Abschlussbericht
(Kurzfassung)

zum Forschungsvorhaben

Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle

(MIKROFlock)

AZ IV-7-042 600 001E

Vergabenummer 08/058.1

Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren

gerichtet an das

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen

Aachen, den

Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Direktor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft
der RWTH Aachen

Wuppertal, den

Projektleiter:

Dipl.-Biol. C. Bornemann
Leiterin für Technische Innovation des
Wupperverbandes

Projektpartner

Projektleiter		**Bearbeiter**
WUPPERVERBAND für Wasser, Mensch und Umwelt	Wupperverband Untere Lichtenplatzer Str. 100 42289 Wuppertal Tel.: 0202 583-0 Fax: 0202 583-317 E-mail: info@wupperverband.de www.wupperverband.de	Dipl.-Biol. C. Bornemann, M. Hachenberg
Partner		**Bearbeiter**
AVT AACHENER VERFAHRENS-TECHNIK	Aachener Verfahrenstechnik RWTH Aachen Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin Turmstr. 46 52064 Aachen Tel.: 0241 80 9 54 70 Fax: 0241 80 9 22 52 E-Mail: secretary.cvt@avt.rwth-aachen.de www.avt.rwth-aachen.de	Dr.-Ing. S. Yüce, Dipl.-Ing. J. Herr
EMSCHER GENOSSENSCHAFT LIPPE VERBAND	Emschergenossenschaft/ Lippeverband Kronprinzenstraße 24 45128 Essen Tel.: 0201 104-0 Fax: 0201 104-2277 Email: jagemann.peter@eglv.de www.eglv.de	Dipl.-Ing. P. Jagemann Dipl.-Ing. S. Lyko
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 Email: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de	Dipl.-Ing. F. Benstöm Dr.-Ing. D. Montag

	Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart Prof. Dr.-Ing. Uwe Menzel Bandtäle 2 70569 Stuttgart Tel.: 0711 685-63711 Fax: 0711 685-63729 www.iswa.uni-stuttgart.de	M.Sc. Dipl.-Ing. C. Platz
	SAG Süddeutsche Abwasserreinigungs-Ingenieur GmbH Hörvelsinger Weg 23 89081 Ulm Tel. 0731 9641 - 0 Fax. 07 31 606 - 63 E-Mail: ulm@sag-ingenieure.de www.sag-ingenieure.de	Dr.-Ing. M. Wett
	TUTTAHS & MEYER Ingenieurgesellschaft für Wasser-, Abwasser- und Energiewirtschaft mbH Universitätstraße 74 44789 Bochum Tel.: 0234 333 05-0 Fax: 0234 333 05-11 E-Mail: info@tum-aachen.de www.tuttahs-meyer.de	Dipl.-Ing. N. Biebersdorf Dr.-Ing. J. M. Kaub
	Wupperverbandsgesellschaft für integrale Wasserwirtschaft mbH Untere Lichtenplatzer Str. 100 42289 Wuppertal Tel.: 0202 583-292 Fax: 0202 583-317 Email: kol@wupperverband.de www.wiwmbh.de	Dr.-Ing. G. Kolisch Dipl.-Ing. T. Osthoff Dipl.-Ing. Y. Taudien
	Wasserverband Eifel-Rur Eisenbahnstraße 5 52353 Düren Tel.: 02421 494-0 Fax: 02421 494-1508 E-Mail: Kontakt@wver.de www.wver.de	Dipl.-Ing. T. Rolfs, Dipl.-Ing. H. Stepkes

Inhaltsverzeichnis

Projektpartner ..... **I**
Inhaltsverzeichnis ..... **III**
Verzeichnis der Abkürzungen ..... **IV**

1 Projektübersicht **1**
1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung 1
1.2 Untersuchte Verfahrensansätze 2
1.3 Untersuchte Spurenstoffe 3

2 Ergebnisse der Untersuchungen **4**
2.1 Auswahl geeigneter Kohlen 4
2.2 Einsatz von GAK im Filterbett (Düren-Merken) 5
2.2.1 Elimination der Standardabwasserparameter mit GAK 6
2.2.2 Elimination der Spurenstoffe mit GAK 7
2.2.3 Betriebliche Auswirkungen der GAK auf den Filterbetrieb 9
2.3 PAK-Zugabe in den Überstau der Flockungsfiltration (Wuppertal-Buchenhofen) 11
2.3.1 Elimination der Standardabwasserparameter mit PAK 12
2.3.2 Elimination der Spurenstoffe mit PAK 13
2.3.3 Betriebliche Auswirkungen der PAK auf den Filterbetrieb 14
2.4 Ersatzsysteme für die Abscheidung von PAK (Stuttgart) 16
2.4.1 Voruntersuchungen 18
2.4.2 Gesamtelimination der abfiltrierbaren Stoffe und PAK 18

3 Wirtschaftlichkeit und Übertragbarkeit **21**
3.1 Übertragbarkeit der Verfahren auf andere Anlagen in NRW 21
3.2 Kostenbetrachtung GAK- und PAK-Einsatz 23
3.3 Wirtschaftlichkeitsvergleich der untersuchten Ersatzsysteme 25

4 Zusammenfassung **27**
Literaturverzeichnis **29**

Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (entspricht TSS = engl.: total suspended solids)	[mg/l]
AFSF	Adsorption-Flockung-Sedimentation-Filtration	
BB	Belebungsbecken	
BET	Brunauer, Emmett, Teller	
BSB_5	Biochemischer Sauerstoffbedarf über 5 Tage	[mg/l]
BTA	Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[µg/l]
BPA	Bisphenol-A (Weichmacher)	[µg/l]
BV	(engl. Bed volumes) = durchgesetzte Bettvolumina	
BZF	Bezafibrat (Lipidsenker)	[µg/l]
c	Konzentration	
CBZ	Carbamazepin (Antiepileptikum)	[µg/l]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
d_K	Korndurchmesser	[mm]
d_P	Partikeldurchmesser	[µm]
DCF	Diclofenac (Nichtopioid- Analgetikum / Nichtsteroidales Antirheumatikum)	[µg/l]
DIATR	Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel)	[µg/l]
DOC	(engl.: dissolved organic carbon); Gelöster organischer Kohlenstoff	[mg/l]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.	
EBCT	(engl.: Empty Bed Contact Time) = Leerrohrkontaktzeit	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)	[µg/l]
FF	Flockungsfilter	
FM	Fällmittel	[mg/l]
FNU	(engl.: formazine nephelometric units); Einheit der Trübung	[FNU]
FHM	Flockungshilfsmittel	[mg/l]
GAK	Granulierte Aktivkohle	[mg/l]
IPM	Iopromid (Röntgenkontrastmittel)	[µg/l]
ISV	(engl.: index of sludge volume); Schlammvolumenindex	
K	Freundlich-Koeffizient	
k.A.	keine Angaben	
LC-MS	(engl.: liquid chromatography-mass spectrometry); Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie	
LOQ	(engl.: limit of quantification); Bestimmungsgrenze	[µg/l]

MET	Metoprolol (Betablocker)	[µg/l]
MF	Mikrofiltration	MF
MID	Magnetisch induktives Durchflussmessgerät	
MP	Mischprobe	
n	Freundlich-Exponent	
NTU	(engl.: nephelometric turbidity unit); Einheit der Trübung	[NTU]
n.v.	nicht verfügbar	
N4-SMX	N4-Acetyl-Sulfamethoxazol (Hauptmetabolit von Sulfamethoxazol)	[µg/l]
PAK	Pulverisierte Aktivkohle	[mg/l]
PE	Polyethylen	
PES	Polyethersulfon	
PFT	Perfluorierte Tenside	[µg/l]
PFOA	Perfluoroctansäure	[µg/l]
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure	[µg/l]
P_{ges}	Gesamter Phosphor	[mg/l]
PLS	Prozessleitsystem	
Δp_v	Druckverlust	[mbar]
qSp	Qualifizierte Stichprobe	
RA	Ritalinsäure (α-Phenyl-D-piperidinessigsäure, Hauptmetabolit von Ritalin® (Methylphenidat))	[µg/l]
RSSCT	(engl.: rapid small scale column test); Kleinfilterschnelltest	
RW	Regenwetter	
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	[1/m]
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	[µg/l]
TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Phosphororganische Verbindungen)	[µg/l]
TN_b	(engl. Total Nitrogen bound); Gesamter gebundener Stickstoff	[mg/l]
TOC	(engl.: total organic carbon); Gesamter organischer Kohlenstoff	[mg/l]
TW	Trockenwetter	
UF	Ultrafiltration	
VR	Versuchsreihe	

1 Projektübersicht

1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

In dem vom MKULNV Nordrhein-Westfalen initiierten Förderschwerpunkt zur „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen“ wird die Elimination von Spurenstoffen aus dem Ablauf von Kläranlagen untersucht. Das vom Wupperverband koordinierte Teilprojekt 5 befasst sich hierbei mit der „Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle“. In dem Projekt werden verschiedene Verfahrensansätze zum Einsatz von Aktivkohle bei einer Flockungsfiltration auf ihre technische, betriebliche sowie wirtschaftliche Umsetzbarkeit hin untersucht und bis in den technischen Maßstab erprobt.

Flockungsfiltrationen stellen bei Kläranlagen die letzte Reinigungsstufe mit dem Ziel der weitergehenden Suspensa-Entnahme dar. Sie sind häufig bei Kläranlagen anzutreffen, bei denen aufgrund eines empfindlichen Gewässers hohe Anforderungen an die Phosphor-elimination gestellt werden. Insgesamt existieren in Deutschland 348 Filteranlagen mit einer Ausbaugröße von 28.014.000 EW (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2009). Davon werden in Nordrhein Westfalen 100 Anlagen mit einer Ausbaugröße von 13.557.645 EW betrieben (LANUV-NRW, 2012). Bei einer Gesamtausbaugröße von 35.273.000 EW entspricht dies einem Anteil von 38 % der Einwohnerwerte, die in NRW über Filteranlagen gereinigt werden. Mit einer Ertüchtigung der Filteranlagen mit einer Aktivkohleadsorption zur Elimination organischer Spurenstoffe würde somit ein hoher Anteil der vorhandenen Ausbaugröße erfasst.

Ziel des Vorhabens ist es, zu prüfen, ob eine Zugabe von Aktivkohle bei der Flockungsfiltration ein effizientes, wirtschaftliches und im praktischen Anlagenbetrieb einsetzbares Verfahren für die Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen darstellen kann. Es werden dabei in großtechnischen Anlagen Verfahren mit pulverisierter Aktivkohle (PAK) und mit granulierter Aktivkohle (GAK) verglichen. Die Zugabe von Pulveraktivkohle in den Ablauf der Nachklärung mit einer separaten technischen Kohleabscheidung vor der Filteranlage und nachfolgender Sicherheitsfiltration wird in verschiedenen halbtechnischen Versuchsanlagen erprobt.

Bei den Verfahren werden insbesondere die Eliminationsleistung für unterschiedliche Spurenstoffe, der Wirkungsgrad der Aktivkohledosierung sowie die Standzeit der Aktivkohle ermittelt. Zudem wird der Verbleib der PAK sowohl im Wasser- als auch im Schlammweg untersucht. Abschließend wird der Einsatz von Aktivkohle hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit bewertet.

1.2 Untersuchte Verfahrensansätze

Den Untersuchungen wurde eine Laborphase zur Auswahl geeigneter Aktivkohlen vorgeschaltet. Auf der Kläranlage Düren-Merken des Wasserverbandes Eifel-Rur wird ein Austausch des konventionell eingesetzten Filtermaterials gegen GAK in einer abwärts durchströmten Filterkammer untersucht (Bild 1.1).

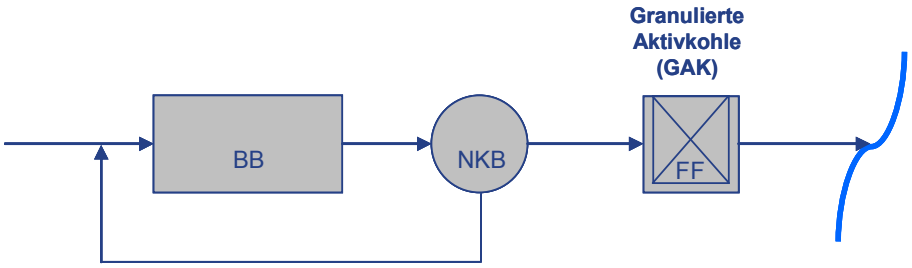

Bild 1.1: GAK als Filtermaterial (KA Düren-Merken)

Als zweiter Verfahrensansatz wird auf der vom Wupperverband betriebenen Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen die Zugabe von PAK in den Überstau einer ebenfalls abwärts durchströmten und konventionell ausgerüsteten Filterkammer untersucht (Bild 1.2)

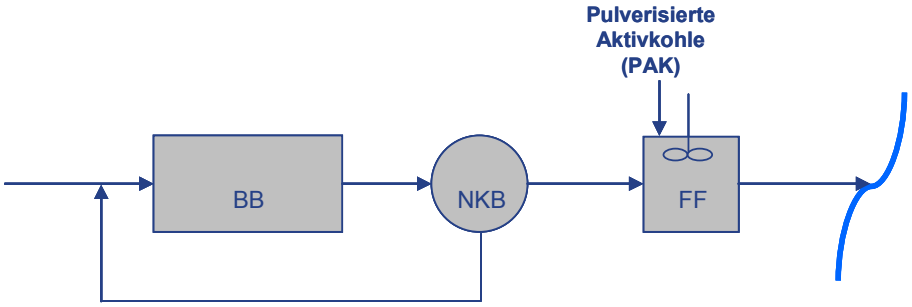

Bild 1.2: PAK in den Filterüberstau (KA Wuppertal-Buchenhofen)

An der Universität Stuttgart wird als dritter Ansatz eine Zugabe von PAK in den Ablauf der Nachklärung mit einer separaten Kohleabscheidung vor der Filteranlage mit mehreren Versuchsanlagen im halbtechnischen Maßstab untersucht(Bild 1.3).

