

Extraktion von Reinsubstanzen aus Gelbwasser und Elimination enthaltener Mikroschadstoffe

F. Tettenborn, J. Behrendt, R. Otterpohl

Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz
Technische Universität Hamburg-Harburg
tettenborn@tuhh.de

Einleitung

Mit neuartigen Sanitärkonzepten soll die Realisierung des Nachhaltigkeitsgedanken ermöglicht werden. So sind die Wiedergewinnung von Wertstoffen, Einsparungen von Energie und Vermeidung von Umweltbelastungen beispielsweise Ziele, die mit Abwasserteilstromkonzepten erreicht werden können. Insbesondere die getrennte Erfassung und Behandlung von Urin (Gelbwasser) erlaubt Kläranlagen zu entlasten, Nährstoffe gezielt zurück zu gewinnen und Mikroschadstoffe effektiv abzutrennen und entsprechend ihrer Eigenschaften zu behandeln, bevor sie in die Umwelt gelangen können.

Im Rahmen des Demonstrationsprojekt 'SCST - Sanitation Concepts for separate treatment', initiiert und koordiniert vom Kompetenzzentrum Wasser Berlin, wurden an der TUHH Verfahren zur Gelbwasserbehandlung untersucht. Zur Wertstoffgewinnung wurden eine Dampfstrippungsanlage und eine Vakuumeindampfung im halbtechnischen Maßstab eingesetzt. Kristallisationsversuche wurden ebenso wie ergänzende Verfahren zur Mikroschadstoffentfernung im Labormaßstab untersucht.

Hintergrund

Mikroschadstoffe

In den vergangenen Jahren wurden immer mehr Mikroschadstoffe, wie Arzneimittelrückstände (PhaR), in Oberflächengewässern, Grund- und gar im Trinkwasser nachgewiesen (Daughton and Ternes). Ein wichtiger Grund hierfür ist die Tatsache, dass konventionelle Kläranlagen von heute diese Stoffe nur sehr begrenzt zurückhalten können (Niederste-Hollenberg).

Ein Großteil der PhaR entstammt aus Arzneimitteln, die eingenommen und renal über den Urin ausgeschieden werden. Mit Abwasserteilstromkonzepten können sie effektiv und systematisch aufgefangen, und vom Eindringen in die Umwelt abgehalten werden (Larsen and Lienert, Niederste-Hollenberg). Die getrennt erfassten belasteten Teilströme können dann gezielt und effektiv behandelt werden.

Nährstoffe

Neben den PhaR enthält Urin vor allem große Mengen an Nährstoffen, insbesondere Stickstoff und Phosphor (Otterpohl). Für den Abbau dieser Nährstoffe muss in heutigen Abwasserreinigungsanlagen ein nicht unerheblicher Aufwand betrieben werden. Gleichzeitig können diese Nährstoffe jedoch als Düngeprodukte dem natürlichen Kreislauf wieder zugeführt werden. Der Bedarf an Düngemitteln und auch an Stickstoff als Rohprodukt für industrielle Zwecke wird in den kommenden Jahren weiter stark ansteigen. Zum einen aufgrund des kontinuierlichen Wirtschaftswachstums, vor allem aber durch die ständig wachsende Weltbevölkerung. Durch den Bevölkerungswachstum steht gleichzeitig bei einem höheren Bedarf an Lebensmitteln pro Kopf immer weniger agrartechnisch nutzbares Land zur Verfügung. Eine Ertragssteigerung kann daher nur durch eine effektivere Nutzung der vorhandenen Flächen durch neue Pflanzensorten und/oder durch eine ausreichende Versorgung des Bodens mit Düngemitteln erfolgen.

Bevor der Einsatz von Düngemitteln aus Abwasserteilstromprodukten jedoch generell empfohlen werden kann, muss der Verbleib bzw. der mögliche Abbau von Mikroschadstoffen sichergestellt sein (Larsen and Lienert, Niederste-Hollenberg).

Eingesetzte Verfahren

Zur Wertstoffgewinnung wurden hier folgende Verfahren untersucht:

- Eindampfung zur Volumenreduzierung und Aufkonzentrierung der Inhaltsstoffe
 - gefolgt von Kristallisation bzw.
 - Trocknung des Rückstandes
- Ammoniakextraktion mittels Dampfstrippung
- Kristallisation / MAP-Fällung

Neben dem Wertstoffgewinnungspotential wurde der Effekt dieser Verfahren auf eine mögliche Reduktion von Arzneimittlrückständen ebenfalls untersucht.

