

Fachhochschule Köln  
University of Applied Sciences Cologne



**Stadtentwässerungs-  
betriebe Köln, AöR**

**U N I K A S S E L  
V E R S I T Ä T**



Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft  
Fachbereich Bauingenieurwesen

Forschungs- und Entwicklungsprojekt

**„Beeinflussung von Gewässern und Abwasserreinigung  
durch die Zugabe von Stoffen in Freispiegelkanälen  
zur Geruchsminimierung“**

Kurzbericht

September 2005



**Forschungs- und Entwicklungsvorhaben:** „Beeinflussung von Gewässern und Abwasserreinigung durch die Zugabe von Stoffen in Freispiegelkanälen zur Geruchsminimierung“

**Auftraggeber:** Ministerium für Umwelt und Naturschutz,  
Landwirtschaft und Verbraucherschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV)  
Schwannstraße 3  
  
40476 Düsseldorf

**Auftragnehmer:** Fachhochschule Köln  
Claudiusstraße 1  
  
50678 Köln  
  
Projektleitung und  
Projektbearbeitung: Prof. Dr.-Ing. Rainer Feldhaus

**mit den Kooperationspartnern:** Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR  
Ostmerheimer Str. 555  
  
51109 Köln  
  
Projektleitung: Dr. Andrea Poppe  
Projektbearbeitung: Abteilung Abwasserinstitut  
Abteilung Betrieb Klärwerke und Netze

**und der**

Universität Kassel  
Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft  
Kurt-Wolters-Straße 3  
  
34125 Kassel

Projektleitung: Prof. Dr.-Ing. Franz-Bernd Frechen  
Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Michaela Frey

**Projektbegleitung:** Abwasserbetrieb Troisdorf, AöR, Poststraße 105, 53840 Troisdorf  
Dipl.-Ing. Volker Jansen  
  
Landesumweltamt NRW, Wallneyer Straße 6, 45133 Essen  
Dipl.-Ing. Hans-Josef Ruß  
  
Landesumweltamt NRW, Wallneyer Straße 6, 45133 Essen  
Dr. Hans-Dieter Stock



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeine Hinweise	3
2.2	Wodurch kommt es zur Geruchsstoffentstehung in Freispiegelkanälen?	3
2.2.1	Einführung und offene Fragen	3
2.2.2	Übersicht über die Laborversuche	5
2.2.3	Untersuchungsergebnisse zur Sulfidentwicklung in Kanalisationen über Desulfuration	5
2.2.4	Untersuchungsergebnisse zur Sulfidentwicklung in Kanalisationen über Desulfurikation	6
2.2.4.1	Desulfurikation in der Wasserphase	6
2.2.4.2	Bedeutende Einflussfaktoren für eine Desulfurikation in Sichelhaut und Sediment	6
2.2.5	Übersicht über die Untersuchungsergebnisse zur Sulfidentwicklung in Kanalisationen	8
2.2.6	Weniger bedeutende Einflussfaktoren für eine Desulfurikation	8
2.2.7	Hemmfaktoren auf das Wachstum sulfatreduzierender Bakterien	9
2.3	Geruchsmessung und Geruchsstoffidentifizierung	11
2.3.1	Messen von Geruch	11
2.3.2	Untersuchungsergebnisse der durchgeführten Messungen	12
2.4	Punkteinleitung von Geruch durch Indirekteinleiter	14
2.5	Bewertung weiterer Einflussfaktoren auf die Geruchsstoffentstehung	16
2.5.1	Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien	16
2.5.2	Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen aus Indirekteinleitern	17
2.5.3	Wassersparmaßnahmen	17
2.5.4	Abwassertemperatur	18
2.5.5	Ablagerungsverhalten und Zusammensetzung von Fest- und Schwebstoffen	19
<b>3</b>	<b>Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“</b>	<b>21</b>
3.1	Übersicht über Abwasserbehandlungsmaßnahmen zur Geruchsminimierung	21
3.2	Anwendung von KRONOFLOC und NUTRIOX im Kanalnetz	22
3.2.1	Zusammensetzung von KRONOFLOC und NUTRIOX	22
3.2.2	Dosierung von KRONOFLOC und NUTRIOX in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen	22
3.2.2.1	KRONOFLOC-Dosiermengen und -Dosierstrategie	27
3.2.2.2	NUTRIOX-Dosiermengen und -Dosierstrategie	27
3.2.3	Dosierung von NUTRIOX im linksrheinischen Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim	30
3.3	Untersuchungsergebnisse zur Anwendung von KRONOFLOC	33
3.3.1	Prozesse in der Kanalisation infolge Dosierung	33
3.3.2	Sachgerechte Dosierung	35
3.3.2.1	Geruchsbelastung des Abwassers und der Kanalluft	35
3.3.2.2	Effizienz des Dosierstoffs und der Dosierstrategie von KRONOFLOC	36
3.3.3	Auswirkungen einer sachgerechten Dosierung auf Kläranlage und Gewässer	37
3.3.3.1	Auswirkungen auf eine Kläranlage	37
3.3.3.2	Auswirkungen auf Gewässer	39
3.4	Untersuchungsergebnisse zur Anwendung von NUTRIOX	41
3.4.1	Prozesse in der Kanalisation infolge Dosierung	41
3.4.2	Sachgerechte Dosierung	44
3.4.2.1	Geruchsbelastung des Abwassers und der Kanalluft	44
3.4.2.2	Effizienz des Dosierstoffs und der Dosierstrategie von NUTRIOX	44
3.4.3	Auswirkungen einer sachgerechten Dosierung auf Kläranlage und Gewässer	45
3.4.3.1	Auswirkungen auf eine Kläranlage	46
3.4.3.2	Auswirkungen auf Gewässer	46
3.5	Mittelwahl	48
3.5.1	Bewertung nichtmonetärer Aspekte	48
3.5.2	Kostenbetrachtung	49
3.6	Effizienz einer Wasserstoffperoxyddosierung	51
<b>4</b>	<b>Leitfaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Geruchsminderung</b>	<b>53</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>57</b>



# 1 Einleitung

Insbesondere in den Sommermonaten kann es zu Geruchsemissionen aus der Kanalisation kommen. Abhilfe sollen geruchsvermeidende bzw. –vermindernde Substanzen schaffen, die im Kanal dem Abwasserstrom zudosiert werden. Gebräuchlich sind u. a. Sauerstoffspender (z. B. Wasserstoffperoxid, Nitratverbindungen), saure Eisensalze oder alkalische Verbindungen (z. B. Kalk-Produkte, Natriumaluminat). Die Nutzung solcher Substanzen nimmt zu, da das Problem von Geruchsemissionen aus der Kanalisation in den letzten Jahren aus bisher noch nicht geklärten Gründen vermehrt auftritt. Das stoffliche Verhalten der verwendeten Mittel in Freispiegelkanälen und die Auswirkungen der Substanzen auf Kläranlage und Gewässer sind bisher allerdings noch nicht untersucht worden. Unzureichend bekannt ist auch der Zusammenhang zwischen Dosiermenge und Dosiererfolg der eingesetzten Mittel, d. h. die „Dosis-Wirkungs-Beziehung“. Eine Überdosierung ist aus wirtschaftlichen Gründen sowie einer möglichen Belastung der Kläranlage und ggf. auch des Gewässers zu vermeiden.

Die Projektziele lassen sich einem grundlagen- und einem verfahrensorientierten Bereich zuordnen.

Im Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“ (Kapitel 2) ging es um die Beantwortung der Fragestellungen:

- Wodurch kommt es zur Geruchsstoffentstehung in Freispiegelkanälen?
- Mit Hilfe welcher Methode lässt sich „Geruch“ zur Beurteilung der Effizienz geruchsminimierender Substanzen objektiv erfassen und quantifizieren?
- Kann Abwasser aus Indirekteinleitungen als ein maßgebender Verursacher für Geruchsbelastungen in Kanalisationen identifiziert werden?
- Inwieweit beeinflussen verschiedene Faktoren (Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien, Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen von Indirekteinleitern, Wassersparmaßnahmen, Abwassertemperatur, Ablagerungen etc.) die Geruchsstoffentstehung?

Der Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“ (Kapitel 3) befasste sich mit der Dosierung geruchsreduzierender bzw. –vermeidender Substanzen in den Abwasserstrom. In diesem Zusammenhang konnten drei in ihrer Wirkungsweise unterschiedliche Substanzen näher untersucht werden.

Der Schwerpunkt der Betrachtung lag auf der Verwendung der Eisen(II)chlorid-Lösung KRONOFLOC und der Calciumnitrat-Lösung NUTRIOX. Folgende Fragen waren zu klären:

- Wie verhalten sich KRONOFLOC und NUTRIOX beim Transport in der Kanalisation?
- Welche Dosierung von KRONOFLOC und NUTRIOX ist sachgerecht, d. h. effizient in Bezug auf ihr Ziel der Geruchsminimierung und sparsam in der Dosierung?
- Welche Auswirkungen haben KRONOFLOC und NUTRIOX bei sachgerechter Dosierung auf Kläranlage und Gewässer?

NUTRIOX wird, zeitweise begleitet durch ein Abwassermessprogramm, seit mehreren Jahren im linksrheinischen Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim eingesetzt. In Ergänzung hierzu wurden im Rahmen des vorliegenden Projektes KRONOFLOC und NUTRIOX in einem Versuchsprogramm in einer rechtsrheinisch gelegenen Kölner Kanal-Teststrecke (Teststrecke Köln-Ensen) angewendet.

In einer Kanal-Teststrecke der Stadt Mönchengladbach wurde, parallel zu den Kölner Untersuchungen, in einem gesondert abgewickelten Versuchsprogramm die Dosierung von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) betrachtet. Hier war folgende Frage zu klären:

- Wie effizient ist eine Wasserstoffperoxid-Dosierung zur Geruchsminimierung?

Eine Untersuchung der Auswirkungen von Wasserstoffperoxid auf Kläranlagen und Gewässer war nicht vorgesehen und erübrigt sich, da die Substanz nach Dosierung in den Abwasserstrom in  $H_2O$  und  $O_2$  umgesetzt wird und daher keine negativen Auswirkungen auf Kläranlage und Gewässer erwarten lässt.

Kapitel 4 gibt einen Leitfaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Minderung der Geruchstoffentwicklung in Freispiegelkanälen durch Behandlung des Abwassers an die Hand.

## 2 Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“

### 2.1 Allgemeine Hinweise

Im Arbeitsbereich „Grundlagen der Geruchsstoffentstehung“ galt es die grundlegenden Zusammenhänge zu untersuchen, die zu einer Geruchsstoffentstehung in Abwasserkanälen führen. Unter Beachtung des derzeitigen Wissensstandes und der noch offenen Fragestellungen ergeben sich folgende wesentliche zu klärende Fragestellungen:

- Wodurch kommt es zur Geruchsstoffentstehung in Freispiegelkanälen?
- Mit Hilfe welcher Methode lässt sich „Geruch“ zur Beurteilung der Effizienz geruchsminimierender Substanzen objektiv erfassen und quantifizieren?
- Kann Abwasser aus Indirekteinleitungen als ein maßgebender Verursacher für Geruchsbelastungen in Kanalisationen identifiziert werden?
- Inwieweit beeinflussen weitere Faktoren (Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien, Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen von Indirekteinleitern, Wassersparmaßnahmen, Abwassertemperatur, Ablagerungen) die Geruchsstoffentstehung?

Neben Literaturlauswertungen, Umfragekampagnen und der Analyse verfügbarer Daten wurden zur Beantwortung der Fragen Laboruntersuchungen an der Universität Kassel durchgeführt.

### 2.2 Wodurch kommt es zur Geruchsstoffentstehung in Freispiegelkanälen?

#### 2.2.1 Einführung und offene Fragen

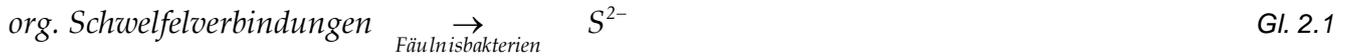
Geruchsprobleme im Abwasserbereich gehen oft mit Fäulnisprozessen und somit mit hohen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre einher. Sulfide im Abwasser und vor allem Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) in der Kanalatmosphäre mit seinem als sehr unangenehm empfundenen Geruch bei Konzentrationen von wenigen Mikrogramm pro Kubikmeter sind daher von großer Bedeutung für Geruchsbelästigungen aus Abwasseranlagen.

Die Geruchsstoffentstehung wurde daher exemplarisch anhand der Sulfidentwicklung untersucht.

Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) kann sowohl gasförmig als auch in gelöster (hydratisierter) Form vorliegen. Er entsteht unter anaeroben Bedingungen durch biogene Vorgänge, die hauptsächlich in der Sielhaut ablaufen, wobei nach heutigem Kenntnisstand zwei Entstehungswege zu unterscheiden sind:

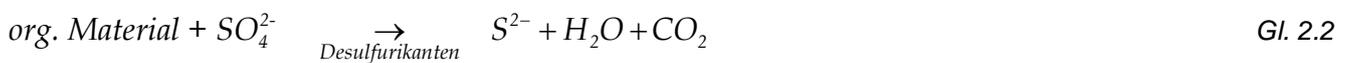
- Desulfurikation
- Desulfuration

Bei der Desulfuration (Gl. 2.1) wird Sulfid innerhalb des Abwassers u.a. durch anaeroben Abbau von schwefelhaltigen Aminosäuren (Cystein, Methionin, Taurin, Cystin) der Eiweiße gebildet. Dieser Prozess wird durch hydrolysierende und fermentative Fäulnisbakterien (z. B. Escherichia Coli, Bacillus subtilis) vollzogen.



Sulfid kann nach LOHSE (1986) durch Desulfuration in der fließenden Abwasserwelle verstärkt in mit Eiweißstoffen hoch belasteten Abwässern, z. B. aus Tierverwertungsbetrieben, gebildet werden.

Bei der Desulfurikation (Gl. 2.2) reduzieren Bakterien der Art Desulfovibrio, so genannte *Desulfurikanten*, unter überwiegend anaeroben Bedingungen ( $< 0,1 \text{ mg/l O}_2$ ) Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) oder Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) zu Sulfidionen ( $\text{S}^{2-}$ ) (Sulfatatmung; dissimilatorische Sulfatreduktion).



Nach THISTLETHWAYTE (1972) korreliert die *Sulfidentwicklung in der Sielhaut* mit der Sielhautdicke. Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Sulfidentwicklung bei häuslichem Abwasser hauptsächlich in der Sielhaut stattfindet, so dass in der Literatur die *Sulfidentwicklung in den Ablagerungen* als nicht wesentliche Quelle angesehen wird. Mittels mikrobiologischer Untersuchungen unter Standardbedingungen konnten sulfatreduzierende Bakterien auch in Ablagerungen von Kanälen nachgewiesen werden. Da in verschiedenen Gemeinden Nordrhein-Westfalens Geruchsprobleme an Stellen aufgetreten sind, an denen kaum Sielhaut, jedoch verstärkt Ablagerungen zu beobachten waren, ist dieser Sachverhalt durch Laborversuche einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

In Sydney, Australien, konnte durch Einleitungen von Abwässern aus einer Färberei und unter für das Wachstum von sulfatreduzierenden Bakterien anderen günstigen Randbedingungen (z. B. eine geringe Wiederbelüftung) eine starke Sulfidentwicklung über Desulfurikation innerhalb des Abwassers festgestellt werden (THISTLETHWAYTE, 1972).

Inwieweit die Erfahrungen aus Sydney, aufgrund anderer Witterungs- und Abwasserverhältnisse, auf die Sulfidentwicklung nordrhein-westfälischer Kanalsysteme übertragbar sind, muss noch überprüft werden.

Ob die Sulfidentwicklung auch unter für das Wachstum sulfatreduzierender Bakterien günstigen Randbedingungen weiterhin hauptsächlich in der Sielhaut stattfindet oder nicht das Einleiten industrieller Abwässer mit hohen Konzentrationen an Kohlenstoffverbindungen eine Sulfidentwicklung in der flüssigen Phase oder in den Ablagerungen initialisieren und/oder erhöhen können, ist nicht ausreichend geklärt.

### 2.2.2 Übersicht über die Laborversuche

Die Geruchsstoffentstehung wird exemplarisch im Rahmen aufwendiger Laborversuche anhand der Sulfidentwicklung im Vergleich der untersuchten Medien untereinander (Sediment, Sielhaut, fließende Welle) abgeschätzt.

Die Versuchsanlagen für die Untersuchungen bestehen im Wesentlichen aus einem Reaktor, Rührwerk sowie diverser online Mess- und Regeltechnik. Das verwendete Abwasser stammte aus der Kanalisation und wurde je nach Zielsetzung mit Stoffzugaben aufgestockt.

Die Sulfidentwicklung in der Wasserphase bzw. im Sediment sind in doppelwandigen Batchreaktoren aus Glas untersucht worden. Die für die Untersuchungen zum „Sediment“ verwendeten Feststoffe wurden in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen in fest installierten Sedimentfallen gesammelt.

Für die Untersuchungen des Einflusses der Sielhaut auf die Sulfidentwicklung ist ein mit Sielhaut bezetzter Rohrreaktor verwendet worden, der sich aus 9 einzeln herausnehmbaren Segmenten zusammensetzt.

### 2.2.3 Untersuchungsergebnisse zur Sulfidentwicklung in Kanalisationen über Desulfuration

Nach LOHSE (1986) müssen im Abwasser zur Bildung von 10 mg/l Sulfidschwefel, bei vollständiger Freisetzung des organisch gebundenen Schwefels, ca. 1.000 mg/l Proteine enthalten sein. Bei einem Schwefelgehalt von 1% in den Proteinen entspricht dies etwa einer BSB<sub>5</sub>-Konzentration von 700 mg/l bis 800 mg/l.

Im Rahmen von Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass durch Desulfuration (Proteinabbau) in der fließenden Abwasserwelle und einer BSB<sub>5</sub>-Konzentration von im Mittel 1.000 mg/l, eine Sulfidentwicklung von bis zu 1,64 mg S<sup>2-</sup>/(l\*h) bzw. 4,49 mg S<sup>2-</sup>/(g oTS\*I\*h) stattfinden kann.

Eine Desulfuration (Abbau organischer Schwefelverbindungen) wurde bereits bei einer Abwassertemperatur von 20°C festgestellt.

#### **Fazit:**

- Bei punktuellen Industrieinleitungen mit einer hohen Konzentration an organischen Schwefelverbindungen sowie gleichzeitiger hoher BSB<sub>5</sub>-Konzentration von im Mittel 1.000 mg/l, wie dies z. B. bei der punktuellen Abwassereinleitung aus Lebensmittelindustrien der Fall sein kann, kann über *Desulfuration* (Proteinabbau) eine Sulfidentwicklung im Abwasser stattfinden.
- Bei häuslichem Abwasser mit einer üblichen BSB<sub>5</sub>-Konzentration von 300 mg/l spielt die Desulfuration, infolge der in geringen Konzentrationen vorhandenen organischen Schwefelverbindungen, eine untergeordnete Rolle.

## 2.2.4 Untersuchungsergebnisse zur Sulfidentwicklung in Kanalisationen über Desulfurikation

### 2.2.4.1 Desulfurikation in der Wasserphase

In der Wasserphase wurde bei den Laborversuchen, trotz Zugabe von sulfatreduzierenden Bakterien (SRB), organischer Substanzen, Sulfat sowie einer Erhöhung der Abwassertemperatur auf bis zu 23 °C, keine Desulfurikation (Sulfatatmung) festgestellt.

**Fazit:** Bei einem Kanal ohne Sielhaut und ohne Ablagerungen ist auch bei mitgeschwemmten sulfatreduzierenden Bakterien in der fließenden Abwasserwelle durch Desulfurikation (Sulfatatmung) keine Sulfidbildung zu erwarten.

### 2.2.4.2 Bedeutende Einflussfaktoren für eine Desulfurikation in Sielhaut und Sediment

Die Laborversuche wurden mit für sulfatreduzierende Bakterien (SRB) als optimal geltenden Wachstumsbedingungen durchgeführt. Hierfür wurden extrem hohe BSB<sub>5</sub>-Konzentrationen (500 mg BSB<sub>5</sub>/l) sowie extrem hohe Sulfatkonzentrationen von 600 mg/l gezielt eingestellt. Zur Untersuchung des Einflusses der organischen Belastung bzw. des Einflusses der Sulfatkonzentration wurden bei den Laborversuchen diese Parameter variiert.

#### ***Einflussfaktor: Aerobe / Anoxische / Anaerobe Milieubedingungen***

Im Rahmen der Laborversuche zur Sulfidproduktion im Sediment und in der Sielhaut konnte unter *anoxischen Milieubedingungen* (Nitratkonzentration > 0,5 mg NO<sub>3</sub>-N/l) sowie *aeroben Milieubedingungen* (Sauerstoffkonzentration > 0,5 mg O<sub>2</sub>/l) keine Desulfurikation festgestellt werden. Diese Wirkung wurde zudem nicht durch Zugaben von organischen Substanzen und/oder Sulfat beeinflusst.

**Fazit:** Eine Desulfurikation findet nicht unter anoxischen oder aeroben Milieubedingungen statt.

Die nachfolgenden Ausführungen stützen sich auf Ergebnisse von Laborversuchen, die unter anaeroben Milieubedingungen durchgeführt wurden.

#### ***Einflussfaktor: Fließzeit***

Die maximale Sulfidproduktionsrate stellte sich im Rahmen der Laborversuche zur „Sielhaut“ und zum „Sediment“ ca. zwei Stunden nach Versuchsbeginn ein und blieb anschließend weitgehend konstant. Der Substratabbau erfolgte zunächst logarithmisch, dann zunehmend stationär und später mit abnehmender Abbaurate gemäß der MICHAELIS-MENTEN-Beziehung.

#### ***Einflussfaktor: organische Belastung (BSB<sub>5</sub>)***

Die Laborversuche zur „Sielhaut“ und zum „Sediment“ zeigten, dass die Sulfidproduktionsrate wesentlich durch die im Abwasser enthaltene Konzentration an organischer Substanz beeinflusst wird. Bei BSB<sub>5</sub>-Konzentrationen > 500 mg/l war eine deutliche Zunahme der Sulfidproduktionsrate zu beobachten.

**Fazit:**

- Belastungsschwankungen im Abwasser durch organische Substanzen, z. B. verursacht durch punktuelle Industrieabwassereinleitungen der Lebensmittelindustrie, führen zu unterschiedlich hohen Sulfidproduktionsraten. Nur eine an die stofflichen Abflussbedingungen im Kanal adaptierte Dosierstrategie führt zu einem effektiven Geruchsmanagement.
- Ablagerungen im Kanal stellen eine potentielle Quelle der Sulfidproduktion dar. Besonders in Kanalhaltungen mit punktueller Einleitung von organisch hoch belasteten Abwässern aus der Industrie sollten bei Geruchsproblemen das Auftreten von Ablagerungen geprüft und entsprechende Gegenmaßnahmen, wie z. B. die Durchführung von gelegentlichen Schwallspülungen, eingeleitet werden.

**Einflussfaktor: Sulfatgehalt**

Die Laborversuche zur „Sielhaut“ zeigten, dass die Sulfidproduktionsrate durch die im Abwasser enthaltene Konzentration an Sulfat beeinflusst wird. Die Sulfidproduktionsrate nahm bei einer Sulfatkonzentration  $> 600$  mg/l deutlich zu. In niedrigen Sulfatkonzentrationsbereichen ( $< 200$  mg/l) ist kein direkter Einfluss auf die Sulfidproduktion festzustellen. Die maximalen Sulfidproduktionsraten fanden sich bei einem Sulfat- zu BSB<sub>5</sub> -Verhältnis von 1,5:1 bis 2:1.

Die Laborversuche zum „Sediment“ zeigten, dass mit steigender Sulfatkonzentration im Abwasser die Sulfidproduktionsrate anstieg. Zudem wurde deutlich, dass bereits bei niedrigen Sulfatkonzentrationen Sulfid produziert wurde, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass in die Sedimentschichten diffundiertes Sulfat dort als Sauerstoffreserve fungierte und somit auch bei niedrigen Sulfatkonzentrationen hohe Sulfidproduktionsraten hervorrief.

**Fazit:** Belastungsschwankungen im Abwasser durch Sulfat, z. B. verursacht durch punktuell eingeleitete Industrieabwassereinleitungen, können zu unterschiedlich hohen Sulfidproduktionsraten führen.