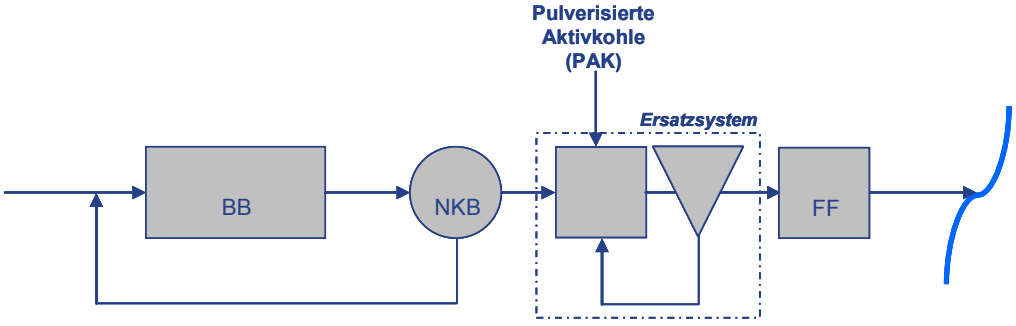

Bild 1.3: Modifiziertes AFSF-Verfahren (Forschungsklärwerk Stuttgart-Büsnau)

1.3 Untersuchte Spurenstoffe

Aus der breiten Palette von synthetischen organischen Verbindungen anthropogenen Ursprungs wurden in Abstimmung mit dem Auftraggeber zu Projektbeginn elf Einzelsubstanzen ausgewählt, welche für die Projekte des Förderschwerpunktes „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen“ als Leitparameter dienen. Grundlage dieser Auswahl bildete ein Intensivscreening, bei dem die Abläufe von drei ausgewählten Kläranlagen (Schwerte, Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden) auf insgesamt 134 Parameter analysiert wurden. Ergänzt wurde dies durch ein Screening u.a. bei den Kläranlagen Wuppertal-Buchenhofen und Düren-Merken, also den Forschungsstandorten dieses Projektes. Die für das Projekt Mikroflock ausgewählten Leitparameter gehören den Gruppen Arzneimittelwirkstoffe, Röntgenkontrastmittel, Korrosionsschutzmittel, endokrin wirksame Substanzen, phosphororganische Verbindungen, perfluorierte Tenside und Komplexbildner an und sind in Tabelle 1.1 aufgelistet.

Im Laufe des Projektes sind zu den elf anfangs definierten Parametern zwei weitere hinzugekommen. Hierbei handelt es sich zum einen um einen häufig auftretenden Metaboliten von Sulfamethoxazol, das N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und zum anderen um Ritalinsäure, die auf Anfrage vom Auftraggeber in den Analysenumfang aufgenommen wurde.

Tabelle 1.1: Leitsubstanzen für die Spurenstoffanalytik

Gruppe		**Leitsubstanz**	**Abkürzung**
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin	CBZ
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	DCF
	Betablocker	Metoprolol	MET
	Antibiotika	Sulfamethoxazol (und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol)	SMX (N4 SMX)
	Phenethylamine	Ritalinsäure als stabiler Metabolit	RA
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	BTA
Diagnostika (Röntgenkontrastmittel)		Amidotrizoesäure	DIATR
Endokrin wirksame Chemikalien (EDCs)		Bisphenol-A	BPA
Perfluorierte Tenside (PFT)		Perfluoroctansäure	PFOA
		Perfluoroctansulfonsäure	PFOS
Phosphororganische Verbindungen		Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP
Komplexbildner		Ethylendiamintetraessigsäure	EDTA

2 Ergebnisse der Untersuchungen

2.1 Auswahl geeigneter Kohlen

Zur Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften verschiedener GAK- und PAK-Sorten wurden durch den Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Aachener Verfahrenstechnik (AVT) insgesamt elf verschiedene granulierte Aktivkohlen und fünf Pulveraktivkohlesorten untersucht.

Die Versuche haben gezeigt, dass neben der inneren Oberfläche vor allem die Porengrößenverteilung von entscheidender Bedeutung für die Adsorptionsleistung in Wässern mit organischer Hintergrundbelastung aus Kläranlagen ist. Aktivkohlen mit einem größeren Anteil an Meso- und Makroporen sind in der Lage höhere Eliminationsraten zu erzielen als Kohlen mit engeren Porengrößen, da die Adsorption diffusionsbestimmt ist. Für die Pulveraktivkohlen kann dieser Faktor durch die Wahl des Ausgangsrohstoffs beeinflusst werden. So erscheint Braunkohle besonders gut für diesen Zweck geeignet. Bei den granulierten Aktivkohlen, die aus Gründen der Abriebfestigkeit in der Regel auf dem Rohstoff Steinkohle basieren, kann die Porengröße dagegen über das Aktivierungsverfahren beeinflusst werden. Reaktivate haben größere Poren als Frischkohlen und zeigen daher in der Regel bessere Adsorptionseigenschaften.

Während die Adsorbierbarkeitsreihenfolge bei den leicht adsorbierbaren Substanzen je nach Rohwasser und Aktivkohle stärker variiert, zeigt sich für die schlechter adsorbierbaren Spurenstoffe und organischen Summenparameter in der Regel die Reihenfolge Sulfamethoxazol > SAK_{254} > Amidotrizoesäure = DOC > CSB_{filt}. Somit scheinen die leicht zu messenden Parameter SAK_{254} und DOC gut geeignet zu sein, um die Adsorptionsleistung für schlecht adsorbierbare organische Spurenstoffe abzuschätzen

Die Auswahl der Kohlen für die großtechnischen Versuche folgte zum einen der Eliminationsleistung und zum anderen der zur Verfügung stehenden Körnung. Für die erste Füllung des Filters auf der KA Düren fiel die Wahl auf die GAK HCR 700, ein Reaktivat, das aufgrund der Korngrößenverteilung dem zuvor eingebauten Filtermaterial am ähnlichsten war. Für die zweite Filterfüllung wurde aufgrund der Korngrößenverteilung und sehr guter Ergebnisse in den Laborversuchen die GAK NRS GA, ebenfalls ein Reaktivat, gewählt.

Bei der PAK fiel die Wahl für die Versuche in Wuppertal-Buchenhofen auf die PAK SAE Super, ein Produkt, das aus unterschiedlichen Rohstoffen gewonnen wird. Diese Kohle wurde bereits vielfach in anderen Projekten zur Entfernung organischer Substanzen aus Abwässern eingesetzt

2.2 Einsatz von GAK im Filterbett (Düren-Merken)

Bei der Flockungsfiltration der Kläranlage Düren-Merken handelt es sich um zwölf abwärts durchströmte, offene Mehrschicht-Flockungsfilterzellen mit einer Fläche von jeweils 37,5 m². Eine der zwölf Zellen wurde auf granulierte Aktivkohle umgerüstet. Ziel war es, den bestehenden Filter zu nutzen, um eine weitergehende Kohlenstoff- und Spurenstoffelimination bei gleichzeitigem Feststoffrückhalt zu untersuchen.

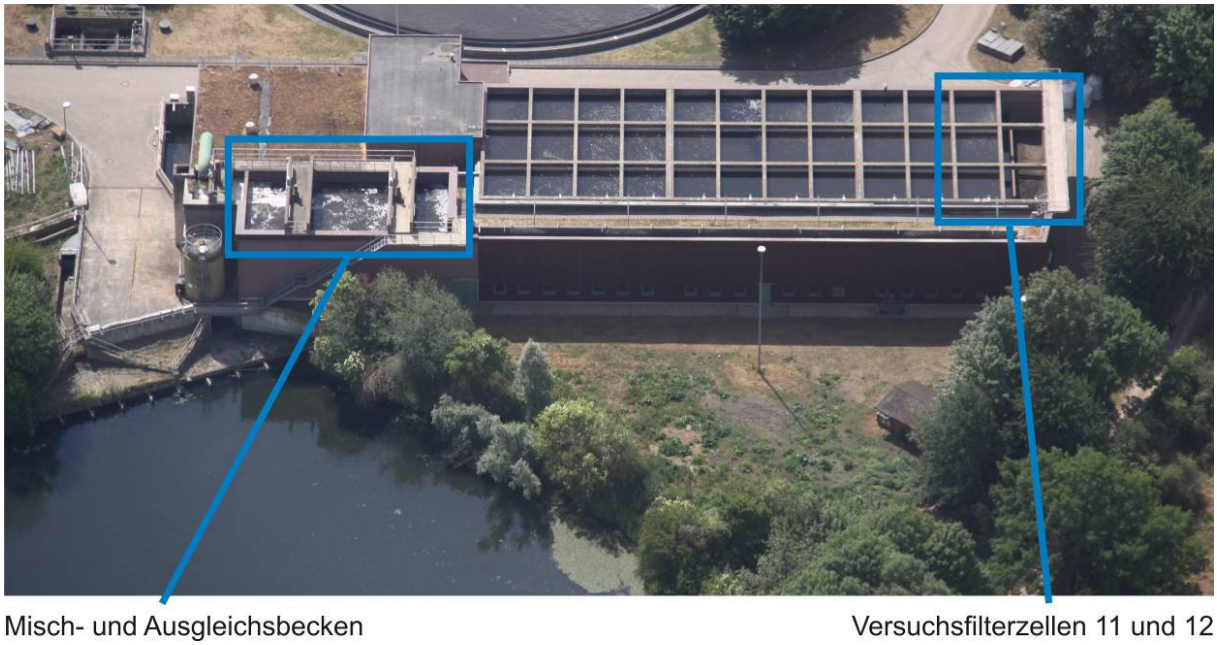

Bild 2.1: Luftbildaufnahme Filter KA Düren (Foto: Jens Mesenholl)

Die GAK-Filterzelle wurde analog zu den anderen elf Filterzellen (darunter eine Referenz-Filterzelle) unter realen Betriebsbedingungen gefahren. Getestet wurden zwei GAK-Sorten unterschiedlicher Körnung (Tabelle 2.1). Dadurch und durch die vorhandene Filterkonstruktion ergaben sich für die durchgeführten Untersuchungen folgende Randbedingungen:

- Betrieb der GAK-Filterzelle mit maximal Q_m
- Resultierende Kontaktzeiten von ca. 11 min für die 1.GAK und 14 min für die 2. GAK

Tabelle 2.1: Verwendete granulierte Aktivkohlen

Spezifikation	1. GAK	2. GAK
Produkt	HCR 700 (Fa. CSC)	NRS GA 0,5 – 2,5 (Fa. Norit)
Typ	Steinkohlereaktivat	Steinkohlereaktivat
Korngröße	1,4 – 2,5 mm	0,5 – 2,5 mm
BET-Oberfläche	700 m²/g	975 m²/g
Eingebaute Masse	23.000 kg	23.000 kg

2.2.1 Elimination der Standardabwasserparameter mit GAK

In Bild 2.2 sind die Laborwerte der 24h-Mischproben (MP) der AFS (abfiltrierbaren Stoffe) für die Betriebszeiträume 1. und 2. GAK gegenübergestellt. Die AFS-Konzentration im Filterzulauf liegt im ersten Betriebszeitraum bei ca. 20 mg/l (Median), im zweiten Betriebszeitraum bei ca. 30 mg/l und liegt damit für den Ablauf einer Nachklärung überdurchschnittlich hoch. Die AFS-Konzentrationen in den Abläufen der Referenz- und der GAK-Filterzelle liegen für beide Betriebszeiträume zwischen 3 und 4 mg/l und damit an der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens. Damit ergibt sich in Bezug auf den AFS für beide GAK eine vergleichbar gute Elimination wie für die Referenz-Filterzelle (Bild 2.2).

