

# Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle im halbtechnischen Maßstab am Technikum auf dem KLEM unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung auf wesentliche Prozessstufen

## Kurzbericht

Antragsteller: Emschergenossenschaft

Mitantragsteller: Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik, Ruhr-Universität Bochum

Gerichtet an das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen



Az.: IV-7-042 1L1

August 2018

Projektleitung: EmscherGenossenschaft  
Dipl.-Ing. Peter Jagemann  
Dr.-Ing. Ruben-Laurids Lange

Projektpartner: Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik,  
Ruhr- Universität Bochum  
Mareike Evers, M.Sc.  
Dr. rer. nat. Eva Heinz  
Dr.-Ing. Manfred Lübken  
Prof. Dr.-Ing. Marc Wichern

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

Fachliche Begleitung: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz  
Nordrhein-Westfalen

---

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung .....	2
2. Durchgeführte Untersuchungen.....	4
2.1 Versuchsanlage auf dem Technikum .....	4
2.2 Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belebung.....	4
2.3. Untersuchungen zur Auswirkung von PAK auf die Schlammbehandlung .....	6
2.4 Mikroskopische und mikrobiologische Untersuchungen zum Einsatz von PAK.....	6
2.5 Referenzuntersuchungen zum Einsatz der Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter .....	6
3. Ergebnisse .....	7
3.1 Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belebung.....	7
3.2 Einfluss der PAK auf chemische und physikalische Abwasserparameter.....	9
3.3 Mikroskopische Untersuchungen .....	9
3.4 Auswirkungen der PAK auf die Schlammbehandlung.....	11
3.5 Desorption von Spurenstoffen im anaeroben Milieu .....	11
3.6 Eliminationsraten bei den Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter.....	12
4. Zusammenfassung.....	13

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Nach dem Stand der Technik werden in Deutschland derzeit Nährstoffe wie Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor sehr gut in kommunalen Kläranlagen aus dem Abwasser entfernt. Schon seit einigen Jahren rücken Stoffe in den Fokus wissenschaftlicher Forschung, welche sich nur in sehr geringen Konzentrationen im kommunalen Abwasser befinden. Die so genannten Spurenstoffe oder Mikroverunreinigungen kommen in einigen hundert Nanogramm bis wenigen Mikrogramm pro Liter im Abwasser vor. Durch die Entwicklung der Analysetechnik können diese Stoffe vermehrt detektiert werden. Insbesondere durch das Vorkommen in Oberflächengewässern und im Grundwasser werden Herkunft und Verbleib zunehmend diskutiert. Ein entscheidender Eintragspfad der Spurenstoffe ist der über das kommunale Abwasser. Da viele Spurenstoffe durch das weit verbreitete Belebtschlammverfahren nur begrenzt entfernt werden, wird an Technologien geforscht, um diese in den Kläranlagen weitergehend zu eliminieren. Die Forschung beschränkt sich derzeit nicht mehr auf Laborversuche, sondern untersucht zunehmend den Einsatz der Technologien im halb- bis großtechnischen Maßstab.

Da organische Spurenstoffe teilweise sehr begrenzt biologisch abbaubar sind, konzentrieren sich die Technologien zu deren Entfernung auf oxidative und adsorptive Prozesse. Zur Oxidation der Mikroverunreinigungen wird insbesondere Ozon eingesetzt. Bei den adsorptiven Verfahren gibt es die Möglichkeit, die Spurenstoffe mit Filtern aus granulierter Aktivkohle zu entfernen. Zudem hat sich der Einsatz von Pulveraktivkohle bereits im halb- und großtechnischen Maßstab zur Reduktion von Mikroverunreinigungen aus Abwasser bewährt.

Das Forschungsvorhaben ‚Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle im halbtechnischen Maßstab am Technikum auf dem KLEM unter Berücksichtigung der Wirkung wesentlicher Prozessstufen‘ wurde vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV NRW) gefördert. Es knüpfte an die Ergebnisse des vorhergegangenen Forschungsprojekts ‚Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktiver Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken‘, welches ebenfalls vom MULNV NRW gefördert wurde, an (Clausen et al. 2014<sup>1</sup>).

Ziel des diesem Bericht zugrundeliegenden Projektes war es, die Eliminationsraten der simultanen PAK-Dosierung mit denen der nachgeschalteten Dosierungsvariante für ausgewählte Spurenstoffe zu vergleichen. Dafür wurde auf dem Technikum der Emschergenossenschaft eine zweistraßige Belebtschlammanlage betrieben, welche nach ATV-DVWK-A 131 (DWA 2000) für 1.000 Einwohnerwerte ausgelegt ist. Um das Verhalten der Spurenstoffe in der anaeroben Schlammbehandlung weitergehend zu untersuchen, wurde im Rahmen des Projektes Faul- und Entwässerungsversuche durchgeführt. Neben der Quantifizierung des Einflusses auf Gasproduktion und Entwässerbarkeit sollte geklärt werden, ob eine Rück-

---

<sup>1</sup> Clausen, K., Lübken, M., Pehl, B., Bendt, T., Wichern, M. (2014): Einsatz reaktiver Aktivkohle von Wasserwerken zur Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen am Beispiel Düsseldorf. Korrespondenz Abwasser, Abfall, 61, 11.

lösung der Spurenstoffe erfolgt. Es wurde insbesondere untersucht, inwieweit die Spurenstoffe über die Hydrolyse des Schlammes freigesetzt werden oder durch die Desorption von der PAK wieder in die wässrige Phase gelangen. Ein weiterer Schwerpunkt war die Untersuchung der Auswirkungen der PAK auf die Belebtschlammbiozönose und die Einbindung der PAK in die Belebtschlammflocke. Hierzu kamen die quantitative real-time PCR (qPCR) und mikroskopische Verfahren zum Einsatz.