Zusätzlich wurden ergänzende Verfahren zur PharR-Elimination eingesetzt, wie UVC-Bestrahlung und Ozonierung.

Der Vakuumverdampfer (KMU Umweltschutz GMBH) hat eine Eindampfungsleistung von bis zu 4 l/h bei 70 °C und 300 mbar. Mit dieser Anlagengröße könnte bei kontinuierlichem Betrieb das Gelbwasser von rund 80 Personen behandelt werden.

Um bei der Stickstoffextraktion repräsentative Ergebnisse zu erzielen, wurde eine halbtechnische Anlage entworfen, mit der bei kontinuierlichem Betrieb das Gelbwasser von bis zu 800 Personen behandelt werden könnte.

Betrieb

Die Eindampfungsanlage wurde batchweise betrieben. Zur Vermeidung von Stickstoffverluste in das Destillat wurde das Substrat vor Behandlung angesäuert. Aufgrund der hohen Pufferkapazität von gelagertem Urin sind hierfür große Mengen an Säure notwendig. Um Korrosion der Anlage zu vermeiden wurde hierfür Phosphorsäure eingesetzt. Für eine pH-Wert Absenkung von pH 9 auf pH 6, wurden rund 3 ml 85 % H_3PO_4 (l Gelbwasser) verwendet. Durch die Zudosierung von Phosphorsäure wird der P-Gehalt des Substrates von 0,5 g auf rund 1,5 g verdreifacht. Ein solch hoher Ressourceneinsatz kann nur dann sinnvoll sein, wenn auf ein Phosphorreiches Endprodukt abgezielt werden soll. Zur Absenkung des pH-Wertes können jedoch auch andere Verfahren eingesetzt werden:

- Ansäuerung des frischen Urins um Urease zu vermeiden (Udert, Larsen, and Gujer)
- biologische Behandlung (Udert et al.)
- Ammoniakstrippung

Um ein Überschäumen des Substrates in der Eindampferblase zu vermeiden, wurde ein Entschäumer auf Silikonbasis bei Bedarf zudosiert.

Die Dampfstrippungsanlage wurde einerseits hinsichtlich einer maximalen Stickstoffabreicherung aber auch mit Ziel einer maximalen Ammoniakkonzentration im Kondensat betrieben. Für letztere Zielsetzung war eine gelegentliche manuelle Nachjustierung des Dampfolumens während des Betriebes notwendig. Für einen späteren Einsatz könnte hier mit einer geeigneten Dampfregelung und automatischer Steuerung gearbeitet werden. Die Aufenthaltszeit im Reaktor beträgt ca.15 min., die Temperatur rund 100°C. Um ein Überschäumen des Substrates in das Kondensat zu vermeiden wurde ein Entschäumer auf Silikonbasis zudosiert.

Nährstoffgewinnung

Vakuumverdampfung

Mittels Eindampfung konnte das Substrat um einen Faktor von mehr als 40 aufkonzentriert werden, somit wurden aus 100 l Gelbwasser 2,5 l Konzentrat gewonnen. Das 40x Konzentrat ist noch gut fließfähig. P und K wurden nahezu ohne Verluste aufkonzentriert, es wurden keine Ausfällungen im Konzentrat beobachtet. N-Verlust über das Destillat konnte mit pH-Verschiebung vermieden werden. Das Destillat ist klar und farblos. Es finden sich darin unter anderem flüchtige organische Fettsäuren, die zu einem sehr intensiven Geruch beitragen. Es sollte gut biologisch abbaubar sein.

Die Eindampfung ist ein recht energieintensiver Prozess. Nach eigenen Rechnungen werden rund 310 MJ elektrischer Energie pro Kubikmeter benötigt. Nach Maurer, Schwegler, and Larsen werden rund 250 MJ Primärenergie benötigt, um 1 m³ Gelbwasser um den Faktor 10 aufzukonzentrieren.