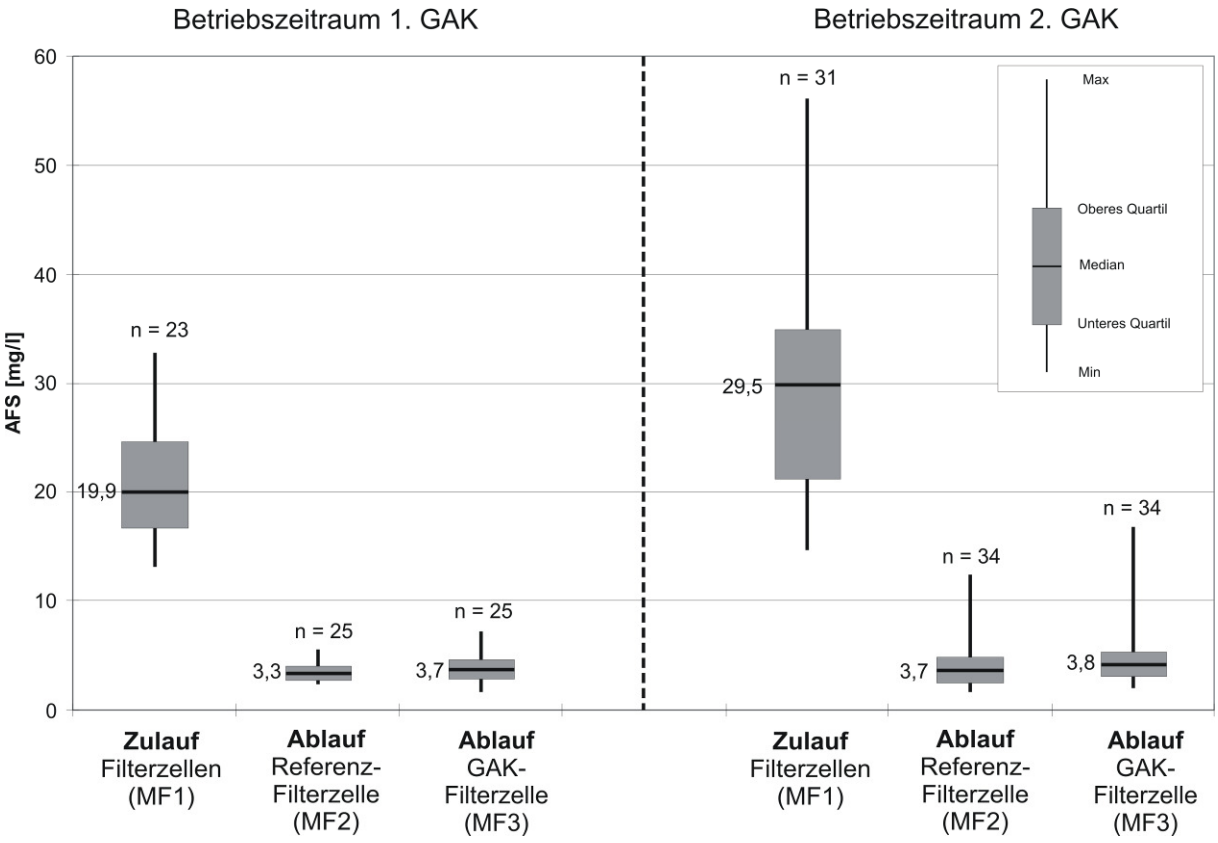

Bild 2.2: AFS in den Betriebszeiträumen der 1. und 2 GAK (Datengrundlage: Labormessungen aus 24h-Mischproben mit 0,6 µm Glasfaserfilter)

Die 1. GAK zeigte ab ca. 4.000 durchgesetzten Bettvolumina (BV) die gleiche CSB_{hom}-Elimination wie die Referenz-Filterzelle. Die 2. GAK zeigte dagegen erst nach etwa 7.000 BV die gleiche CSB_{hom}-Elimination wie die Referenz-Filterzelle. Dieser Ergebnisse werden durch die ebenfalls gemessenen Parameter CSB_{filt} und DOC bestätigt.

2.2.2 Elimination der Spurenstoffe mit GAK

In Bild 2.3 ist die erzielte Elimination für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol gegen die durchgesetzten Bettvolumina der 1. GAK aufgetragen. Die GAK-Filterzelle weist zu Beginn der Betriebszeit Eliminationen von knapp 100 % auf, die im Fall Metoprolol bis auf etwa 50 % nach 11.000 BV abfallen. Für Carbamazepin und Diclofenac sinken die Eliminationsraten ab ca. 4.000 BV auf ein Niveau von etwa 40 %.

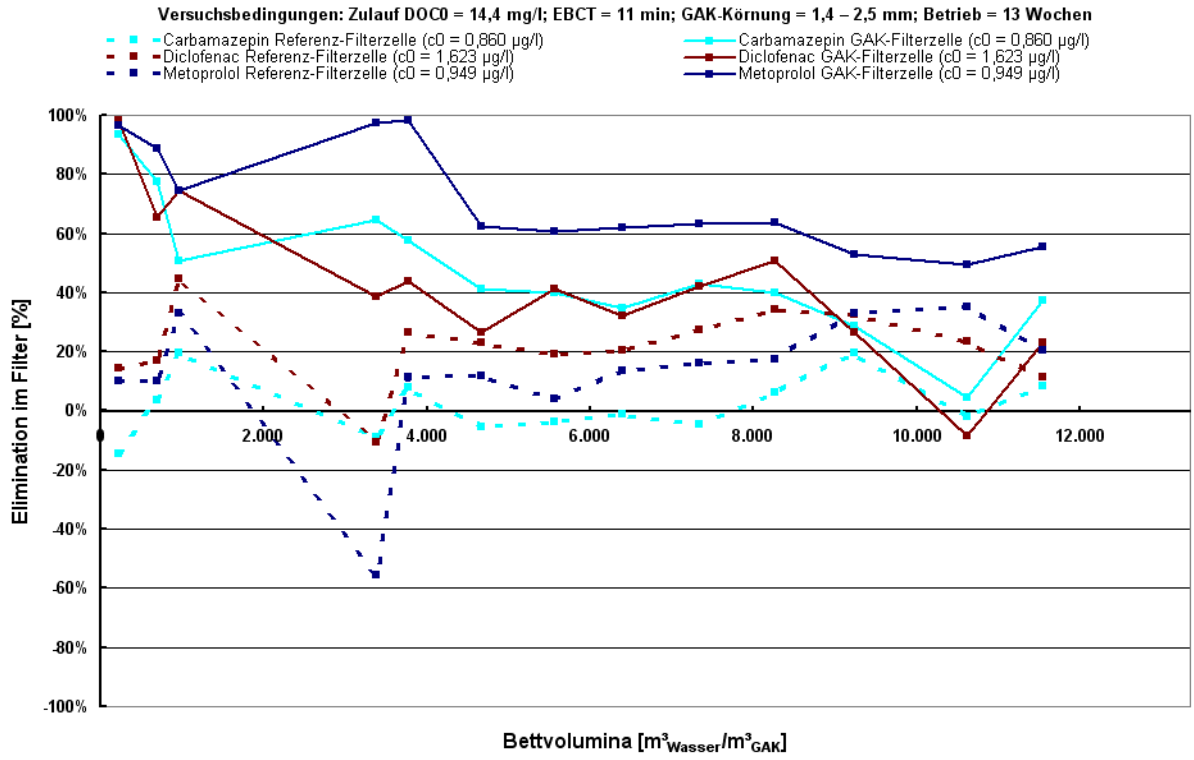

Bild 2.3: Elimination Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol, Betriebszeitraum 1. GAK

In Bild 2.4 ist die Elimination für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol für die 2. GAK aufgetragen. Die GAK-Filterzelle weist zu Beginn der Betriebszeit Eliminationen von knapp 100 % auf, die im Fall von Metoprolol im Laufe der Betriebsdauer bis auf 60 bis 80 % abfallen. Carbamazepin und Diclofenac zeigen einen ähnlichen Verlauf, liegen jedoch hinsichtlich der erzielten Elimination unter der des Metoprolols. Zwischen etwa 8.000 und 11.000 BV sind die erzielten Eliminationen der GAK-Filterzelle vergleichsweise unstetig und

unerwartet gering. In Bezug auf Diclofenac stellt sich dieses Verhalten besonders ausgeprägt als negative Eliminationen von -149% bei ca. 8.000 BV resp. -40 % bei 10.000 BV dar.

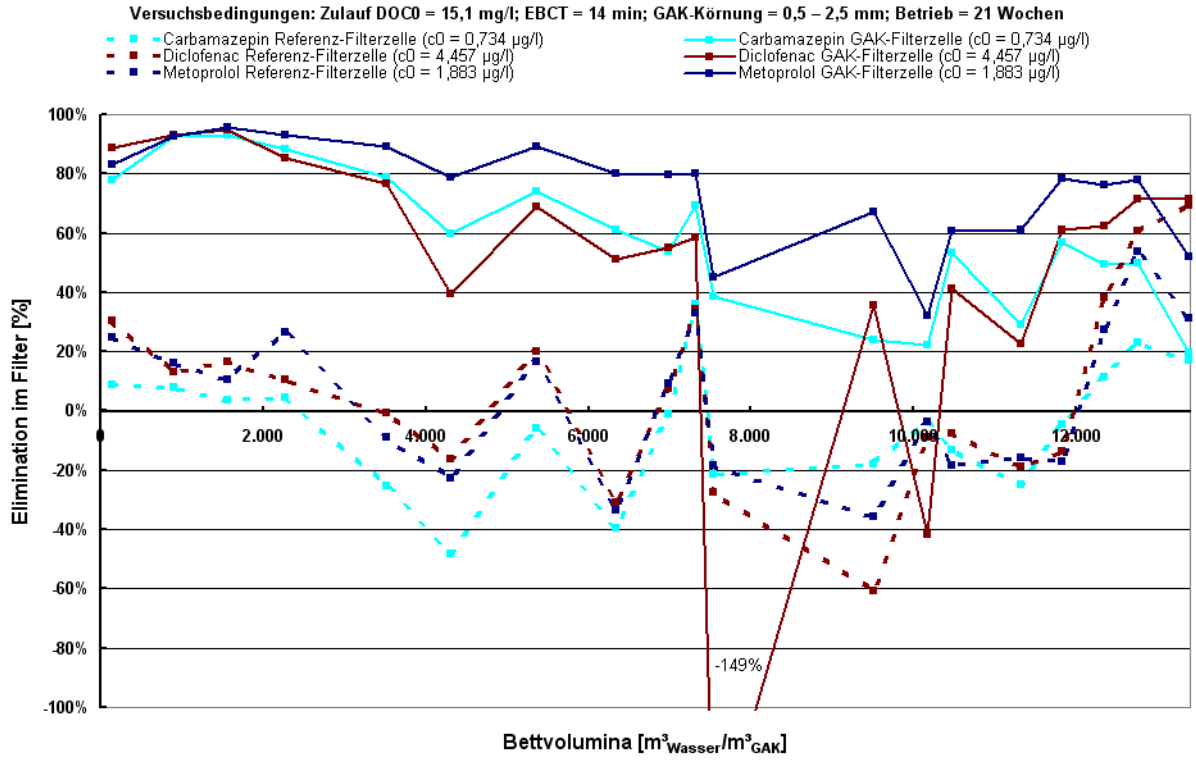

Bild 2.4: Elimination Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol, Betriebszeitraum 2. GAK

Für die Darstellungen der anderen Spurenstoffe wird auf die Langfassung des Berichtes verwiesen. Die erzielten Erkenntnisse zur Elimination von ausgewählten organischen Spurenstoffen in GAK-Filterzellen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol zeigen in beiden Betriebszeiträumen für GAK-Filter typische Durchbruchskurven. Die erzielten Eliminationen zeigen dabei eine ausgeprägte Abhängigkeit von den durchgesetzten BV und – abgesehen von einer Betriebsstörung im Betriebszeitraum der 2. GAK – einen fast durchgängig stetigen Verlauf.
- Sulfamethoxazol und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol zeigen in Bezug auf die erzielten Eliminationen für beide Betriebszeiträume einen nahezu stetigen Verlauf. Der Verlauf setzt sich jedoch nach ca. 4.000 bis 5.000 BV im negativen Bereich fort. Eine mögliche Erklärung sind u.a. Bio-Transformationsprozesse (GÖBEL et al., 2005).

- PFOA und PFOS lassen keine abschließenden Rückschlüsse auf deren Elimination zu, da diese Stoffe nur im Betriebszeitraum der 1. GAK nachgewiesen werden konnten und dort starken Konzentrationsschwankungen unterlagen.
- Bisphenol A, Amidotrizoesäure, EDTA, Ritalinsäure und TCPP zeigen stark schwankende, unstetige Durchbruchskurven. Ursachen dafür können neben hohen Konzentrationsschwankungen im Filterzulauf (Bisphenol A und Amidotrizoesäure) eine reduzierte Messgenauigkeit im unteren Konzentrationsbereich der Analysegeräte, eine verringerte Adsorption durch einen niedrigeren Konzentrationsgradienten bei geringen Konzentrationen im Filterzulauf (Ritalinsäure und TCPP) sowie eine vergleichsweise schlechte Adsorption durch die Hydrophilie (Amidotrizoesäure und EDTA) sein.