**Einflussfaktor: Dicke der Sielhaut bzw. Sedimentschicht**

Der Beginn der Sulfidentwicklung durch die Sielhaut konnte bereits nach drei bis vier Tagen Sielhautwachstum beobachtet werden. Bereits geringe Sielhautdicken von 0,20 mm führten zu einer Sulfidentwicklung von bis zu  $0,47 \text{ g S}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . Die Dicke der Sielhaut beeinflusste unwesentlich die Sulfidproduktionsrate.

**Fazit:** Im Kanalbetrieb kann nur durch häufige kostenintensive Kanalspülungen (in langen Trockenwetterperioden z. B. wöchentlich), die durch die Sielhaut verursachte Sulfidproblematik vermindert werden, da bereits geringe Sielhautdicken zu Sulfidentwicklungen führen können. Aufgrund der Sielhautneubildung können Kanalspülungen daher nur als kurzfristige Maßnahme zur Verminderung der Sulfidbildung angesehen werden.

Die Sedimentschichtdicke, welche im Rahmen der Laborversuche bis zu einer Dicke von 4 cm variiert wurde, beeinflusste unwesentlich die Sulfidproduktionsrate. Bereits geringe Schichthöhen führten zu einer Sulfidproduktion.

**Fazit:** Bereits geringe Schichthöhen an Sediment können bei langen Verweilzeiten des Abwassers zur Sulfidentwicklung führen.

#### ***Einflussfaktor: Korndurchmesser des Sediments***

Es zeigte sich bei den „Sedimentlaborversuchen“, dass mit Zunahme des Korndurchmessers der Anteil an organischer Trockensubstanz abnahm. Bei einer Zunahme der organischen Trockensubstanzkonzentration im Sediment konnte eine leichte Zunahme der Sulfidproduktionsrate beobachtet werden.

**Fazit:** Mit der Abnahme des Korndurchmessers steigt der Anteil an organischer Trockensubstanz und damit ggf. das Sulfidbildungspotential.

### 2.2.5 Übersicht über die Untersuchungsergebnisse zur Sulfidentwicklung in Kanalisationen

Tab. 2.1 zeigt die in den Laborversuchen festgestellten maximalen Sulfidproduktionsraten in Abhängigkeit vom Prozess und vom Medium auf.

Tab. 2.1: Maximale Sulfidproduktionsraten aus den Laborversuchen „Abwasser“, „Sediment“, „Sielhaut“

Medium/ Produktionsprozess	Sulfid- produktion	Einheit	Sulfid- produktion	Einheit
<b>Desulfuration</b>				
Wasserphase	0,0016	[g S <sup>2-</sup> /(l Abwasser *h)]	5	[mg S <sup>2-</sup> /(g oTS*l <sub>Abwasser</sub> *h)]
<b>Desulfurikation</b>				
Wasserphase	-	[g S <sup>2-</sup> /(l Abwasser *h)]	-	[mg S <sup>2-</sup> /(g oTS*l <sub>Abwasser</sub> *h)]
Sielhaut	0,06 -1,1	[g S <sup>2-</sup> /(m <sup>2</sup> Sielhautfläche *h)]	1,2 - 12,2	[mg S <sup>2-</sup> /(g oTS*m <sup>2</sup> <sub>Sielhautfläche</sub> *h)]
Sediment	0,05 -0,1	[g S <sup>2-</sup> /(m <sup>2</sup> Sedimentfläche *h)]	0,74 - 3,17	[mg S <sup>2-</sup> /(g oTS*m <sup>2</sup> <sub>Sedimentfläche</sub> *h)]

### 2.2.6 Weniger bedeutende Einflussfaktoren für eine Desulfurikation

Sowohl die Laborversuche zur „Sielhaut“ als auch zum „Sediment“ zeigten, dass folgende Faktoren einen geringen Einfluss auf die Desulfurikation haben:

#### ***Einflussfaktor: pH-Wert***

Die Laborversuche zur „Sielhaut“ und zum „Sediment“ zeigten, dass der optimale pH-Wertbereich für die Desulfurikation zwischen pH-Wert ca. 7 und pH-Wert ca. 8 und demnach in einem für häusliches Abwasser relevanten Bereich liegt.

**Fazit:** Die pH-Wert-Regulierung bewirkt keine Verhinderung der Desulfurikation, da SRB in einem pH-Wertbereich von pH-Wert 5 bis pH-Wert 9,5 überleben können. Zudem stellt eine pH-Wert-Regulie-

rung keine geeignete Maßnahme zur Verminderung von Geruchsemissionen aus Kanalisationen dar, da die Einstellung des pH-Wertes jenseits des optimalen pH-Wertbereiches zu H<sub>2</sub>S- oder Ammoniakbildungen führen kann!

#### ***Einflussfaktor: Herkunft des Abwassers***

Der Einfluss der Herkunft des Abwassers auf die Desulfurikation wurde exemplarisch im Rahmen der „Sedimentlaborversuche“ durch Zugabe von kommunal geprägtem Abwasser aus der Teststrecke sowie aus dem Zu- bzw. Ablauf der Vorklärung der Kläranlage Kassel, untersucht. Ein signifikanter Einfluss der Herkunft des Abwassers auf die Desulfurikation konnte nicht festgestellt werden.

Zusätzlich sollte die Herkunft des Sediments als möglicher Einflussfaktor auf die Desulfurikation untersucht werden. Von geruchsminimierenden Zugabestoffen unbeeinflusste Sedimentproben entnommen aus den Sedimentfallen an verschiedenen Stellen der Teststrecke Köln-Ensen zeigten auf die Desulfurikation keine begünstigende Wirkung.

**Fazit:** Die Herkunft des Abwassers sowie des Sediments hat nicht zwingend eine begünstigende Auswirkung auf die Desulfurikation,

#### 2.2.7 Hemmfaktoren auf das Wachstum sulfatreduzierender Bakterien

##### ***Einflussfaktor: Kontinuierliche Nitratzugabe***

Anoxische Bedingungen, d.h. bei Anwesenheit von Nitrat sowie Ausschluss von gelöstem Sauerstoff im Abwasser, sind künstlich hergestellte Milieubedingungen, die auf einer Zugabe von Nitrat beruhen können. Unter anoxischen Bedingungen werden in der Regel keine relevanten Konzentrationen an Geruchsstoffen gebildet (HVITVED-JACOBSEN UND VOLLERTSEN, 2001). Sulfatreduzierende Bakterien können zur Energiegewinnung neben Sulfat auch Nitrat als Elektronenakzeptor nutzen (SASS, 2001).

Zu Beginn der Nitratzugabe konnte bei den Laborversuchen zur „Sielhaut“ eine spontane Denitrifikation beobachtet werden. Dieser Effekt wurde im Rahmen der Laborversuche nicht weiter untersucht.

Die Laborversuche zur „Sielhaut“ zeigten, dass eine Sulfidproduktion noch bis zu drei Tage nach Zuführung von Nitrat (> 10 mg NO<sub>3</sub>-N/l) festzustellen war. Diese stieg zudem durch Zugabe an organischer Substanz und/oder Sulfat an. Nach drei Tage andauernden anoxischen Milieubedingungen im Abwasser (Nitratkonzentrationen > 0,5 mg NO<sub>3</sub>-N/l), konnte keine Sulfidproduktion mehr festgestellt werden. Die weitere Zugabe von organischer Substanz und/oder Sulfat beeinflusste die Wirkung von Nitrat nicht. Sowohl bei den Versuchen zur „Sielhaut“ als auch zum „Sediment“ reagierte das System bei niedrigen Nitratkonzentrationen im Abwasser (< 0,5 mg NO<sub>3</sub>-N/l) auf Zunahmen der organischen Substrat- und Sulfatkonzentration, mit der Folge eines zügigen Wiederanstiegs der Sulfidproduktion. Anders als bei den „Sielhautversuchen“ zeigten die Versuche zum „Sediment“, dass nach 30 Stunden anoxischer Milieubedingungen trotz geringer Nitratkonzentrationen von ca. 0,5 mg NO<sub>3</sub>-N/l eine Zugabe an Sulfat und/oder organischer Substanz keine nennenswerte Sulfidentwicklung hervorrief. Inner-

halb der folgenden 100 Versuchsstunden unter gleichen Versuchsbedingungen blieben diese bei nahezu Null.

### ***Einflussfaktor: Unterbrechung der Nitratzugabe***

Nach dem Nitratabbau setzte bei beiden der untersuchten Medien die Sulfidproduktion wieder ein. Die Höhe der Sulfidproduktionsrate schien nicht von dem untersuchten Medium abzuhängen, vielmehr von der zu Beginn der Versuche im Abwasser vorherrschenden Nitratkonzentration. Bei äußerst geringer BSB<sub>5</sub>-Konzentration war, wie zu erwarten, keine Sulfidentwicklung zu beobachten.

### ***Fazit:***

- Die Dosierung von Nitratverbindungen ist als Maßnahme zur Bekämpfung der Geruchsstoffentstehungen in Kanalisationen geeignet. Die Trägheit der Milieuumstellung und damit der Wirksamkeit der Maßnahme ist bei der Dosierstrategie zu berücksichtigen.
- Bei niedrigen Nitratkonzentrationen im Abwasser (< 0,5 mg NO<sub>3</sub>-N/l) reagiert das System ggf. mit erneut einsetzender Sulfidproduktion.
- Für einen dauerhaften Erfolg ist eine kontinuierliche Nitratdosierung (> 0,5 mg NO<sub>3</sub>-N/l) notwendig.
- Hohe Sulfatkonzentrationen von > 400 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l begünstigen in der Umstellphase von anaerob nach anoxischen Milieubedingungen unter labortechnischen Versuchsbedingungen die Desulfurikation, so dass zur Verhinderung der Sulfidproduktion eine mehr als dreitägige Zugabe an Nitrat notwendig werden kann.

### ***Einflussfaktor: Kontinuierliche Sauerstoffzugabe***

Die Zufuhr von gelöstem Sauerstoff bewirkte in den Laborversuchen zur „Sielhaut“ sowie zum „Sediment“ ein sofortiges Stoppen der Sulfidproduktion. Eine einmalige Zufuhr von gelöstem Sauerstoff führte zu einem mehrtägigen Stillstand der Sulfidproduktion. Nach Beginn der Sauerstoffzufuhr wurden hohe Abbauraten an Kohlenstoff beobachtet.

### ***Einflussfaktor: Unterbrechung der Sauerstoffzugabe***

Nach Wiedereinsetzen der Desulfurikation wurde die Sulfidproduktion durch die Zugabe von Sulfat (500 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l bis 600 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l) begünstigt, während die Zugabe an organischer Substanz die Sulfidproduktion nicht beeinflusste.

Die Abbauraten von Sauerstoff im Abwasser lag bei 2,47 g O<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> \*h) bis 3,3 g O<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> \*h). Die Spannweite ist für kommunales Abwasser als typisch anzusehen (HVITVED-JACOBSEN UND VOLBERTSEN, 2001). Die Abbauraten von Sauerstoff durch das Sediment betrug bei einer BSB<sub>5</sub>-Konzentration von 400 mg/l bis 660 mg/l ca. 190 mg/(m<sup>2</sup><sub>Sedimentfläche</sub> \*h) bis 372 mg/(m<sup>2</sup><sub>Sedimentfläche</sub> \*h). Die Sielhaut bewirkte bei einer BSB<sub>5</sub>-Konzentration von ca. 570 mg/l eine O<sub>2</sub>-Abbauraten von 480 mg/(m<sup>2</sup><sub>Sielhautfläche</sub> \*h) bis 743 mg/(m<sup>2</sup><sub>Sielhautfläche</sub> \*h).

**Fazit:**

- Die gezielte Anreicherung des Abwassers mit Sauerstoff stellt – insofern diese aus technischen und wirtschaftlichen Gründen umsetzbar ist – eine geeignete Maßnahme zur Verringerung der Sulfidbildung in Kanalisationen dar! Die Einleitungen hoher Sulfatkonzentrationen von 500 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  bis 600 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ , wie diese z. B. durch Industrieeinleitungen hervorgerufen werden können, kann bei einer Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr ein Wiedereinsetzen der Desulfurikation begünstigen.
- Die Hemmwirkung durch gelösten Sauerstoff schien stärker zu sein als die unter Nitrateinfluss.

## **2.3 Geruchsmessung und Geruchsstoffidentifizierung**

### **2.3.1 Messen von Geruch**

Geruchsprobleme im Abwasserbereich gehen oft mit Fäulnisprozessen und somit mit hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen in der Luft über dem Abwasser einher. Da Schwefelwasserstoff in Luft verhältnismäßig einfach und auch online messbar ist, wird bislang in der abwassertechnischen Praxis der Schwefelwasserstoff-Gehalt in der Kanalatmosphäre als Leitparameter für die Geruchsrelevanz verwendet.

Allerdings bringt dies zwei Probleme mit sich. Zum einen kann ein Geruch vorhanden sein, obwohl kein Schwefelwasserstoff gemessen wird – dann reicht die Methode nicht aus. Zum anderen ist die Messung von Schwefelwasserstoff in Luft ungeeignet, wenn es, wie in diesem Projekt, um die Beantwortung der Frage geht, ob durch Zugabe von Chemikalien eine objektive Verbesserung der Abwassereigenschaften in Bezug auf die enthaltenen Geruchsstoffe eintritt oder nicht. Diese Frage hat mit dem Abwasser selbst zu tun, nicht mit der Luft oberhalb des Abwassers.

Im Rahmen dieses Projektes wurde daher zur Geruchstoffmessung die Methode der „Geruchsstoff-Emissions-Potentialmessung“ (GEP-Messung) nach FRECHEN UND KÖSTER (1998) erstmals mit dem Ziel angewendet, die Effizienz der Zugabe von Chemikalien hinsichtlich einer Verbesserung der Abwassereigenschaften in Bezug auf die enthaltenen Geruchsstoffe objektiv nachzuweisen. Daneben wurden mittels Olfaktometrie (DIN EN 13725, 2003; VDI 3881, 1989), gasanalytischer Messverfahren, und handelsüblicher Online-Messtechnik die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalluft, die Schwefelwasserstoffkonzentration sowie weitere analytisch messbare Parameter erfasst.

Zu Testzwecken wurde zusätzlich über einen begrenzten Zeitraum das chemosensorische Messsystem ODOURVECTOR™ der Fa. ALTRASENS auf seine Eignung zur Online-Geruchsüberwachung an Kanalsystemen eingesetzt.

Hinweise zu den Untersuchungen an der an der Teststrecke in Köln-Ensen finden sich im Kapitel 3.2 und zu den Untersuchungen an der Teststrecke in Mönchengladbach im Kapitel 3.6.

### 2.3.2 Untersuchungsergebnisse der durchgeführten Messungen

#### Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS), GEP-Messungen, H<sub>2</sub>S-Messungen

Abb. 2.1 zeigt exemplarisch Ergebnisse von GC-MS Analysen der GEP-Abluftproben aus der Teststrecke in Mönchengladbach sowie aus dem Kanalnetzbereich des Stadtteils Niehl der Großstadt Köln. Erstmals wurden die nach 1,5 Minuten entnommenen GEP-Abluftproben über GC-MS Analysen untersucht.

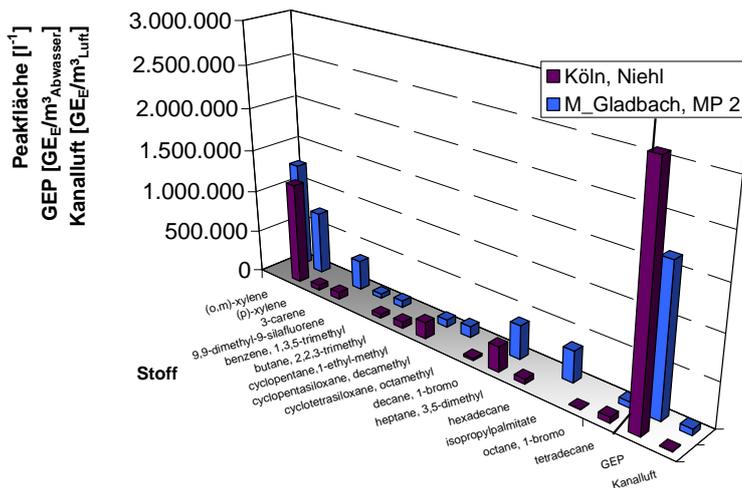


Abb. 2.1: Ergebnisse der GC-MS Analysen der GEP-Abluftproben aus Köln-Niehl und der Teststrecke Mönchengladbach (MP2)

Über die GC-MS Analysen konnten im wesentlichen Xylol, Flourene, Butane, Heptane, Amine, Benzole, Tetradecan sowie Siloxane detektiert werden. Dagegen wurden in diesen Proben geringe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen sowie hohe GEP festgestellt (Tab. 2.2). In der Luftprobe aus der Umgebungsluft des Messstandortes Köln-Ensen konnte kein Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Mit Hilfe der GC-MS Methodik konnten Xylol, Benzol, Siloxan, Heptan, Oktan, Toluol und Tridecan detektiert werden.

Bei den Untersuchungen der kommunal geprägten Abwasserproben sind in den Gaschromatogrammen Analogien der Totalionenströme aufgefallenen, die für Abwasser typische organische Kohlenwasserstoffe vermuten lassen. Zur Klärung dieses Sachverhaltes sind weitergehende Untersuchungen notwendig.

Zusätzlich wurden Messungen der GC-MS mit parallelem Sniffing durchgeführt. Durch Sniffing kann den im Gaschromatographen getrennten Substanzen olfaktorisch ein Geruchseindruck zugeordnet werden. Die Zuordnung erfolgt über verbale Charakterisierung der Geruchsart, wie z. B. „schweißig“ oder „fruchtig“. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben sowohl bei Abwasser häuslicher als auch industrieller Herkunft gezeigt, dass qualitativ eine Detektion von Geruchsstoffen möglich ist. Trotz eher niedriger Konzentrationen an Schwefelwasserstoff konnten extrem hohe GEP sowie Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre festgestellt werden. Unter Berücksichtigung des analysierten GEP konnten bei einem exemplarischen Vergleich von zwei Proben, bei der Probe mit dem höheren GEP auch über die GC-MS Analyse höhere Totalionenströme festgestellt werden.

**Fazit:** Die Messungen mit dem GC-MS und parallelem Sniffing haben gezeigt, dass qualitativ eine Detektion von organischen Geruchsstoffen möglich ist. Eine Feststellung von organischen Kohlenwasserstoffen als Leitsubstanzen für eine Beurteilung der Effizienz von in den Abwasserstrom dosierten geruchsminimierenden Chemikalien, ist über eine routinemäßige GC-MS-Analyse mit parallelem Sniffing sowohl aus Zeit- als auch Kostengründen nicht praktikabel. Messungen des GEP, die parallel zu den GC-MS-Analysen durchgeführt wurden, gaben Aufschluss über die Geruchsrelevanz der untersuchten Abwässer.

### ***Chemosensorische Messungen, GEP-Messungen***

Die Untersuchungen an verschiedenen Probenahmeorten der Teststrecke Köln-Ensen haben die prinzipielle Messbarkeit von Kanalemissionen mittels des ODOURVECTORS™ gezeigt. Nach bisheriger Kenntnis ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass es beim Vorliegen geeigneter Randbedingungen möglich ist, mit chemosensorischen Messsystemen ein dem „Geruch“ vergleichbares Signal zu erreichen, über dieses z. B. Regelungen der Zudosierungen von geruchsminimierenden Stoffen in den Abwasserstrom eines Kanals möglich werden. Berücksichtigt werden sollte, dass das Messsystem derzeit noch einen Prototyp darstellt. Bis zu einem Einsatz des Messsystems als Geruchsmonitor sind noch unbeantwortete Fragen zu klären. Besonders die Probenahme, unabhängig vom Messsystem (H<sub>2</sub>S-Online-Messgeräte, chemosensorische Messsysteme), ist ggf., problematisch, da unter Umständen ungeklärte Luftströmungsverhältnisse in der Kanalisation nicht erkennbar machen, welche Emissionen mit welcher Verdünnung durch Außenluft gemessen werden.

**Fazit:** Zu den GEP-Messungen erstmalig parallel durchgeführten chemosensorische Messungen zeigten, dass mit einer methodisch fundierten Vorgehensweise, nämlich der technisch-sensorischen Geruchsmessung, in Kombination mit der GEP-Messmethodik, Geruchsmessungen in ihrer Aussagekraft zu verbessern und zu erweitern sind.

### ***GEP-Messungen, H<sub>2</sub>S-Messungen***

Tab. 2.2 zeigt sowohl Ergebnisse aus Untersuchungen an einem Dükerbauwerk im Stadtteil Köln-Niehl als auch am Messpunkt 2, einer Übergabestelle einer Druckleitung zur Freispiegelleitung der Teststrecke Mönchengladbach. Die online in der Kanalatmosphäre sowie die in der nach 1,5 Minuten entnommenen GEP-Abluft analysierten Konzentrationen an Schwefelwasserstoff wiesen eher niedrige Werte auf. Auffallend waren hingegen das extrem hohe GEP und die Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre.

Tab. 2.2: Ergebnisse aus den Kanalluft- und GEP-Messungen für die Ermittlung von Bewertungsmaßstäben für eine systematische Maßnahmenwahl

Parameter	Einheit	Teststrecke Mönchengladbach MP 2	Kanalnetz Köln Dükerbauwerk, Stadtteil Niehl
<b>GEP</b>			
GEP	[GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> <sub>Abwasser</sub> ]	1.660.000	2.720.000
H <sub>2</sub> S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	[ppm]	0	0,5
Geruchart (1,5 Minuten Abluft, GEP)	[-]	leicht fäkal, faulig, stechend	fäkal, säuerlich, gegoren
<b>Kanalluft</b>			
Kanalluft	[GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> <sub>Luft</sub> ]	71.000	6.000
Geruchart (Kanalatmosphäre)	[-]	fäkal, faulig	leicht fäkal, muffig, gegoren, säuerlich
H <sub>2</sub> S (85-Perzentil, PN)	[ppm]	2,1	0,4

Bei weiteren Messungen an der Teststrecke Köln-Ensen wurde am Messschacht 0080 im Gegensatz zur geringen Konzentration an Schwefelwasserstoff in der nach 1,5 Minuten entnommenen GEP-Abluft (1 ppm H<sub>2</sub>S) und dem geringen 85-Perzentil der H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Kanalatmosphäre (1,1 ppm H<sub>2</sub>S) ein hohes GEP in Höhe von 395.000 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> festgestellt.

Die Ergebnisse der im Rahmen des Arbeitsbereiches „Verfahren der Geruchsminderung“ durchgeführten Geruchsuntersuchungen an den Kanalnetzen in Köln und Mönchengladbach zeigten, trotz niedriger bis kaum messbarer Konzentrationen an Schwefelwasserstoff in der Kanalatmosphäre, bedenklich hohe GEP sowie hohe Geruchsstoffkonzentrationen in der Kanalatmosphäre. Weitere Hinweise zu den Messergebnissen finden sich im Kapitel 3.

**Fazit:** Eine Charakterisierung von Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz ist derzeit nur nach der Methode der „Geruchsstoff-Emissions-Potentialmessung“ (GEP-Messung) nach FRECHEN UND KÖSTER (1998) möglich. Andere Verfahren zur Messung der Geruchsrelevanz einer Flüssigkeit existieren bislang nicht.

## 2.4 Punkteinleitung von Geruch durch Indirekteinleiter

Auf der Grundlage von GEP-Messungen wurden direkt am Übergabeschacht in die öffentliche Kanalisation Abwässer verschiedenster Industriezweige beprobt und untersucht.

Die Untersuchungen zeigten, dass industrielle Abwässer in erhöhtem Masse als potentielle Geruchsquelle relevant sind. Dabei können die Abwasserströme nicht nur produktionsbedingt bereits Geruchsstoffe enthalten. Infolge hoher Abwassertemperaturen sowie hoher Konzentrationen an stark zehrenden Stoffen im Abwasser kann es bereits vor der Übergabestelle in die öffentliche Kanalisation, z. B. durch lange Standzeiten in einem Vorlagebehälter, zur Bildung geruchsintensiver Stoffe kommen.