Dampfstrippung

Die Anlage wurde mit einem Volumenstrom von rund 80 l/h beschickt. Das Ausgangssubstrat hatte einen NH₃ Gehalt von 3,5 g/l. Zum Aufheizen der Kolonne und zum Strippen wurden 15 - 20 kg/h Dampf eingesetzt. Der mit Ammoniak angereicherte Dampf wurde am Kopf des Reaktors abgezogen und über einen Kühler kondensiert. Hierdurch wurden zwischen 1,5 und 20 l/h Kondensat erzeugt.

Beim Strippen mit sehr geringen Dampfmenen wurden zwischen 1,5 und 4 l/h Kondensat gewonnen. Hierbei konnten im Kondensat NH₃-Konzentrationen von über 100 g/l erzielt werden, was einer Ammoniaklösung von über 12 % entspricht. NH₃-Konzentrationen im abgereicherten Substrat lagen zwischen 1 und 4 % des Eingangswertes. Durch die Stickstoffextraktion ergab sich eine pH-Verschiebung von pH 9 auf pH 5,6. Die pH-Verschiebung kann auch als einfache Kontrolle des Abreicherungsgrades verwendet werden. P und K verblieben im abgereicherten Substrat. Bislang wurden keine Verblockungen der Anlage beobachtet.

Um 1 m³ Gelbwasser zu behandeln wurde hier ein Energieeintrag zwischen 300 und 350 MJ benötigt. Für eine Anlagenoptimierung hinsichtlich besserer Energieausnutzung besteht noch erheblicher Spielraum.

Kristallisation

Die Versuche zur Kristallisation sind derzeit noch nicht abgeschlossen. Ergebnisse werden voraussichtlich im Endbericht des SCST-Projektes veröffentlicht.

PhaR Elimination

Von 15 Parametern, die häufig in der Literatur zu finden sind, wurden sieben in dem Verwendeten Substrat gefunden. Dies liegt daran, dass die Nutzer des öffentlichen Urinals lediglich einen Teil der Bevölkerung repräsentieren.

Tabelle 1: Durchschnittswerte von PhaR im Urin aus einem wasserlosen öffentlichen Urinal

Substance detected	Amount in [µg/l]
Bezafibrat	202
Carbamazepin	22.7
Diclofenac	26.5
Ibuprofen	411
Pentoxifyllin	8.3
Phenacetin	23.3
β-Sitosterol	30,8

Einfluss der Dampfstrippung

β-Sitosterol und Pentoxyfillin wurden vollständig entfernt. Carbamazepin wurde offensichtlich durch den Prozess nicht beeinflusst. Eine Rückbildung aus Teilabbauprodukten ist möglich.

Das Kondensat war fast vollständig frei von PhaR. Lediglich Spuren von Ibuprofen konnten gefunden werden. Aufgrund der P-Massenbillanz und der Tatsache, dass keine weiteren PhaR im Kondensat gefunden wurden, scheint ein Substratübertritt in das Kondensat unwahrscheinlich. Offensichtlich wurden Spuren von Ibuprofen aus dem Substrat gestrippt.

Tabelle 2: Gemessene Konz. (DC) / Ausgangskonz. (IC) der PhaR bei Dampfstrippung

DC / IC	β-Sitosterol	Bezafibrat	Carbamazepin	Diclofenac	Ibuprofen
Entstripptes Substrat	0%	81%	111%	79%	81%
Kondensat	0%	0%	0%	0%	0.4%

Einfluss der Vakuumverdampfung (Eindampfzeit: 30h (3.5x) bzw. 4d 6h (12x))

Auch bei der Vakuumverdampfung wurden weder β -Sitosterol und in diesem Fall Phenacetin im Konzentrat gefunden. Mit andauernder Behandlung wurden nahezu alle PhaR stark reduziert. Nach 4d 6h waren alle PhaR, außer Carbamazepin, um mehr als 95 % reduziert. Deutliche Spuren von Carbamazepin konnten im Destillat nach 30h gefunden werden. Bei Ibuprofen wurden nach 4d 6h mehr als 50 % der Ausgangskonzentration im Destillat gefunden.

Tabelle 3: Gemessene Konz. (DC) / Ausgangskonz. (IC) der PhaR bei Eindampfung

DC / IC	β -Sitosterol	Bezafibrat	Carbamazepin	Diclofenac	Ibuprofen
3.5x Konz. nach 30h	0%	61%	119%	28%	19%
Dest. nach 30h	0%	0%	12%	0%	40%
12x Konz. nach 4d 6h	0%	3%	55%	3%	1%
Dest. nach 4d 6h	0%	0%	0%	0%	55%

Die meisten PhaR konnten bei langer Verweildauer bei Temperaturen um den Siedepunkt entfernt werden.