Für eine Aussage über die maximale Standzeit eines GAK-Filters bis zum Erreichen eines definierten Spurenstoffgrenzwertes können solche anhand einer Filterzelle gewonnen Durchbruchskurven nicht direkt herangezogen werden da bei einer Parallelschaltung von Filterzellen, die sich bei umgerüsteten Flockungsfiltern anbietet, verlängerte Betriebszeiten ermöglicht würden. Dieser Effekt ist dadurch bedingt, dass durch die Parallelschaltung einzelne Filterzellen über den definierten Grenzwert hinaus beladen werden können. Durch vereinfachte Annäherung von linearen Trendlinien an die ermittelten Spurenstoff-konzentrationen der GAK-Filterzelle wurde am Beispiel der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol mit anschließender Mischungsrechnung die Auswirkung der Parallelschaltung von Filterzellen rechnerisch abgeschätzt. Daraus würde sich eine um etwa 40 % verlängerte Laufzeit durch Parallelschaltung der Filterzellen im Gegensatz zum Betrieb der einzelnen GAK-Filterzelle ergeben.

2.2.3 Betriebliche Auswirkungen der GAK auf den Filterbetrieb

Bild 2.5 zeigt die Dauer der Filtrationszyklen bis zur Auslösung der automatischen Rückspülung durch das Druckkriterium. Die 1. GAK zeigte im Vergleich zur Referenz-Filterzelle verlängerte Filtrationsintervalle (Median 21,6 h) durch eine bessere Raumfiltrationswirkung. Dagegen zeigte die 2. GAK im Vergleich zur Referenz-Filterzelle ein deutlich reduziertes Filtrationsintervall (Median 6 h). Damit wäre die Filteranlage aufgrund der häufigen Rückspülungen bei Umrüstung aller Filterzellen auf die feine 2. GAK bei weiterhin hohen AFS-Konzentrationen im Filterzulauf hydraulisch nicht mehr zu betreiben.

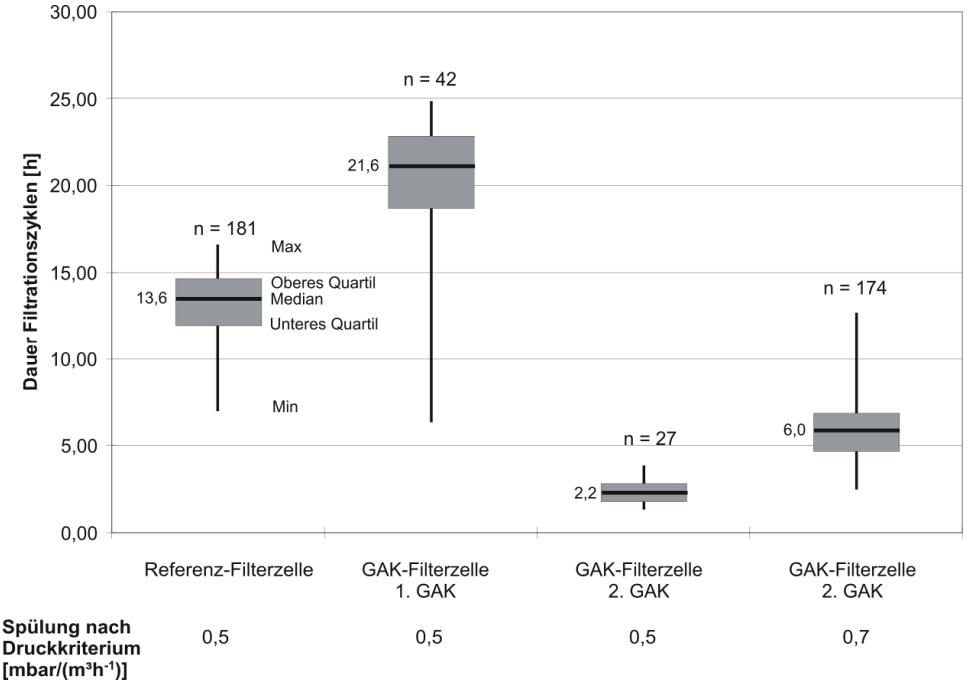

Bild 2.5: Dauer der Filtrationszyklen bis zur Auslösung der automatischen Rückspülung durch das Druckkriterium

Durch eine Optimierung der Nachklärung der KA Düren-Merken, durch die der Feststoffeintrag in den Filterzulauf reduziert würde, könnten auch GAK feinerer Körnung Verwendung finden, die in der Regel in der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit (EBCT) eine bessere adsorptive Elimination und eine längere Betriebszeit bis zum Erreichen des definierten Grenzwerts aufweisen. Die Erhöhung der EBCT ist an bauliche Bedingungen geknüpft, so dass diese hier nicht durch Vergrößerung der Betthöhe wesentlich gesteigert werden kann. Zukünftig könnte der Filter in Verbindung mit einer optimierten Nachklärung – sofern er dann zur Einhaltung der erklärten Abwasserparameter nicht mehr erforderlich ist – auf eine Adsorption von Spurenstoffen hinsichtlich seiner Regelstrategie (Behandlung nur Q_t, längere Kontaktzeit, selteneres Rückspülen) hin optimiert werden.

2.3 PAK-Zugabe in den Überstau der Flockungsfiltration (Wuppertal-Buchenhofen)

Für die großtechnische Erprobung des Einsatzes von Pulveraktivkohle im Zulauf zum Filter wurde auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen eine der 28 Filterkammern umgerüstet. Die PAK-Dosierung erfolgt aus einem Lagersilo druckseitig in die Beschickungsleitung der umgerüsteten Filterkammer. Neben der Pulveraktivkohle besteht die Möglichkeit, Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel in den Zulauf zu dosieren, um bei Bedarf den Rückhalt der Aktivkohle im Filter zu verbessern. Als Kontaktzone dient im Wesentlichen der Überstand des Filters mit einem Volumen von rund 150 m³, in den ein Rührwerk installiert wurde, um die Aktivkohle in Schwebe zu halten.

Bild 2.6: Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen und PAK-Dosierstation

Die Kontaktzeit des Abwassers mit der Aktivkohle im Filterüberstand beträgt bei Trockenwetter (v_F = 3 m/h) rund 50 Minuten und bei Mischwasserzufluss (v_F = 12 m/h) ca. 12,5 Minuten. Durch die bei Trockenwetter einmal pro Tag stattfindende Rückspülung der Filterkammer gelangt das Spülwasser/PAK-Gemisch in den Zulauf der Kläranlage und wird über den Schlammweg aus dem Abwasserkreislauf entfernt.

Das Verfahren wurde im praktischen Betrieb mit zwölf verschiedenen Versuchseinstellungen erprobt und optimiert (Tabelle 2.2). In einer ersten Phase wurden sechs Versuchseinstellungen mit einer konstanten Filterbeschickung (K) untersucht, um die betrieblichen Randbedingungen zu ermitteln und einen stabilen Filterbetrieb bei einer PAK-Dosierung in den Überstand zu erreichen. In der zweiten Phase wurde der Versuchsfilter dynamisch (D)

beschickt, so dass die Beschickung analog zur Anlagenhydraulik geregelt wurde. In dieser Phase wurde die überwiegende Anzahl von Spurenstoffmessungen durchgeführt, da auf Grund des dynamischen Betriebes ein direkter Vergleich zwischen Versuchs- und Referenzfilter möglich war.

Tabelle 2.2: Versuchsplan

	Versuchs-einstellung	Wasser-menge	PAK-Dosierung	Verhältnis Fe:PAK	Fe-Dosierung	Anzahl Messwerte		
						Spuren-stoffe	Standard-parameter	Trübung/ Druck
		[l/s]	[mg/l]	[-]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
konstante Beschickung	$K0_t$	50	0	0	0	0	5	online
	$K0_m$	150	0	0	0	0	5	online
	$K1_t$	50	20	0	0	0	13	online
	$K1_m$	150	20	0	0	0	2	online
	$K2_t$	50	20	0,1	2	3	21	online
	$K2_m$	150	20	0,1	2	3	7	online
dynamische Beschickung	D0	50-150	0	0	0	0	6	online
	D1	50-150	10	0,2	2	3	5	online
	D2	50-150	20	0	0	2	9	online
	D3	50-150	20	0,2	4	10	18	online
	D4	50-150	40	0	0	0	2	online
	D5	50-150	40	0,2	8	3	3	online

2.3.1 Elimination der Standardabwasserparameter mit PAK

Die auf den Ablauf der Nachklärung bzw. auf den Zulauf der Filtration bezogene relative Reduktion der Standardabwasserparameter CSB, TOC und DOC sowie TN_b und P_{ges} ist in Bild 2.7 dargestellt. Als Vergleichswert dient die Eliminationsleistung des Referenzfilters.

Es zeigt sich, dass mit erhöhter PAK-Dosierung die Elimination gesteigert wird und bei allen Versuchseinstellungen eine gegenüber dem Referenzfilter verbesserte Elimination der genannten Standardabwasserparameter erreicht wird. Neben der dosierten PAK hat auch das als Fällmittel eingesetzte Eisen einen Einfluss auf die Eliminationsraten, da es hierdurch zu einer Ausfällung von gelösten Substanzen und anschließender Abtrennung im Raumfilter kommt. So liegen bei gleicher PAK-Dosierung die Eliminationsraten mit Eisendosierung höher als die ohne Eisendosierung.

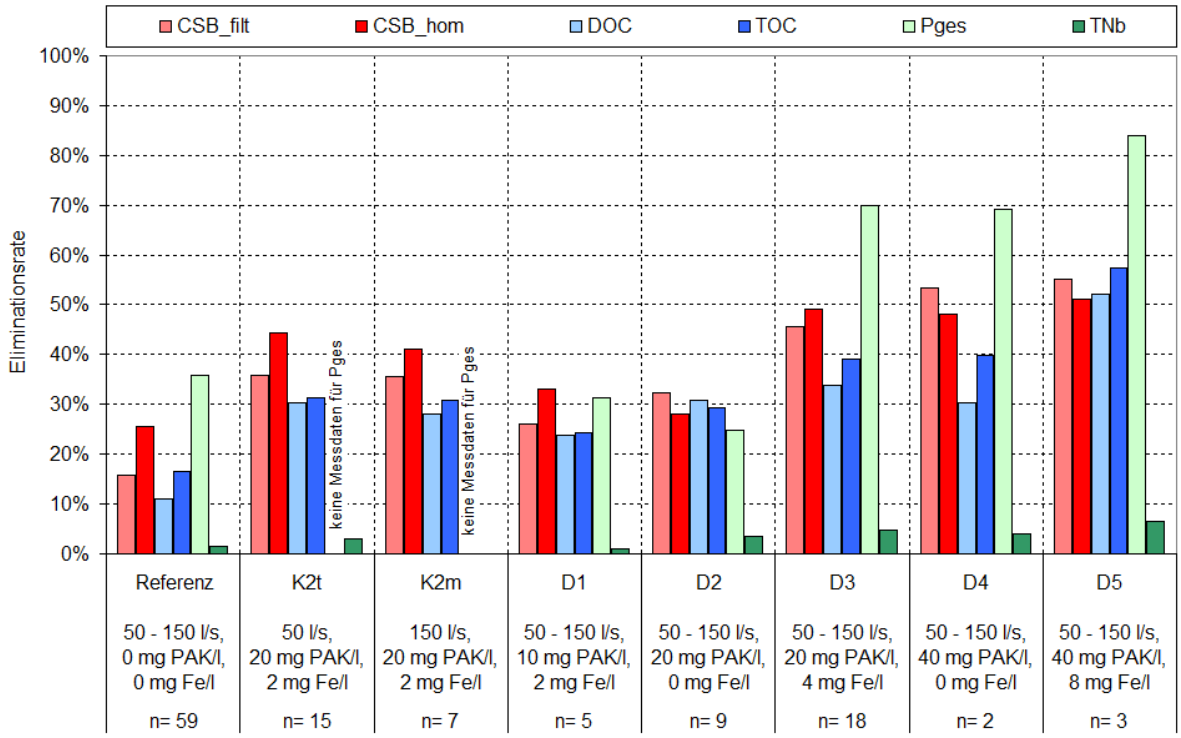

Bild 2.7: Eliminationsraten im Versuchsfilter für die Parameter CSB, TOC, DOC, TN_b und $P_{ges.}$ bei verschiedenen Versuchseinstellungen (bezogen auf Ablauf Nachklärung)

Bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l und unter einer Fällmittelzugabe von 0,2 mg Fe/mg PAK (Einstellung D3) scheint eine dauerhafte Unterschreitung des Schwellenwertes der Abwasserabgabe von 20 mg/l für den CSB erreichbar.