Für den Einsatz weitergehender Eliminationsverfahren zur Spurenstoffentfernung werden zunehmend Kombinationen unterschiedlicher Technologien getestet. Im Rahmen des Projektes wurden die Verfahren Ozonung und GAK-Filter sowie simultane PAK-Dosierung und Ozonung kombiniert. Mit den Ergebnissen der Arbeitspakete sollten Spurenstoffbilanzen und Bilanzen der PAK über die gesamte Versuchskläranlage erstellt werden.

## 2. Durchgeführte Untersuchungen

### 2.1 Versuchsanlage auf dem Technikum

Die Versuche erfolgten auf dem Technikum der Emschergenossenschaft, welches sich auf dem Gelände der Kläranlage Emschermündung befindet und über eine Versuchskläranlage für 1.000 EW sowie eine Versuchshalle mit diversen Anlagen zur weitergehenden Behandlung des Abwassers und der Klärschlämme verfügt (Abbildung 1). Die Kläranlage besteht aus einer mechanischen Reinigung und einer zweistraßigen biologischen Stufe mit getrennten Schlammkreisläufen.



Abbildung 1 Blick auf die Belebtschlammstraßen (links) und die PAK-Stufe (rechts) auf dem Technikum der Kläranlage Emschermündung (Emschergenossenschaft)

### 2.2 Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belebung

Im Fokus der Untersuchungen stand der Vergleich zwischen der Direktdosierung von PAK in die Belebung mit einer nachgeschalteten PAK-Dosierung. Ziel war es, die Eliminationsleistungen im Hinblick auf ausgewählte Spurenstoffe miteinander zu vergleichen und weitere Auswirkungen der PAK-Dosierung auf den Abwasserreinigungsprozess zu dokumentieren.

Um vergleichende Untersuchungen durchführen zu können, wurden die Belebtschlammstraßen gleich betrieben. Die Betriebsdaten für die Versuchsreihen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Der Belebtschlammstraße 1 folgte eine nachgeschaltete Pulveraktivkohle-Stufe (PAK-Stufe), welche aus einem Kontaktreaktor, einem Absetzbehälter sowie einem Dynasandfilter besteht (Abbildung 2). Die PAK (Norit SAE super von CABOT) wurde in den Kontaktreaktor (TS etwa  $3 - 4,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) dosiert. In Belebtschlammstraße 2 erfolgte die PAK-Dosierung in die Nitrifikationszone, da durch die große Turbulenz eine möglichst gute Vermischung der Pulveraktivkohle mit dem Abwasser erwartet wurde.

Für die vergleichenden Untersuchungen wurden über einen Zeitraum von 20 Monaten die PAK-Konzentrationen 5, 10, 15 und 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> getestet. Die Probenahme erfolgte wöchentlich als 72h-Mischprobe mit automatischen Probenehmern.

Tabelle 1 Betriebsdaten der Belebung während des Versuchszeitraumes (Angaben gelten pro Straße)

Parameter	Einheit	Wert
Versuchszeitraum	-	August 2015 – März 2017
Zulaufvolumenstrom $Q_{zu, BB}$	L·s <sup>-1</sup>	2,3
CSB <sub>zu</sub>	mg·L <sup>-1</sup>	325±145
TN <sub>b, zu</sub>	mg·L <sup>-1</sup>	38,7±13,8
P <sub>ges, zu</sub>	mg·L <sup>-1</sup>	5,5±2,0
B <sub>TS, CSB</sub>	g <sub>CSB</sub> ·g <sub>TS</sub> <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup>	0,15 - 0,18
Hydr. Aufenthaltszeit $HRT_{BB}$	h	17
Internes Rezirkulationsverhältnis	-	2
Rücklaufschlammverhältnis	-	1
TS-Gehalt Belebung TS <sub>BB</sub>	g <sub>TS</sub> ·L <sup>-1</sup>	2,5 - 3,0
Sauerstoffgehalt im Nitrifikationsbecken C <sub>O2</sub>	mg <sub>O2</sub> ·L <sup>-1</sup>	2,0
Abwassertemperatur T <sub>BB</sub>	°C	9 – 20
Berechnetes Schlammalter (T = 12 °C) t <sub>TS</sub>	t <sub>TS</sub>	10 - 12
P-Fällung / Schwimmschlammbekämpfung mit Polyaluminiumchlorid	[L·d <sup>-1</sup> ]	17,5 (β = 1,2)