Tab. 2.3: Bewertung der untersuchten Abwässer industrieller Betriebe hinsichtlich des Geruchsstoffemissionspotentials

Bewertungsstufen	gering	mittel	hoch
<b>Indirekteinleiter</b>			
Fleisch- und Wurstverarbeitung			
Fleisch A			X
Fleisch B		X	
Brauereien			
Brauerei A		X	
Brauerei B		X	
Chemische Industrie	X	X	X
Milchverarbeitung		X	
Spedition	X		

Bei den Untersuchungen wurde die charakteristische, produktspezifische Geruchsbelastung deutlich, die je nach Ausrichtung der Produktion mehr oder weniger ausgeprägt war. So zeigte sich z. B., dass Abwässer aus fleischverarbeitenden Betrieben und Brauereien in höherem Maße mit Geruchsstoffen beladen waren als das Abwasser einer Spedition. Tab. 2.4 zeigt Ergebnisse von GEP-Messungen von zwei verschiedenen Brauereien. Ohne Neutralisation lagen die gemessenen GEP der untersuchten Brauereiabwässer deutlich höher als bei einer vorbehandelten Abwasserprobe.

Das von einem Betrieb der chemischen Industrie in die öffentliche Kanalisation eingeleitete Abwasser zeigte produktspezifisch unterschiedliche GEP.

Aufgezeigt werden konnte, dass punktuell eingeleitete Abwasserströme aus unterschiedlichen Industrien mittels GEP-Messungen hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz objektiv quantifiziert werden können. Gasanalytische Messungen sowie die Bestimmung der Geruchsart ermöglichen ggf. eine weitere Spezifizierung potentieller Ursachen. Trotz hoher GEP-Werte wurden geringe bis keine Schwefelwasserstoffkonzentrationen festgestellt, so dass dieser Parameter nicht immer als Leitparameter für die Geruchsrelevanz geeignet scheint. Anhand der GEP könnten zukünftig Einleitbeschränkungen für Geruchsstoffe ausgesprochen und überwacht werden. An dieser Fragestellung muss weiterhin intensiv geforscht werden.

Tab. 2.4: Ergebnisse von Geruchsuntersuchungen des Abwassers von zwei verschiedenen Brauereien

Probenr.	H <sub>2</sub> S (1,5 Minuten Abluft, GEP)	GEP [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> Abw.]	H <sub>2</sub> S (Kanalluft)	Kanalluft [GE <sub>E</sub> /m <sup>3</sup> Luft]	Temp.-Abw. [°C]	pH-Wert [-]	Geruchsart		Witterung	Bemerkungen
	[ppm]		[ppm]				GEP-Abluft (1,5-Minutenbeutel)	Kanalatmosphäre		
<b>"Brauerei A"</b>										
1	<0,2	277.000	<0,2	340	28	7,9	säuerlich, Bier	Bier, säuerlich	trocken	--
2	n.g.	3.120.000	<0,2	9.000**	28	8,1	malzig, Bier, Hopfen	malzig, Bier, Hopfen	Regen	Ohne Vorbehandlung
3	<0,2	566.000	n.g.	2.500	20	n.g.*	Bier, säuerlich	sauer, Bier	bedeckt	
<b>"Brauerei B"</b>										
1	2	132.000	n.g.	1.400	29	7,3	Bier, säuerlich	Bier	Regen	--
2	<0,2	75.900	n.g.	560	27	7,9	Bier, säuerlich	vergoren, Bier	Regen	--
3	<0,2	581.000	n.g.	32.000	27	8,2	Bier, malzig, Brauerei	Bier, malzig	Schneefall	Ohne Vorbehandlung

\* = Gerät defekt

\*\* = Probenahme aus dem Luftraum des Abwasserprobenahmebehälters

Auf effiziente Weise können zudem mittels GEP-Messungen maßgebliche geruchsbeladene Teilströme und damit Schwachstellen eines Systems aufgezeigt und auf dieser Grundlage gezielt geruchs-

mindernde Maßnahmen angesetzt werden. Präventivmöglichkeiten zur Minderung der Entstehung von Gerüchen sind stets Symptombekämpfungsmaßnahmen vorzuziehen.

## **2.5 Bewertung weiterer Einflussfaktoren auf die Geruchsstoffentstehung**

### **2.5.1 Änderung der Zusammensetzung von Haushaltschemikalien**

Auf Grundlage einer umfangreichen Literatursichtung wurden Inhaltsstoffe von Waschmitteln exemplarisch hinsichtlich ihrer Geruchsrelevanz beurteilt. Darauf basierend sollten Umfragen bei Herstellern von Wasch- und Reinigungsmitteln (WRM) weiteren Aufschluss über Mengenänderungen von Inhaltsstoffen aus Haushaltschemikalien aufzeigen. Die WRM-Hersteller verweigerten jedoch die Umfrage, so dass keine Daten zu den Verbrauchsmengen bzw. zu den Veränderungen der Inhaltsstoffmengen erhoben werden konnten. Vielmehr wurde von den Herstellern auf vorhandene Daten des Industrieverbandes Körperpflege- und Waschmittel e. V. (IKW) verwiesen. Unter Berücksichtigung dieser und vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellten Daten, ergaben sich folgende wesentlichen Ergebnisse:

Seit 1990 werden im Vergleich zu 1994 40% mehr hochkonzentrierte Waschmittel als normal konzentrierte Waschmittel eingesetzt. Kompaktwaschmittel werden aufgrund der Reduzierung der für den Wascherfolg unnötigen Hilfsstoffe bzw. Füllstoffe (z. B. Natriumsulfat) einerseits und andererseits durch den Einsatz leistungsfähiger Enzyme und weiterentwickelter Rezepturen erheblich niedriger dosiert als herkömmliche Vollwaschmittel (UBA, 2005). Gegenüber konventionellen Waschmitteln zeichnen sie sich durch eine niedrigere Abwasserbelastung aus. Bei Verwendung von konventionellen Vollwaschmitteln werden pro Waschgang erheblich mehr waschaktive Substanzen und Salze in die Kanalisation geleitet, als bei der Verwendung von Kompaktwaschmitteln (UBA, 2005).

Ein Einsatz und die Weiterentwicklung von „Multifunktions-Produkten“ ist bei Geschirrspülmitteln, mit einem verstärkten Einsatz von Phosphaten verbunden. Typische Rezepturen von kompakten und tablettenförmigen Maschinengeschirrspülmitteln enthalten 30% bis 60% Phosphat (UBA, 2005).

Darüber hinaus zeigen sich deutliche Trends zu einem verstärkten Einsatz biologisch leicht abbaubarer Substanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln, wie z. B. den so genannten Zuckertensiden (APG). Inwieweit solche Substanzen in Kanalisationen unter entsprechenden Randbedingungen, z. B. bei sehr langen Aufenthaltszeiten, zu veränderten Umsetzungsprozessen sowie verstärkter Sauerstoffzehrung führen können, wurde bislang nicht untersucht. Es gilt demnach zu klären, ob solche Substanzen bereits bei den Umsetzungsprozessen in der Kanalisation und nicht erst bei den Umsetzungsprozessen in der Kläranlage oder nach 28 Tagen im Gewässer (s. OECD-Abbautests) eine Rolle spielen. Dies müssen praktische Untersuchungen zeigen. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

Seit mehreren Jahren wächst der Markt für antibakterielle Reinigungsmittel. Immer mehr Produkte mit bakterizider, antibakterieller oder antimikrobieller Wirkung werden entsprechend der steigenden

Nachfrage angeboten. Bislang fehlen Angaben, inwieweit biozide Wirkstoffe, die z. B. Phenole und Chlor enthalten, bei entsprechenden Konzentrationen die mikrobielle Tätigkeit in der Kanalisation wirklich beeinträchtigen können und somit ggf. einer mikrobiell verursachten Geruchsstoffbildung entgegenwirken. Allgemein wird in der Fachwelt davon ausgegangen, dass Auswirkungen von antimikrobiellen Stoffen aus Haushaltschemikalien in häuslichen Abwassereinleitungen auf die bakteriellen Tätigkeiten durch den hohen Verdünnungseffekt im Abwasser vernachlässigt werden können.

### 2.5.2 Veränderung von Abwasserinhaltsstoffen aus Indirekteinleitern

Über Stoffwechselforgänge mit intensiver Geruchsbildung in kommunalen Abwässern sowie relevanter Einflussparameter berichten die einschlägige Literatur und die Kapitel zuvor. Abwasseranalysen industrieller Abwässer werden gemäß den Vorgaben des Wasserrechts und der Abwassersatzung zur Überwachung durchgeführt und dienen der Grenzwertüberwachung herkömmlicher Abwasserparameter zum Schutz z. B. des Personals, des Kläranlagenbetriebes und unserer Gewässer. Gemäß Satzung dürfen darüber hinaus keine Stoffe in Abwasseranlagen eingeleitet werden, die in abwassertechnischen Anlagen zu erheblichen Geruchsbelästigungen führen.

Dies gilt insbesondere, wenn Abwässer mit stark zehrenden Stoffen belastet sind und im weiteren Kanalverlauf zur Geruchsbildung beitragen können.

Umfragekampagnen mit Indirekteinleitern in Köln ergaben kaum Rückantworten, so dass die Datengrundlage für eine statistisch abgesicherte Auswertung nicht geeignet war. Hinweise sowie Daten zu mikrobiell verursachten Geruchsbelästigungen, infolge sich ändernder spezifischer Inhaltsstoffe von industriell eingeleiteten Abwässern, fehlen bisher gänzlich, da insbesondere aus Gründen fehlender, geeigneter Messmethodiken eine Geruchserfassung und –quantifizierung nicht möglich war.

Über eine Erfassung der für eine Geruchsbelastung notwendigen Kenngröße, der Geruchsstoffkonzentration, lassen sich spezielle Probleme der Geruchsbelastung infolge industrieller Abwässer dadurch charakterisieren, dass ihr Geruchsstoffemissionspotential bestimmt wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen in diesem Forschungsvorhaben zeigten, dass mit Hilfe der GEP-Messmethodik die Relevanz verschiedener industrieller Abwässer gut erfassbar und zu beschreiben ist.

### 2.5.3 Wassersparmaßnahmen

Seit den neunziger Jahren ist der Wasserverbrauch allgemein rückläufig. Auf Grundlage der durchgeführten aufwendigen Studien, Datenauswertungen sowie Modellberechnungen konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion des Trinkwasserverbrauchs infolge von Wassersparmaßnahmen stattgefunden hat.

Die nachgewiesene Reduktion an tatsächlich genutztem Trinkwasser infolge von Wassersparmaßnahmen kann potentiell eine Reihe von bedenklichen Nebenwirkungen mit sich ziehen.

Die Dimensionierung von Rohrleitungen für die öffentliche Kanalisation erfolgt nach bautechnischen, betriebstechnischen und vor allem nach hydraulischen Gesichtspunkten. So werden Kanalisationen für eine Nutzungsdauer von bis zu 30 Jahren konzipiert, da eine akute Anpassung eines vorhandenen Rohrnetzes an die jeweilige vorherrschende Abwassersituation eines Einzugsgebietes mit erheblichen Kosten verbunden ist. Die Dimensionierung wird auf den höchsten, in ferner Zukunft zu erwartenden Volumenstrom bezogen. Bei einer vermehrten Anwendung von wassersparenden Maßnahmen in den Haushalten kann dies eine beim Zeitpunkt der Bemessung eines Rohrleitungsnetzes nicht berücksichtigte Reduktion der Trinkwasserverbrauchsmenge hervorrufen. Die damit einhergehende Reduktion der zu entsorgenden Abwassermenge kann, aufgrund der veränderten hydraulischen Bedingungen im Kanal, zu einer geringeren Schleppspannung und infolge dessen zu einer geringeren Fließgeschwindigkeit bis hin zu einer Zunahme des Abwasseralters und damit zu einer Begünstigung der Geruchsstoffentstehung führen.

Zukünftig scheint eine weitere drastische Verbrauchssenkung nicht realistisch. Es konnte nachgewiesen werden, dass dem durch Wassersparmaßnahmen nachgewiesenen Spareffekt in den letzten Jahren, vermutlich infolge höherer Ansprüche an Hygiene und Komfort, ein Wassermehrverbrauch entgegengewirkt hat. Unter Berücksichtigung dieses Effektes, sowie des Umstandes, dass viele wassersparende Maßnahmen bereits umgesetzt worden sind und die Grenze des technisch Machbaren und Bezahlbaren bei vielen Haushaltsgeräten erreicht ist, ist mittelfristig keine weitere nennenswerte Abnahme des Pro-Kopf-Wasserverbrauchs zu erwarten.

#### 2.5.4 Abwassertemperatur

Eine Literaturrecherche ergab keine fundierten Aussagen über die Veränderung der Abwassertemperatur innerhalb von Kanalisationen in den letzten Jahrzehnten. Eine Auswertung zur Verfügung stehender Abwassertemperaturdaten aus den Städten Köln und Kassel zeigte, dass eine Abnahme des Mischwasseranfalls bzw. der Niederschlagsmenge mit einer Zunahme der Abwassertemperatur einherging:

- Eine hohe Korrelation konnte zwischen Abwassertemperatur und Abwassermenge (max.  $R^2 = 87,8\%$ ) nachgewiesen werden. Da die Abwassermenge im Wesentlichen durch den Niederschlag beeinflusst wird, kann auch hier von einer hohen Korrelation ausgegangen werden.
- Mittlere Korrelation zwischen Abwassertemperatur und Lufttemperatur (max.  $R^2 = 37\%$ ).
- Geringe Korrelation zwischen Abwassertemperatur und Kanallufttemperatur ( $R^2 = 12\%$ ).

Die vorhandene Datengrundlage aus den Städten Köln und Kassel lässt keine statistisch aussagekräftigen Rückschlüsse auf nennenswerte Veränderungen der Abwassertemperatur und damit einhergehenden Geruchsproblemen zu.

Eine Zunahme der Abwassertemperatur im Kanal kann mit einer Erhöhung der mikrobiologischen Aktivität im Abwasser einhergehen. Darüber hinaus sinkt mit steigender Abwassertemperatur die Lös-

lichkeit von Gasen, so dass sich die Konzentration an *gelöstem Sauerstoff reduziert*. Durch die geringeren Sauerstoffkonzentrationen im Abwasser kann sich ein anaerobes Milieu ausbilden.

Aus beiden zuvor genannten Prozessen kann verstärkt Schwefelwasserstoff entstehen. Die Abwassertemperatur ist damit ein wichtiger Einflussfaktor auf die Geruchsstoffentstehung.

### 2.5.5 Ablagerungsverhalten und Zusammensetzung von Fest- und Schwebstoffen

In Ablagerungen kommt es zu anaeroben Abbauprozessen organischer Stoffe und zur Freisetzung der Abbauprodukte in das vorbeiströmende Abwasser. Die in den Ablagerungen gebildeten Geruchsstoffe, wie z. B. organische Säuren sowie Schwefelverbindungen, gelangen zudem ungehindert in das Abwasser, was in der Summe zu erheblichen Geruchsemissionen führen kann. Dies haben die zu Beginn des Kapitels erläuterten Laborversuche gezeigt.

Die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Sedimente werden im Wesentlichen durch die organischen Bestandteile beeinflusst (ASHLEY ET AL., 2004). Eine besondere Rolle spielen, im Hinblick auf die Intensität der mikrobiologisch ablaufenden Prozesse, vor allem Sedimente mit Partikelgrößen von  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  bis 1  $\mu\text{m}$ . Dabei weisen Ablagerungen aus Trockenwetterabflüssen einen wesentlich höheren Anteil an organischen Bestandteilen auf, als Ablagerungen aus Oberflächenabflüssen, während Ablagerungen aus Entwässerungsflächen einen deutlich höheren Anteil an anorganischen Bestandteilen aufweisen (SCHÖNHERR, 2003). Da Sedimente aus Kanalsystemen bei Abnahme des Wassergehaltes zur Verkittung neigen, kann es in Zeiten geringeren Durchflusses und einer Aufenthaltszeit von mehreren Stunden zur Verfestigung der am Kanalboden abgelagerten Sedimente kommen. Ablagerungen können vermieden werden, wenn eine erforderliche Mindestwandschubspannung, die von der Volumenkonzentration an absetzbaren Feststoffen abhängig ist, erreicht oder überschritten wird. Zur Vermeidung von Ablagerungen sollte eine Wandschubspannung  $\tau_{\text{min}}$  von 1,0 N/m<sup>2</sup> in keinem Fall unterschritten werden (ATV-DVWK, 2001). Unter der Annahme einer betrieblichen Rauigkeit  $k_b = 1,5$  mm sollte z. B. bei einem Mischwasserkanal mit einer Nennweite von DN 1000 und einem Füllungsgrad von  $h_T/d = 0,3$  die Fließgeschwindigkeit nicht geringer als 0,87 m/s betragen (ATV-DVWK, 2001).

Aufgrund komplexer Prozesse in Ablagerungen, wie Konsolidierung, chemische und biologische Interaktionen, zeitliche und räumliche Einflussfaktoren bleiben in der Fachwelt viele Fragestellungen zum Ablagerungsverhalten und Ablagerungsprozess von Fest- und Schwebstoffen bisher unbeantwortet. International nicht vereinheitlichte Vorgehensweisen von Analyseverfahren und Methoden erschweren zudem die Interpretation von Ergebnissen. Hier besteht Forschungsbedarf.

An ausgewählten Stellen der Teststrecke Köln-Ensen wurden die dort *sohlnah transportierten und in Sedimentfallen gesammelten* Feststoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Anhand der Korngrößenverteilung sowie des organischen Feststoffanteils und der Parameter  $N_{\text{org}}$  und  $\text{NH}_4\text{-N}$  können die Feststoffe einem so genannten Ablagerungstyp C zugeordnet werden, wonach es sich

hierbei um Feststoffe mit einem als hoch einzustufenden Verschmutzungspotential handelt. Der festgestellte mittlere Durchmesser  $d_{50}$  von 196  $\mu\text{m}$  bis 600  $\mu\text{m}$  kann als typisch für Mischwasser führende Kanalhaltungen angesehen werden.

Eine statistisch gesicherte Auswertung zum Ablagerungszustand wird insbesondere durch die zu berücksichtigenden zahlreichen Einflussfaktoren auf das Ablagerungsverhalten von Feststoffen in Kanalisationen unmöglich.

Die zur Verfügung stehende Datengrundlage reicht darüber hinaus sowohl in Kassel als auch in Köln nicht aus, um statistisch gesicherte Aussagen zum Ablagerungszustand in den Kanalisationen bzw. über die Veränderungen in den letzten Jahren abbilden zu können. Die Daten wurden in der Vergangenheit zum Teil gar nicht oder sehr lückenhaft erfasst. Trotz der Einführung einer digitalen Erfassung der Ablagerungsdaten bestehen weiterhin Defizite in einer gesicherten Datengrundlage zum Ablagerungszustand der Kanalisationen.

Hierzu fehlt es bislang an einer technischen Lösung, die unter wirtschaftlich vertretbarem Aufwand die Ablagerungszustände in begehbaren und nichtbegehbaren Kanalquerschnitten vor der Kanalreinigung messen und vorhersagen lässt. Eine alleinig im Rahmen einer Kanalbegehung durch Inaugenscheinnahme vorgenommene Beurteilung des Ablagerungszustandes kann zu einer falschen Einschätzung des Ist-Zustandes führen und ist zudem mit hohem personellem und zeitlichem Aufwand verbunden. Sowohl aus technischer und ökologischer als auch aus volkswirtschaftlicher Sicht besteht hierbei dringend Forschungsbedarf.

Einer Umfragekampagne des IKT (MUNLV NRW, 2000 A) zufolge wollen zukünftig 40% der befragten Netzbetreiber in NRW bedarfsorientierte, haltungsbezogene Reinigungspläne mit angepassten Zeitintervallen erstellen. Eine Möglichkeit besteht z. B. in einer vollständigen Automatisierung der Kanalspülungen. Demzufolge könnten Kanalreinigungen wirtschaftlicher durchgeführt werden. Besonders in Kanalnetzen mit geringem Gefälle könnten Geruchsbelastungen infolge von Ablagerungen über tägliche Schwallspülungen erfolgreich vermindert werden.

Damit zukünftig ein steigender Bedarf an Kanalreinigungen durch ein verbessertes Kosten-/Nutzen-Verhältnis dieser Maßnahme aufgefangen werden kann, sind Kenntnisse über die Bildung und Remobilisierung von Ablagerungen im Kanalnetz notwendig. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

### 3 Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“

Der Arbeitsbereich „Verfahren der Geruchsminderung“ befasst sich mit der Dosierung geruchsvermeidender bzw. -vermindernder Substanzen in den Abwasserstrom. In diesem Zusammenhang werden drei in ihrer Wirkungsweise unterschiedliche Substanzen näher untersucht.

Kapitel 3.1 gibt einen Überblick über die derzeit bekannten Verfahren der Abwasserbehandlung zur Geruchsminimierung.

Im Weiteren werden die Substanzen KRONOFLOC (Eisen(II)chlorid-Lösung) und NUTRIOX (Calciumnitrat-Lösung) betrachtet, deren geruchsreduzierende Wirkungen, stoffliche Umsetzungen, bedarfsgerechte Dosierungen und Auswirkungen auf Kläranlage und Gewässer von Interesse sind. Die Anwendungsfälle dieser Substanzen im Kölner Kanalnetz sind in Kapitel 3.2 näher beschrieben, die zugehörigen Untersuchungsergebnisse für die Anwendung von KRONOFLOC in Kapitel 3.3 und für NUTRIOX in Kapitel 3.4. Kapitel 3.5 enthält eine zusammenfassende Bewertung der beiden Verfahren und eine Gegenüberstellung der aufzuwendenden Kosten.

In einem gesondert abgewickelten Versuchsprogramm in einer Kanal-Teststrecke der Stadt Mönchengladbach wurde Wasserstoffperoxid dosiert. Zu klären war die Frage nach der Effizienz dieser Substanz zur Geruchsminimierung. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.6 dargestellt.

#### 3.1 Übersicht über Abwasserbehandlungsmaßnahmen zur Geruchsminimierung

Möglichkeiten zur Minimierung der Geruchsentwicklung in Freispiegelkanälen durch Behandlung des Abwassers zeigt Abb. 3.1.

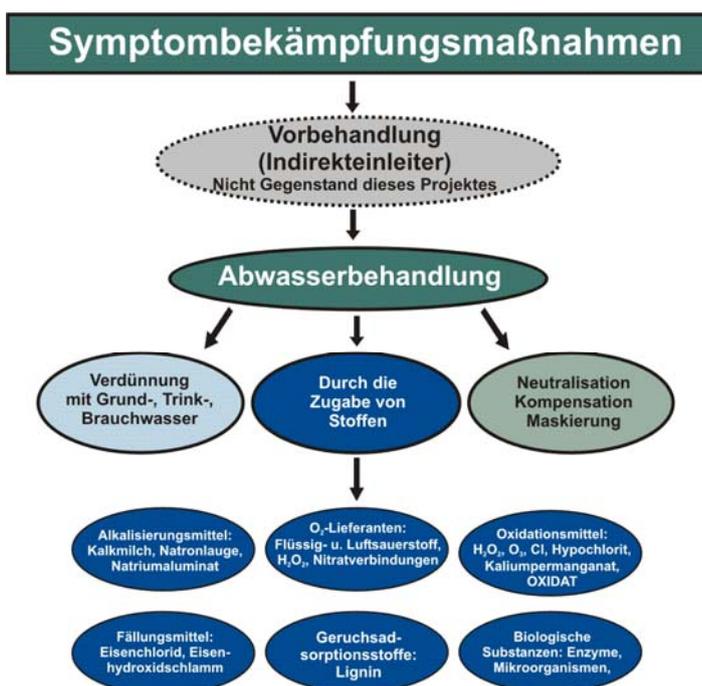


Abb. 3.1: Möglichkeiten zur Minimierung der Geruchsstoffentwicklung in Freispiegelkanälen durch Behandlung des Abwassers

Angedeutet ist darüber hinaus die Einleitung von Geruchstoffen in den Kanal selbst, insbesondere relevanter Indirekteinleitungen. Hier ist ggf. eine Vorbehandlung des Abwasserstroms beim Indirekteinleiter Erfolg versprechend. Dieser Bereich war jedoch nicht Gegenstand dieses Forschungsvorhabens.

Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf Maßnahmen zur Geruchsminimierung durch die *Zugabe von Stoffen in den Abwasserstrom*. Aus diesem Bereich werden nachfolgend die Verfahren „Nitratverbindungen“ und „Eisenfällmittel“ einer Bewertung unterzogen. Die Bewertung einer Wasserstoffperoxiddosierung zur Geruchminimierung zeigt Kapitel 3.6.