2.3.2 Elimination der Spurenstoffe mit PAK

Die auf den Ablauf der Nachklärung bezogene prozentuale Elimination der Spurenstoffe ist in Bild 2.8 dargestellt. Es handelt sich hierbei um Mittelwerte der jeweiligen Versuchseinstellung mit dynamischer Beschickung. Die gestrichelten Bereiche sind auf den Einfluss des Rückspülwassers zurückzuführen, welches der untersuchten Mischprobe zu einem Anteil von ca. 8 % zufließt. Eine nähere Erläuterung hierzu ist der Langfassung des Berichtes zu entnehmen.

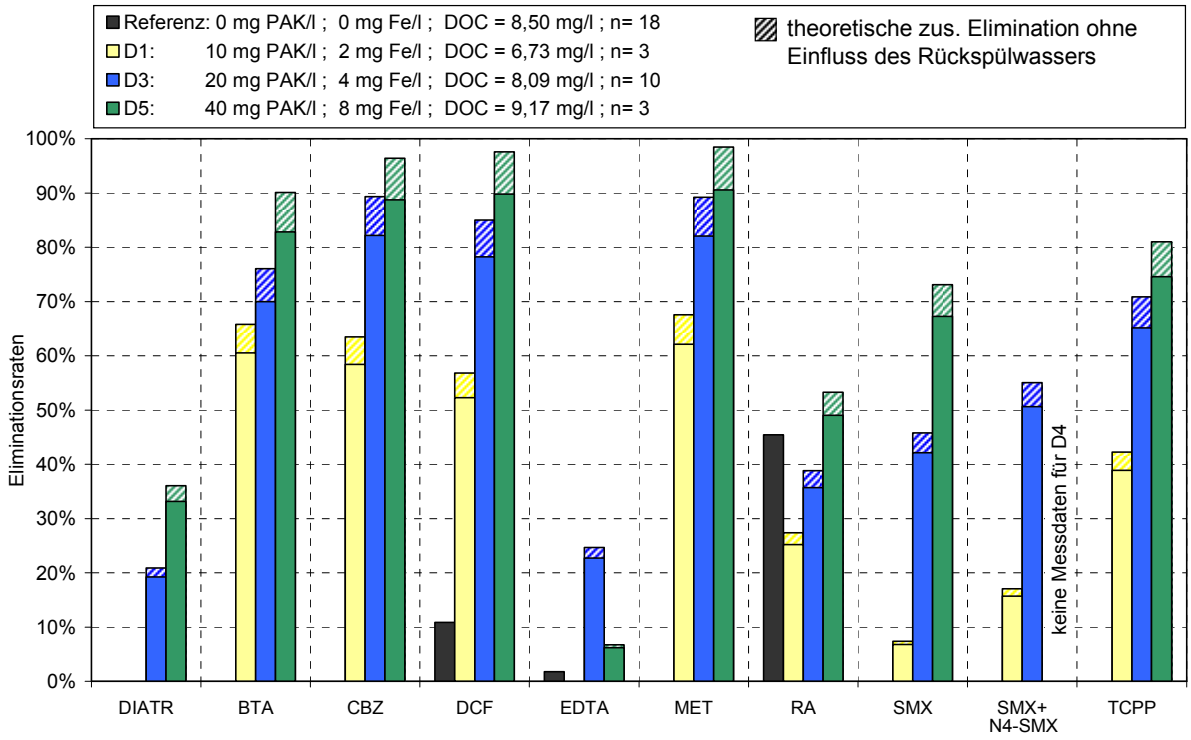

Bild 2.8: Mittlere Eliminationsraten der Spurenstoffe für verschiedene Versuchseinstellungen bezogen auf den Ablauf der Nachklärung

Es ergibt sich für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol eine gute Elimination von ca. 80 % bezogen auf den Zulauf zur Filtration. Bereinigt man diese Werte um den Einfluss des Rückspülwassers, so ergeben sich für eine Dosiermenge von 20 mg PAK/l und 0,2 mg Fe/mg PAK sogar Eliminationswerte von fast 90 %. Bei schlechter adsorbierbaren Substanzen wie Amidotrizoesäure, Ritalinsäure oder EDTA kann durch die PAK-Dosierung die Eliminationsrate kaum gesteigert werden. Betrachtet man die Eliminationsleistung bezogen auf den Zulauf zur Kläranlage, so wird deutlich, dass Bisphenol-A bereits in der biologischen Stufe bis auf das Niveau der Nachweisgrenze abgebaut wird. Weitere Stoffe wie Sulfamethoxazol, Diclofenac und Metoprolol werden ebenfalls zu einem gewissen Grad in der Biologie eliminiert, so dass sich eine Gesamtelimination für diese Stoffe von 80 bis 90 % ergibt.

2.3.3 Betriebliche Auswirkungen der PAK auf den Filterbetrieb

Die Versuche zeigen, dass eine Dosierung in den Überstand einer Filterzelle technisch realisierbar ist. Nach anfänglichen Schwierigkeiten mit der Dosiereinheit ist ein stabiler Betrieb über ein Jahr möglich gewesen. Bei Konzentrationen zwischen 10 und 40 mg/l PAK zeigte sich während der Filterlaufzeit zwar eine erhöhte Druckdifferenz, jedoch ist es kaum zu kürzeren Rückspülintervallen als im Referenzfilter gekommen.

Die maximale Feststoffbeladung des Versuchsfilters betrug 2 kg/m³ Filterbett. Dieser Wert wird auch beim Referenzfilter erreicht. Das bedeutet, dass bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l und Trockenwetterzufluss auch nach Filterlaufzeiten von 24 Stunden, dem regulären Spülintervall, noch eine Restbeladekapazität in der Größenordnung von 0,5 kg/m³, oder eine theoretische Laufzeit von weiteren 6 Stunden zur Verfügung steht. Die PAK wird im Filterbett im Mittel zu 96 % zurückgehalten und mit der Rückspülung vollständig wieder aus dem Filterbett ausgetragen. Dies konnte durch mehrere Bilanzen um die Filterzelle gezeigt werden. Sowohl für die Kontrolle der Dosierung als auch für die Ablaufkontrolle erwiesen sich zudem Trübungsmessungen als sinnvolles Überwachungsinstrument. Obwohl eine gute Korrelation zur Feststoffkonzentration vor allem in geringen Konzentrationsbereichen nicht gegeben ist, kann durch eine online Trübungsmessung sowohl ein Ausfall der Dosierung als auch ein Kohledurchbruch im Ablauf umgehend festgestellt werden.

Die PAK-Dosierung erfolgte im Rahmen dieses Forschungsprojektes nur in eine Filterzelle der Flockungsfiltration. Bei einer Umrüstung aller 28 Filterzellen sind weitere Effekte der Kohle auf den Kläranlagenbetrieb und den Schlamm zu erwarten. Da diese Einflüsse auf Grund der geringen Dosiermengen in den durchgeführten Versuchen nicht zu beobachten sind, wurden die weitere Beladung der Kohle, der Einfluss auf die Entwässerbarkeit des Faulschlammes und der Einfluss auf den Schlammvolumenindex in Laborversuchen nachgestellt.

Die aus dem Filterbett ausgetragenen PAK kann, wenn sie mit den Rückspülwässern in den Zulauf der Anlage gelangt, noch weiter beladen werden. Erste Laborversuche geben Hinweise darauf, dass Spurenstoffe zusätzlich an die Kohle gebunden werden können. Eine optimale Ausnutzung der Kohle ist durch eine Rückführung der Filterspülwässer in die biologische Stufe denkbar. Vor allem nicht biologisch abbaubare und schwer adsorbierbare Substanzen wie Amidotrizoesäure oder EDTA könnten durch eine längere Kontaktzeit mit der PAK höhere Eliminationsraten erfahren (METZGER, 2010). Bei einer Rückführung der PAK in die biologische Stufe kommt es dort zu einem erhöhten Feststoffeintrag. Ein gleichzeitiger positiver Effekt der PAK auf die Absetzeigenschaften, wie er im Laborversuch ermittelt wurde, kann diesen zusätzlichen Feststoffeintrag gegebenenfalls kompensieren.

Im Verlauf der weiteren Schlammbehandlung ist ein Anteil von ca. 9 % PAK im Faulschlamm zu erwarten. Mit einem Kohleanteil von 9 % konnte die maximale mechanische Entwässerbarkeit des Faulschlammes um rund 25 % gesteigert werden. Die betrieblichen Auswirkungen der Kohle auf die Biologie und die Schlammbehandlung können nach den im Rahmen des Projektes durchgeführten Laborversuchen zusammenfassend positiv bewertet werden.

2.4 Ersatzsysteme für die Abscheidung von PAK (Stuttgart)

In Stuttgart wurden fünf Testanlagen im halb-technischen Maßstab zur Abscheidung von Pulveraktivkohle aus Abwasser getestet (Bild 2.9 bis Bild 2.13). Neben dem Referenzsystem, einer vertikal durchströmten statischen Sedimentation, wurden ein Lamellenabscheider, ein Mikrosieb mit einer Siebfolie mit 10 µm Spaltweite, ein Tuchfiltrationsanlage mit einem Polstofftuch und eine Druckentspannungsflotation untersucht. Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, die Leistung der vier Ersatzsysteme im Vergleich zum Referenzsystem Sedimentation hinsichtlich ihrer Abscheideleistung der PAK- und Abwasserteilchen zu bestimmen.

Bild 2.9:Sedimentation

Bild 2.10: Lamellenabscheider

Bild 2.11: Mikrosieb

Bild 2.12: Tuchfilter

Bild 2.13: Druckentspannungsflotation

Für die Untersuchungen wurde ein Testfeld bestehend aus den Testanlagen und der nötigen Peripherie errichtet (Bild 2.14). Ein Teilstrom des Ablaufs aus einem der Nachklärbecken des Lehr- und Forschungsklärwerkes wurde in einem Kontaktreaktor kontinuierlich mit einem Wasser-PAK-Gemisch versetzt. Nach einer mittleren Kontaktzeit von 30 Minuten wurde das PAK-Abwasser den Testanlagen über ein Verteilbauwerk zugeführt. Bei Bedarf konnte flüssiges Eisen(III)-Chlorid zum Ablauf des Kontaktreaktors dosiert werden. Über eine vollautomatische Dosierstation konnte ebenfalls im Bedarfsfall Polymer dosiert werden.

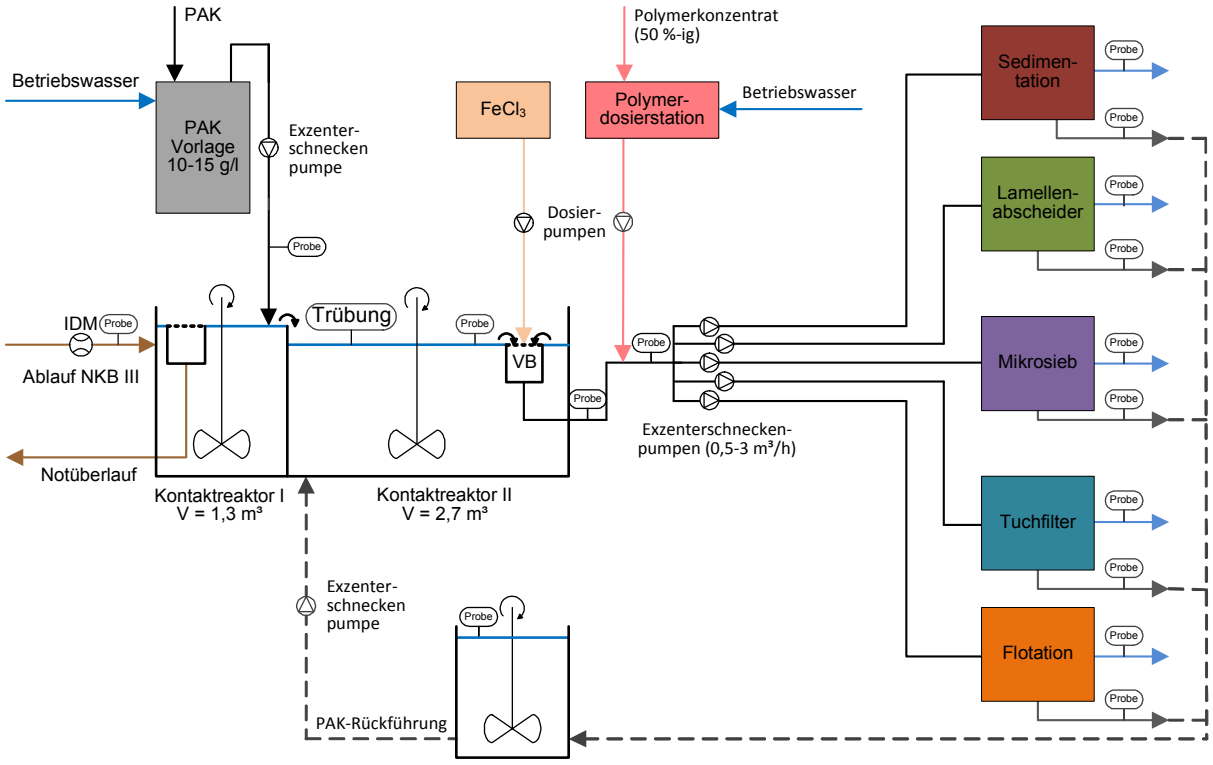

Bild 2.14: Vereinfachtes R+I-Schema des Testfeldes

Insgesamt wurden vier grundlegende Einstellungen getestet. Zuerst wurden die Testanlagen nur mit Ablauf aus der Nachklärung ohne PAK beschickt. Daraufhin folgten Testreihen mit 10 mg/l und 20 mg/l PAK, ohne und mit Zugabe von 2 mg/l bzw. 2,5 mg/l Eisen(III)-Chlorid. Diese Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Pulveraktivkohlen (Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP) durchgeführt. Anschließend wurde unter Verwendung der Donau Carbon PAK der Einfluss von Polymer getestet. Hierbei wurde das Flüssigpolymer K14-15 des Herstellers SEPAR CHEMIE mit einer Dosierung von 0,5 mg/l verwendet. Abschließend wurde das Testfeld mit einer Rückführung der abgetrennten PAK gefahren. Dazu wurden die Konzentratströme der Testanlagen gesammelt und zurück in den Kontaktreaktor gepumpt. Die Frischkohledosierung wurde auf 20 mg/l, die Eisenzugabe auf 2 mg/l und die Polymerdosierung auf 0,3 mg/l eingestellt.