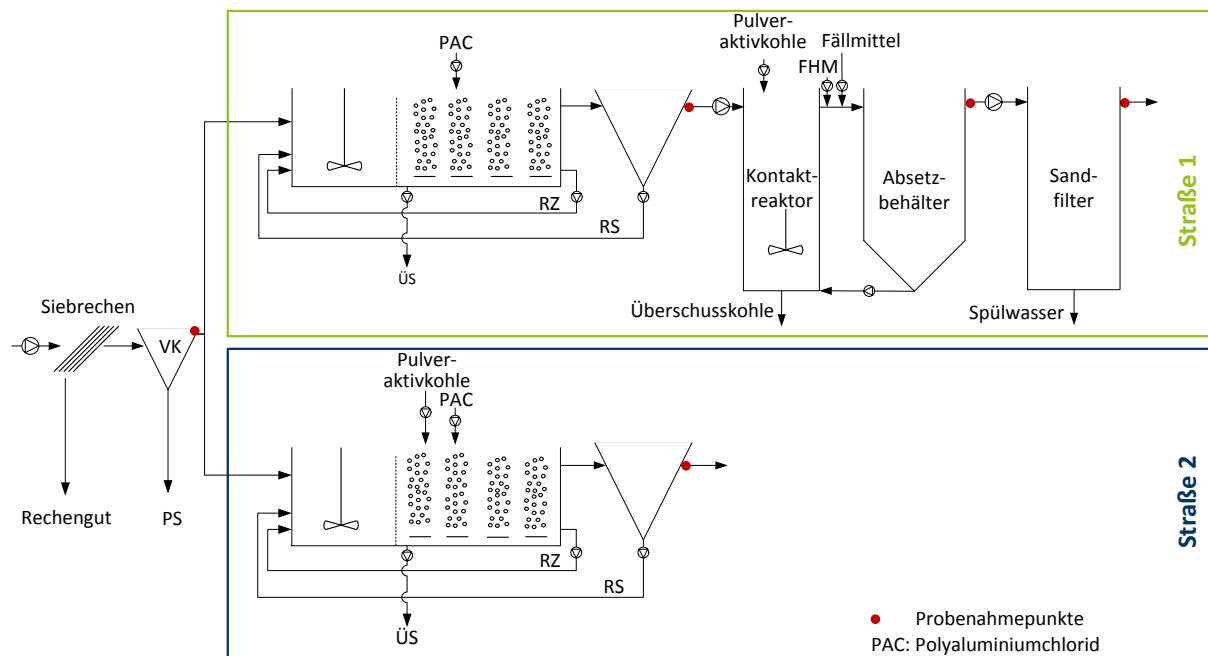


Abbildung 2 Fließschema der Versuchsanlage auf dem Technikum bestehend aus Straße 1: konventionelle Belebung mit nachgeschalteter PAK-Stufe und Straße 2: Belebung mit Direktdosierung der PAK in die Nitrifikation. PAC = Polyaluminiumchlorid.

### **2.3. Untersuchungen zur Auswirkung von PAK auf die Schlammbehandlung**

Um den Einfluss von Aktivkohle im Faulprozess zu untersuchen, wurden in der Versuchshalle des Technikums Emschermündung zwei baugleiche halbtechnische Faulbehälter betrieben. Faulbehälter 1 wurde der eingedickte Überschussschlamm aus Belebtschlammstraße 1 (ohne PAK) zugeführt, wohingegen Faulbehälter 2 mit dem eingedickten Überschussschlamm aus Belebtschlammstraße 2 (mit PAK) betrieben wurde.

Die Volumenströme der produzierten Gase wurden durch Gasuhren (Trommel-Gaszähler, Firma Ritter) ermittelt, zusätzlich wurden zweimal wöchentlich Stichproben aus den Zuläufen und Abläufen beider Faulbehälter entnommen und der Trockenrückstand (TR und oTR) bestimmt.

Zur Untersuchung des Einflusses der PAK auf die Entwässerungseigenschaften der ausgefaulten Schlämme wurden Entwässerungsversuche mit Hilfe einer halbtechnischen Kammerfilterpresse durchgeführt.

Das Desorptionsverhalten von Spurenstoffen während des anaeroben Faulungsprozesses von Klärschlamm wurde in Batchversuchen untersucht. Die Analysen waren ausschließlich auf die Wasserphase begrenzt, für eine geschlossene Bilanz erforderliche Feststoffanalytik von Spurenstoffen war im Rahmen des Projektes leider nicht möglich.

### **2.4 Mikroskopische und mikrobiologische Untersuchungen zum Einsatz von PAK**

Das mikroskopische Bild des Belebtschlammes wurde mittels Lichtmikroskop zu Beginn der Versuche in der Einfahrphase zweimal wöchentlich von Straße 1 und 2 vor Ort auf dem Technikum durchgeführt. Zusätzlich erfolgten vereinzelt Aufnahmen mit Rasterelektronenmikroskopie oder konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (cLSM), um die Einbindung der Kohle in den Belebtschlamm detaillierter bewerten zu können.

### **2.5 Referenzuntersuchungen zum Einsatz der Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter**

Ergänzend zu den unter 2.2 beschriebenen Versuchen mit Pulveraktivkohle wurde Verfahrenskombinationen mit Ozon getestet. Zunächst wurde einer Belebtschlammstraße mit der Direktdosierung von PAK eine Ozonung nachgeschaltet. Diese Kombination wurde mit zwei unterschiedlichen PAK-Dosierungen getestet.

Anschließend wurde die Belebtschlammstraße ohne Direktdosierung mit einer Kombination bestehend aus einer Ozonung und einem nachgeschalteten Filter mit granulierter Aktivkohle (GAK-Filter) erweitert. Für die Beprobung dieser Kombination wurden zeitgleiche volumensproportionale 24-Stunden-Mischproben genommen.



### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Vergleichende Untersuchungen zwischen nachgeschalteter und simultaner PAK-Dosierung in die Belegung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde eine Vielzahl von Spurenstoffen aus den Stoffgruppen Arzneimittelwirkstoffe, endokrin wirksame Substanzen, Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe, Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner, und Pestizide analysiert. Die Eliminationsraten sind proportional zur zudosierten Menge an Pulveraktivkohle, allerdings je nach Parameter sehr unterschiedlich (Abbildung 3).

Der Fokus der Auswertung lag auf den ausgewählten Leitparametern Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol. Bei Betrachtung der Mittelwerte dieser Parameter wird deutlich, dass die Eliminationsraten in der nachgeschalteten Stufe deutlich besser sind als bei der Direkt dosierung (Abbildung 4). Um bspw. eine mittlere Eliminationsrate von 80 % zu erreichen würden in der nachgeschalteten Stufe des Technikums bereits etwa  $8,5 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  genügen, während bei der Direkt dosierung rund  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  erforderlich wären.