## **3.2 Anwendung von KRONOFLOC und NUTRIOX im Kanalnetz**

Die nachfolgenden Abschnitte befassen sich mit der Anwendung der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX, deren stoffliche Zusammensetzung in 3.2.1 dargestellt wird.

Die Wirkungen der beiden Substanzen wurden in diesem Projekt in einer eigens für diesen Zweck messtechnisch ausgestatteten Kanal-Teststrecke im Stadtteil Köln-Ensen untersucht. Einzelheiten zur Teststrecke und den versuchstechnischen Randbedingungen enthält Kapitel 3.2.2; die wesentlichen Ergebnisse sind für KRONOFLOC in Kapitel 3.3 und für NUTRIOX in Kapitel 3.4 dargestellt.

NUTRIOX wird seit mehreren Jahren im linksrheinischen Kanalnetz der Stadt Köln zur Geruchsvermeidung eingesetzt. Die Anwendung wird begleitet durch ein Abwassermessprogramm, das im Zuge des vorliegenden Projektes ausgewertet wurde. Nähere Angaben zur Anwendung sind Kapitel 3.2.3 zu entnehmen. Die gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Ergebnisdarstellung in Kapitel 3.4 ein.

### **3.2.1 Zusammensetzung von KRONOFLOC und NUTRIOX**

Die Substanz KRONOFLOC (Eisen(II)chlorid;  $\text{FeCl}_2$ ) ist eine grün-farbige, 20%-ige Lösung mit einer Dichte von 1,365 g/ml und einem pH-Wert  $< 1$ . Die stoffliche Zusammensetzung von KRONOFLOC ist Tab. 3.1 zu entnehmen. NUTRIOX (Calciumnitrat;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) wird als farblose, 45%-ige Lösung geliefert. Die Dichte der Lösung beträgt 1,425 g/ml, der pH-Wert ca. 7. Tab. 3.2 gibt die stoffliche Zusammensetzung des Produktes wieder.

### **3.2.2 Dosierung von KRONOFLOC und NUTRIOX in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen**

Die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (Abb. 3.2) ist ein ca. 3,4 km langer Schmutzwasserkanal (2Q<sub>t</sub>-Kanal) im Gebiet der rechtsrheinischen Kölner Stadtteile Ensen, Gremberghoven und Ostheim. Das Einzugsgebiet hat eine Größe von 8,77 km<sup>2</sup> und ist sowohl wohnbaulich als auch gewerblich und industriell genutzt. Die Teststrecke beginnt auf dem Gelände der ehemaligen Kläranlage Ensen am Drosselbauwerk eines Stauraumkanals (Punkt „A“) und endet am Pumpensumpf des Pumpwerks Ostheim (Punkt „E“).

Tab. 3.1: Stoffliche Zusammensetzung von KRONOFLOC (KRONOS, 2002; KRONOS, 2005; Analyseergebnisse des Abwasserinstituts der STEB KÖLN AöR für ein Produktmuster)

Parameter		Übliche Zusammensetzung gem. Herstellerangaben		Zusammensetzung des Produktmusters v. 05.11.2004					
		Massenanteil	Konzentration	Massenanteil	Konzentration				
Eisen	Fe <sup>2+</sup>	8,7	%	118.755	mg/l	9,5	%	130.000	mg/l
Chlorid	Cl <sup>-</sup>	19,2	%	262.000	mg/l	15,4	%	210.000	mg/l
Calcium	Ca	2,5	%	34.125	mg/l	2,8	%	38.000	mg/l
Mangan	Mn	1,4	%	19.110	mg/l	1,5	%	20.000	mg/l
Magnesium	Mg	0,6	%	8.190	mg/l	0,7	%	9.100	mg/l
Salzsäure	HCl	0,3	%	4.095	mg/l	k.A.	%	k.A.	mg/l
Abfiltrierbare Stoffe	AFS	< 10	ppm	< 13.650	µg/l	k.A.	ppm	k.A.	µg/l
Phosphor	P	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,59	ppm	800	µg/l
Blei	Pb	9	ppm	12.285	µg/l	0,08	ppm	110	µg/l
Cadmium	Cd	< 0,1	ppm	< 137	µg/l	0,005	ppm	7	µg/l
Chrom	Cr	3	ppm	4.095	µg/l	5,3	ppm	7.300	µg/l
Kupfer	Cu	0,3	ppm	410	µg/l	< 0,015	ppm	< 20	µg/l
Nickel	Ni	< 5	ppm	< 6.825	µg/l	1,6	ppm	2.200	µg/l
Quecksilber	Hg	< 0,01	ppm	< 14	µg/l	< 0,0001	ppm	< 0,1	µg/l
Zink	Zn	11	ppm	15.015	µg/l	6,3	ppm	8.600	µg/l
Adsorbierbare organische Halogene	AOX	< 2	ppm	< 2.730	µg/l	< 7,3	ppm	< 10.000	µg/l

Hinweise:

&lt;: kleiner als Bestimmungsgrenze

k.A.: keine Angabe

Tab. 3.2: Stoffliche Zusammensetzung von NUTRIOX (YARA, 2003; Analyseergebnisse des Abwasserinstituts der STEB KÖLN AöR für Produktmuster)

Parameter		Übliche Zusammensetzung gem. Herstellerangaben		mittlere Zusammensetzung von Produktmuster aus den Jahren 2002/2003					
		Massenanteil	Konzentration	Massenanteil	Konzentration				
Nitrat-Stickstoff	NO <sub>3</sub> -N	7,65	%	109.013	mg/l	7,87	%	112.131	mg/l
Nitrit-Stickstoff	NO <sub>2</sub> -N	k.A.	%	k.A.	mg/l	n.a.		n.a.	mg/l
Ammonium-Stickstoff	NH <sub>4</sub> -N	< 0,002	%	< 28,5	mg/l	n.a.	%	n.a.	mg/l
Calcium	Ca	10,9	%	155.325	mg/l	11,1	%	158.333	mg/l
Abfiltrierbare Stoffe	AFS	< 10	ppm	< 14.300	µg/l	n.a.	ppm	n.a.	µg/l
Phosphor	P	< 1	ppm	< 1.430	µg/l	0,65	ppm	920	µg/l
Blei	Pb	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,006	ppm	8,3	µg/l
Cadmium	Cd	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,005	ppm	7,6	µg/l
Chrom	Cr	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,13	ppm	180	µg/l
Kupfer	Cu	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,07	ppm	96	µg/l
Nickel	Ni	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,10	ppm	140	µg/l
Quecksilber	Hg	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	n.a.	ppm	n.a.	µg/l
Zink	Zn	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	0,09	ppm	130	µg/l
Adsorbierbare organische Halogene	AOX	k.A.	ppm	k.A.	µg/l	< 0,14	ppm	< 200	µg/l

Hinweise:

&lt;: kleiner als Bestimmungsgrenze

k.A.: keine Angabe

n.a.: nicht analysiert

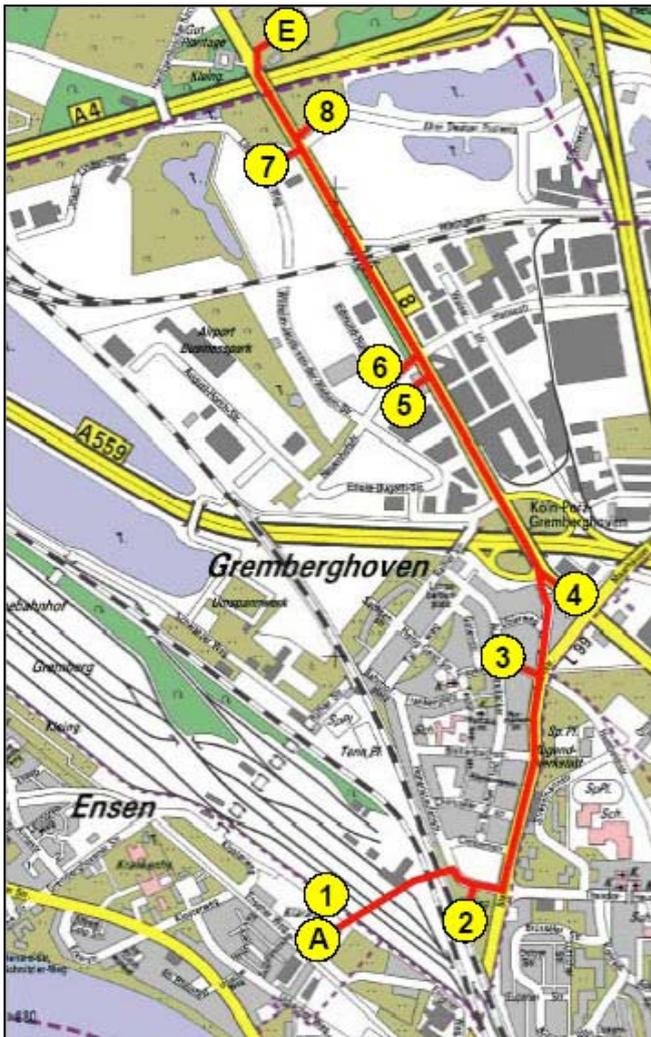


Abb. 3.2: Die Kanal-Teststrecke Köln Ensen  
(Quelle Kartenhintergrund:  
STADT KÖLN, AMT FÜR LIEGENSCHAFTEN,  
VERMESSUNG UND KATASTER)

Die Dosierung der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX erfolgte auf dem Gelände der ehemaligen Kläranlage (Punkt „A“). Das Gelände ist umzäunt und bietet neben ausreichenden Lagerflächen auch die nötige Infrastruktur (Strom, Wasser).

Das *Versuchsprogramm* (Tab. 3.3) in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen fand statt von Mitte Mai bis Anfang November 2004, da in dieser Jahresphase aufgrund erhöhter Temperaturen grundsätzlich mit einer verstärkten Geruchsentwicklung in der Kanalisation zu rechnen ist. Die von den Lieferanten der Substanzen KRONOFLOC und NUTRIOX für die Geruchsbekämpfung an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen jeweils als optimal definierte Dosiermenge wurde als „100%-Dosierung“ bezeichnet. Die Höhe dieser Dosiermenge wurde im Versuchsprogramm systematisch variiert. Ebenfalls variiert wurde die Lage der Dosierstelle: phasenweise wurden die Substanzen oberhalb eines Kaskadenbauwerks (Sohlhöhendifferenz ca. 1 m) zugegeben, um die erhöhte Turbulenz zur Vermischung des Dosiermittels zu nutzen, phasenweise unterhalb der Kaskade (Dosierung vor Kaskade (vK) bzw. nach Kaskade (nK); vgl. Abb. 3.4).

Tab. 3.3: Phasen des Versuchsprogramms an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen

Substanz	Dosierort	Dosier-Stärke	Kalenderwoche 2004																							Bemerkung			
			20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42		43	44	45
-	-	-																											Null-Messungen
NUTRIOX	nach Kaskade	100																											
	vor Kaskade	50																											
-	-	-																											Null-Messungen
KRONOFLOC	vor Kaskade	variabel																											Optimierung der Dosierung
		100																											
		variabel																											Optimierung der Dosierung
	nach Kaskade	100																											
		50																											
	200																												
	150																												

Das Messprogramm umfasste ein miteinander verzahntes Abwasser- und Geruchsmessprogramm. Neben einer kontinuierlichen Durchflussmessung erfolgte zum einen die Beprobung des Abwasserstroms in der Teststrecke und ihren Zuläufen (Abb. 3.3), zum anderen die Untersuchung der Kanalatmosphäre; mit Hilfe mehrerer, entlang der Teststrecke auf der Kanalsole angebrachter Sedimentfallen wurden Feststoffproben gewonnen. Die Entnahme der Abwasserstichproben wurde nach einem fest definierten Zeitmuster vollzogen, das die Fließzeiten zwischen den Probenahmestellen berücksichtigte. Hierdurch wurde gewährleistet, dass die Probenahme (PN) innerhalb eines so eng wie möglich begrenzten Abwasservolumens erfolgte, um den Einfluss zeitlicher Änderungen des Abflusses und der Abwasserzusammensetzung zu minimieren.

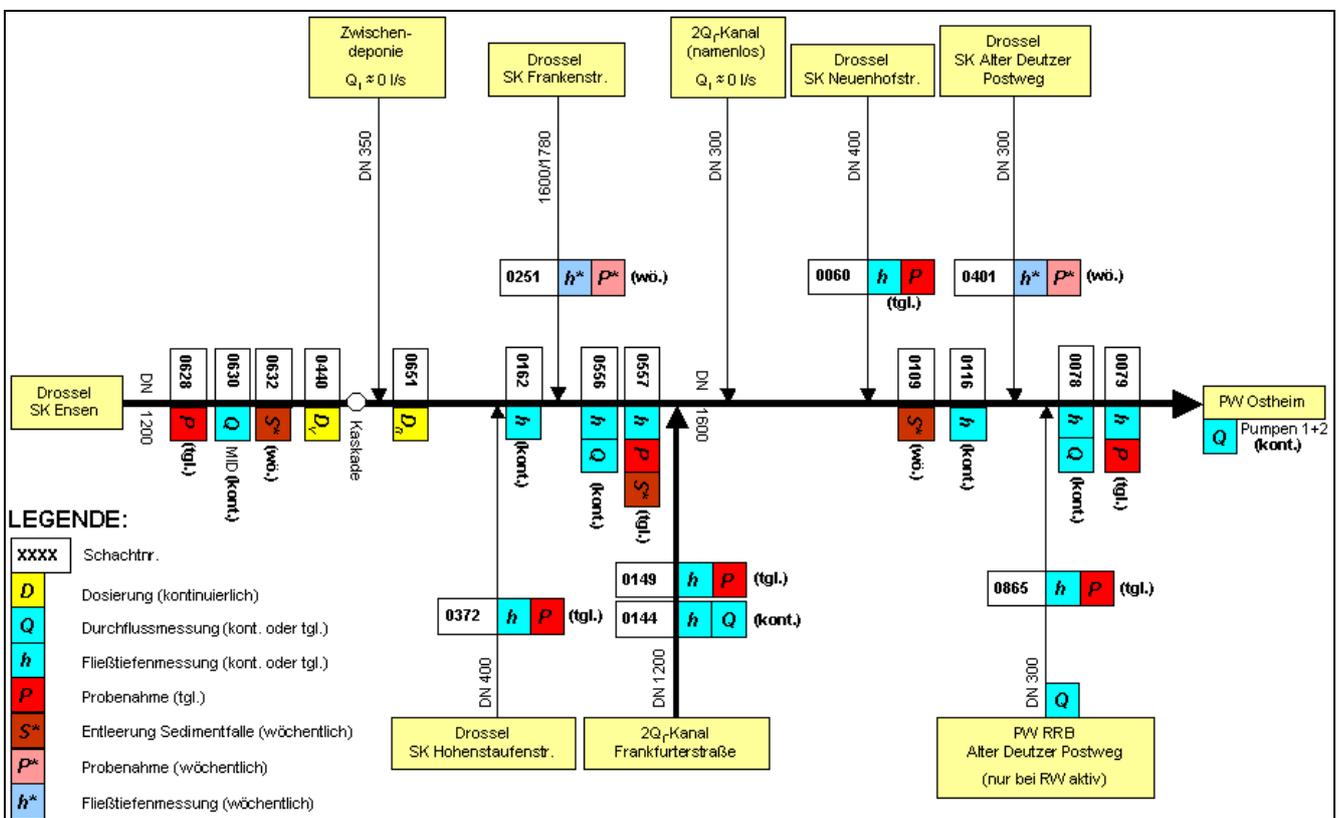


Abb. 3.3: Anordnung der Dosier-, Mess- und Probenahmestellen unter Angabe des jeweiligen Mess- bzw. Probenahmeintervalls

Das Analysenprogramm für die Abwasser- und Sedimentproben war ausgerichtet auf die Hauptinhaltsstoffe der zudosierten Substanzen sowie die vermuteten Umsetzungsprozesse.

Das Messprogramm für die Geruchsuntersuchungen zielte auf die Beantwortung der Frage ab, welche Zugabemenge der untersuchten Chemikalien erforderlich und sachgerecht ist, um eine objektive Verbesserung der Abwassereigenschaften in Bezug auf die enthaltenen Geruchsstoffe hervorzurufen. Diese Fragestellung kann derzeit lediglich durch die Analyse des Abwassers nach der Methode der „Geruchsstoff-Emissions-Potential-Messung“ (GEP-Messung) beantwortet werden.

Daher wurde diese Methode im Rahmen der Geruchsuntersuchungen angewendet. Daneben wurden mittels Olfaktometrie, gasanalytischen Messverfahren und handelsüblicher Online-Messtechnik die Geruchsstoffkonzentration in der Kanalluft, die Schwefelwasserstoffkonzentration sowie weitere analytisch messbare Parameter erfasst.

Die Abwasserstichproben für die Messung des GEP wurden drei bis vier mal wöchentlich an Werktagen genommen, zeitlich gekoppelt mit den Abwasseruntersuchungen. Auf eine Beprobung der Zuläufe (Abb. 3.4) wurde nach Erkenntnissen aus Voruntersuchungen, die eine geringe Geruchsrelevanz dieser Zuläufe zum Ergebnis hatten, verzichtet.

Von besonderer Bedeutung waren die Analyseergebnisse zweier „Bilanzstellen“ (Abb. 3.4): die erste (Schacht 0557), ca. 1,4 km unterhalb der Dosierstelle gelegen (Fließzeit ca. 40 min), die zweite (Schacht 0079) am Ende der Teststrecke nach einem Fließweg von ca. 3,3 km (Fließzeit ca. 80 min). In diesen Bilanzstellen wurde geprüft, in wie weit Auswirkungen der jeweiligen Stoffdosierung erkennbar waren.

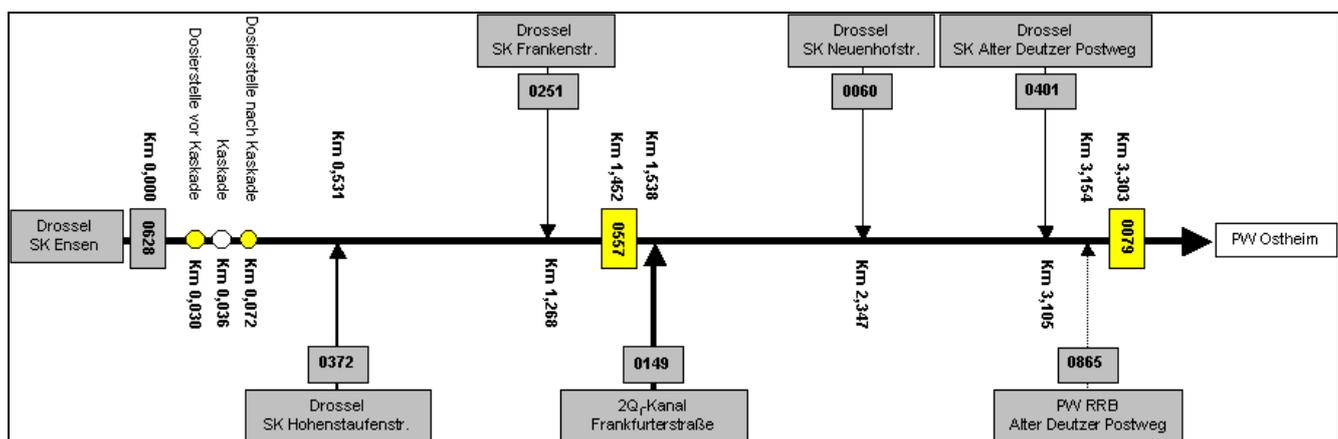


Abb. 3.4: Kanal-Teststrecke Köln Ensen: Stationierung, Zuläufe (grau) mit zugehörigen Schachtnummern, Dosierstellen, Bilanzstellen (gelb) mit zugehörigen Schachtnummern

Die wesentlichen Ergebnisse sind für KRONOFLOC im Kapitel 3.3, für NUTRIOX in Kapitel 3.4 dargestellt.

### 3.2.2.1 KRONOFLOC-Dosiermengen und -Dosierstrategie

Der Abb. 3.5 sind die KRONOFLOC-Dosierströme der 50%-, 100%-, 150%- und 200%-Dosierphase zu entnehmen. Erkennbar ist, dass die tägliche Dosierung nach einem voreingestellten Zeitraster erfolgte und keiner messwertgestützten Regelung unterlag. So wurde täglich, unabhängig von der Dosierphase, der maximale Dosierstrom im Zeitraum zwischen 7.00 h und 23.00 h zugegeben. In den Nachtstunden zwischen 3.00 h und 7.00 h hatte die Dosierung ihr Minimum.

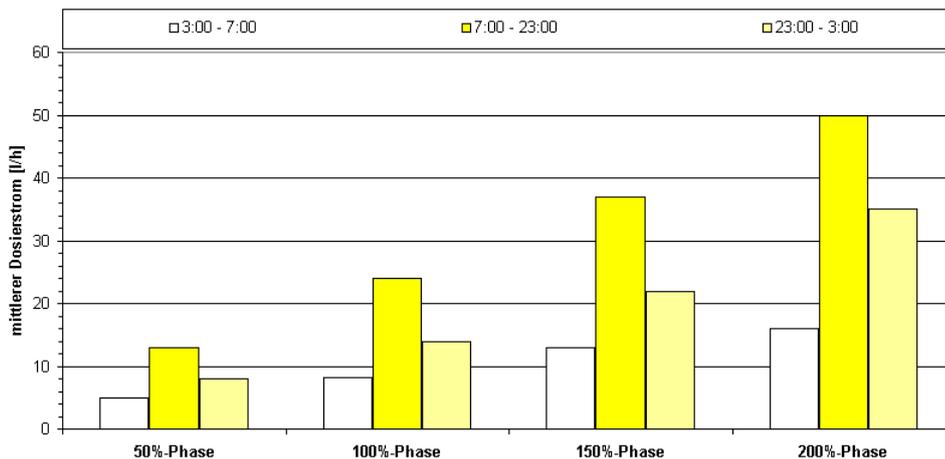


Abb. 3.5: Tagesgang der KRONOFLOC-Dosierung (Datenquelle: FA. KRONOS)

Abb. 3.6 zeigt die in den Dosierphasen zugegebenen KRONOFLOC-Mengen in Liter pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigem Abwasser.

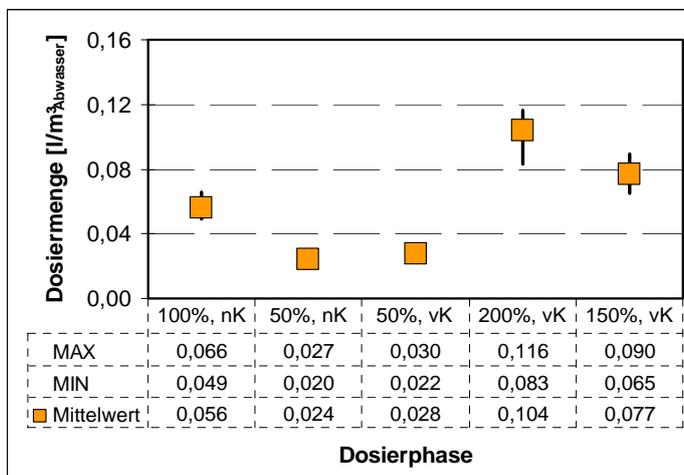


Abb. 3.6: Dosiermengen in der KRONOFLOC-Dosierphase bezogen auf die mittlere Abwassermenge bei Trockenwetter

### 3.2.2.2 NUTRIOX-Dosiermengen und -Dosierstrategie

Die Dosierung von NUTRIOX erfolgte in Abhängigkeit von den Parametern Durchfluss, Abwassertemperatur und Schwefelwasserstoffkonzentration in der Kanalatmosphäre deren genaue Einstellungsmodalitäten dem Firmengeheimnis der FA. YARA unterliegen.

Abb. 3.7 zeigt die täglichen Dosiermengen im Verlauf der NUTRIOX-Dosierphase. Erkennbar ist, dass ab dem 03.06.2004 die Dosierstärke von der 100%-Dosierung auf die 50%-Dosierung reduziert wurde. Ein Vergleich der in Abb. 3.7 genannten Verbrauchsmittelwerte der Teilphasen ergibt, dass in der 50%-Phase i. M. ca. 59% der Tagesverbrauchsmengen der 100%-Phase dosiert wurden.