2.4.1 Voruntersuchungen

Vor den eigentlichen Untersuchungen wurde die Partikelgrößenverteilung der beiden eingesetzten PAK analysiert. Im Vergleich zu den Herstellerangaben zeigten eigene Messungen mittels Laserbeugungsspektroskopie erkennbare Unterschiede. Die an der Universität Stuttgart durchgeführten Messungen stellten heraus, dass der mittlere Korndurchmesser von beiden Produkten bei etwa 25 µm lag, während sich das Kornspektrum zwischen 0,5 und 200 µm bewegte. Das Donau Carbon Produkt zeigte eine engere Partikelgrößenverteilung, was für viele Filtrations- und Abtrennverfahren von Vorteil ist.

Zur Auswahl geeigneter Fäll- und Flockungshilfsmittel sowie zur Findung der optimalen Dosiermengen, wurden sogenannte JAR-Rührtests durchgeführt. Allerdings zeigte sich schnell, dass diese in der Abwassertechnik etablierte Methode aufgrund der sehr niedrigen Feststoffkonzentrationen des PAK-Abwassergemisches nur bedingt geeignet ist. Somit wurde anstatt des Schlammspiegels im Becherglas nun der Überstand einer Probe auf abfiltrierbare Stoffe untersucht. Im späteren Verlauf wurde mittels Online-Trübungsmessung das Absetzverhalten untersucht und bewertet. Eisen(III)-Chlorid zeigte schon bei niedrigen Konzentrationen eine Wirkung auf das Flockenbild und die Absetzeigenschaften einer Probe. Im Mittel erwiesen sich 2 mg/l Wirksubstanz Eisen als guter Ausgangswert für den Betrieb des Testfeldes. Die Auswahl des richtigen Flockungshilfsmittels war schwieriger. Erst nach vielen Tests von Polymerprodukten verschiedener Hersteller zeigten stark verästelte Polymere des Herstellers SEPAR CHEMIE mit geringer Ladungsdichte die beste Wirkung bei Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,5 mg/l in Kombination mit 2 mg Fe/l.

2.4.2 Gesamtelimination der abfiltrierbaren Stoffe und PAK

Im Mittel lag die AFS-Konzentration des Ablaufs der Nachklärung des Lehr- und Forschungsklärwerks zwischen 3 und 5 mg/l. Die Zugabe von PAK führte, neben der von der PAK ausgehenden Fracht selbst, zu einem Anstieg der AFS-Konzentration um bis zu 8 mg/l. Dieser Effekt wurde deutlich stärker beim Betrieb mit der PAK Carbopal AP beobachtet. Grund für den AFS-Zuwachs könnte in dem Adsorptionseffekt der PAK auch gegenüber hochmolekularen Bestandteilen im Abwasser (z.B. Proteine) bestehen. Für Folgeprojekte wird empfohlen, diesen Effekt genauer zu untersuchen, da in der Literatur bislang keine Vermerke dazu zu finden sind. Die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid führt durch die Entstehung von Fällprodukten zu einem weiteren AFS-Zuwachs von einigen Milligramm pro Liter.

Zwischen den erreichten AFS-Rückhaltevermögen der beiden Testphasen mit der PAK SAE Super und Carbopal AP konnten zum Teil deutliche Unterschiede festgestellt werden. Bild 2.15 zeigt die mittleren AFS-Abscheideraten im Vergleich.

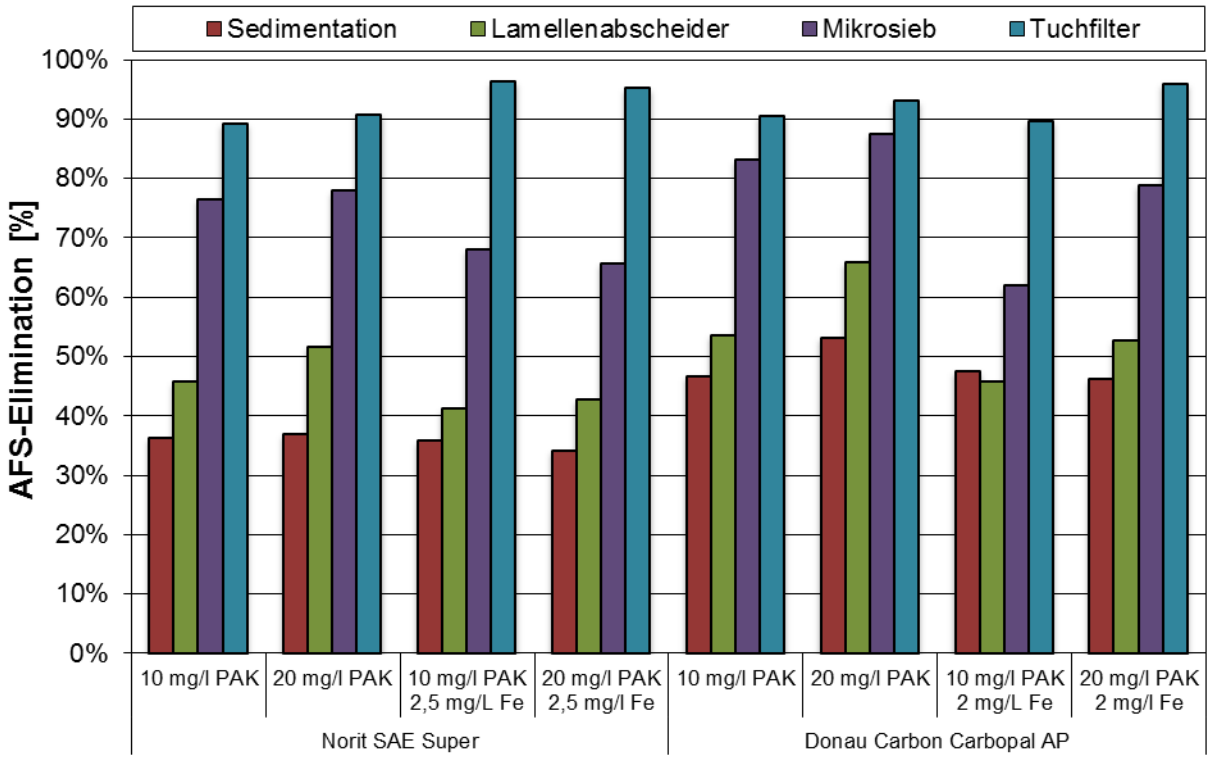

Bild 2.15: Vergleich der AFS-Elimination SAE Super und Carbopal AP

Das vertikal durchströmte Sedimentationsbecken zeigte erwartungsgemäß den geringsten AFS-Rückhalt. Für alle Testphasen ohne Polymereinsatz bewegen sich die Abscheideleistungen mit der Norit PAK im Bereich von etwa einem Drittel, während beim Einsatz der Donau Carbon PAK etwa 50 % erreicht werden konnten. Die Polymerzugabe bewirkt Abscheideraten von bis zu 75 %.

Der Lamellenabscheider zeigt eine leicht bessere Leistung als die konventionelle Sedimentation. Auch hier zeigen sich für die Betriebsphase mit der Carbopal AP geringfügig bessere Abscheideleistungen von etwa 10 % mit einem Rückhalt von ca. 55 %. Beim Polymereinsatz zeigen sich mit ca. 70 % Rückhalt sehr ähnliche Werte wie bei der Sedimentation. Von Zeit zu Zeit musste die Testanlage gründlich gereinigt werden, da das Lamellenpaket von Biofouling betroffen war.

Das Mikrosieb zeigt im Betrieb ohne Eisen den höchsten AFS-Rückhalt von etwa 80% und die längsten Filterstandzeiten von bis zu 5 Minuten. Auch hierbei zeigt der Betrieb mit der Carbopal AP eine bessere AFS-Abscheidung von ca. 10 %. Die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid verschlechtert die relativen Abscheideraten um ca. 10 % und führt zu sehr kurzen

Filterstandzeiten von unter 1 Minute. Ein Polymerbetrieb ist nicht möglich gewesen, da sich die Siebfolie schnell und stark zugesetzte, so dass die Anlage in Dauerspülung ging.

Der Tuchfilter zeigte bei allen Testphasen die besten Abscheideleistungen. Ohne PAK lag diese bei ca. 60 % und mit PAK bei über 90 %. Durch die Eisenzugabe konnte die AFS-Konzentration im Ablauf sogar bis zur Nachweisgrenze reduziert werden. Die Filterstandzeiten lagen ohne PAK bei über 3 Stunden. Mit PAK- aber ohne Eisenzugabe lagen sie immer noch über 1 Stunde erreicht wurden. Die Eisenzugabe bewirkte eine starke Verkürzung der Filterstandzeiten auf 15 bis 30 Minuten. Die Polymerzugabe führte zu wenigen Minuten Filtrationsbetrieb, bis die automatische Rückspülung eingreifen musste. Das Tuch zeigte selbst nach einem Jahr Dauerbetrieb keinerlei Abnutzung oder Leistungsminderung.

Die erste Flotationsanlage zeigte sich eher als ein Sedimentationsbecken. Grund hierfür war die Art der Lufteinmischung und die zu hohe Lage des Entspannungspunkts. Es konnten keine feinen Blasen gebildet werden, so dass die Feststoffe in dem großen Becken gut sedimentieren konnten. Die Ablaufwerte lagen dabei sogar leicht niedriger als bei dem kleineren Sedimentationsbecken. Daher wurde entschieden, die Anlage gegen eine leistungsfähigere auszutauschen. Die neue Anlage zeigte ein ausgereifteres Konzept und als Folge wesentlich feinere Blasen. Dennoch lagen die Abscheideleistungen nur bei knapp 30 % im Falle der Eisenzugabe und bei knapp unter 50 % im Polymerbetrieb. Optimierungen an der Recyclingeinstellung und der Luftmenge führten zu keiner erkennbaren Verbesserung.

Als letzte Testphase folgte der PAK-Rückführbetrieb. Hierfür mussten die Testanlagen Mikrosieb und Tuchfilter außer Betrieb genommen werden, da beide nicht für den Betrieb mit Polymer vorgesehen sind. Bis Projektabschluss konnte die gewünschte Feststoffkonzentration von über 1-2 g/l im Kontaktreaktor allerdings nicht eingestellt werden.

Abschließend betrachtet zeigt die Tuchfiltration eine interessante Alternative auf, um PAK effektiv aus Abwasser zu entfernen, welche zudem nicht zwingend eine nachfolgende Restabscheidung, wie einen Flockungsfilter benötigt. Auch der Einsatz von Mikrosieben zeigt ohne den Einsatz von Fällmitteln gute Ergebnisse, die eine erhebliche Entlastung von Flockungsfiltern darstellen könnten. In Hinblick auf die Abtrennbarkeit ist die PAK Donau Carbon Carbopal AP dem Produkt Norit SAE Super zu bevorzugen.