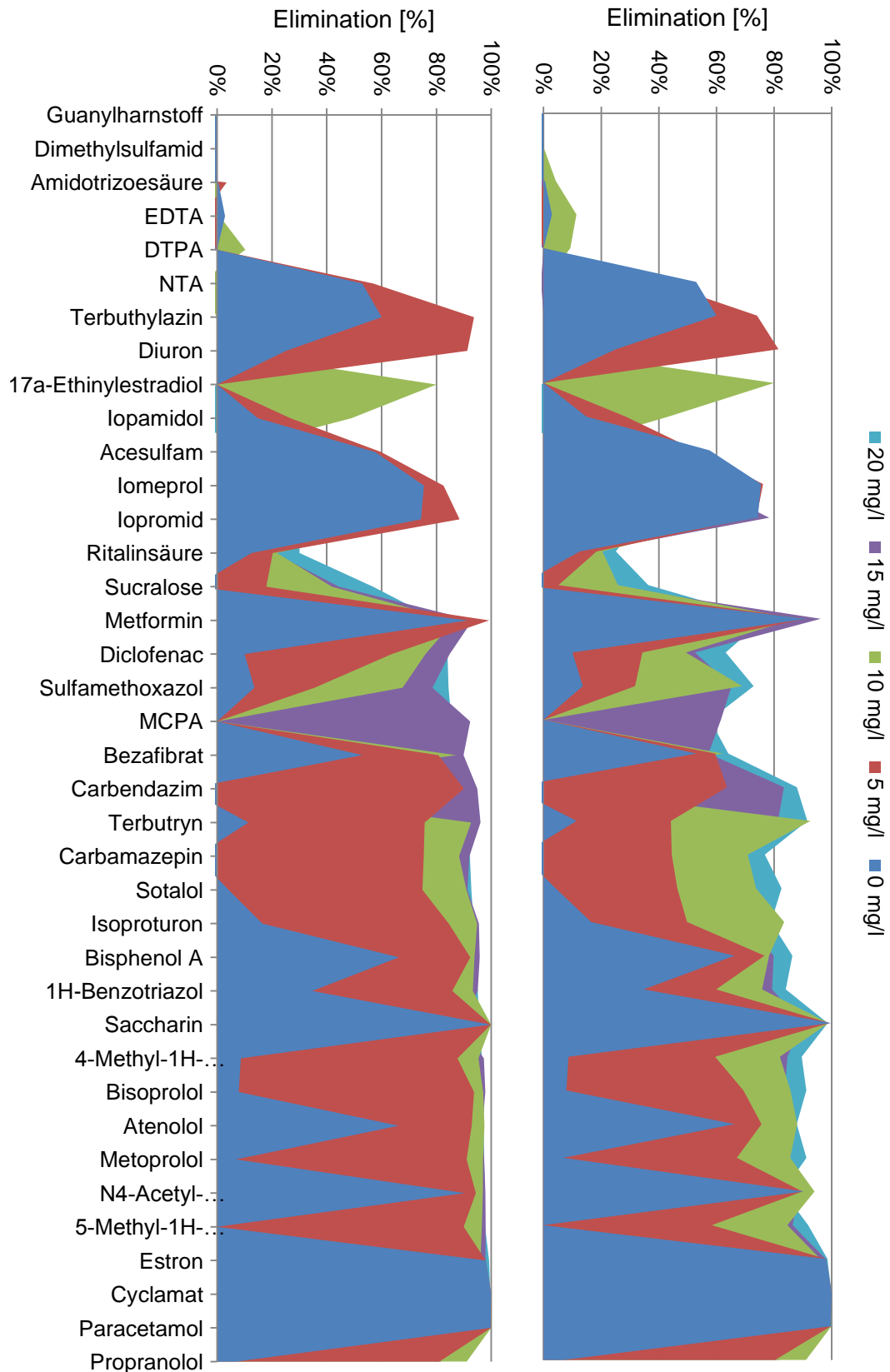


Abbildung 3 Mittlere Eliminationsraten der untersuchten Spurenstoffe bei PAK-Direktdosierung in die Belebung (rechts) und in der nachgeschalteten PAK-Stufe (links). (Insbesondere bei den Pestiziden lagen die Konzentrationen im Zulauf häufig unterhalb der Nachweisgrenze, die für die Berechnung der Mittelwerte zugrundeliegende Stichprobenanzahl  $n$  schwankt daher zwischen 1 und 20.)

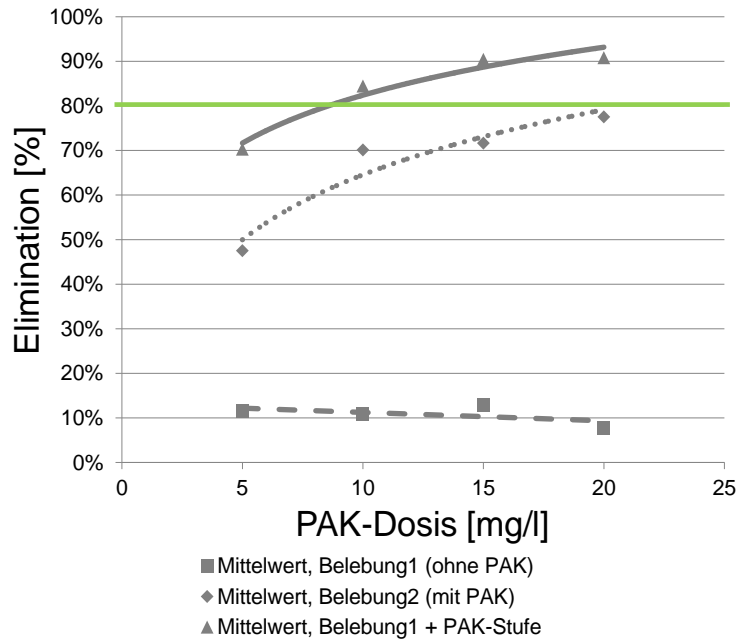


Abbildung 4 Mittlere Eliminationsraten der Leitparameter Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol in Abhängigkeit der PAK-Dosis

### 3.2 Einfluss der PAK auf chemische und physikalische Abwasserparameter

Die 72h-Mischproben wurden neben Spurenstoffen auch auf die allgemeinen chemischen Parameter untersucht, um mögliche Auswirkungen der PAK auf den Belebtschlammprozess erkennen zu können. Der Vergleich mittleren Analyseergebnisse für den Ablauf der Belebungsstufen mit und ohne PAK weisen für die Abwasserparameter AFS, DOC, CSB,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ , TNb und  $P_{\text{ges}}$  allerdings nicht auf einen signifikanten Einfluss der Pulveraktivkohle auf die Prozesse in der biologischen Stufe hin. Tendenziell verbessern sich die Ablaufwerte von CSB und DOC geringfügig, während die abfiltrierbaren Stoffe im Ablauf der Nachklärung etwas zunehmen (beispielhaft dargestellt für eine PAK-Dosis von 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  in Tabelle 2).