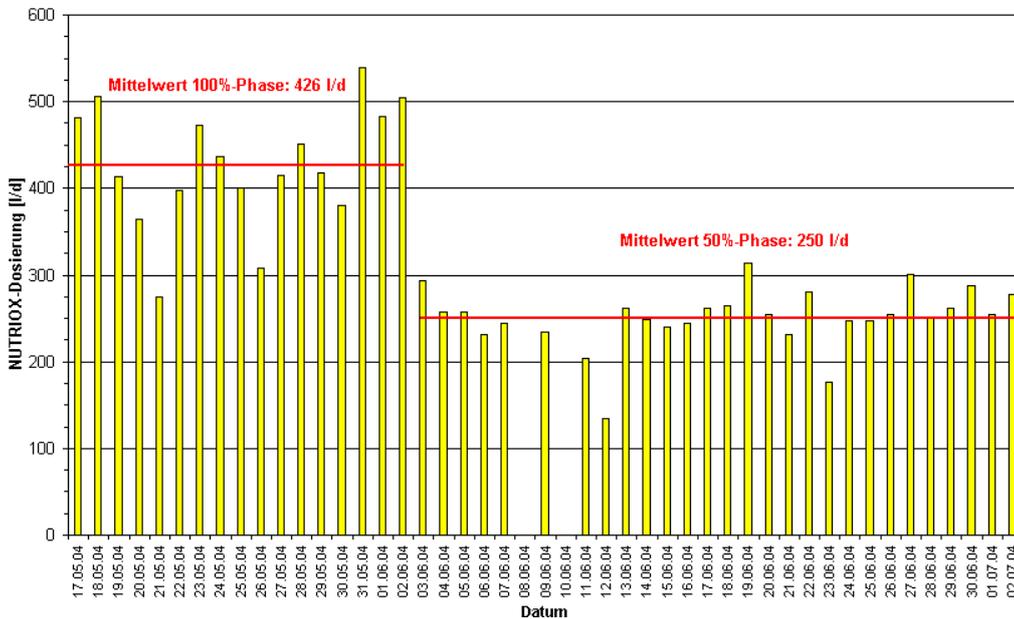


Abb. 3.7:  
Tägliche Dosiermengen  
in der NUTRIOX-Dosierphase und Tages-  
Mittelwerte bei 100%-  
und 50%-Dosierung  
(Datenquelle: FA. YARA)

In Abb. 3.8 ist exemplarisch für den 17./18.05.2004 der durch Regelung (s. o.) bewirkte Tagesgang der NUTRIOX-Dosierung dargestellt (2h-Mittelwerte). Für andere Tage ergaben sich ähnliche Verhältnisse. Erkennbar ist, dass die Maximaldosierung an diesem Tag in das Zeitfenster 8:00 Uhr – 12:00 Uhr fällt. Dies ist auch die Phase in der montags bis donnerstags Abwasserstichproben in der Teststrecke genommen wurden. Im Zeitfenster 4:00 Uhr – 6:00 Uhr herrscht Nachtabfluss, so dass der Dosierstrom auf ein Minimum herunter geregelt wurde. Dies ist die Phase, in der freitags Abwasserstichproben erfasst wurden.

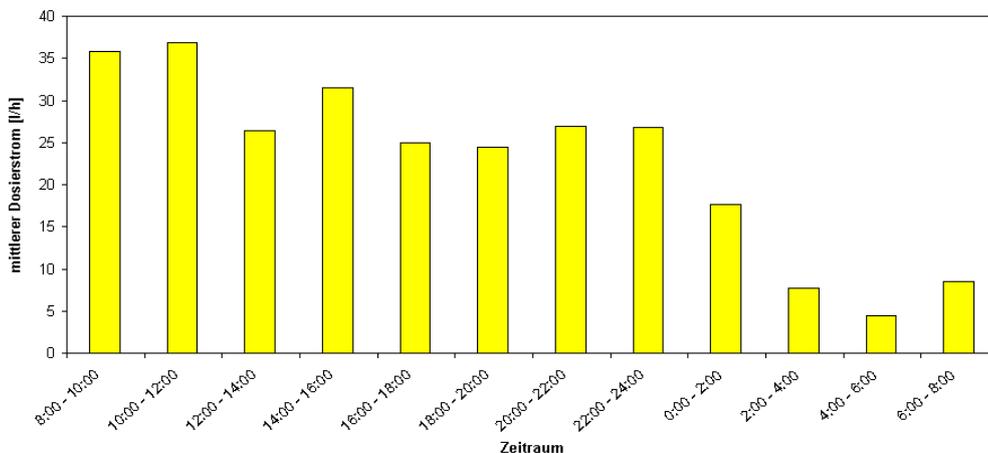


Abb. 3.8:  
Tagesgang der NUT-  
RIOX-Dosierung am Bei-  
spiel des 17./18.05.2004,  
angegeben als 2h-  
Mittelwerte  
(Datenquelle: FA. YARA)

Betrachtet man die den vormittäglichen Abwasserstichproben (d. h. Probenahmen ab 10.00 h) zuzuordnenden Dosierströme, so macht Abb. 3.9 deutlich, dass die Umstellung von der 100%- auf die 50%-Dosierung keine Wirkung zeigte. D. h., dass durch Reduzierung der Dosierstärke zwar die Tagesverbräuche gesenkt wurden (vgl. Abb. 3.7), nicht aber die NUTRIOX-Verbräuche in den Spitzen-Bedarfszeiten. Bei der Auswertung der Abwasserstichproben erfolgte demnach keine Differenzierung in eine 50%- bzw. 100%-Dosierung, sondern es wurde für die vormittäglichen Abwasserstichproben von einer mittleren Dosierung von 33,15 l/h ausgegangen. Bei den Geruchsuntersuchungen hingegen zeigten die Ergebnisse der GEP-Messungen, dass die dosierte Tagesmenge ausschlaggebend war, so dass in der Dosierphase NUTRIOX die Bewertung der 100%- sowie 50%-Dosierphase getrennt voneinander erfolgte.

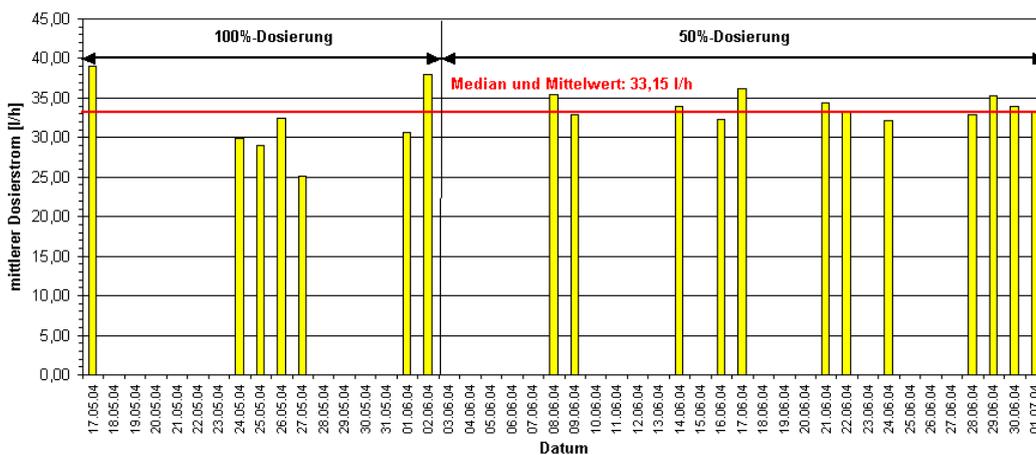


Abb. 3.9: Den vormittäglichen Abwasserstichproben zuzuordnende, mittlere Dosierströme im Verlauf der NUTRIOX-Phase (Datenquelle: FA. YARA)

Abb. 3.10 zeigt die in den Dosierphasen zugegebenen NUTRIOX-Mengen in Liter pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigem Abwasser.

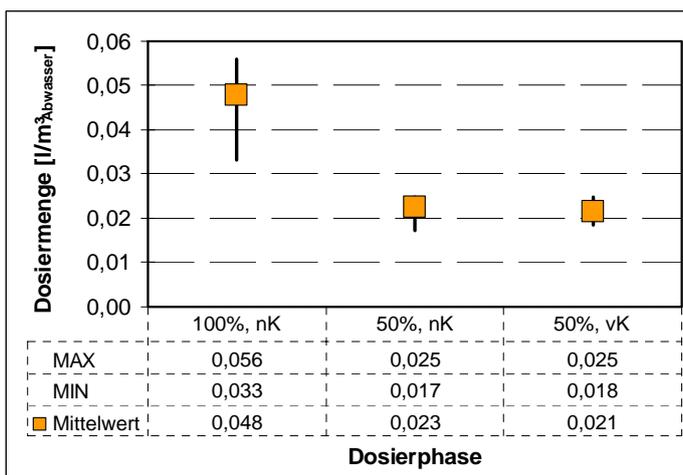


Abb. 3.10: Dosiermengen in der NUTRIOX-Dosierphase bezogen auf die mittlere Abwassermenge bei Trockenwetter

### 3.2.3 Dosierung von NUTRIOX im linksrheinischen Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim

Im linksrheinischen (lRh.) Kölner Stadtteil Niehl vereinigen sich fünf Mischwassersammler zur weiteren Ableitung über einen Rheindüker zum Großklärwerk (GWK) Köln-Stammheim (Abb. 3.11). Mitte der 90er Jahre häuften sich hier während der warmen Sommermonate die Bürgerbeschwerden über verstärkte Geruchsemissionen aus der Kanalisation. Seit 1997 dosieren die Stadtentwässerungsbetriebe (STEB) KÖLN AÖR die Substanz NUTRIOX an sieben Stellen im lRh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim (Abb. 3.11). Abb. 3.12 zeigt die Entwicklung des jährlichen Dosiermittelverbrauchs.

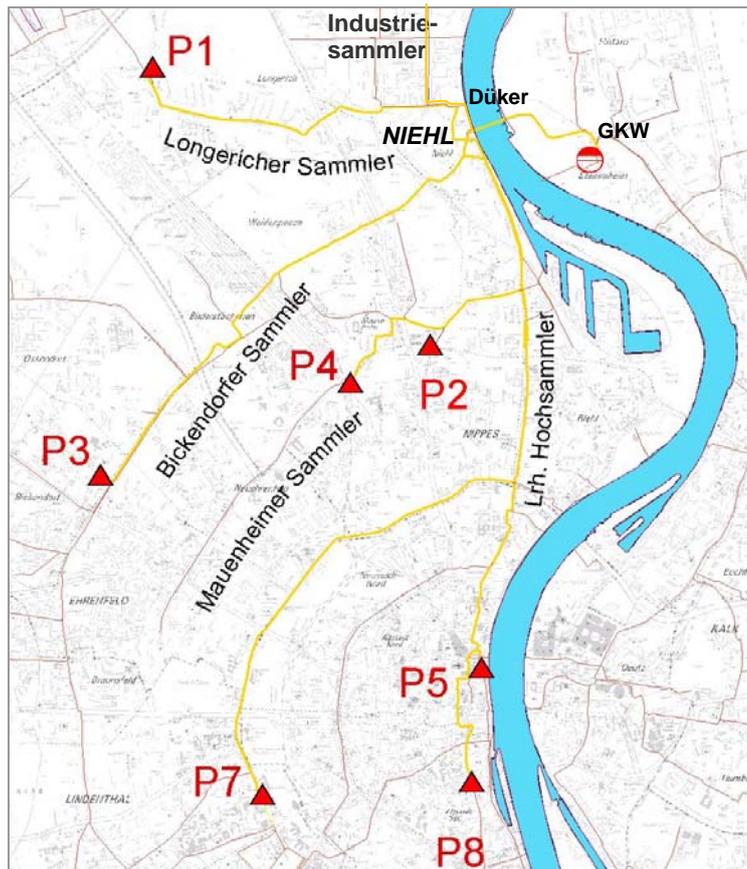


Abb. 3.11: Linksrheinische Sammler, rechtsrheinisches GWK Köln-Stammheim und Lage der linksrheinischen NUTRIOX-Dosierstellen P1-P5, P7, P8 (STEB KÖLN AÖR; Quelle Kartenhintergrund: STADT KÖLN, AMT FÜR LIEGENSCHAFTEN, VERMESSUNG UND KATASTER)

**Lage der Dosierstellen:**

- P1: PW Mercatorstraße
- P2: PW Niehler Kirchweg
- P3: PW Teichstraße
- P4: PW Etzelstraße
- P5: PW Rheingarten
- P6: PW Kasernenstraße (rechtsrheinisch; nicht dargestellt)
- P7: PW Universitätsstraße
- P8: PW Im Sionstal

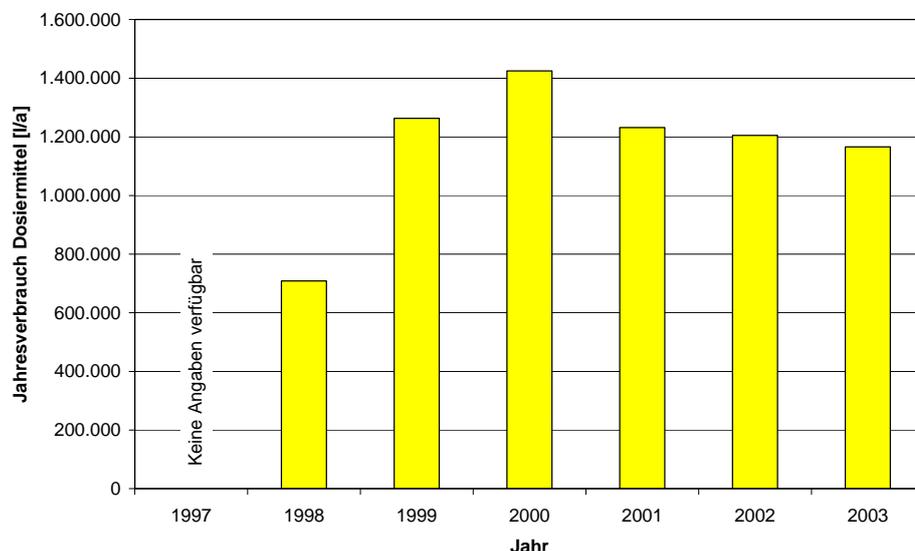


Abb. 3.12: Gesamt-Jahresverbrauch von NUTRIOX aller Dosierstellen im lRh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim in den Jahren 1997-2003 (Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, FA. YARA)

Nach mehrjähriger Anwendung kann festgehalten werden, dass die Geruchsbeschwerden im Problembereich kontinuierlich abnahmen. Von anfänglich 60 Beschwerden pro Jahr ging letztlich nur noch eine Beschwerde ein.

Bei der NUTRIOX-Dosierung wird unterschieden in eine Grund- und Regeldosierung. Die Grunddosierung erfolgte im Betrachtungszeitraum von Anfang/Mitte März bis Anfang/Mitte November durchgängig auf konstantem, niedrigem Niveau. Die zusätzliche Regeldosierung wurde in Abhängigkeit von den Parametern H<sub>2</sub>S-Gehalt der Kanalluft, Abwassertemperatur, Außentemperatur und Abfluss hinzugeschaltet. Die Ganglinien des wöchentlichen Dosiermittelverbrauchs in den Jahren 2001 bis 2003 gibt Abb. 3.13 wieder.

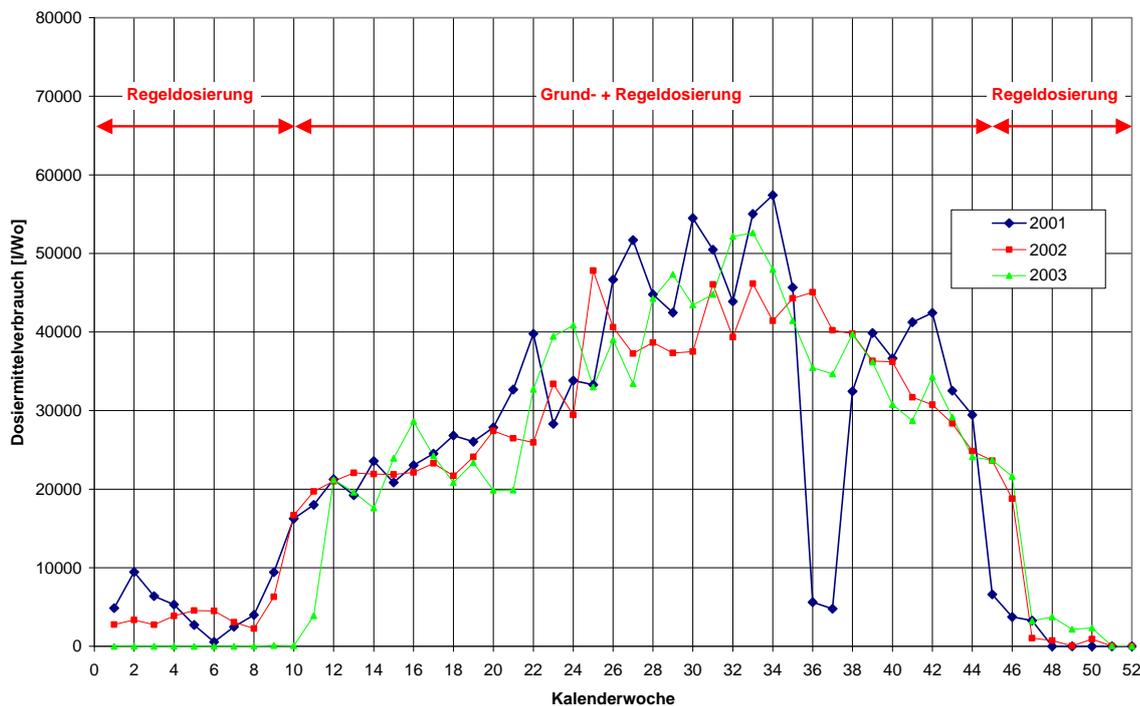
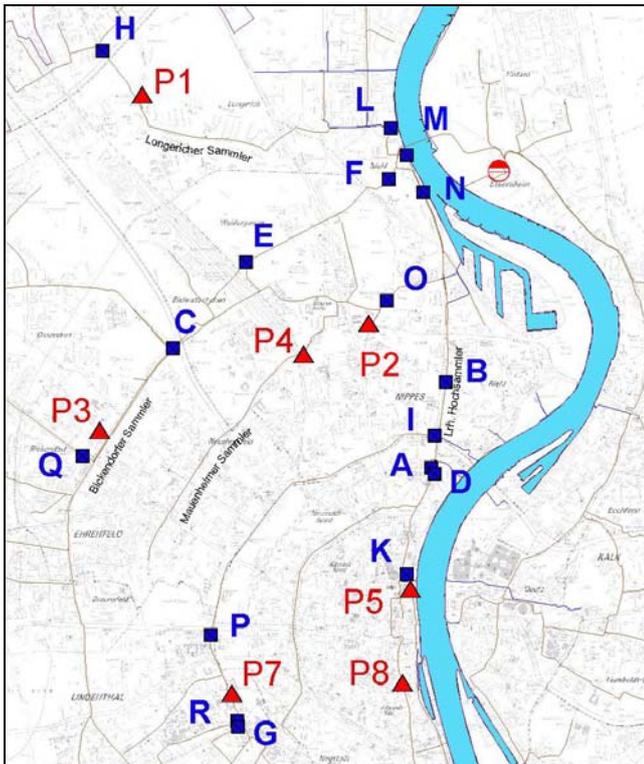


Abb. 3.13: Ganglinien des wöchentlichen Dosiermittelverbrauchs im Irh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim in den Jahren 2001-2003 (Datenquelle: FA. YARA)

In den Jahren vor und während der Dosierung wurden an verschiedenen Stellen im Irh. Kanalnetz und im Irh. Zulauf des GWK Köln-Stammheim Abwasserproben genommen und analysiert. Die Lage der Probenahmestellen sowie die jeweilige Anzahl der Stichproben ist Tab. 3.4 zu entnehmen; Abb. 3.14 zeigt schematisch die Anordnung der Dosier- und Probenahmestellen in den Hauptsammlern. Besondere Bedeutung besitzen die an den Enden der Hauptsammler gelegenen Probenahmestellen L, F, N und M, da hier die mit Abstand meisten Proben genommen wurden.

Tab. 3.4: Probenahmestellen im linksrheinischen Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim

(Graudruck: Stellen mit einem nur geringem Stichprobenumfang  $n < 50$ ; Datenquelle: STEB KÖLN AÖR, Quelle Kartenhintergrund: STADT KÖLN, AMT FÜR LIEGENSCHAFTEN, VERMESSUNG UND KATASTER)



Probenahme-stelle	Ort	Zeitraum Stichproben	Anzahl Stichproben
A	Alvenslebenstr.	1997-2003	9
B	Amsterdamer Str.	1997	4
C	Äußere Kanalstr.	1995-2003	89
D	Clever Str.	1997-2003	8
E	Etzelstr.	1997-2003	39
F	Feldgärtenstr.	1995-2003	953
G	Kerpener Str.	1997-2003	12
H	Heimersdorfer Str.	1995-2003	89
I	Innere Kanalstr.	1996-2003	8
K	Kostgasse	1997-2003	12
L	Merkenicher Str.	1995-2003	1.001
M	Niehler Damm 213	1995-2003	923
N	Niehler Damm 135	1997-2003	911
O	Niehler Kirchweg	1995-2003	139
P	Universitätsstr.	1997-2003	10
Q	Venloer Str.	1996-2003	11
R	Zülpicher Str.	1997-2003	10

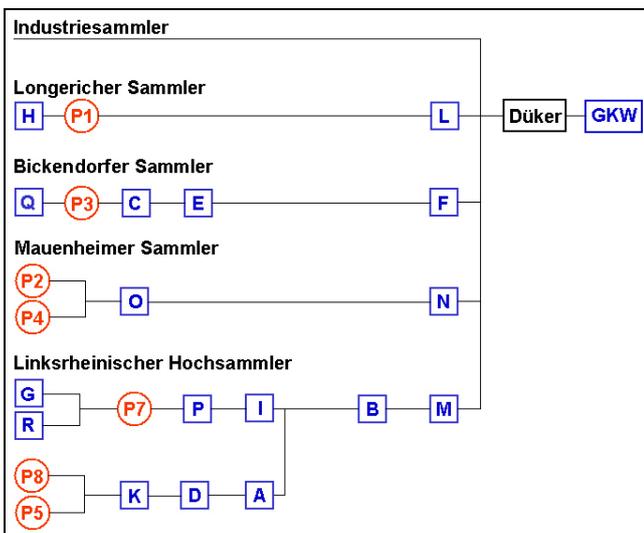


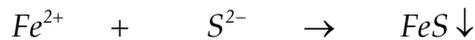
Abb. 3.14: Schematisierte Darstellung der Lage der Dosier- (rot) und Probenahmestellen (blau) in den Hauptsammlern und vor dem GWK Köln-Stammheim

Anhand der verfügbaren Daten wurde in diesem Projekt geprüft, ob und ggf. in welchem Maße durch die Zugabe von NUTRIOX eine Veränderung relevanter Abwasserparameter in der Kanalisation stattgefunden hat. Die wesentlichen Erkenntnisse gehen in Kapitel 3.4.1 ein.

### 3.3 Untersuchungsergebnisse zur Anwendung von KRONOFLOC

#### 3.3.1 Prozesse in der Kanalisation infolge Dosierung

Die geruchsreduzierende Wirkung von KRONOFLOC (Eisen(II)chlorid;  $\text{FeCl}_2$ ) ist auf das gelöst vorliegende Eisen(II) zurückzuführen, das eine Fällung von Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ) bewirkt, wodurch die Bildung von gasförmigem Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) verhindert wird:



Auf Grundlage von Daten aus dem in diesem Projekt durchgeführten Versuchsprogramm in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (vgl. Kap. 3.2.2) ist zur Frage, *wie sich KRONOFLOC beim Transport in der Kanalisation verhält*, folgendes festzuhalten:

#### **Fällungsprozesse**

Im Zusammenhang mit der KRONOFLOC-Dosierung können, neben der o. g. Bildung von Eisen(II)-Sulfid, grundsätzlich auch folgende Fällungsreaktionen stattfinden:

- Bildung von Metallsulfiden mit anderen, im Dosiermittel enthaltenen Schwermetallen (vgl. Tab. 3.1); aufgrund ihrer gegenüber FeS deutlich niedrigeren Löslichkeit fallen sie – bis auf MnS – eher aus als FeS.
- Zunehmende Ausfällung von Orthophosphat als Eisen(II)phosphat ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) und anderer Eisensalze mit steigender Eisen(II)-Zugabe (ZIETZ, 1979; RIES ET AL., 1992).
- Bildung von Eisen(II)carbonat ( $\text{FeCO}_3$ ).
- Bildung von Eisen(II)hydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), allerdings erst ab pH-Werten über ca. 8,3.
- Bildung von Eisen(III)hydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), allerdings nur in *aerobem Milieu* bei entsprechend positiver Redoxspannung.