Einfluß der ergänzenden Verfahren

Die meisten PhaR konnten mit hohen Dosen (bis zu 2.8 kWh/l) UVC-Bestrahlung aus der Urinmatrix entfernt werden. Durch die Ozonierung mit 1.6g O₃/l konnten ebenfalls alle PhaR bis unterhalb der Nachweisgrenze reduziert werden.

Tabelle 4: Gemessene Konz. (DC) / Ausgangskonz. (IC) der PhaR bei Ozonisierung

DC / IC	β -Sitosterol	Bezafibrat	Carbamazepin	Diclofenac	Ibuprofen
Ozonierung mit 1.0 g O ₃ /l	99%	32%	0%	0%	37%
Ozonierung mit 1.6 g O ₃ /l	0%	10%	0%	0%	13%

Bei N-abgereichertem Substrat (nach Dampfstrippung) konnten durch die UVC-Bestrahlung und noch deutlicher durch die Ozonierung höhere Abbauraten von PhaR erzielt werden. Während in nicht vorbehandeltem Gelbwasser β -Sitosterol nach einer Behandlung mit 0,6 gO₃/l um 20% abgebaut wurde, konnten durch den Einsatz einer ähnlichen Ozondosis bei N-abgereichertem Gelbwasser mehr als 90 % abgebaut werden. Die Reduktion von Carbamazepine wurde von 40 % auf mehr als 80 % gesteigert. Bei Bezafibrate und Diclofenac konnte ebenfalls ein deutlicher Anstieg im Abbau verzeichnet werden. Lediglich die Reduktion von Ibuprofen war offensichtlich nicht durch vorangehende Dampfstrippung beeinflusst

Tabelle 5: Gemessene Konz. (DC) / Ausgangskonz. (IC) der PhaR nach Ozonbehandlung von Gelbwasser im Vergleich zu N-abgereichertem Gelbwasser

DC / IC	β -Sitosterol	Bezafibrat	Carbamazepin	Diclofenac	Ibuprofen
Gelbwasser 0.6 gO ₃ /l	81%	42%	60%	9%	30%
Gelbwasser N-abgereichert 0.7 gO ₃ /l	8%	25%	18%	4%	29%

Die Effizienz der Ozonierung konnte durch eine Ansäuerung des Substrates gesteigert werden (pH 9 auf pH 4: 17 ml HPO₃/l Substrat) bzw. 2.5 ml HPO₃/l N-abgereichertes Substrat). Die Ansäuerung selbst hatte offensichtlich ebenfalls einen Einfluss auf einige PhaR. β -Sitosterol war hiervon am deutlichsten betroffen (Reduktion durch Ansäuerung: 40 %; bei N-abgereichertem Substrat mehr als 90 %).

Der Ozonverbrauch war im angesäuerten Medium deutlich geringer. Der PhaR-Abbau war jedoch eher abhängig von der eingebrachten Ozonmenge und nicht von der Reaktionsdauer. In beiden

Substraten, besonders im N-abgereicherten, konnte die Effizienz der PhaR-Reduktion durch die Kombination von Ansäuerung und Ozonierung leicht gesteigert werden.

Die Entwicklung von unerwünschten Substanzen wie AOX durch Ozonierung bzw. UVC-Bestrahlung wird in einem weiteren Schritt untersucht.

Tabelle 6: Gemessene Konz. (DC) / Ausgangskonz. (IC) der PhaR nach Ozonierung von Gelbwasser und N-abgereichertem Gelbwasser bei 'normale pH' und bei pH 4

DC / IC			β-Sitosterol	Bezafibrat	Carbamazepin	Diclofenac	Ibuprofen
Gelbwasser	pH 8.9	1.0 g O ₃ /l	99%	32%	0%	0%	47%
	pH 4	0.9 g O ₃ /l	0%	23%	39%	0%	59%
Gelbwasser N-abger.	pH 6.7	1.4 g O ₃ /l	32%	52%	46%	0%	66%
	pH 4	1.3 g O ₃ /l	0%	23%	38%	0%	55%

Zusammenfassung

Alle untersuchten Verfahren erwiesen sich als gut durchführbar. Je nach Zielsetzung kommen verschiedene Verfahrenskombinationen in Betracht.