Tabelle 2 Konzentrationen der chemischen Abwasserparameter bei einer Dosierung von 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  in Belebtschlammstraße 2 und in die PAK-Stufe

Probenahme- punkt	AFS mg/L	DOC mg/L	CSB mg/L	$P_{\text{ges}}$ mg/L
Ablauf Vorklärung	206,7	44,9	403,4	5,8
Ablauf Straße 1 (Referenz)	15,1	10,5	46,8	0,7
Ablauf Straße 2 (20 $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	17,7	8,5	44,4	0,6
PAK-Stufe (20 $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ )	9,8	7,1	28,6	0,2

### 3.3 Mikroskopische Untersuchungen

Das mikroskopische Bild beider Schlämme ergab keine signifikanten Unterschiede. In Belebungsstraße 2 wurde der Schlamm durch die Zudosierung von Pulveraktivkohle schwarz gefärbt, was allerdings im mikroskopischen Bild aufgrund des flächigen Auftrags der Probe nicht zu erkennen war. Abbildung 5 (links) zeigt eine mikroskopische Aufnahme des Be-

lechtschlamm aus Belebungsstraße 2 mit Pulveraktivkohle-Partikeln. Auf dem Bild ist deutlich zu erkennen, wie die Pulveraktivkohle in die Flocken des Belebtschlammes eingebaut wurden. Abbildung 5 (rechts) ist eine Aufnahme der Pulveraktivkohle aus dem Reaktionsbehälter der nachgeschalteten PAK-Stufe dargestellt. Der Anteil an Biomasse im Verhältnis zur PAK ist deutlich geringer als in der Belebtschlammstraße 2. Zudem sind die PAK-Partikel weniger stark in die Biomasse eingebaut.

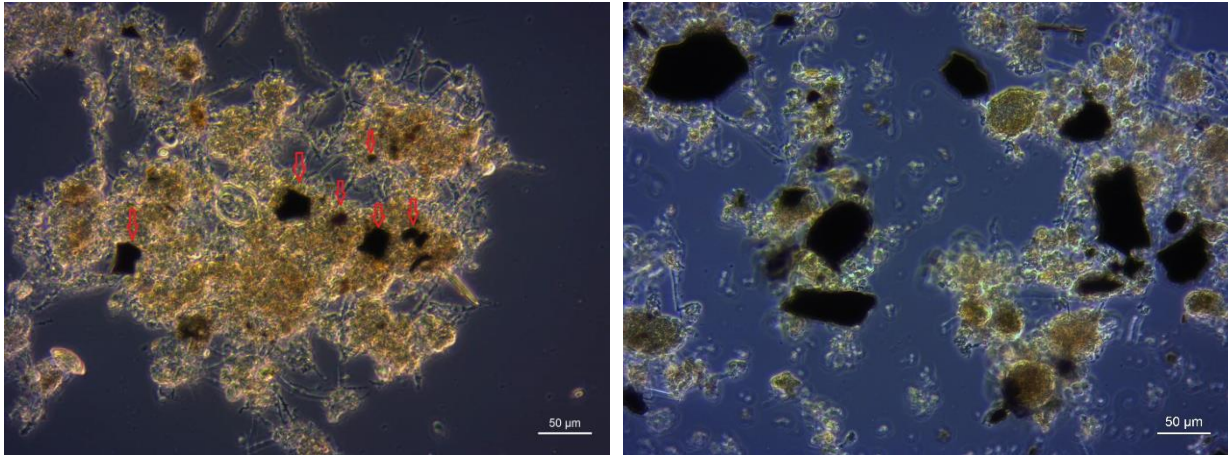


Abbildung 5 Mikroskopische Aufnahme des Schlammes aus Belebungsstraße 2 mit Einschlüssen von Pulveraktivkohle (rote Pfeile linkes Bild) und der PAK aus dem Reaktionsbehälter der nachgeschalteten PAK-Stufe (rechts)

Bei den durchgeführten REM-Aufnahmen konnte ein Biofilm auf der Aktivkohle aus der Belebungsstufe beobachtet werden. Es bleibt jedoch fraglich, ob der zu erkennende Biofilm-Überzug bei der Probenvorbereitung durch den Zusammenfall der Flocke bei der Sublimation der Probe entstand, oder ob die Aktivkohle wirklich vollständig mit Biofilm überzogen ist und ob dieser die Poren der Aktivkohle blockiert. Die cLSM-Aufnahmen deuten allerdings eher daraufhin, dass die Aktivkohle nur von einem dünnen, nicht flächendeckenden Biofilm überzogen ist (Abbildung 6).