Mit dem Dosiermittel werden auch Calcium-Ionen eingetragen. Grundsätzlich könnte es bei erhöhten pH-Werten zu einer Fällung von Calciumphosphat oder Calciumcarbonat kommen. Da die Eisen(II)-Chlorid-Dosierung tendenziell den pH-Wert reduziert (Reduzierung der Säurepufferkapazität), werden diese Fällungsprozesse als unbedeutend eingestuft.

Bei Fällungsreaktionen werden i. d. R. suspendierte Stoffe, die als organische Belastung in Form von CSB und BSB<sub>5</sub> gemessen werden, mit ausgeflockt.

In der Teststrecke Köln-Ensen war die Wirkung von KRONOFLOC als Fällmittel deutlich erkennbar. Über den Umfang der Sulfidfällung lassen sich aus Gründen der Abwasseranalytik keine Aussagen treffen; eine für die Eisensulfidfällung typische Grau- bis Schwarzfärbung des Abwassers trat jedoch ein.

Die Fällungsprodukte wurden unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen ablage-  
rungsfrei abgeführt (Sohlneigung i. M. 1 ‰; Sohlschubspannung bei mittlerem Trockenwetterabfluss  
> 1,07 N/m<sup>2</sup>). In ablagerungsgefährdeten Kanalstrecken und in strömungsberuhigten Bereichen (z. B.  
vor Pump- und Hebewerken) ist im Einzelfall eine Überprüfung angebracht; eine Beeinträchtigung von  
Einrichtungen zur Pumpensteuerung (z. B. Höhenstandsmessung) muss ausgeschlossen sein.

Sulfid- und Phosphatfällung stehen in Konkurrenz. Die Fällung gelösten Phosphors nahm in der Ka-  
nal-Teststrecke Köln-Ensen mit steigender KRONOFLOC-Dosierung zu (Abb. 3.15). War der Sulfid-  
gehalt des Abwassers niedrig, fand bereits bei moderater KRONOFLOC-Dosierung eine Fällung des  
gelösten Phosphors in größerem Umfang statt (vgl. Abb. 3.15, 100%-Dosierung).

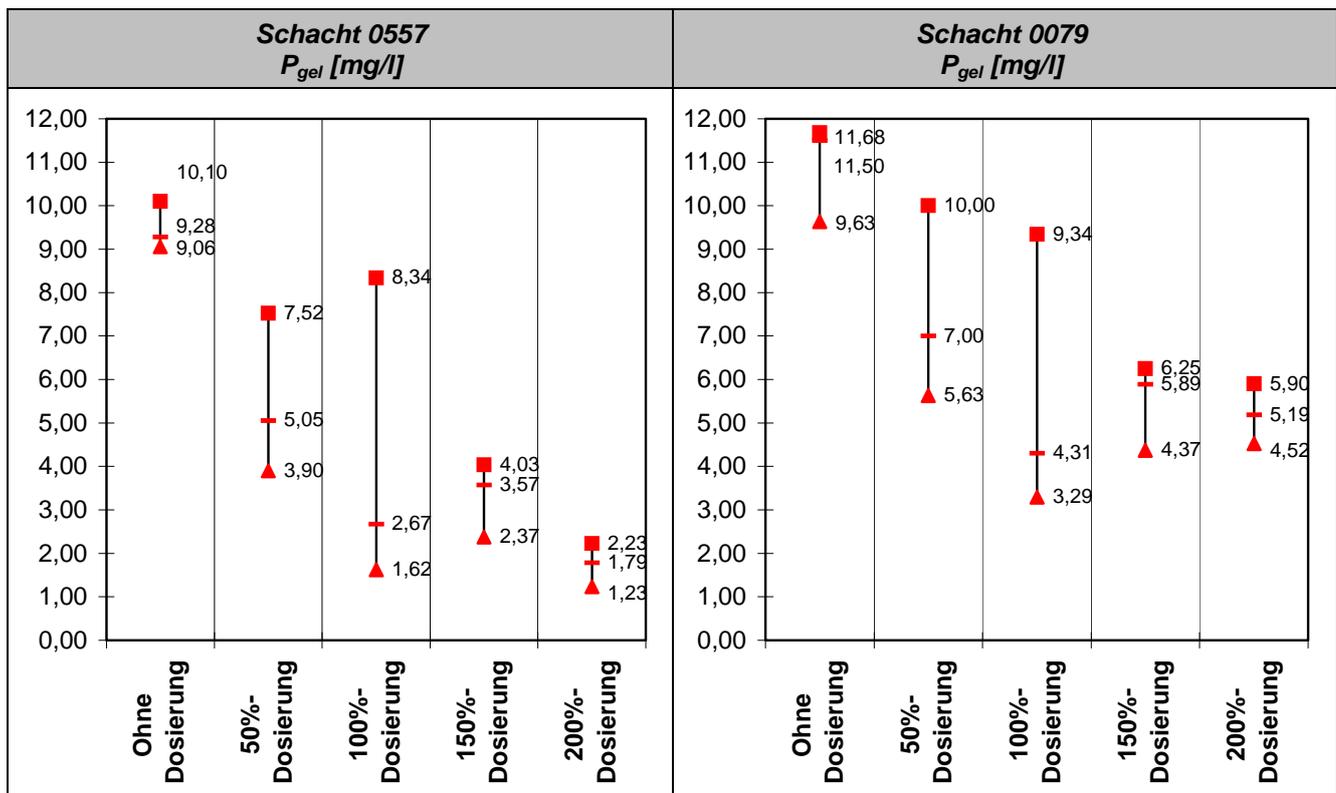


Abb. 3.15 Gemessene P<sub>gel</sub>-Konzentrationen in den Bilanzschächten 0557 und 0079 für versch. Dosierstärken der KRONOFLOC-Phase (10%-, 90%-Perzentil und Median); Datenquelle: STEB KÖLN AÖR

Ein systematischer Einfluss der Fällmittelzugabe auf TOC, DOC und CSB war in der Teststrecke En-  
sen nicht erkennbar. Eine durch die Calciumdosierung verstärkte Bildung von Calciumcarbonat und  
Calciumphosphat war bei den anzutreffenden pH-Werten von i. M. 8,1 bis 8,4 nicht zu vermuten.

### Aufsalzung des Abwassers

KRONOFLOC bewirkt eine deutliche Aufsalzung des Abwassers, die mit der Dosierstärke zunimmt. In  
der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen bewegte sich die Erhöhung der Chloridkonzentration allerdings in  
der Größenordnung der Chlorid-Belastungsschwankungen des Abwasserstroms.

### **Reduzierung der Säurekapazität des Abwassers, pH-Wert**

Die mit der KRONOFLOC-Dosierung verbundene Senkung der Säurekapazität wird für die untersuchten Dosierstärken von 0,022 bis 0,085 l KRONOFLOC pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers mit Werten zwischen etwa 0,1 und 0,4 mmol/l abgeschätzt und ist damit gering. Unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen war eine Reduzierung des pH-Wertes um 0,1 bis 0,4 festzustellen; eine eindeutige Korrelation zwischen Dosierstärke und pH-Wert-Senkung war nicht erkennbar.

### **Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften**

Ein Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften war auf Grundlage des zur Verfügung stehenden Stichprobenumfangs für die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht zu erkennen.

## **3.3.2 Sachgerechte Dosierung**

### **3.3.2.1 Geruchsbelastung des Abwassers und der Kanalluft**

Am Messschacht 0628 (Abb. 3.4), also im zufließenden Abwasser vor der Dosierstelle, wurden während des gesamten Untersuchungszeitraumes Messungen durchgeführt, um die Belastung, wie sie am Anfang der Teststrecke gegeben ist, festzustellen.

In der Kanalluft wurde bezogen auf das 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) über die Versuchsphase KRONOFLOC an der Teststrecke höchstens 1,3 ppm H<sub>2</sub>S festgestellt. In der Versuchsphase KRONOFLOC lag in einer Dosierphase am Messschacht 0079 die H<sub>2</sub>S-Konzentration über 10 ppm (MAK-Wert). In den übrigen Dosierphasen lagen die Maximalwerte bei 0,8 ppm bis 5,6 ppm H<sub>2</sub>S.

Im Abwasser wurden am Messschacht 0628 Sulfidkonzentrationen im Mittel von 0,9 mg S<sup>2-</sup>/l festgestellt. Das 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) lag bei 1,6 mg S<sup>2-</sup>/l. Die maximal analysierte Sulfidkonzentration lag am Messschacht 0628 bei 2,5 mg S<sup>2-</sup>/l.

Die GEP-Werte des Abwassers lagen am Messschacht 0628 im Mittel bei 235.200 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> mit einem 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) von 574.300 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub>. Oberhalb einer Abwassertemperatur von 17 °C zeigte sich ein signifikanter Anstieg der GEP-Werte. Das maximal ermittelte GEP am Messschacht 0628 lag bei 674.000 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub>. Am Messschacht 0079 konnten bis zu 1.060.000 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> mit einem 85-Perzentil von 971.100 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> gemessen werden.

Die Erkenntnisse aus den an der Teststrecke Köln-Ensen durchgeführten Abwasser- und Geruchsuntersuchungen verdeutlichen, dass die vorherrschenden Geruchsbelastungen nicht auf ein alleiniges Sulfidproblem zurückzuführen waren.

In der gesamten Untersuchungsphase konnten über die kontinuierlichen Messungen in der Kanalatmosphäre nur geringe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen festgestellt werden, so dass eine Beurteilung der Effektivität der Chemikaliengabe durch die kontinuierlich gemessenen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre als schwierig bis unmöglich erachtet wurde.

Die Wirkung einer Chemikaliendosierung konnte somit nur durch Geruchsstoff-Emissions-Potential-Messungen (GEP-Messungen) objektiv quantifiziert werden. Als Bewertungsmaßstab wurde somit das GEP herangezogen.

Es gilt also grundsätzlich zu beachten: Auch wenn es kein Sulfid-/H<sub>2</sub>S-Problem gibt, so kann es trotzdem ein – durch andere Geruchsstoffe verursachtes – Geruchsproblem geben.

### 3.3.2.2 Effizienz des Dosierstoffs und der Dosierstrategie von KRONOFLOC

Die Abb. 3.16 zeigt die über die Dosierphasen als geometrische Mittelwerte abgebildeten GEP-Werte des Abwassers sowie die als 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) online festgestellten H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre.

Eine Dosierung von KRONOFLOC vor dem Kaskadenbauwerk (vK) zeigte hinsichtlich einer optimierten Vermischung der Zugabestoffe mit dem Abwasserstrom keine begünstigende Wirkung im Vergleich zu einer Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerks (nK), wie die Abb. 3.16 zeigt.

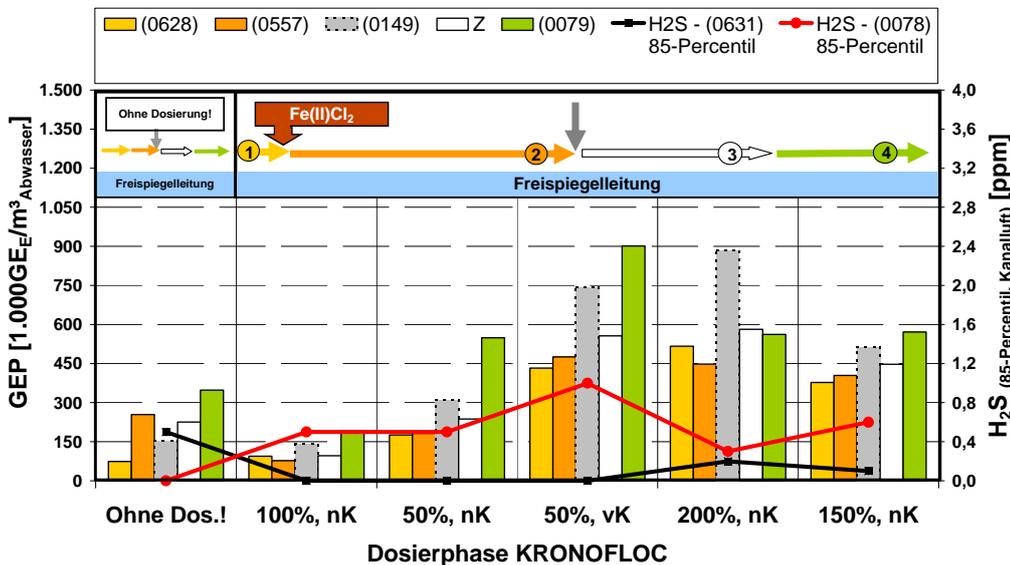


Abb. 3.16: Übersicht über die Ergebnisse der GEP- und H<sub>2</sub>S-Messungen in der Dosierphase KRONOFLOC

Z = Mischrechnung aus (0557) und (0149)

Da an der Teststrecke Köln-Ensen, wie im Kapitel 3.3.2.1 beschrieben, Sulfid nicht der wesentliche Verursacher der Geruchsbelastung war, konnte *in diesem speziellen Fall* mit einer Dosierung von KRONOFLOC keine hinlängliche Geruchsbeseitigung erzielt werden.

Für eine Reduktion von Sulfid im Abwasser wird empfohlen, die zu dosierenden Mengen an KRONOFLOC zunächst rein stöchiometrisch in Abhängigkeit der im Abwasser vorhandenen Sulfidkon-

zentration abzuschätzen. Im praktischen Betrieb ist wegen verschiedener Nebenreaktionen, wie z. B. der Bildung von Eisen(II)phosphat, ein über den stöchiometrischen Bedarf hinausgehender Fällmittelbedarf zu erwarten (RIES, 1993). Dieser Zusatzbedarf wird, wie von der Phosphatfällung bekannt, durch den Faktor  $\beta$  erfasst, so dass die erforderliche zu dosierende Menge an KRONOFLOC berechnet werden kann. Die erforderliche Dosiermenge an KRONOFLOC unter Berücksichtigung eines  $\beta$ -Wertes in Höhe von 1,5 zeigt Abb. 3.17.

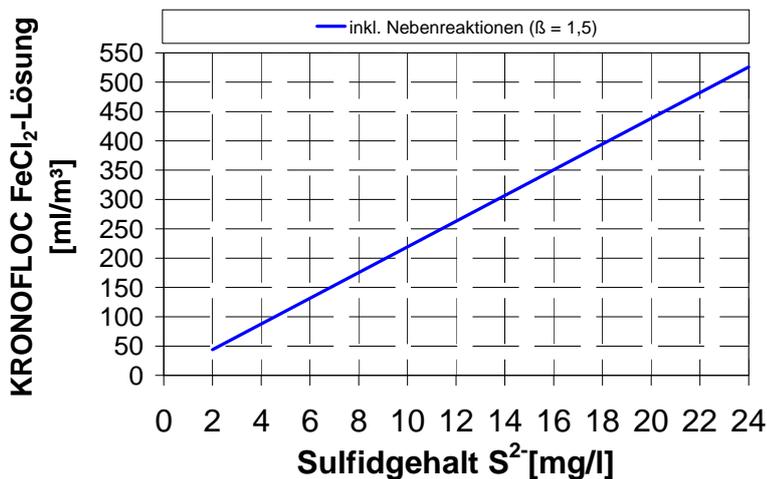


Abb. 3.17: Dosiermengen an KRONOFLOC in Abhängigkeit vom Sulfidgehalt im Abwasser und unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen

Bezogen auf den Behandlungspunkt (Messschacht 0079) ergibt sich in Abhängigkeit von einer an der Teststrecke Köln-Ensen am Messschacht 0628 festgestellten Sulfidbelastung von ca. 2 bis 3 mg S<sup>2-</sup> pro Liter Abwasser und unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen ( $\beta = 1,5$ ) eine Dosiermenge von im Mittel 0,056 l KRONOFLOC /m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigem Abwasser. Die Dosiermenge ist an die sich wechselnden spezifischen Sulfidbelastungen anzupassen.

### 3.3.3 Auswirkungen einer sachgerechten Dosierung auf Kläranlage und Gewässer

Die Auswirkungen von KRONOFLOC auf Kläranlage und Gewässer wurden mit Hilfe von Modellrechnungen abgeschätzt. Messdaten, die diese Abschätzungen untermauern könnten, waren nicht verfügbar. Den Modellrechnungen liegt der für die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen empfohlene, mittlere Dosierstrom zugrunde, d. h. eine Dosierung von i. M. 0,056 l KRONOFLOC pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers.

Je nach Sulfid- oder Geruchsbelastung kann die erforderliche Dosierung größer oder kleiner sein. Eine direkte Übertragbarkeit auf die Bedingungen in anderen Kanalnetzen ist nicht gegeben, so dass die durchgeführten Modellrechnungen auf den jeweiligen Anwendungsfall anzupassen sind.

#### 3.3.3.1 Auswirkungen auf eine Kläranlage

Im Kanalnetz einer Kläranlage mit Tropfkörperanlage ist aufgrund der Verockerungsgefährdung des Tropfkörpers auf die Dosierung von KRONOFLOC zu verzichten.

### **Vorklärung**

Im Vorklärbecken ist bei nicht bedarfsgerechter Dosierung von KRONOFLOC, z. B. bei Überdosierung in Phasen geringer Sulfidgehalte, mit einer signifikanten Ausfällung des gelösten Phosphors zu rechnen. Wird infolge von Absetzvorgängen der Phosphatgehalt im Ablauf des Vorklärbeckens auf unter 1,5 bis 2,5 mg/l reduziert, ist der Phosphatbedarf der biologischen Stufe nicht mehr gedeckt (BEVER ET AL., 1993). Durch die Mitfällung suspendierter Stoffe, die als organische Belastung gemessen werden (BSB<sub>5</sub>, CSB) wird einerseits die nachfolgende biologische Stufe entlastet. Andererseits kann dieser Effekt das BSB<sub>5</sub>/N-Verhältnis in einen ungünstigen Bereich verschieben, so dass bei Anlagen mit Denitrifikation ggf. eine unzureichende Stickstoffelimination eintreten kann.

### **Phosphorelimination**

Wird auf der Kläranlage eine chemisch-physikalische Phosphorelimination durchgeführt, so muss die dazu eingesetzte Fällmittelmenge auf die zur Geruchsvermeidung eingesetzte KRONOFLOC-Menge angepasst sein, um eine unnötige Fällmittelzugabe zu vermeiden. Dazu ist eine ganzheitliche Bilanzierung des in der Kanalisation zur Sulfidfällung und des auf der Kläranlage zur Phosphatfällung eingesetzten Fällmittels erforderlich. Aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge lässt sich dies nur durch eine messwertgestützte Regelung der jeweiligen Dosieranlagen erreichen.

### **Klärschlamm**

Mit der Dosierung von KRONOFLOC verbessern sich nach Herstellerangaben die Eindick- und Entwässerungseigenschaften des Klärschlammes, sein Heizwert verringert sich. Es fällt mehr Schlamm an, was zu einer Verminderung der Aufenthaltsdauer im Faulraum und zu einer Erhöhung des Wärmebedarfs führt. Während der Schlammfäulung kann u. a. Eisenphosphat wiederum mit dem entstehenden Schwefelwasserstoff unter Bildung von Eisensulfid wirken und auf diese Weise den H<sub>2</sub>S-Gehalt des Faulgases reduzieren und die Gasqualität verbessern. Allerdings treten alle vorgenannten Aspekte auch dann ein, wenn auf der Kläranlage Eisensalze zur Phosphorelimination verwendet werden, manche der Aspekte bei der Verwendung von Kalk bzw. Aluminiumsalzen. Je nachdem, wie gut der Fällmitteleinsatz zur Sulfidverminderung und zur Phosphatelimination aufeinander abgestimmt sind, werden die Auswirkungen einer KRONOFLOC-Dosierung erkennbar sein oder nicht.

Bei Dosierung von KRONOFLOC ist mit einem erhöhten Primärschlammfall zu rechnen, der durch Einsparung von Fällmittel bei der Phosphorelimination in Abhängigkeit von den jeweils herrschenden Randbedingungen teilweise kompensiert werden kann.

Der Einfluss der KRONOFLOC-Dosierung auf die Belastung des Klärschlammes mit als toxisch eingestuftem Schwermetallen und AOX kann bei der Modellrechnung zugrunde liegenden Dosierung als gering bezeichnet werden. Im Falle einer thermischen Klärschlammverwertung sollte der durch die KRONOFLOC-Dosierung erhöhte Mangengehalt Beachtung finden.

Die durch KRONOFLOC hervorgerufene Aufsalzung und die Reduzierung der Säurekapazität können bei der in der Modellrechnung angesetzten Dosierung für den Reinigungsprozess als unkritisch eingestuft werden. Ob und in welchem Umfang tatsächlich eine Aufsalzung und Reduzierung der Säurekapazität eintritt, kann nur im Einzelfall unter Einbeziehung der Fällmittel der Phosphorelimination beurteilt werden.

### 3.3.3.2 Auswirkungen auf Gewässer

Den nachfolgenden Aussagen liegen z. T. Modellrechnungen zugrunde. Diese Modellrechnungen gehen von einer bestimmten Dosierung aus und sind nicht unmittelbar auf andere Situationen übertragbar. Effekte, die sich aus einer Einsparung von Hilfsstoffen zur Phosphorelimination ergeben können (s. o.), blieben in den Modellrechnungen unberücksichtigt.

#### ***Kläranlagenablauf***

Unter der vereinfachenden Annahme, dass der Kläranlagenablauf auf ein „trockenes Gewässer“ trifft, werden durch Modellrechnung die auf eine KRONOFLOC-Dosierung von 0,056 l pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers zurückzuführenden Stoffkonzentrationen  $C_x$  im Gewässer berechnet; die berechneten Stoffkonzentrationen werden dabei aufgrund der vorgenannten Annahme überschätzt. Setzt man diese Konzentrationen in Bezug zu geltenden Wasserqualitätsstandards, so wird erkennbar, ob und in welchem Umfang einzelne Inhaltsstoffe als gewässerbelastend anzusehen sind. Die Ergebnisse sind Tab. 3.5 zu entnehmen.

Die auf die KRONOFLOC-Dosierung zurückzuführende *Eisen- und Mangankonzentration* ist signifikant, wird aber für die aquatische Lebensgemeinschaft der Fließgewässer grundsätzlich als nicht kritisch angesehen, da davon auszugehen ist, dass beide Schwermetalle überwiegend in ungelöster Form in das Fließgewässer eingeleitet werden (Hinweis: die Anforderungen des Standards 4 für Eisen und Mangan beziehen sich auf die gelöste Form dieser Schwermetalle). Im Einzelfall, d. h. bei höherer KRONOFLOC-Dosierung i. V. m. dem Einsatz eisen- bzw. manganhaltiger Hilfsstoffe bei der Abwasserreinigung, ist eine Analyse des Kläranlagenablaufs und des Fließgewässers zu empfehlen.

Durchläuft das Fließgewässer ein größeres Standgewässer, ist eine Anreicherung der Eisen- und Manganverbindungen im Sediment des Standgewässers nicht auszuschließen. Im Zuge von Rücklösungsprozessen kann dies einen negativen Einfluss auf den aquatischen Raum haben.

Die durch KRONOFLOC-Dosierung zugeführte *Chloridkonzentration* ist aufgrund der üblicherweise bereits hohen Chloridbelastung des Schmutzwassers nicht unkritisch für die Gewässer. Im Bereich von Entwässerungssystemen, die in schwach wasserführende oder ökologisch sensible Gewässer einleiten, sollte die Aufsalzung durch abwassertechnische Hilfsstoffe auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben.