Die Dampfstrippung ist eine sehr gut durchführbare Maßnahme um zum einen Stickstoff aus getrennt erfasstem gelagertem Urin zu extrahieren, zum anderen um ein vermarktbare Produkt zu erzielen. Ergänzende Verfahren um den im Urin enthaltenen Phosphor zurück zu gewinnen sind sinnvoll. Das N-abgereicherte Substrat muss noch weiter behandelt werden.

Eine starke Volumenreduktion durch Eindampfung von Gelbwasser ist möglich. Soll der enthaltene Stickstoff jedoch gewonnen werden, ist eine Vorbehandlung des Substrates notwendig. Das Destillat ist gut biologisch abbaubar. Der Prozess ist jedoch verhältnismäßig energieaufwendig. An Standorten, an denen große Mengen Urin anfallen, die über größere Strecken transportiert werden müssten, wäre ein Einsatz aber durchaus sinnvoll.

Die Eignung von MAP-Fällung zur P-Gewinnung wurde bereits vielfach aufgezeigt. Insbesondere in Kombination mit Dampfstrippung scheinen sich günstige Synergieeffekte zu ergeben.

In Gelbwasser enthaltene PhaR werden durch die thermischen Verfahren zur Wertstoffgewinnung teilweise stark reduziert. Mit oxidativen Verfahren, wie Ozonierung und UVC-Bestrahlung konnten alle hier untersuchten Pharmaka eliminiert werden. Wieder hat sich eine Vorbehandlung mittels Dampfstrippung günstig auf die Effektivität der ergänzenden Verfahren zur PhaR-Entfernung ausgewirkt.

Die Arbeit zur Wertstoffgewinnung aus Gelbwasser im halbtechnischen Maßstab ist ein weiterer Schritt auf dem Weg zu einem nachhaltigen Ressourcenmanagement.

Acknowledgement

Diese Studie wurde im Rahmen des vom Kompetenzzentrum Wasser Berlin durchgeführten Demonstrationsvorhabens SCST erstellt. Die Finanzierung erfolgt durch Veolia Water, die Berliner Wasserbetriebe sowie über das Finanzierungsinstrument LIFE der Europäischen Gemeinschaft (Dauer: 1. Januar 2003 – 31. Dezember 2006, LIFE03 ENV/D/000025).

Referenzen

Butzen, A., Werres, T. and Balsaa, P. Aufbau und Einsatz einer problemorientierten Analytik mit dem Ziel eines Monitorings ausgewählter Pharmaka in Böden und Urin. In: Nährstofftrennung und -verwertung in der Abwassertechnik am Beispiel der "Lambertsmühle". Band 21 2005. Bonner Agrikulturchemische Reihe

Daughton, C. and Ternes, T. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107[6], 907-938. 1999. USA, National Institute of Environmental Health Sciences.

Larsen, T. and Lienert, J. Coping with micropollutants in urine-based fertilizer. Hans Huber AG. DeSa/R®-Symposium Berching / Opf. 14th July 2004. 2004. Berching, Germany, Hans Huber AG - Maschinen- und Anlagenbau.

Maurer, M., P. Schwegler, and T. A. Larsen. "Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery." *Water Science and Technology* 48.1 (2003): 37-46.

Niederste-Hollenberg, J. Nährstoffrückgewinnung aus kommunalem Abwasser durch Teilstromerfassung und -behandlung in urbanen Gebieten. 2003. GEFEU TUHH e.V., Hamburg, Germany.

Otterpohl, R. Black, brown, yellow, grey - the new colours of sanitation. *Water* 21 October 2001, 37-41. 2001. International Water Association.

Udert, K. M., et al. "Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine." *Water Science and Technology* 48.1 (2003): 119-30.

Udert, K. M., T. A. Larsen, and W. Gujer. "Fate of Major Compounds in Source-Separated Urine". 4th IWA World Water Congress and Exhibition, September 19, 2004-September 24, 2004 2004.

Unknown. Teilband Körperflüssigkeiten. In: Lentner, C. (ed), *Wissenschaftliche Tabellen Geigy*. 51-97. 1977. CIBA-GEIGY AG, Basel, Switzerland.