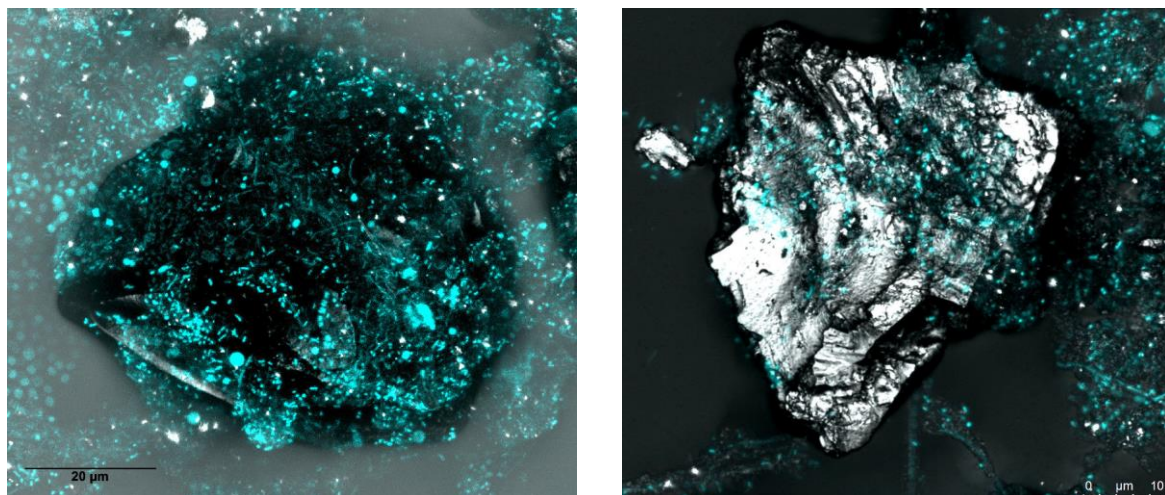


Abbildung 6 cLSM Aufnahme des Belebtschlammes aus der Straße 2 (links). Dunkles Objekt in der Mitte stellt einen Pulveraktivkohle-Partikel dar. cLSM Aufnahme des Pulveraktivkohle-Schlammes aus der PAK-Anlage (rechts). Blaue Bereiche kennzeichnen Biofilm-Organismen (DAPI).

### 3.4 Auswirkungen der PAK auf die Schlammbehandlung

Die halbtechnischen Faulversuche liefen während der PAK-Dosierung von 10, 15 und 20 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup>. Ein Einfluss der PAK auf die Gasproduktion war nicht zu verzeichnen. Diese lag bei beiden Faulbehältern (Überschussschlamm mit ohne und PAK) zwischen 0,9 und 1,0 L/g<sub>oTR,abgebaut</sub>. Die Batch-Versuche zur Kontrolle der Gasproduktion beider ÜSS wurden während der PAK-Dosierung von 15 mg<sub>PAK</sub>·L<sup>-1</sup> durchgeführt. In Abbildung 7 ist das produzierte, normierte, trockene Biogasvolumen des Impfschlammes und der beiden Versuchsreihen jeweils im Doppelansatz dargestellt. Es kann kein Einfluss der PAK im Schlamm auf die Faulgasmenge festgestellt werden.

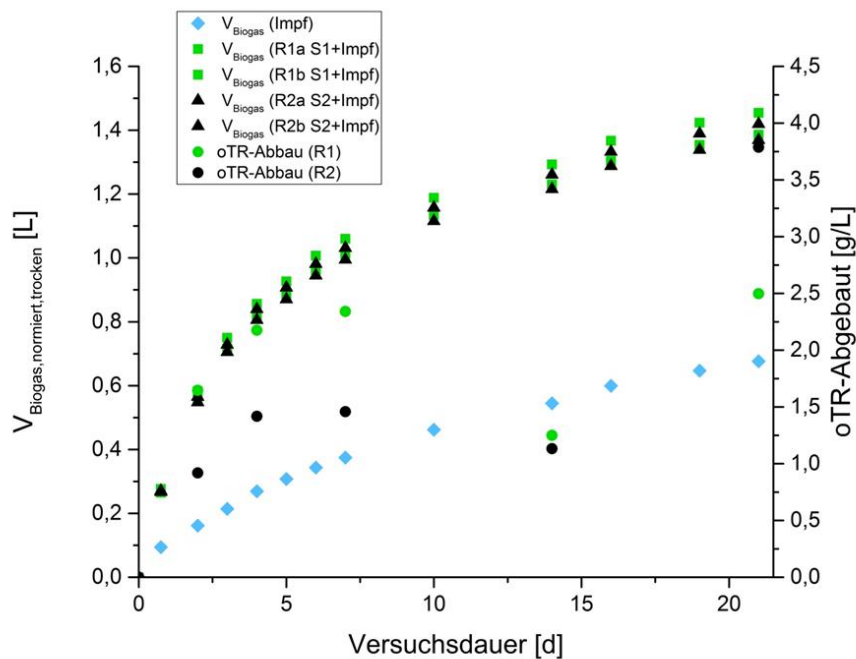


Abbildung 7 Normiertes, trockenes Biogasvolumen des Impfschlammes und der beiden Versuchsreihen jeweils im Doppelansatz

Die Entwässerungseigenschaften der Schlämme aus FB1 und FB2 wurden mit Hilfe einer Kammerfilterpresse untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Pulveraktivkohle keinen Einfluss hat, da die erreichten Trockensubstanz-Gehalte im gepressten Schlamm der Proben mit PAK keine signifikanten Abweichungen zu den Proben ohne PAK aufwiesen.

### 3.5 Desorption von Spurenstoffen im anaeroben Milieu

Im Rahmen der umfangreichen Desorptionsversuche wurde für den Großteil der Stoffe, wie bspw. Carbamazepin und Metoprolol, keine Desorption in der Schlammfäulung festgestellt. Einige andere Stoffe wie Diclofenac hingegen zeigten eine geringe Desorption, allerdings auch in der Referenzphase ohne Pulveraktivkohle. Insgesamt hat die Rückbelastung aus der Schlammbehandlung nur einen geringen Anteil von wenigen Prozentpunkten an der Spurenstofffracht Anlagenzulauf.

### 3.6 Eliminationsraten bei den Kombinationen aus PAK und Ozonung sowie aus Ozonung und GAK-Filter

Durch die Kombination von PAK-Direktdosierung und Ozonung konnten die betrachteten Leitparameter sehr weitgehend eliminiert werden, bei  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $3 \text{ mg}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$  zu rund 95 %. Allerdings gab es Unterschiede zwischen den einzelnen Spurenstoffen. Metoprolol und 1H-Benzotriazol ließen sich beispielsweise mit PAK besser entfernen. Hingegen konnten Diclofenac und Carbamazepin mit der Ozonung besser eliminiert werden. Auch die Kombination von Ozonung mit  $3 \text{ mg}_{\text{O}_2} \cdot \text{L}^{-1}$  und anschließendem GAK-Filter zeigte überzeugende Ergebnisse. Bis zum Ende des Versuchszeitraums wurde der GAK-Filter mit rund 9.200 Bettvolumina beschickt und näherte sich langsam einer mittleren Elimination von 80 %. Dies war allerdings in erster Linie auf Sulfamethoxazol zurückzuführen, da die übrigen Leitparameter konstant zu über 80 % eliminiert wurden (Abbildung 8).