3 Wirtschaftlichkeit und Übertragbarkeit

Ausgehend von den Ergebnissen der in den vorstehenden Kapiteln beschriebenen Versuche im technischen Maßstab auf den Kläranlagen Wuppertal-Buchenhofen und Düren erfolgt eine Abschätzung der Übertragbarkeit auf weitere bestehende Filtrationsanlagen in NRW und eine Zusammenfassung der entsprechenden technischen Anwendungsgrenzen. Des Weiteren wird für die beiden untersuchten Standorte eine Kostenbetrachtung durchgeführt und diese zum Vergleich auf einen zuvor definierten Referenzstandort übertragen, um die Kosten beider Verfahrensvarianten miteinander vergleichen zu können.

Die Kostenbetrachtung für ein alternatives Ersatzsystem zur Verfahrenskombination im AFSF-Verfahren (Pulveraktivkohledosiereinheit, Ausgleichs- und Kontaktbecken, Sedimentationsbecken, Filtration) erfolgt basierend auf den halbtechnischen Versuchen, die im Technikum der Universität Stuttgart durchgeführt wurden, separat.

3.1 Übertragbarkeit der Verfahren auf andere Anlagen in NRW

Die Ergebnisse der großtechnischen Versuche auf den Kläranlagen Düren und Wuppertal Buchenhofen wurden unter Verwendung der ermittelten Kenngrößen, Bettvolumina für GAK und maximale Feststoffbeladung für PAK, auf den Referenzstandort KA Dülmen, dessen Ausbaugröße dem Median aller Anlagen mit Filtration in NRW entspricht, übertragen.

Bei der Umsetzung einer PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration („Verfahren Buchenhofen“) muss beachtet werden, dass die maximale Feststoffbeladung des Filters nicht überschritten wird, da es sonst zu einem instabilen Filterbetrieb und dem Verlust der Raumfilterwirkung kommen kann. Die Feststoffbeladung des Filters setzt sich aus dem Feststoffabtrieb aus der Nachklärung sowie aus der zusätzlich dosierten Pulveraktivkohle zusammen. Die Untersuchungen am Pilotstandort Buchenhofen haben gezeigt, dass bis zu einer Feststoffbeladung von B_{max}= 2 kg/m³ pro Filtrationszyklus ein durchgängig stabiler Filterbetrieb gewährleistet und gleichzeitig eine Konzentration von unter 5 mg AFS/l im Ablauf der Filtration sicher eingehalten werden kann. Zur Überprüfung, ob eine PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration auf einem anderen Kläranlagenstandort möglich ist, sind daher die AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung sowie der jeweilige Filteraufbau zu untersuchen (siehe Bild 3.1). Für detailliertere Bemessungshinweise wird auf die Langversion dieses Berichtes verwiesen.

Bei der Festbettfiltration über GAK („Verfahren Düren“) nimmt die Eliminationsleistung der Spurenstoffe über die Standzeit des GAK-Filters kontinuierlich ab. Zur Aufrechterhaltung einer gewünschten Eliminationsleistung muss daher in regelmäßigen Abständen das

Filtermaterial erneuert bzw. regeneriert werden. Hierfür ist das alte Filtermaterial aus- und anschließend das neue bzw. regenerierte Filtermaterial einzubauen. In dieser Zeit steht der Filter nicht zur Filtration zur Verfügung und das gesamte Abwasser muss über die übrigen Filterkammern abgeführt werden. Für den Einsatz von GAK im Filterbett muss daher die hydraulische Kapazität der Filtration bei regelmäßiger Außerbetriebnahme einer Filterzelle allen erforderlichen Wassermengen genügen. Die Standzeit eines GAK-Filters und damit die Häufigkeit des Filterbettaustausches hängen dabei wesentlich von den erreichbaren Bettvolumina ab. Bei den auf der KA Düren durchgeführten Untersuchungen wurden die durchgesetzten Bettvolumina für eine vorgegebene 80%ige-Elimination von Carbamazepin mit 4.200 BV ermittelt. Unter Ansatz dieses Wertes ergibt sich in Abhängigkeit der eingebauten Menge an GAK und der Filtergeschwindkeit die Standzeit des GAK-Filters. Für weitere Details wird auf die Langversion dieses Berichtes verwiesen.

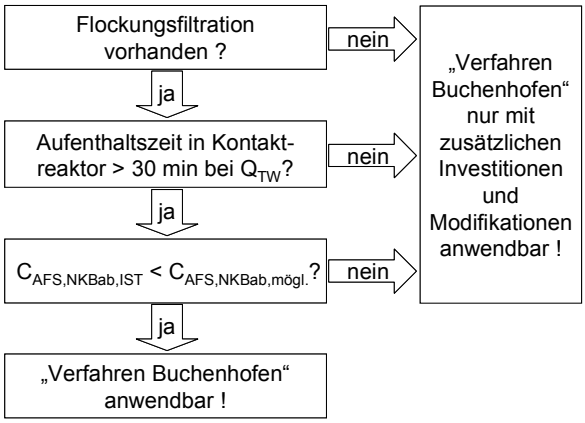

Bild 3.1: Diagramm zur technischen Umsetzbarkeit einer PAK-Dosierung in den Flockungs-raum einer Filtration

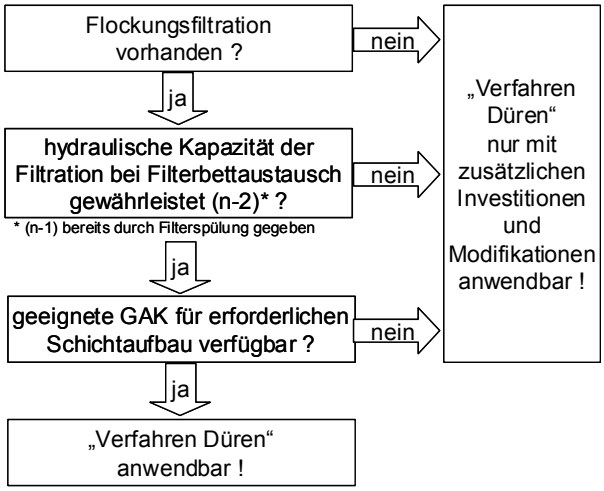

Bild 3.2: Diagramm zur technischen Umsetzbarkeit des Einsatzes von GAK im Filterbett

Neben den genannten Randbedingungen, die bei einer Übertragung auf andere Anlagen zu beachten sind, können auf Basis des Versuchsbetriebes weitere Empfehlungen bezüglich einer Umsetzung gegeben werden. Hierzu gehören die Auswahl und das Handling der GAK, die Dosiertechnik der PAK, notwendige Anpassungen der Rückspülungen und begleitende Messprogramme. Für weitere Details wird auf die Langversion dieses Berichtes verwiesen.

Da die Eignung der Verfahren zur Spurenstoffelimination sehr von der vorliegenden Abwasserbeschaffenheit abhängt, werden bei einer Übertragung der vorliegenden Versuchsergebnisse auf andere Kläranlagenstandorte dennoch vorlaufende, orientierende, halbtechnische Pilotversuche empfohlen, um die in diesem Bericht angegebenen Bemessungsgrößen für den jeweils betrachteten Standort abzusichern.

3.2 Kostenbetrachtung GAK- und PAK-Einsatz

Folgende Randbedingungen wurden als Ausgangssituation für die zusammenfassende Kostenbetrachtung festgelegt:

- Filteranlagen bestehen bereits und sind funktionstüchtig
- PAK: Berechnung für 80% des Mischwasserzuflusses
- GAK: Berechnung für 100% des Mischwasserzuflusses
- Übertragung der Versuchsergebnisse der Standorte Wuppertal-Buchenhofen und Düren ohne Berücksichtigung des Einflusses der Abwassermatrix
- Zielgröße für Bemessung der Aktivkohlestufe waren 80% Elimination von Carbamazepin
- Kläranlagendaten (z.B. Jahreswassermenge 2010) aus ELWAS-IMS
- Reduzierung der Abwasserabgabe wird nicht angesetzt
- Mögliche Kostenreduzierung durch GAK-Reaktivierung wird nicht angesetzt
- Kostenbetrachtung gemäß LAWA-Leitlinie zur Durchführung dynamischer Kosten–vergleichsrechnungen

Die wesentlichste Einflussgröße stellt die Abwasserzusammensetzung sowie deren Schwankung dar. Diese ist anlagenspezifisch sehr unterschiedlich, was insbesondere beim Vergleich der Abwässer der KA Düren-Merken und KA Wuppertal-Buchenhofen auffällt Daher ist eine Übertragung der Versuchsergebnisse auf andere Kläranlagenstandorte unter Vorbehalt zu betrachten.

Die großen Kläranlagen in NRW sind durch die beiden Pilotstandorte sehr gut repräsentiert. Um den mit 57 % mengenmäßig größten Anteil an Filteranlagen der Größenklasse 4 ausreichend zu berücksichtigen wurde als Referenzanlage beispielhaft die Kläranlage Dülmen ausgewählt.

Die ausführlichen Kostenberechnungstabellen finden sich im Anhang der Langfassung des Berichtes. An dieser Stelle werden die spezifischen Kosten miteinander verglichen (Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2). Deutlich zu erkennen sind die Hauptkostenpunkte. In beiden Verfahrensvarianten dominieren die Kosten für den Aktivkohleverbrauch die Betriebskosten und diese wiederum die Jahreskosten. Ebenfalls eindeutig sind die deutlich höheren Jahreskosten bei Verwendung der GAK im Vergleich zur PAK.

Tabelle 3.1: Vergleich der Kosten bei PAK-Ausbau bestehender Filteranlagen (EUR; Bezugsgröße Jahresabwassermenge aus ELWAS-IMS)

		PAK (Versuch D3)	
		Wuppertal-Buchenhofen	**Dülmen**
kapitalgebundene Kosten	EUR/a, netto	169.621	76.390
betriebsgebundene Kosten	EUR/a, netto	80.836	36.860
verbrauchsgebundene Kosten	EUR/a, netto	1.611.859	163.657
Jahreskosten	**EUR/a, netto**	**1.862.316**	**276.908**
	EUR/a, brutto	**2.216.156**	**329.520**
spez. Kosten	**EUR/m³, brutto**	**0,059**	**0,098**

Tabelle 3.2: Vergleich der Kosten bei GAK-Ausbau bestehender Filteranlagen (EUR; Bezugsgröße Jahresabwassermenge aus ELWAS-IMS)

		GAK (1. GAK)		GAK (2. GAK)	
		Düren	**Dülmen**	**Düren**	**Dülmen**
kapitalgebundene Kosten	EUR/a, netto	0	0	0	0
betriebsgebundene Kosten	EUR/a, netto	175.644	44.495	30.110	7.628
verbrauchsgebundene Kosten	EUR/a, netto	17.290.000	3.270.370	2.771.669	539.950
Jahreskosten	**EUR/a, netto**	**17.465.644**	**3.314.864**	**2.801.780**	**547.578**
	EUR/a, brutto	**20.784.117**	**3.944.689**	**3.334.118**	**651.618**
spez. Kosten	**EUR/m³, brutto**	**0,935**	**0,938**	**0,150**	**0,155**

Für den vergleichsweise hoch mit Suspensa und DOC belasteten Zulauf der Filtration auf der KA Düren wurden in der zweiten Versuchsreihe mit einer deutlich feineren GAK und mit einer erhöhten Aufenthaltszeit (ca. 14 statt 11 Minuten) im Festbett bessere Eliminationsraten als bei der 1. GAK für die ausgewählten Spurenstoffe erzielt. Mit der 2. GAK lässt sich eine 80 %-ige Elimination von Carbamazepin bis zu etwa 4.200 Bettvolumina sicherstellen. Bei 4.200 Bettvolumina ergeben sich für die GAK-Verfahrensweise auf der KA Düren spezifische Kosten von 0,150 EUR/m³ brutto. Um hier zu ähnlichen spezifischen Kosten wie beim PAK-Einsatz auf der KA Buchenhofen (0,059 EUR/m³ brutto) zu gelangen, müsste die Standzeit der GAK um den Faktor 2,5 auf 10.700 BV erhöht werden.

3.3 Wirtschaftlichkeitsvergleich der untersuchten Ersatzsysteme

Neben der klassischen Anordnung eines monetär aufwändigen Aktivkohle-Flockungs-Sedimentations-Filtrations-Verfahrens (AFSF-Verfahrens) sind neben der Dosierung von PAK in den Überstau eines vorhandenen Flockungsfilters weitere alternative Verfahren denkbar, die, bei zu unterstellendem gleichem Nutzen hinsichtlich der Elimination von Mikroschadstoffen, finanziell günstiger sein könnten. Hierzu zählen die Anordnung von verfahrenstechnischen Einheiten im Zulauf der Flockungsfilters, mit deren Hilfe der Flockungsfilter hinsichtlich der Feststoff-Raumbelastung entlastet und somit ein wirtschaftlicher Betrieb desselbigen trotz zusätzlicher Feststoffbelastung aus der Dosierung von Pulveraktivkohle weiter ermöglicht werden soll.

