Gattungen Vorticella und Opercularia dominant. In den hinteren Zonen der Anlage fand sich eine "Flussbiocoenose" mit Rotatorien, Oligochaeten Hirudineen und Crustaceen (Paracyclops fimbriatus), sowie Süßwassermilben und Schnecken. Die Gastropoden gehörten zum Formenkreis Limnea und waren zeitweise so massenhaft vorhanden, dass sie Dabei scheint die Anwesenheit von Mitoxisch zu wirken. Ob eine gewisse Resis-



Biofilm im vorderen Anlagenbereich der Containerkläranlage



Inkorporation von Mineralöltröpfchen im hoch belasteten Biofilm der vorderen Kaskaden



Bild 8

den Biofilm nahezu vollständig abweideten. neralöl zumindest auf diese Population nicht tenz vorliegt, wurde bisher nicht geprüft. Diese durch Schnecken verursachte Schädigung des Biofilms und die damit einhergehende Verschlechterung des Reinigungsgrades ließen sich zuverlässig durch eine einmalige Zugabe von Kaliumpermanganat (20 Gramm/m³) in die befallenen Kammern beheben. Die Substanz tötet die Schnecken schnell und zuverlässig ab und wird durch die Belüftung zu ungiftigem Manganoxid umgewandelt, das dem Überschussschlamm problemlos abgezogen wird.

Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebs

Wie einleitend erwähnt, ersetzte die Festbettanlage eine unwirtschaftlich gewordene Belebtschlammanlage. Der Betrieb der Containerkläranlage erfolgt vollautomatisch. Die Wartung erfolgt quartalsweise, die Kosten liegen pro Quartal bei ca. 1.600 €. Ersatzteile wurden durch den Betreiber beschafft. Die einzige größere Maßnahme bestand in einem Ersatz der Membranrohr-Belüfter nach 14 Jahren Dauerbetrieb. Die Stromkosten für den Betrieb von Verdichter und Pumpen belaufen sich auf 8.640 € pro Jahr (mit 22 Ct/kWh). Der Schlamm wird intern entsorgt. Der personelle Aufwand beläuft sich auf eine tägliche Sichtung und die vorgeschriebenen Analysen. Kontrolle von Schlammgehalten und Regelungen sowie Eingriffe in den Betrieb sind nicht nötig, die Container-Anlage arbeitet vollständig selbstregulierend. Die Schlammentnahme und Entsorgung sowie Berücksichtigung der Wetterlage (Regenereignisse) und das Sauberhalten von vorgelagerten Pufferbehältern dienen einem möglichst reibungslosen Betrieb, da diese Maßnahmen für eine weitest-

LITERATUR

- /1/ Umwelt-Bundes-Amt: Abwasserabgabengesetz AbwAG (in der Fassung der Bekanntmachung vom 18, 1, 2005 (BGBI. I Nr. 5 vom 25, 01, 2005 S. 114). Online Information, 2012
- /2/ Pratt, C. N. A. B. P.: Mineral Oil Bio-degradation within a permeable Pavement: long term observations. In: Wat.Sci.Tech., Bd. 39, p. 103-109, 2, 1999
- /3/ Schlegel, S.: Die Vorbehandlung industrieller Abwässer in Anlagen mit getauchten Festbetten. In: Korrespondenz Abwasser, 2003
- /4/ Oberthür, A.: Aerob-thermophile Reinigung mineralölkontaminierter Abwässer. Dissertation an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der TU München, 2004
- /5/ ATV-Arbeitsgruppe 2.6.3: Tauch- und Tropfköper, Anlagen mit getauchten Festbetten. In: Korrespondenz Abwasser, Bd. 43, pp. 2013-2023, 11, 1996
- 6/ ATV-Arbeitsgruppe 2.6.3.: Tauch und Topfkörper, Neue Erkenntnisse über Anlagen mit getauchtem Festbett. In: KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, Bd. 49, p. S. 1703 ff, 12, 2002
- /7/ ATV-DVWK Arbeitsgruppe IG-5.6.: Biofilmverfahren, Aerobe Biofilmverfahren in der Industrieabwasserreinigung. In: Korrespondenz Abwasser, Abfall, Bd. 51, p. 195 ff, 2, 2004
- /8/ Mackowiak, J.; Schulz-Menningmann, J.; Uhlenbruck, C.: Reinigung hochbelasteter Abwässer mit Festbett-Verfahren. In: wwt wasserwirtschaft wassertechnik, pp. 8-11, 9, 2012