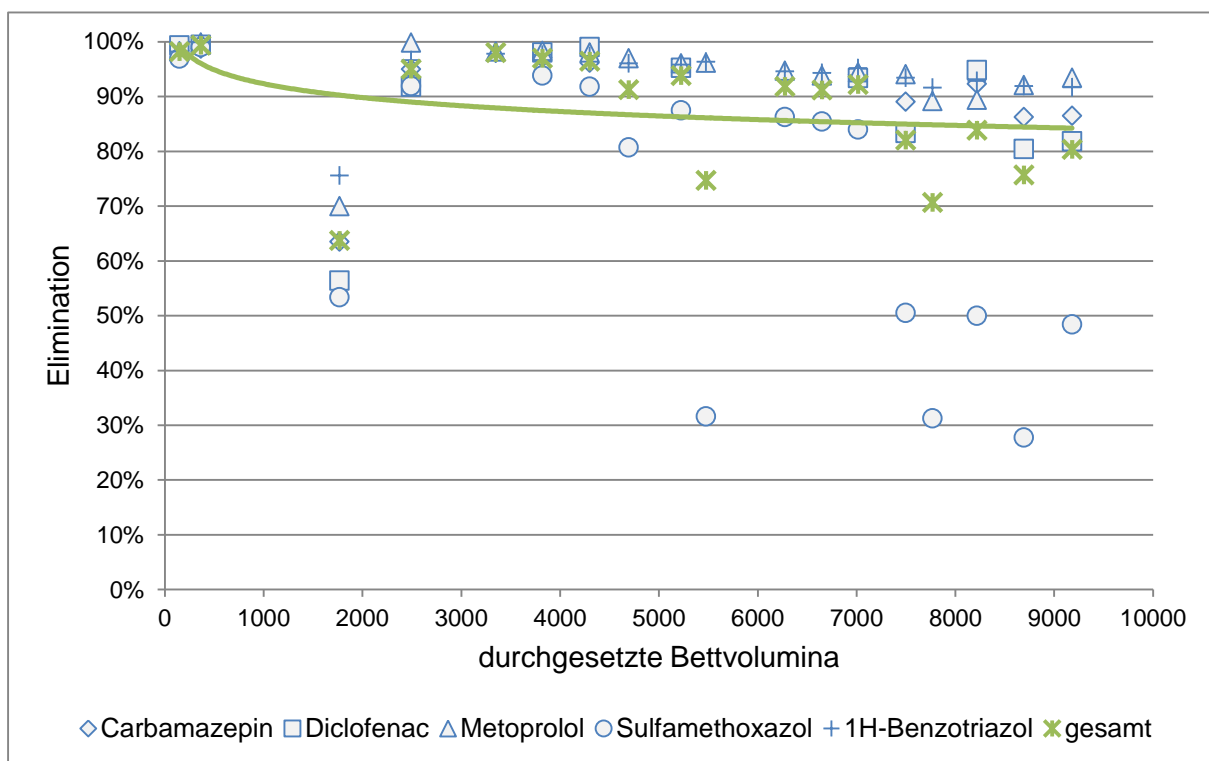


Abbildung 8 Berechnete Eliminationsraten im GAK-Filter nach der Ozonvorbehandlung für die Indikatorstoffe bezogen auf die durchgesetzten Bettvolumina

## 4. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen des diesem Bericht zugrundeliegenden Forschungsvorhabens lag auf dem Vergleich der Direktdosierung von Pulveraktivkohle (PAK) in das Belebtschlammbecken mit der Dosierung von PAK in eine nachgeschaltete Stufe, bestehend aus Reaktions- und Sedimentationsbecken sowie einem Sandfilter. Die Versuche wurden auf dem Technikum der Emschergenossenschaft, einer zweistraßigen Versuchskläranlage mit PAK-Dosierungen von 5, 10, 15 und 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  durchgeführt.

Dabei zeigte sich, dass aus einer Erhöhung der PAK-Dosis erwartungsgemäß eine höhere Spurenstoffelimination resultiert. Allerdings ist dieser Zusammenhang nicht linear, sondern der positive Effekt einer Erhöhung der PAK-Dosis auf die Spurenstoffelimination verringert sich mit zunehmender PAK-Dosierung. Hinsichtlich der beiden untersuchten Verfahrensvarianten konnte nachgewiesen werden, dass das nachgeschaltete Verfahren deutlich effizienter ist und hier für die Elimination der meisten Spurenstoffe deutlich weniger Pulveraktivkohle erforderlich ist als bei der Direktdosierung. Um bspw. für die in diesem Forschungsvorhaben als Indikatorstoffe verwendeten Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol das Ziel von im Mittel 80 % Elimination zu erreichen, waren auf dem Technikum in der nachgeschalteten Adsorptionsstufe 5-10  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  (interpoliert 8,5  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$ ) erforderlich, während bei der Direktdosierung für die gleiche Reinigungsleistung 20  $\text{mg}_{\text{PAK}}\cdot\text{L}^{-1}$  dosiert werden mussten.

Hinsichtlich der Ursachen dieser Beobachtung kann aktuell nur gemutmaßt werden, denkbar sind bspw. eine höhere Konkurrenz um Adsorptionsplätze durch höhere Hintergrundbelastung im Belebtschlamm, eine bessere Ausnutzung der Adsorptionskapazität aufgrund höherer PAK-Dichte im PAK-Reaktor sowie eine Verschlechterung des Stoffübergangs durch die Einbindung der Kohle in den Belebtschlamm.