Tab. 3.5: Modellrechnung zur Abschätzung des Einflusses einer KRONOFLOC-Dosierung von 0,056 l pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers auf den Stoffgehalt im Gewässer und Vergleich mit verschiedenen Umweltstandards; Annahmen: einwohnerbezogener Schmutzwasseranfall: 130 l/(E d); Abfluss im Gewässer oberhalb des Kläranlagenzulaufs vernachlässigbar klein

Dosiermittel			Retentionsrate im Klärschlamm [%]	Gewässer								
Stoff X	Massenanteil	C <sub>x</sub> [mg/l]		C <sub>x</sub> [µg/l]	Standard 1 LWA NRW (1991) [µg/l]	Ausnutzung Standard 1 [%]	Standard 2 LWA (1998) [µg/l]	Ausnutzung Standard 2 [%]	Standard 3 LWA (1998 A) [µg/l]	Ausnutzung Standard 3 [%]	Standard 4 DVGW (1996) [µg/l]	Ausnutzung Standard 4 [%]
Fe	8,7 %	118.755	89	732	2.000	36,6	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	200	365,8
Cl <sup>-</sup>	19,2 %	262.000	0	14.672	200.000	7,3	100.000	14,7	k. A.	k. A.	100.000	14,7
Ca	2,5 %	34.125	50	956	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	100.000	1,0
Mn	1,4 %	19.110	50	535	2.000	26,8	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	30	1.783,6
Mg	0,6 %	8.190	50	229	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	30.000	0,8
AFS TR	< 10 ppm	13,650	50	0,382	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
P	0,6 ppm	0,800	30	0,031	300	0,0	150	0,0	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Pb	9 ppm	12,285	80	0,138	20	0,7	k. A.	k. A.	3,4	4,0	10	1,4
Cd	< 0,1 ppm	0,137	50	0,004	1	0,4	k. A.	k. A.	0,07	5,5	1	0,4
Cr	3 ppm	4,095	60	0,092	30	0,3	k. A.	k. A.	10,0	0,9	30	0,3
Cu	0,3 ppm	0,410	50	0,011	40	0,0	k. A.	k. A.	4,0	0,3	20	0,1
Ni	< 5 ppm	6,825	40	0,229	30	0,8	k. A.	k. A.	4,4	5,2	30	0,8
Hg	< 0,01 ppm	0,014	80	0,000	0,5	0,0	k. A.	k. A.	0,04	0,4	1	0,0
Zn	11 ppm	15,015	50	0,420	300	0,1	k. A.	k. A.	14,0	3,0	100	0,4
AOX	< 2 ppm	2,730	15	0,076	40	0,2	25	0,3	k. A.	k. A.	30	0,3

#### Hinweise zur Tabelle:

- **Graudruck:** Werte basieren auf den für die jeweiligen Parameter angegebenen Bestimmungsgrenzen, sind tatsächlich also kleiner
- **Standard 1:** Allgemeine Güteanforderungen (AGA) für Fließgewässer
- **Standard 2:** Chemische Güteklassifikation von Fließgewässern; als Standard verwendet werden Anforderungen gem. Gewässergüteklasse II
- **Standard 3:** Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink; als Standard verwendet werden die Zielvorgaben für das Schutzgut „Aquatische Gemeinschaften“
- **Standard 4:** Anforderungen an Fließgewässer bei Nutzung zur Trinkwasserversorgung; als Standard verwendet werden die Normalanforderungen

Von den *toxisch eingestuft* Schwermetallen werden für die Parameter Pb, Zn, Cd und Ni die Zielvorgaben zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften oberirdischer Gewässer (Standard 3) durch die KRONOFLOC-Zugabe mit bis zu ca. 5,5 % am weitesten, aber im tolerierbaren Umfang ausgeschöpft.

#### Undichte Kanalisation

Was den Stoffaustritt durch Undichtigkeiten in das Grundwasser anbelangt, ist von den KRONOFLOC-Inhaltsstoffen aufgrund der Stoffkonzentration und der -mobilität lediglich Chlorid relevant.

Bei der in der Modellrechnung angesetzten Dosierung ergibt sich eine Erhöhung der aus einer undichten Kanalisation austretenden Tages-Chloridfracht von ca. 13 %. Je nach hydrogeologischen Gegebenheiten, Vorbelastung und Nutzung (z. B. Trinkwasser, Beregnungswasser) des Grundwassers muss im Einzelfall beurteilt werden, ob eine zusätzliche Fracht in dieser Größenordnung toleriert werden kann.

Von einer KRONOFLOC-Dosierung in baulich sanierungsbedürftigen Kanalstrecken ist aufgrund der hohen Chloridbelastung des Dosiermittels abzusehen.

### ***Entlastung aus Mischkanalisationen***

Dosierstellen sollten unterhalb von Entlastungsbauwerken angeordnet sein.

Bei Regenwetter besteht i. a. keine Notwendigkeit, dem Abwasser geruchsvermeidende Substanzen zuzuführen. Durch eine abflussgeregelter Dosierung ist daher sicherzustellen, dass dem Mischwasserabfluss kein KRONOFLOC zudosiert wird.

Fällt die Dosiersteuerung aus, kann es zur Entlastung des mit KRONOFLOC dotierten Abwassers kommen. Für eine Dosierung von 0,112 l KRONOFLOC pro m<sup>3</sup> Abwasser wurde durch Modellrechnung abgeschätzt, dass insbesondere aufgrund des bei Regenwetter auftretenden Verdünnungseffektes keine Schädigung des Gewässers zu erwarten ist.

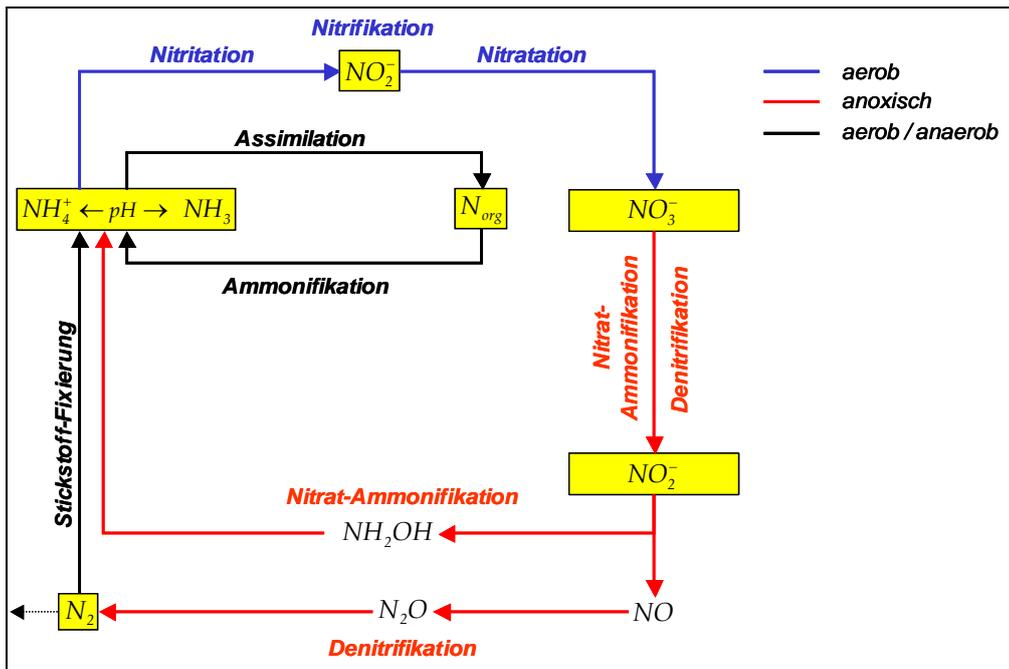
## **3.4 Untersuchungsergebnisse zur Anwendung von NUTRIOX**

### **3.4.1 Prozesse in der Kanalisation infolge Dosierung**

Auf Grundlage von Daten aus dem in diesem Projekt durchgeführten Versuchsprogramm in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen (vgl. Kap. 3.2.2) soll nachfolgend die Frage beantwortet werden, *wie sich NUTRIOX beim Transport in der Kanalisation verhält*. Für Teilaspekte werden Erkenntnisse aus der Datenanalyse für das linksrheinische Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim (vgl. Kap. 3.2.3) hinzugezogen.

### ***Umsetzung des zugeführten Nitrat-Stickstoffs, vorzugsweise durch Denitrifikation***

Unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen wurde der mit einer Dosierung von i. M. 0,055 l NUTRIOX pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers zugeführte Nitrat-Stickstoff auf einer Strecke von ca. 3.250 m (Abb. 3.4; Strecke zwischen Dosierstelle und Schacht 0079; Fließzeit ca. 80 min) nahezu vollständig durch Denitrifikation (Abb. 3.18) in elementaren Stickstoff umgewandelt, der ausgaset. Ein Anstieg der Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff und organischem Stickstoff infolge einer möglichen Nitrat-Ammonifikation war nicht zu erkennen.


 Abb. 3.18:  
Stickstoffkreislauf

Im lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim zeigte sich bei einer Dosierung von im Wochenmittel schätzungsweise 0,03 bis 0,09 l NUTRIOX pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers, dass der zugeführte Nitrat-Stickstoff am Ende der Hauptsammler (Probenahmestellen L, F, N und M; vgl. Abb. 3.14) nach Fließzeiten von ca. 130 bis 200 min - vermutlich bereits früher - vollständig umgewandelt ist. Zieht man Daten des lrh. Zulaufs zum GWK Köln-Stammheim hinzu, die neben der Nitrat-Stickstoffkonzentration auch Hinweise zu den Konzentrationen an Ammonium- und organischem Stickstoff geben, ist davon auszugehen, dass die Umwandlung weitgehend durch Denitrifikation erfolgte, der zugeführte Nitrat-Stickstoff also als elementarer Stickstoff ausgas.

### **Erhöhung der Calcium-Konzentration infolge Dosierung**

Unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen lag die rechnerische Erhöhung der Calcium-Konzentration von ca. 9 % (Dosierung: i. M. 0,055 l NUTRIOX pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers) im Bereich der ohne Dosierung auftretenden Schwankungen des Calcium-Gehaltes.

### **Veränderung des BSB<sub>5</sub> sowie CSB/BSB<sub>5</sub>-Verhältnisses infolge Dosierung**

Mit der Dosierung von Nitrat wird dem anaeroben Abwasser Sauerstoff in gebundener Form zugeführt. Hierdurch wird der für die biochemischen Umsetzungsprozesse benötigte Sauerstoff zur Verfügung gestellt und eine Sulfatatmung vermieden bzw. gehemmt.

Im Gegensatz zu den sulfatreduzierenden Mikroorganismen bevorzugen die das Nitrat veratmenden Bakterien die leichter abbaubaren Kohlenstoffverbindungen. Nach Angaben des Herstellers von NUTRIOX kann durch die bessere Energiebilanz nitratreduzierender Bakterien im Vergleich zu sulfatreduzierenden Bakterien die Biomassenproduktion in Sielhaut und Suspension vergrößert sein, was sich in einer Erhöhung des partikulären BSB<sub>5</sub> (BSB<sub>5part</sub>) ausdrückt.

Unter den in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen herrschenden Bedingungen wurde keine Reduzierung des  $BSB_{5ges}$  und  $BSB_{5gelöst}$  sowie keine Erhöhung des  $BSB_{5part}$  infolge NUTRIOX-Dosierung gemessen. Eine Erhöhung des CSB/ $BSB_{5ges}$ -Verhältnisses war schwach zu erkennen, kann aber zahlenmäßig nicht konkretisiert werden, da es dem Einfluss größerer, aber nicht untypischer Werteschwankungen von CSB und  $BSB_{5ges}$  unterlag.

Im lrh. Kölner Kanalnetz schwankten sowohl der  $BSB_5$ - als auch der CSB-Gehalt über den Betrachtungszeitraum von Mitte 1995 bis Ende 2003 erheblich. Eine verstärkte Reduzierung des  $BSB_5$ -Gehaltes infolge Denitrifikation des zugeführten Nitrat-Stickstoffs, die z. B. für das Jahr 2003 mit 3 % nach oben abgeschätzt wird, wurde durch die starken Schwankungen des Parameters überlagert und ist daher als solche nicht erkennbar. Gleiches gilt für den Anstieg des Verhältnisses CSB/  $BSB_5$ .

### ***Fällungsreaktionen infolge Dosierung***

Signifikante Fällungsreaktionen infolge einer erhöhten Calcium-Konzentration waren in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen aufgrund des zwischen 7,9 und 8,5 liegenden pH-Wertes nicht zu erwarten und konnten auch nicht festgestellt werden. Der Anteil der Schwermetalle in NUTRIOX ist gering. Die durch sie ausgelösten Fällungsprozesse sind zwar zu vermuten, können jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen.

Ablagerungen infolge NUTRIOX-Dosierung waren nicht zu erwarten und traten in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht auf.

### ***Veränderung des pH-Wertes infolge Dosierung***

Eine Veränderung des pH-Wertes infolge NUTRIOX-Dosierung konnte unter den Bedingungen der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht festgestellt werden.

### ***Wirkung der Dosierung auf den Sulfidgehalt des Abwassers***

Die ohne Dosierung vorhandene Sulfidbelastung der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen war vergleichsweise gering. Der Einsatz von NUTRIOX zeigte unter diesen Bedingungen eine den Sulfidgehalt leicht reduzierende Wirkung.

Im geruchsbelasteten Bereich des linksrheinischen Kanalnetzes des GWK Stammheim waren die über den Betrachtungszeitraum von Mitte 1995 bis Ende 2003 gemessenen Sulfid-Konzentrationen im Vergleich zur Kanal-Teststrecke Köln-Ensen zeitweise deutlich höher. Durch die NUTRIOX-Dosierung konnte der Sulfidgehalt weitgehend auf Werte zwischen der Bestimmungsgrenze und 5 mg  $S^2$ /l gesenkt und damit seine Streubreite verringert werden.

### ***Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften***

Ein Einfluss der Mischungsintensität am Dosierpunkt auf die Abwasser- und Sedimenteigenschaften war auf Grundlage des zur Verfügung stehenden Stichprobenumfangs in der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nicht erkennbar.

#### **3.4.2 Sachgerechte Dosierung**

##### **3.4.2.1 Geruchsbelastung des Abwassers und der Kanalluft**

In der Kanalluft wurde bezogen auf das 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) über die NUTRIOX-Versuchsphase höchstens 1 ppm H<sub>2</sub>S festgestellt. Die maximale H<sub>2</sub>S-Konzentration lag nur in zwei der Dosierphasen über 10 ppm (MAK-Wert). In den übrigen Dosierphasen lagen die Maximalwerte bei 0 ppm bis 4 ppm H<sub>2</sub>S.

Im Abwasser lag die Sulfidkonzentration am Messschacht im Mittel bei 0,8 mg S<sup>2-</sup>/l. Das 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) wurde bei 1,3 mg S<sup>2-</sup>/l festgestellt. Die maximale Sulfidkonzentration wurde am Messschacht 0628 in Höhe von 3,4 mg S<sup>2-</sup>/l.

Die GEP-Werte des Abwassers lagen in der Versuchsphase NUTRIOX am Messschacht 0628 im Mittel bei 94.320 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> mit einem 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) von 152.000 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub>. Am Messschacht 0079 konnte ein 85-Perzentil von 147.800 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub> gemessen werden. Das maximal ermittelte GEP am Messschacht 0628 lag bei 248.000 GE<sub>E</sub>/m<sup>3</sup><sub>Abwasser</sub>.

Trotz äußerst geringer Schwefelwasserstoffkonzentrationen in der Kanalluft konnten hohe GEP-Werte des Abwassers festgestellt werden (vgl. Abb. 3.19). Die im Kapitel 3.3.2.1 gegebene Erläuterung gilt hier entsprechend.

##### **3.4.2.2 Effizienz des Dosierstoffs und der Dosierstrategie von NUTRIOX**

Die über die Dosierphasen als geometrische Mittelwerte abgebildeten GEP-Werte sowie die als 85-Perzentil (Unterschreitungshäufigkeit) online festgestellten H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in der Kanalatmosphäre zeigt Abb. 3.19.

Eine Dosierung von NUTRIOX vor dem Kaskadenbauwerk (vK) zeigte, wie bei der Dosierung von KRONOFLOC, hinsichtlich einer optimierten Vermischung der Zugabestoffe mit dem Abwasserstrom keine begünstigende Wirkung im Vergleich zu einer Dosierung unterhalb des Kaskadenbauwerks (nK) (vgl. Abb. 3.19).

*Mit einer Dosierung von im Mittel 0,048 l NUTRIOX pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigem Abwasser konnte das GEP entlang der Teststrecke Köln-Ensen deutlich und zufrieden stellend reduziert werden. Für*

eine bedarfsgerechte Dosierung kann eine gezielte Erhöhung der Dosiermenge erforderlich werden, um sich den im Laufe des Jahres ändernden Geruchsbelastungen anpassen zu können.

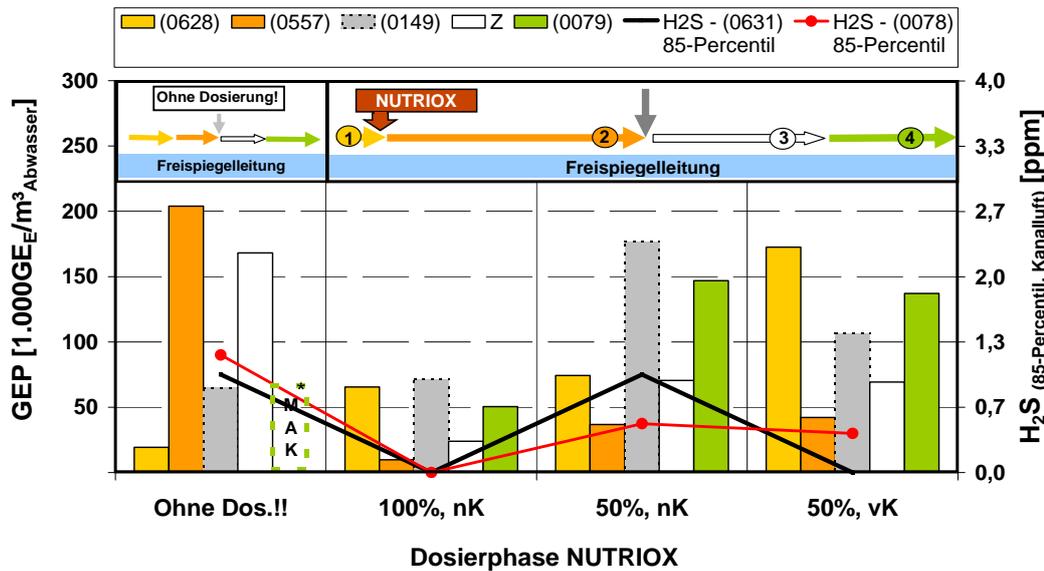


Abb. 3.19: Übersicht über die Ergebnisse der GEP- und H<sub>2</sub>S-Messungen in der Dosierphase NUTRIOX

Z = Mischrechnung aus (0557) und (0149)

\* = Probenahme nicht möglich, da die maximale Arbeitsplatzkonzentration für H<sub>2</sub>S (MAK=10ppm) überschritten wurde

Die Übertragung der als optimal identifizierten Dosiermenge auf andere Kanalsysteme würde in der Praxis aus Gründen anderer Randbedingungen, wie einer stark wechselnden Zusammensetzung des Abwassers und insbesondere einer stark variierenden Fracht an im Abwasser enthaltenen Geruchsstoffen, zu einer Unter- bzw. Überdosierung führen. Zudem wurde das GEP-Messverfahren bisher noch kaum beschrieben und demzufolge an anderen Kanalabschnitten noch nicht verbreitet eingesetzt, so dass die Zahl der Messungen naturgemäß noch nicht ausreichend groß ist, um auf Erfahrungswerten basierend eine Quantifizierung der optimalen Dosiermenge vornehmen zu können.

### 3.4.3 Auswirkungen einer sachgerechten Dosierung auf Kläranlage und Gewässer

Die Auswirkungen einer sachgerechten Dosierung von NUTRIOX auf Kläranlage und Gewässer wurden mit Hilfe von Modellrechnungen abgeschätzt. Messdaten, die diese Abschätzungen untermauern könnten, waren nicht verfügbar. Den Modellrechnungen liegt der für die Kanal-Teststrecke Köln-Ensen empfohlene, mittlere Dosierstrom zugrunde, d. h. eine *Dosierung von i. M. 0,048 l NUTRIOX pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers.*

Je nach Geruchsbelastung kann die erforderliche Dosierung größer oder kleiner sein. Eine direkte Übertragbarkeit auf die Bedingungen in anderen Kanalnetzen ist nicht gegeben, so dass die durchgeführten Modellrechnungen auf den jeweiligen Anwendungsfall anzupassen sind.

### 3.4.3.1 Auswirkungen auf eine Kläranlage

Der zudosierte *Nitrat-Stickstoff* kann in der Kanalisation weitestgehend denitrifiziert werden, so dass im Zulauf zur Kläranlage keine signifikante Erhöhung des Gesamt-Stickstoffgehaltes eintritt. Voraussetzungen hierfür sind:

- Bedarfsgerechte NUTRIOX-Dosierung
- Ausreichend große Denitrifikationsgeschwindigkeit
- Ausreichend großer Abstand zwischen Dosierstelle und Kläranlage

Die bei NUTRIOX-Dosierung angenommene *Verringerung des BSB<sub>5</sub>- Anteils* wurde in einer Modellrechnung für das lrh. Kanalnetz des GWK Köln-Stammheim zu ca. 3 % abgeschätzt; der Wert basiert auf vereinfachenden Annahmen und überschätzt das tatsächliche Maß der Reduzierung. Bei bedarfsgerechter Dosierung von NUTRIOX wird eine Dosierung organischer Substrate auf der Kläranlage zur Kompensation des BSB<sub>5</sub>-Verlustes i. a. nicht erforderlich sein.

Durch die NUTRIOX-Dosierung erhöht sich die *Calcium-Konzentration* des Abwassers und damit auch dessen Gesamthärte. Wird auf der Kläranlage Kalkhydrat zur Phosphorelimination eingesetzt, ist aufgrund dieser Aufhärtung eine höhere Kalkhydratmenge erforderlich. Ein erhöhter Calcium-Gehalt wirkt sich günstig auf den Düngewert von Klärschlamm aus.

Die mit der NUTRIOX-Dosierung u. U. einhergehenden *Fällungsreaktionen* sind bei bedarfsgerechter Dosierung i. a. von untergeordneter Bedeutung daher auch nicht auf einer Kläranlage bemerkbar.

### 3.4.3.2 Auswirkungen auf Gewässer

Den nachfolgenden Aussagen liegen z. T. Modellrechnungen zugrunde. Diese Modellrechnungen gehen von einer bestimmten Dosierung aus und sind daher nicht unmittelbar auf andere Situationen übertragbar.

#### **Kläranlagenablauf**

Unter der vereinfachenden Annahme, dass der Kläranlagenablauf auf ein „trockenes Gewässer“ trifft, werden durch Modellrechnung die auf eine NUTRIOX-Dosierung zurückzuführenden Stoffkonzentrationen  $C_x$  im Gewässer berechnet; die berechneten Stoffkonzentrationen werden dabei aufgrund der vorgenannten Annahme überschätzt. Setzt man diese Konzentrationen in Bezug zu geltenden Wasserqualitätsstandards, so wird erkennbar, ob und in welchem Umfang einzelne Inhaltsstoffe als gewässerbelastend anzusehen sind. Die Ergebnisse sind Tab. 3.6 zu entnehmen. Danach sind die auf die NUTRIOX-Dosierung zurückzuführenden Konzentrationen  $C_x$  im Gewässer gem. Modellrechnung so gering, dass sämtliche Vorgaben der angesetzten Umweltstandards nur in geringem bzw. sehr geringem Umfang ausgenutzt werden, die Gewässerqualität von der NUTRIOX-Dosierung also nahezu unbeeinflusst bleibt.