- /9/ Schulz-Menningmann, J.; Gerard, I.: Industrielle Abwasserreinigung mit getauchtem Festbett. In: EntsorgungsPraxis, pp. 51–55, 10, 1998
- /10/ Schlegel, S.; Stemplenski, J.: Emschergenossenschaft entwickelt biologische Abwasserreinigungsanlage für Aromatenraffinerie. In: Korrespondenz Abwasser, 2001
- /11/ J. Schulz-Menningmann, J.; Hackeschmidt, A.: Gemeinsame Behandlung von Milchkammerabwässern und häuslichen Abwässern in Kleinkläranlagen. In: Korrespondenz Abwasser, Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall, pp. 983-991, 7, 2002
- /12/ Goldberg, B.: Biologische Abwasserbehandlung mit ENVICON VCK Kompaktkläranlagen. In: wwt wasserwirtschaft, wassertechnik, pp. 8-12, 1, 1994
- /13/ Schulz-Menningmann, J.: Submergerd Fixed-Bed Reactors. In: Biotechnology, Sec. Revised Edition, Weinheim, WILEY-VCH, 1999, pp. 350-363 14
- /14/ Schulz-Menningmann, J.; Meyer, K.: Einsatz kompakter Modulklärsysteme zur Entlastung bestehender Kläranlagen. In: AWT Abwassertechnik. 1. 1995
- /15/ W. u. G. Landesamt für Umwelt: Mineralölhaltige Abwässer und Abfälle Abwasser- und Abfallmanagement in Betrieben zur Wartung, Reinigung, Demontage und Betankung von Fahrzeugen. Rheinland-Pfalz, Mainz
- /16/ Bajai, M. G. C. u. W. J.: Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor, Bioresource Technology, Bd. 99, pp. 8376-8381, 2008

gehend gleichmäßige Belastung des Zulaufwassers sorgen. Durch Überwachung und gezielte Entwässerung einzelner Betriebsteile wird eine gleichbleibend moderate Belastung des Zulaufes angestrebt und die Abbaurate auf einem optimalen Niveau gehalten.

Schlussbetrachtungen

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass mit einer kaskadierten Festbettanlage über einen sehr langen Zeitraum und mit einem Minimum an Wartung und Kosten auch problematische Wässer gereinigt werden können, so dass eine Einleitung in ein Gewässer

möglich ist. In der heutigen Zeit werden vielfach teure und wartungsintensive Membransysteme oder Flockungsmittel eingesetzt, um unter ähnlichen Bedingungen erfolgreich einen Biomasserückhalt zu erreichen. Im Gegensatz dazu zeigt die Anwendung hier, dass auch mit wesentlich einfacheren, verstopfungssicheren und sehr wartungsarmen Systemen vergleichbare Reinigungsleistungen möglich sind. Die Ablaufqualität des Wassers entspricht chemisch und biologisch Flusswasser. Die einzigen bisher aufgetretenen Prozessstörungen beruhten auf Biofilmabweidung durch Schnecken, waren also eine Folge des sehr gut gereinigten Wassers. Die Anreicherung und Fixierung hochspezialisierter Mikroorganismen gelang mit dem getauchten Festbett problemlos. Bei durchschnittlichen Belastungen von 6,6 g CSB/m2 * d wurden 92,2 % des Zulauf-CSB eliminiert. Die Ergebnisse bestätigen nicht nur die biologische Abbaubarkeit, sondern auch die positiven Erfahrungen mit Biofilm-Systemen im Bereich der Fahrzeugwäsche /15/, dem Recycling von Altölen /8/, der Hafenwasseraufbereitung und der phenolhaltigen Abwässer /10, 8, 3/. Die Festbettkaskadentechnik stellt aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und der Betriebssicherheit eine als Containerlösung schnell verfügbare, flexible und dennoch sehr langlebige Lösung dar.

KÖNTAKT

ENVIMAC Engineering GmbH

Dr. Judith Schulz-Menningmann

Prof. Dr.-Ing. Jerzy Mackowiak, Geschäftsführer

Dipl.-Ing Claus Uhlenbruck

Im Erlengrund 27 | 46149 Oberhausen

E-Mail: j.schulz-menningmann@envimac.de

www.envimac.de

WE MAKE WATER INTAKE WORK. GEIGER MUNDISS* MIT FISOHRÜOKFÜHRUNG. WIR PLANEN UND PRODUZIERENEFIZIENTE SYSTEMLÖSUNGEN FURIHRE ROHWASSERENTNAHME. Rechensysteme Siebs ysteme Fischschutztechnik. Verheitensbarrieren, Immobilisierung, Fischrückführung B ILEINGERWATER TECHNOLOGIES. Global Businese Unit Water Inteke Harzieksetraked, 7,5186 Karistrühp, Deutschland MWOWWater Allitnigs pogm