Dass die Pulveraktivkohle grundsätzlich in den Belebtschlamm eingebunden wird konnte durch regelmäßige Untersuchungen mittels Lichtmikroskop und konfokalem Laser-Scanning-Mikroskop (cLSM) nachgewiesen werden, inwiefern Biofilm auf der Aktivkohle die Adsorption beeinflusst bleibt allerdings unklar. Immerhin konnten umgekehrt keine negativen Einflüsse der PAK auf den Abwasserreinigungsprozess festgestellt werden. Die biologische Abbauleistung und auch die Schlammeigenschaften (Schlammindex etc.) waren sowohl für die Straße mit PAK-Direktdosierung als auch für die Referenzstraße ohne Aktivkohle annähernd identisch.

Auch bei der Behandlung des Überschussschlammes beider Straßen der Versuchsanlage zeigte sich kein signifikanter Einfluss der Pulveraktivkohle. Die mit den Überschussschlämmen in halbtechnischen Faulbehältern ermittelte spezifische Gasproduktion betrug unabhängig von der dosierten PAK-Menge 0,9  $\text{L/g}_{\text{O}_{\text{TR}}}\cdot\text{abgebaut}$ . Auch die Entwässerungsversuche der ausgefaulten Schlämme mit einer halbtechnischen Kammerfilterpresse zeigten keinen Zusammenhang mit der PAK-Dosis. Vermutlich ist die Pulveraktivkohle viel zu fein, um bspw. als Strukturmaterial die Entwässerung begünstigen zu können.

Eigentlicher Grund für die Durchführung der Faulversuche war die Untersuchung des Rücklöseverhalten der Spurenstoffe im anaeroben Milieu. Dazu wurden neben den halbtechnischen Faulversuchen auch Batch-Versuche an der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Bei mit PAK beladenem Klärschlamm kommt es bei einzelnen Stoffen (bspw. Diclofenac und Iopromid) in der anaeroben Faulung zu Rücklösungen, die auf eine Änderung des pH-Wertes durch den Abbau organischer Säuren in den ersten 4 Tagen zurückzuführen sind. Auch beim Klärschlamm ohne PAK traten in den ersten 4 Tagen die größten Änderungen der Spurenstoffkonzentration in der Flüssigphase auf. Jedoch fanden hier im weiteren Versuchsverlauf weitere Sorptions- und Desorptionsprozesse statt, wohingegen bei der PAK nach 4 Tagen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird und sich die Spurenstoffkonzentration in der Flüssigphase nicht mehr ändert. Ein späterer Anstieg (bspw. von Carbamazepin) im PAK freien Schlamm ist wahrscheinlich der Desorption durch den oTR-Abbau (Hydrolyse) zuzuschreiben. Auch wenn eine umfassende Bilanzierung der Spurenstoffe im Faulbehälter dadurch erschwert wurde, dass die Analyse der Spurenstoffe nur in der gelösten Phase erfolgen konnte, zeigte sich, dass Spurenstoffe im anaeroben Milieu nur in sehr geringem Maße von der Aktivkohle desorbieren und die Rückbelastungen bspw. mit Diclofenac, Sulfamethoxazol oder Carbamazepin im niedrigen einstelligen Prozentbereich liegen.

Ergänzend zum Vergleich der Direktdosierung mit einer nachgeschalteten Adsorptionsstufe wurden Untersuchungen mit den Verfahrenskombinationen der Direktdosierung von PAK in das Belebtschlammbecken mit einer Ozonung sowie einer Ozonung mit einem nachgeschalteten GAK-Filter durchgeführt. Diese zeigten gute Ergebnisse im Hinblick auf die Reduktion der fünf betrachteten Indikatorenspurenstoffe 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, und Sulfamethoxazol. Bei einer Dosierung von  $20 \text{ mg}_{\text{PAK}} \cdot \text{L}^{-1}$  in das Belebtschlammbecken und einer nachgeschalteten Ozonung mit einer Ozondosis von  $3,0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{L}^{-1}$  konnten alle Spurenstoffe zu über 80 % eliminiert werden. Auch die Kombination der Ozonung ( $3,0 \text{ mg}_{\text{O}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ ) mit einem GAK-Filter zeigte Eliminationsraten für die fünf Referenzstoffe von >80 % bis zu dem betrachteten durchgesetzten Bettvolumen von 9200 BV.

Ein Thema, welches nicht Gegenstand des Projektantrags, jedoch Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein sollte, ist die Problematik des Aktivkohleschlupfs. Sowohl im Ablauf der Nachklärung der Straße mit Direktdosierung als auch im Ablauf des Sandfilters wurden schwarze Partikel gefunden, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um Pulveraktivkohle handelt, deren Menge aber leider nicht genauer quantifiziert werden konnte. Da beladene Pulveraktivkohle möglicherweise auf verschiedene Weise (Desorption von Spurenstoffe, Kolmation der Gewässersohle etc.) die aquatische Umwelt beeinflusst, sollten Größenordnung und Wirkung des Aktivkohleschlupfs aus Kläranlagen näher untersucht werden.

Mit Blick auf zukünftige Machbarkeitsstudien zur Umsetzung einer vierten Reinigungsstufe bleibt festzuhalten, dass für die Direktdosierung mit deutlich höheren PAK-Dosierungen gerechnet werden muss, als dies bei einer nachgeschalteten Anlage nach dem Ulmer Verfahren der Fall wäre. Dennoch kann die Direktdosierung je nach Randbedingung das Verfahren der Wahl sein, da ihre Umsetzung mit deutlich geringerem baulichen Aufwand und entsprechend niedrigeren Investitionskosten verbunden ist. Kombinationen von Aktivkohle und Ozon



ermöglichen eine sehr gute Spurenstoffelimination, bedeuten allerdings sehr hohe Investitionen und „doppelten“ Betriebsaufwand. Sowohl für Ozonung als auch für Pulveraktivkohle ist stets zu prüfen, inwiefern eine Nachbehandlung erforderlich ist, um den positiven Effekt nicht durch Transformationsprodukte oder Aktivkohleschlupf zu schmälern.