Ziel beim Betrieb der Abscheideeinheiten muss eine maximale Entnahmerate der Feststoffe bei maximaler Entnahme der Mikroschadstoffe sein. Daher ist im Rahmen des Wirtschaftlichkeitsvergleichs, je nach eingesetzter Verfahrenstechnik, der Abscheideeinheit ggf. ein Kontaktreaktor vorzuschalten, um die bemessungstechnisch angestrebte hydraulische Kontaktzeit von 30 Minuten im betrachteten Trockenwetterfall zu gewährleisten.

Hinsichtlich der Aktivkohledosierung wurde im Rahmen des Wirtschaftlichkeitsvergleichs von einer spezifischen PAK-Dosiermenge in Höhe von 20 g/m³ Abwasser ausgegangen. Eine Rückführung der Aktivkohle in einen Kontaktreaktor und somit Aufkonzentration der PAK mit dem Effekt einer erhöhten Kontaktzeit zwischen Spurenstoff und PAK – wie dies im klassischen AFSF-Verfahren der Fall ist – wurde nicht berücksichtigt

Um einen Vergleich zum klassischen AFSF-Verfahren durchführen zu können, wurden die berechneten Jahreskosten der Abscheideeinheiten denen eines derzeit im Bau befindlichen AFSF-Projektes gegenübergestellt. Hinsichtlich der betrachteten hydraulischen Leistungsfähigkeit ist dieses Projekt vergleichbar, allerdings wurde aufgrund der garantierten Aufenthaltszeit von mindestens 30 Minuten in der Adsorptionsstufe eine spezifische PAK-Dosiermenge von 10 g/m³ Abwasser angesetzt, wie dies großtechnisch im Mittel üblich ist. Da die Kosten nicht auf den Bau einer Filtrationsstufe bezogen sind, wird dieses Projekt in den nachfolgenden Grafiken als Adsorptions-Sedimentations-Verfahren (AS-Verfahren) bezeichnet.

Grundlage der Kostenberechnung bildet die Ertüchtigung einer fiktiven kommunalen Kläranlage mit 300.000 angeschlossenen natürlichen Einwohnern bzw. 700.000 EW. Es wurde davon ausgegangen, dass rund 82 % der Jahresabwassermenge einer Behandlung mittels Pulveraktivkohle unterzogen wird, was rund 35,7 Mio. m³/a oder einem angenommenen mittleren hydraulischen Zufluss von 4.500 m³/h mechanisch biologisch

vorgereinigten Abwassers entspricht. Auf diesen Wert wurden die untersuchten Abscheideeinheiten ausgelegt.

Bild 3.3 zeigt die Ergebnisse des Jahreskostenvergleichs der untersuchten Abscheideeinheiten und deren Zusammensetzung aus den Kostenblöcken Investitions- und Betriebskosten. Die ausführlichen Kostenberechnungstabellen finden sich im Anhang der Langfassung des Berichtes.

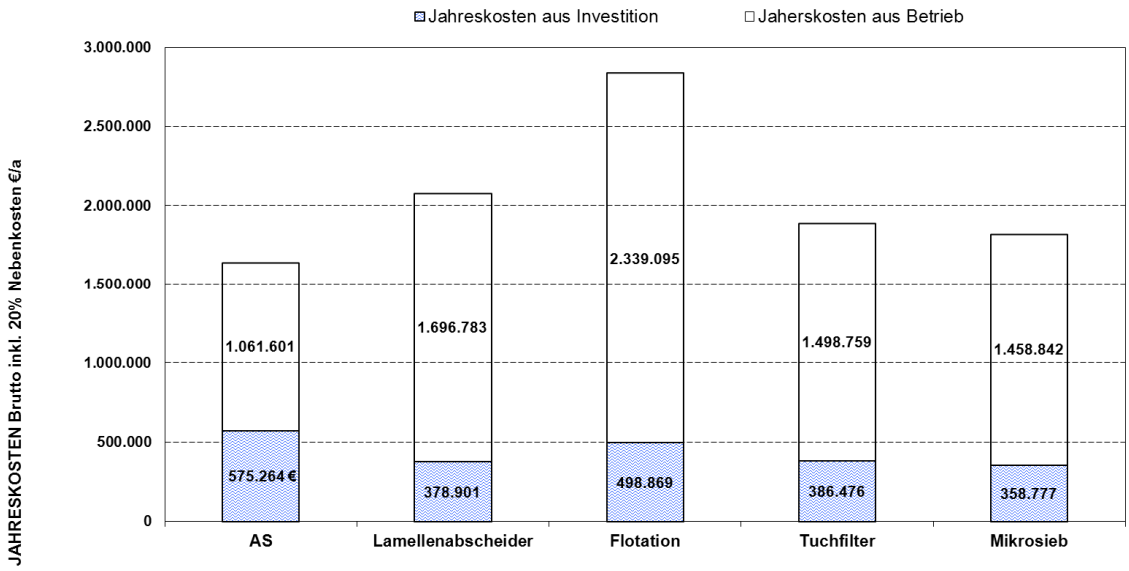

Bild 3.3: Jahreskosten der getesteten Abscheideeinheiten bei 20 gPAK/m³ im Vergleich zum AS-Verfahren mit 10 g PAK/m³

Bezogen auf eine Dosierung von 20 g PAK/m³ Abwasser verursachen Tuchfiltration und Mikrosiebung demnach die geringsten Jahreskosten auf einem annährend gleichen Niveau. Dominiert werden die Jahreskosten aller Abscheideeinheiten deutlich durch die Betriebskosten, die bis zu 70 % der Jahreskosten betragen. Die Betriebskosten werden maßgeblich durch die Kosten für PAK, Fäll- und Flockungsmittel dominiert (Lamellenabscheidung 79 %, Tuchfiltration 81 % und Mikrosiebung 83 %; in allen Fällen bei einer PAK-Dosierung von 20 g/m³).

Hervorzuheben ist, dass die Jahreskosten der Abscheideeinheiten mit einer Dosierung von 20 g PAK/m³ Abwasser gerechnet wurden. Die Dosierung von 10 g PAK/m³ Abwasser im Zulauf der Abscheideeinheiten erscheint hinsichtlich der zu erzielenden Elimination von Spurenstoffen nur im Fall der Lamellenabscheider und Flotationsanlage möglich, da nur bei diesen Verfahren eine PAK-Rückführung und Aufkonzentrierung betrieben werden könnte. Bei Tuchfiltration und Mikrosieb ist die PAK-Rückführung – wenn überhaupt – nur sehr begrenzt möglich, da die verfahrenstechnisch maximal tolerierbaren AFS-Konzentrationen im Zulauf dieser Abscheideeinheiten begrenzt sind.

4 Zusammenfassung

Durch die Nutzung von Aktivkohle bei der Abwasserreinigung können Spurenstoffe in erheblichem Umfang aus der gelösten Phase eliminiert werden. Die auf einer Vielzahl großer Kläranlagen verfügbaren Filtrationsanlagen bieten sich für einen solchen Einsatz an: Die baulichen Strukturen bestehen bereits, die Filter werden häufig mit weitgehend partikelfreiem Abwasser beaufschlagt und durch die Filtration wird ein Austrag von beladener Aktivkohle in das Gewässer vermieden.

In dem Vorhaben wurde geprüft, ob eine Zugabe von Aktivkohle bei der Flockungsfiltration ein effizientes, wirtschaftliches und im praktischen Anlagenbetrieb einsetzbares Verfahren für die Spurenstoffelimination darstellen kann. Es wurden dabei Verfahren mit pulverisierter Aktivkohle (PAK) und mit granulierter Aktivkohle (GAK) verglichen. Die Zugabe von Pulveraktivkohle in den Ablauf der Nachklärung mit einer separaten technischen Kohleabscheidung vor der Filteranlage und nachfolgender Sicherheitsfiltration wurde in verschiedenen Versuchsanlagen erprobt. Abschließend wurde der Einsatz von Aktivkohle als Ertüchtigung von Flockungsfiltrationsanlagen hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit bewertet.

Auf der KA Düren-Merken wurde eine GAK-Filterzelle analog zu den weiteren elf Filterzellen unter realen Betriebsbedingungen gefahren. Bei einem relativ hohen mittleren AFS von ca. 20 bis 30 mg/l konnte sowohl mit der groben 1. GAK als auch mit der feinen 2. GAK eine gute Elimination von abfiltrierbaren Stoffen (AFS) bis zur Bestimmungsgrenze von ca. 3–4 mg/l erzielt werden. Bei der CSB_{hom}-Elimination zeigte die 1. GAK ab ca. 4.000 durchgesetzten Bettvolumina die gleiche Elimination wie die Referenz-Filterzelle, die 2. GAK nach ca. 7.000 Bettvolumina.

Die 1. GAK zeigte im Vergleich zur Referenz-Filterzelle verlängerte Filtrationsintervalle durch eine bessere Raumfiltrationswirkung, wohingegen bei der 2. GAK auf Grund der feineren Körnung das Filtrationsintervall deutlich verkürzt wurde (Median 6 h). Damit wäre die Filteranlage aufgrund der häufigen Rückspülungen hydraulisch nicht mehr zu betreiben. Auch die Eliminationen der Spurenstoffe, gemessen als Durchbruchskurven, unterschieden sich in Abhängigkeit der verwendeten GAK. Bei der Parallelschaltung von Filterzellen kommt es zu verlängerten Betriebszeiten. Am Beispiel der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol wurde der Effekt verlängerter Betriebszeiten bei der Parallelschaltung von Filterzellen rechnerisch abgeschätzt. Daraus ergab sich eine um etwa 40 % verlängerte Laufzeit durch Parallelschaltung der Filterzellen im Vergleich zum Betrieb einer einzelnen GAK-Filterzelle.

Für die PAK-Dosierung in den Überstand einer Filterzelle der KA Wuppertal-Buchenhofen wurde eine Kohlekonzentration von 20 mg/l in Verbindung mit einer Fällmitteldosierung von 0,1 – 0,2 mg Fe/mg PAK gewählt. Bei dieser Konzentration war die spezifische Beladung der Kohle in Buchenhofen am höchsten. Die Filterstandzeiten erwiesen sich als vergleichbar mit denen des Referenzfilters ohne PAK. Die PAK wird im Filterbett im Mittel zu 96 % zurückgehalten und mit der Rückspülung wieder quantitativ aus dem Filterbett ausgetragen. Die Eliminationsleistungen bezogen auf die Parameter CSB, DOC und TOC liegen bei dem mit PAK beaufschlagten Versuchsfilter deutlich höher als im Referenzfilter. Bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l und einer Fällmittelzugabe von 0,2 mg Fe/mg PAK scheint eine dauerhafte Unterschreitung des Schwellenwertes der Abwasserabgabe von 20 mg/l für den CSB erreichbar.

Bei den Spurenstoffen ergibt sich durch die PAK-Zugabe für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol eine gute Elimination von ca. 80 – 90 % bezogen auf den Zulauf zur Filtration. Bei schlechter adsorbierbaren Substanzen kann die Elimination durch die PAK-Dosierung kaum gesteigert werden.

Von den vorgeschalteten Abscheideeinrichtungen zeigt die Tuchfiltration die interessanteste Alternative auf, um PAK effektiv aus Abwasser zu entfernen. Auch der Einsatz von Mikrosieben zeigt gute Ergebnisse. Nach einem Wirtschaftlichkeitsvergleich sind Tuchfiltration und Mikrosiebung die kostengünstigsten Verfahren zur Abscheidung von Pulveraktivkohle, gefolgt von Lamellenabscheidung und mit großem Abstand der Flotation.

Für einen wirtschaftlichen Betrieb einer GAK-Filtration sind die erreichbaren Bettvolumina (BV) von entscheidender Bedeutung. Bei der PAK-Dosierung ist die gewählte Dosierkonzentration die entscheidende Größe für die Kosten. In beiden Verfahrensvarianten dominieren die Kosten für den Aktivkohleverbrauch die Betriebskosten und diese wiederum die Jahreskosten. Dabei ergeben sich für die im Rahmen dieses Projektes verwendeten Aktivkohleprodukte und bei den untersuchten Kläranlagenstandorten, die ihre jeweiligen Spezifika aufweisen, deutlich höhere Jahreskosten beim Einsatz der GAK als beim Einsatz von PAK. Um zu ähnlichen spezifischen Kosten zu gelangen müsste die Standzeit der GAK von 4.200 auf 10.700 BV deutlich erhöht werden.

Literaturverzeichnis

GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C. S.; JOSS, A. und GIGER, W. (2005): Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment, Eviron. Sci. Technol., vol. 39, no.11, pp. 3981 – 3989

LANUV-NRW (2012): Kläranlagenkataster für Nordrhein-Westfalen (NIKLAS-KOM), Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Datenstand 2012, Düsseldorf

METZGER, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser, Dissertation, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München

STATISTISCHES BUNDESAMT (2009): Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Fachserie 19 Reihe 2.1, erschienen 2009, Datenstand 2007