Tab. 3.6: Modellrechnung zur Abschätzung des Einflusses einer NUTRIOX-Dosierung von 0,048 l pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigen Abwassers auf den Stoffgehalt im Gewässer und Vergleich mit verschiedenen Umweltstandards; Annahmen: einwohnerbezogener Schmutzwasseranfall: 130 l/(E d); Abfluss im Gewässer oberhalb des Kläranlagenzulaufs vernachlässigbar klein

Dosiermittel			Retentionsrate im Klärschlamm [%]	Gewässer									
Stoff X	Massenanteil	C <sub>x</sub> [mg/l]		C <sub>x</sub> [µg/l]	Standard 1 DVGW (1996) [µg/l]	Ausnutzung Standard 1 [%]	Standard 2 LWA NRW (1991) [µg/l]	Ausnutzung Standard 2 [%]	Standard 3 LAWA (1998) [µg/l]	Ausnutzung Standard 3 [%]	Standard 4 LAWA (1998 a) [µg/l]	Ausnutzung Standard 4 [%]	
NO <sub>3</sub> -N	7,65%	109.013	k. A.	irrelevant, da dosierter N in der Kanalisation weitestgehend denitrifiziert wird									
NO <sub>2</sub> -N	k. A.	k. A.	k. A.	irrelevant, da dosierter N in der Kanalisation weitestgehend denitrifiziert wird									
NH <sub>4</sub> -N	< 0,002%	28,5	k. A.	irrelevant, da dosierter N in der Kanalisation weitestgehend denitrifiziert wird									
Ca	10,9%	155.325	50	3.728	100.000	3,7	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	
AFS TR	< 10	ppm	14.300	50	0,343	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	
P	< 1	ppm	1.430	30	0,048	k. A.	k. A.	300	0,0	150	0,0	k. A.	k. A.
Pb	0,006	ppm	0,008	80	0,000	10	0,0	20	0,0	k. A.	k. A.	3,4	0,0
Cd	0,005	ppm	0,008	50	0,000	1	0,0	1	0,0	k. A.	k. A.	0,07	0,3
Cr	0,13	ppm	0,180	60	0,003	30	0,0	30	0,0	k. A.	k. A.	10,0	0,0
Cu	0,07	ppm	0,096	50	0,002	20	0,0	40	0,0	k. A.	k. A.	4,0	0,1
Ni	0,10	ppm	0,140	40	0,004	30	0,0	30	0,0	k. A.	k. A.	4,4	0,1
Hg	k. A.	ppm	k. A.	80	k. A.	1	k. A.	0,5	k. A.	k. A.	k. A.	0,04	k. A.
Zn	0,09	ppm	0,130	50	0,003	100	0,0	300	0,0	k. A.	k. A.	14,0	0,0
AOX	< 0,14	ppm	0,200	15	0,005	30	0,0	40	0,0	25	0,0	k. A.	k. A.

**Hinweise zur Tabelle:**

- **Graudruck:** Werte basieren auf den für die jeweiligen Parameter angegebenen Bestimmungsgrenzen, sind tatsächlich also kleiner
- **Standard 1:** Anforderungen an Fließgewässer bei Nutzung zur Trinkwasserversorgung; als Standard verwendet werden die Normalanforderungen
- **Standard 2:** Allgemeine Güteanforderungen (AGA) für Fließgewässer
- **Standard 3:** Chemische Güteklassifikation von Fließgewässern; als Standard verwendet werden Anforderungen gem. Gewässergüteklasse II
- **Standard 4:** Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink; als Standard verwendet werden die Zielvorgaben für das Schutzgut „Aquatische Gemeinschaften“

**Undichte Kanalisation**

Was den Stoffaustritt durch Undichtigkeiten in das Grundwasser anbelangt, ist von den NUTRIOX-Inhaltsstoffen aufgrund der Stoffkonzentration und der -mobilität und der Umweltrelevanz lediglich der Nitrat-Stickstoff relevant.

Welcher Anteil des mit NUTRIOX dosierten Nitrat-Stickstoffs aus der Kanalisation austreten und in das Grundwasser gelangen kann, lässt sich nur sehr schlecht abschätzen. Nicht zu beurteilen ist darüber hinaus, in wie weit in dem an die Kanalisation angrenzenden Bodenkörper eine Umwandlung des Nitrat-Stickstoffs in andere Stickstoffformen stattfindet.

Unter stark vereinfachenden Annahmen wird in einer Modellrechnung für eine vorgegebene NUTRIOX-Dosierung eine exfiltrierende NO<sub>3</sub>-N-Fracht von 0,5 kg/d bestimmt. Je nach hydrogeologischen Gegebenheiten, Vorbelastung und Nutzung des Grundwassers muss im Einzelfall beurteilt werden, ob eine Fracht in dieser Größenordnung toleriert werden kann. Als Beurteilungsmaßstab kann der Entwurf der Grundwasserrichtlinie (EG, 2003) herangezogen werden, der als Qualitätsnorm einen Wert von 50 mg NO<sub>3</sub>/l nennt, entsprechend 11,3 mg NO<sub>3</sub>-N/l.

Von einer NUTRIOX-Dosierung in baulich sanierungsbedürftigen Kanalstrecken ist aufgrund des hohen Nitrat-Stickstoffgehaltes des Dosiermittels abzusehen.

### ***Entlastung aus Mischkanalisationen***

Dosierstellen sollten unterhalb von Entlastungsbauwerken angeordnet sein.

Bei Regenwetter besteht i. a. keine Notwendigkeit, dem Abwasser geruchsvermeidende Substanzen zuzuführen. Durch eine abflussgeregelte Dosierung ist daher sicherzustellen, dass dem Mischwasserabfluss kein NUTRIOX zudosiert wird.

Fällt die Dosiersteuerung aus, kann es zur Entlastung des mit NUTRIOX dotierten Abwassers kommen. Für eine Dosierung von 0,096 l NUTRIOX pro m<sup>3</sup> Abwasser wurde durch Modellrechnung abgeschätzt, dass insbesondere aufgrund des bei Regenwetter auftretenden Verdünnungseffektes keine Schädigung des Gewässers zu erwarten ist.

## **3.5 Mittelwahl**

Die Mittel NUTRIOX sowie KRONOFLOC werden im Folgenden anhand der Kriterien Umsetzbarkeit, Wirksamkeit, Nebenwirkungen auf Kanal, Kläranlage und Gewässer und Funktionalität gegenübergestellt. Die Beurteilung der nichtmonetären Aspekte wird hierbei in dimensionslosen Nutzenpunkten für jedes Verfahren zusammengefasst. Die sich ergebenden Jahreskosten zeigt Kapitel 3.5.2 auf.

### **3.5.1 Bewertung nichtmonetärer Aspekte**

Eine zusammenfassende Bewertung der Verfahren, basierend auf den Ergebnissen und Erfahrungen an der Teststrecke Köln-Ensen unter Berücksichtigung der Aspekte Umsetzbarkeit, Wirksamkeit, Nebenwirkungen auf Kanal, Kläranlage und Gewässer und Funktionalität, ist in Tab. 3.7 dargestellt. Je höher die Punktzahl, desto besser das Ergebnis. Die Hauptkriterien unterliegen keiner Rangfolge und stehen gleich gewichtet nebeneinander.

Die Verfahren wurden unter Einbeziehung der Ergebnisse und Erfahrungen an der Kanal-Teststrecke Köln-Ensen nach vier Aspekten bewertet:

- **Umsetzbarkeit**: Grundvoraussetzung für die Untersuchungen an der Teststrecke Köln-Ensen war die Umsetzbarkeit im Stadtgebiet von Köln.
- **Wirksamkeit**: Können mit dem Verfahren die Geruchsbelastungen an der Teststrecke bis zum Messschacht 0079 bekämpft werden (vgl. Kap. 3.3.2.2 bzw. Kap. 3.4.2.2)?
- **Nebenwirkungen**: Welche Auswirkungen auf die Abwasser- und Kanalsediment-Zusammensetzung, Kläranlage und Gewässer können durch die Reaktionsprodukte oder durch Verbleiben des Produktes entstehen (vgl. Kap. 3.3 bzw. Kap. 3.4)?

- **Funktionalität:** Welcher technische Aufwand ist für die Dosierung notwendig? Welche gesundheitlichen Risiken und damit einhergehende Erschwernisse für eine Anwendung dieses Verfahrens gibt es?

Maßnahme	NUTRIOX	KRONOFLOC
<b>Kriterien</b>		
Umsetzbarkeit	4	4
<b>Wirksamkeit</b>		
GEP-Reduktion	4	1
<b>Nebenwirkungen</b>		
Einfluss auf die Zusammensetzung von Abwasser und Kanalsediment	3	2
Einfluss auf Kläranlage	4	2
Einfluss auf Gewässer	3	2
<b>Funktionalität</b>		
Technischer Aufwand der Dosierung	3	3
Arbeitssicherheit	3	2
<b>Gesamtpunktzahl</b>	<b>24</b>	<b>16</b>

Tab. 3.7: Bewertung nichtmonetärer Aspekte der untersuchten Additive

**Bewertungsskala**

- 0 = schlecht / keine Wirkung
- 1 = mangelhaft bzw. gering
- 2 = befriedigend
- 3 = gut
- 4 = sehr gut

Die Tab. 3.7 zeigt, dass in diesem Projekt das Verfahren NUTRIOX unter Beachtung aller herangezogenen Kriterien die höhere Punktzahl erreicht. Die Dosierung von KRONOFLOC konnte in diesem speziellen Fall die Geruchsbelastungen bis zum Messschacht 0079 nicht hinlänglich beseitigen. Das Verfahren NUTRIOX erhält die Bewertung 3,4, das Verfahren KRONOFLOC die Bewertung 2,3.

### 3.5.2 Kostenbetrachtung

Die Ermittlung der im Falle einer Anwendung der untersuchten Dosiermittel entstehenden, in Geldeinheiten bewerteten Kosten, erfolgte anhand der Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR Leitlinien) der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1998 B). Hierbei wird unterstellt, dass beide Verfahren gleichermaßen das geforderte Ziel einer auf ein Mindestmaß reduziertes GEP erreichen können.

Den Kostenbetrachtungen für die Großversuche an der Teststrecke Köln-Ensen liegen folgende Randbedingungen zugrunde:

- Die Dosierung der Produkte erfolgt im Zeitraum Mai bis Oktober, d. h. insgesamt sechs Monate.
- Die in dem Kap. 3.3.2 und Kap. 3.4.2 empfohlenen Dosiermengen sind maßgebend. Zur Berücksichtigung der im Laufe des Untersuchungszeitraums sich ändernden Geruchsbelastungssituation wird die Dosiermenge pauschal um 30% erhöht.

- Es wird, wie in diesem Forschungsprojekt untersucht, eine Dosierstelle auf dem Gelände der ehemaligen Kläranlage Köln-Ensen vorgesehen.
- Für die Berechnung der für einen Erwerb des Betriebsgrundstücks erforderlichen Kosten wird von einer Grundstücksgröße von 1.000 m<sup>2</sup> sowie einem Erwerbspreis von 50 €/m<sup>2</sup> ausgegangen.
- Die FA. YARA bietet das Produkt NUTRIOX lediglich als Konzeptpreis an, so dass die Kostenschätzung der Chemikalie z. B. neben den Produktkosten, die Anlieferung, Wartung und Betreuung der Dosieranlage durch die FA. YARA beinhaltet.
- Die Kostenschätzung der Chemikalie der KRONOFLOC-Dosierung beinhaltet die reinen Produktkosten, so dass die Chemikalienkosten keine Betreuung oder Wartung der Dosieranlage beinhalten. Diese müssen durch den Kunden selbst aufgefangen werden. Dieser Aspekt wurde entsprechend bei den Personalkosten durch Mehraufwand von einer halben Stunde pro Woche berücksichtigt.

Tab. 3.8 zeigt die unter den zuvor erläuterten Randbedingungen entstehenden Jahreskosten für eine NUTRIOX-Dosierung bzw. KRONOFLOC-Dosierung an der Teststrecke Köln-Ensen auf. Bezogen auf einen an der Teststrecke ermittelten mittleren werktäglichen Trockenwetterabfluss von  $Q_{d,m,werktgl.} = 9.410 \text{ m}^3/\text{d}$  ergeben sich für eine NUTRIOX-Dosierung Kosten in Höhe von 0,012 € pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigem Abwasser sowie für eine KRONOFLOC-Dosierung Kosten in Höhe von 0,005 € pro m<sup>3</sup> behandlungsbedürftigem Abwasser.

Tab. 3.8: Jahreskosten für NUTRIOX-Dosierung und KRONOFLOC-Dosierung

<b>DYNAMISCHE KOSTENRECHNUNG</b>		<b>DYNAMISCHE KOSTENRECHNUNG</b>	
Projekt Köln - Teststrecke Ensen - NUTRIOX-Dosierung		Projekt Köln - Teststrecke Ensen - KRONOFLOC-Dosierung	
<b>Pos. Investitionskosten</b> €		<b>Pos. Investitionskosten</b> €	
1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	50.000,00	1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	50.000,00
2 Dosiereinrichtung	32.020,00	2 Dosiereinrichtung	40.510,00
<b>Summe Investitionskosten</b>	<b>82.020,00</b>	<b>Summe Investitionskosten</b>	<b>90.510,00</b>
<b>Betriebskosten</b> €/a		<b>Betriebskosten</b> €/a	
1 Instandhaltung	--	1 Instandhaltung	1.500,00
2 Energiekosten	150,00	2 Energiekosten	150,00
3 Personalkosten	2.000,00	3 Personalkosten	3.000,00
4 Chemikalienkosten	34.588,00	4 Chemikalienkosten	6.440,00
<b>Summe Betriebskosten</b>	<b>36.738,00</b>	<b>Summe Betriebskosten</b>	<b>11.090,00</b>
<b>Jahreskostenberechnung</b> €/a		<b>Jahreskostenberechnung</b> €/a	
<b>Investitionskosten</b>		<b>Investitionskosten</b>	
1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	1.943,50	1 Grunderwerb Grundstück (Dosierstelle)	1.943,50
2 Dosiereinrichtung	3.113,78	2 Dosiereinrichtung	3.939,39
<b>Summe Investitionskosten</b>	<b>5.057,28</b>	<b>Summe Investitionskosten</b>	<b>5.882,89</b>
<b>Betriebskosten</b>		<b>Betriebskosten</b>	
1 Instandhaltung	--	1 Instandhaltung	1.500,00
2 Energiekosten	150,00	2 Energiekosten	150,00
3 Personalkosten	1.800,00	3 Personalkosten	2.300,00
4 Chemikalienkosten	34.588,00	4 Chemikalienkosten	6.440,00
<b>Summe Betriebskosten</b>	<b>36.538,00</b>	<b>Summe Betriebskosten</b>	<b>10.390,00</b>
<b>Jahreskosten</b>	<b>41.595,28</b>	<b>Jahreskosten</b>	<b>16.272,89</b>

### 3.6 Effizienz einer Wasserstoffperoxid dosierung

Zeitgleich zu den Untersuchungen an der Teststrecke in Köln-Ensen untersuchte die Universität Kassel an einer Teststrecke in Mönchengladbach stichprobenartig ein weiteres, viel versprechendes Verfahren zur Geruchsbekämpfung, die Dosierung von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ).

Da  $H_2O_2$  nach Einmischung in das Abwasser zu  $H_2O$  und  $O_2$  umgesetzt wird, ist kein negativer Einfluss auf Kläranlagen und Gewässer zu erwarten.

Bei der Kanal-Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder handelt es sich um einen Schmutzwasserkanal, bestehend aus Druck- und Freispiegelleitung (vgl. Abb. 3.20). Die Gesamtlänge der Teststrecke beträgt 6.357 m, die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit etwa 0,5 m/s.

Wesentliche Ursachen für die sehr hohe Geruchsbelastung an der Kanalteststrecke sind hohe Sulfidbelastungen aus der Druckleitung sowie aus Einleitungen eines Hospitals in die Schmutzwasserkanalisation (VIETEN, 2005).



**Legende:**

- 1: PW Genhodder  
(Dosierstation:  $Fe(III)ClSO_4$ )
- 2: Übergabeschacht DK/FL
- 3: Vorster Strasse  
(Dosierstation:  $H_2O_2$ )
- 4: Venner Busch

Abb. 3.20: Messschächte an der Kanal-Teststrecke Mönchengladbach-Genhodder (Quelle Kartenhintergrund: STADT MÖNCHENGLADBACH, FACHBEREICH VERMESSUNG UND KATASTER, GEODATENZENTRUM)

Die Dosierung von  $H_2O_2$  erfolgt in die der Druckleitung folgenden Freispiegelleitung. Vor der Dosierstelle wurden z. B. an einem Messtag infolge der genannten Ursachen sehr hohe GEP-Werte von  $1.300.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$  gemessen, die durch die Zugabe innerhalb einer Fließstrecke von 1.950 m auf  $247.000 \text{ GE}_E/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$  gesenkt werden konnten.

Die Dosierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  führte zu einer deutlichen Reduktion der Geruchsbelastung. Eine alleinige Dosierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird nach diesen ersten Versuchen als nicht ganz ausreichend bewertet. Hier sind ergänzende Maßnahmen nötig.

## 4 Leitfaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Geruchsmin- derung

Ein einfaches Schema, nach dem mögliche Gegenmaßnahmen ausgewählt werden können, ist für ausgewählte Szenarien in Abb. 4.1 wiedergegeben.

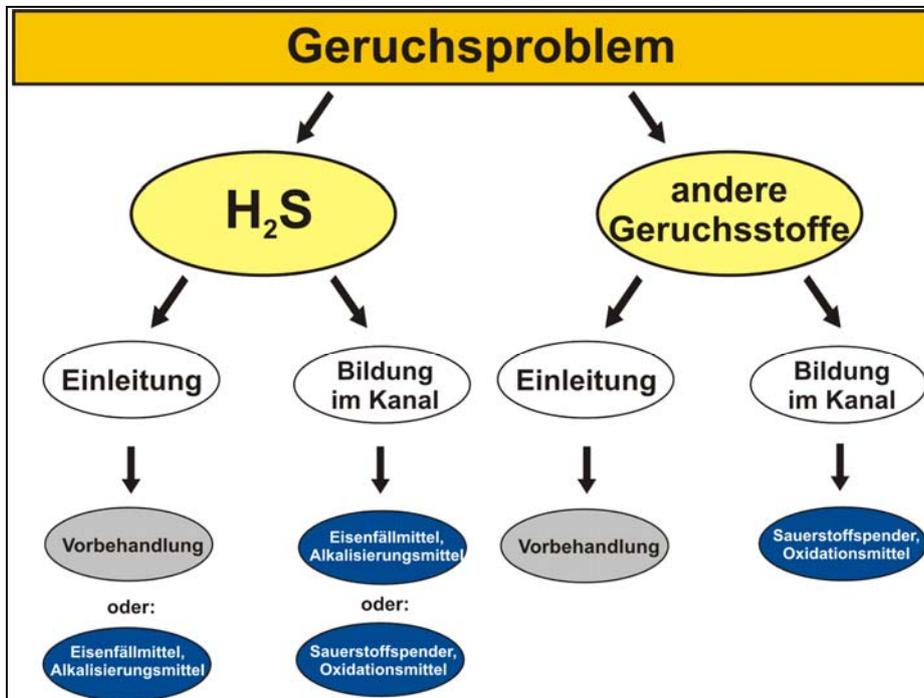


Abb. 4.1: Problemorientierte Vorgehensweise zur Wahl von Geruchsminimierungsmaßnahmen

Auf Grundlage der Erfahrungen und Ergebnisse des vorliegenden Projektes wurden die Abb. 4.2 und Abb. 4.3 erarbeitet. Sie illustrieren einen systematischen Ansatz zum einen zur Wahl von Verfahren der Geruchsbekämpfung, zum anderen zur Beurteilung von Zugabestoffen in Kanalisationen zur Geruchsminimierung hinsichtlich ihrer Effizienz und Auswirkungen auf Kläranlagen und Gewässer.

So stellt sich eine grundlegende Vorgehensweise mit den wesentlichen Komponenten zur systematischen Wahl von Verfahren zur Minimierung der Geruchsstoffentwicklung in Freispiegelkanälen durch die Behandlung des Abwassers dar.



Abb. 4.2: Leitfaden zur systematischen Wahl von Verfahren zur Geruchsminderung



Abb. 4.3 Leitfaden zur Beurteilung von Zugabestoffen in Kanalisationen zur Geruchsminimierung hinsichtlich ihrer Effizienz und Auswirkung auf Kläranlagenbetrieb und Gewässerqualität



## 5 Literatur

- ASHLEY, R.M.; J.-L. BERTRAND-KRAJEWSKI; T. HVITVED-JACOBSEN; M. VERBANCK (2004): *Solids in Sewers – Characteristics, Effects and Control of Sewer solids and Associated Pollutants*, Scientific and Technical Report No. 14, IWA Publishing, London 2004.
- ATV-DVWK (2001): *Hydraulische Dimensionierung und Leistungsnachweis von Abwasserkanälen und Leitungen*, ATV-DVWK A 110, ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef.
- BEVER, J.; A. STEIN; H. TEICHMANN (1993): *Weitergehende Abwasserreinigung - Stickstoff- und Phosphorelimination, Sedimentation und Filtration*, 2. A., Oldenbourg Verlag.
- DIN EN 13725 (2003): *Luftbeschaffenheit – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie*, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a, Juli 2003.
- DVGW (1996): *Eignung von Fließgewässern für die Trinkwasserversorgung*, Merkblatt W 251, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V..
- EG (2003): *Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung*, Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 2003.
- FRECHEN, F.-B.; W. KÖSTER (1998): *Odour Emission Capacity of Wastewaters – Standardization of Measurement Method and Application*, Water Science and Technology, Vol. 38, No. 3, IAWQ, Elsevier Science Ltd., Oxford, Great Britain, S. 61-69, 1998.
- HVITVED-JACOBSEN, T.; J. VOLLERTSEN (2001): *Odour formation in sewer networks*. In: STUETZ; FRECHEN (2001).
- KRONOS (2002): *KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung*, Technische Information 1.05, KRONOS INTERNATIONAL INC., KRONOS ECOCHEM.
- KRONOS (2005): *Ergänzende Angaben zum Gehalt an Chlorid und Nickel in KRONOFLOC*.
- LAWA (1998): *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – chemische Gewässergüteklassifikation*, Hrsg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 1. A., Berlin, August 1998, ISBN 3-88961-224-5.
- LAWA (1998 A): *Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II: Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink*, Kulturbuchverlag Berlin GmbH.
- LAWA (1998 B): *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)*, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Hrsg.), Kulturbuchverlag, Berlin, 6. Aufl., 1998.
- LWA NRW (1991): *Allgemeine Güteanforderungen für Fließgewässer (AGA), Entscheidungshilfe für die Wasserbehörden in wasserrechtlichen Erlaubnisbescheiden*, LWA Merkblätter Nr. 7, Düsseldorf, 1991.
- LOHSE, M. (1986): *Schwefelverbindungen in Abwasseranlagen unter besonderer Berücksichtigung der biogenen Schwefelkorrosion*, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abwassertechnik der Universität Hannover, Hannover, 1986.
- MUNLV NRW (2000 A): *Kanalreinigung*, Hrsg.: MUNLV NRW, Düsseldorf .
- RIES, T.; H. ORTH; H. H. NIEHOFF (1992): *Bemessungsansatz für die Reduzierung von Schwefelwasserstoff im Faulgas durch Sulfidfällung mit Eisenchlorid*, Korrespondenz Abwasser, 1992, Nr. 8.
- RIES, T. (1993): *Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch Zugabe von Eisenchlorid*, Ruhr- Universität Bochum, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, Nr. 25.

- SASS, A. (2001): *Mikrobielle Gemeinschaften an oxisch-anoxischen Grenzschichten*, Universität Oldenburg, Fachbereich Biologie, Dissertation, Hartung-Gorre Verlag Konstanz.
- SCHÖNHERR, F. (2003): *Kanalablagerungen und ihre Bedeutung für den Schmutzstoffaustrag aus Kanalisationen*, Diplomarbeit. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Friedericianna zu Karlsruhe (TH).
- STUETZ, R.; F.-B. FRECHEN (2001): *Odours in Wastewater Treatment – Measurement, Modelling and Control*, IWA Publishing, London, UK, 2001.
- THISTLETHWAYTE, D.K.B. (1972): *Sulfide in Abwasseranlagen – Ursachen, Auswirkungen, Gegenmaßnahmen*, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 1972, Deutsche Ausgabe 1979.
- UBA (2005): *„Wasch- und Reinigungsmittel: Weitere Anforderungen an die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln*, <http://www.umweltbundesamt.de>, Stand: April 2005.
- VDI 3881 (1989): *Olfaktometrie – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration*, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Blatt 1, Mai 1986; Blatt 2, Februar 1987; Blatt 3, November 1986; Blatt 4, Entwurf Dezember 1989.
- VIETEN, P. (2005): *Persönliche Mitteilung*, NVV AG Mönchengladbach.
- YARA (2003) (ehemals FA. HYDRO GAS AND CHEMICALS): *Stoffliche Spezifikation von NUTRIOX*, Document ID HGC-SS-070, Revision date: 2003-05-09.
- ZIETZ, U. (1979): *Die Beseitigung von geruchsaktivem Schwefelwasserstoff aus dem Abwasser von Kläranlagen*, Das Gas- und Wasserfach (gwf), 120, 6/1979, S. 259-268.