

# Wissenschaftlich-technische Begleitung der vierten Reinigungsstufe der Kläranlage Greven

## Abschlussbericht

Angefertigt durch: Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter  
Dr.-Ing. Elmar Brüggling  
Damian Wevelsiep M.Eng.

Auftraggeber: Technische Betriebe Greven  
Rathausstraße 6  
48268 Greven



Technische Betriebe Greven

Juli 2022

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>VERWENDETE UNTERLAGEN .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>VORSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN KLÄRANLAGE .....</b>	<b>4</b>
3.1	ABWASSERHERKUNFT .....	8
3.2	ANFORDERUNGEN AN DIE ABWASSERBEHANDLUNG .....	8
<b>4</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>12</b>
4.1	UNTERSUCHUNGSPROGRAMM .....	12
4.2	SPURENSTOFFE UND STANDARDPARAMETER .....	13
4.3	MIKROPLASTIK.....	15
4.4	AUSWAHL PULVERAKTIVKOHLE.....	17
4.5	PULVERAKTIVKOHLEKONZENTRATION.....	19
4.6	PULVERAKTIVKOHLE-SCHLUPF .....	19
4.7	BETRIEBLICHER AUFWAND .....	20
4.8	ENERGIEBEDARF.....	20
4.9	SCHLAMMENTSORGUNG .....	20
4.10	ABWASSERABGABE .....	21
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>22</b>
<b>6</b>	<b>FAZIT UND AUSBLICK .....</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>BETRIEBSERFAHRUNGEN IM ANLAGENBETRIEB .....</b>	<b>60</b>
<b>9</b>	<b>VERZEICHNISSE.....</b>	<b>68</b>
9.1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	68
9.2	ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	69
9.3	TABELLENVERZEICHNIS .....	70

## 1 EINLEITUNG

Bislang werden kommunale Kläranlagen überwiegend für den Rückhalt von Feststoffen, den biologischen Abbau von organischen Stoffen sowie für die Behandlung von Nährstoffen ausgelegt. Jedoch gelangt auch eine große Vielfalt an anthropogenen Spurenstoffen, wie beispielsweise Arznei- und Pflanzenschutzmittel, in kommunale Kläranlagen. Aufgrund der fehlenden technischen Einrichtung zur Elimination der anthropogenen Spurenstoffe werden viele dieser Stoffe in die aquatische Umwelt und den urbanen Wasserkreislauf eingetragen. Dies trägt zur Verschlechterung des ökologischen Zustandes von Binnen- und Küstengewässern, wie auch des Grundwassers, bei.

Durch die terminierten Forderungen der EU-Wasserrahmenrichtlinie wird auf rechtlicher Ebene versucht diesem entgegenzuwirken. Ziel ist die Herstellung eines guten oder sehr guten ökologischen Zustands natürlicher Fließgewässer. Um dieses Ziel zu erreichen ist eine weitergehende Abwasserreinigung hinsichtlich der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen erforderlich.

Im Jahr 2014 wurde eine Machbarkeitsstudie zur Spurenstoffelimination durch das Ingenieurbüro Rummler + Hartmann GmbH auf der Kläranlage (KA) Greven durchgeführt. Auf der Grundlage von durchgeführten Abwasseranalysen und den örtlichen Gegebenheiten ging die Verfahrensempfehlung der Pulveraktivkohle (PAK)-Adsorptionsstufe hervor. Als Verfahrensvariante der PAK-Adsorptionsstufe wurde die Adsorption-Flockung-Filtration (AFF) und die Adsorption-Flockung-Sedimentation-Filtration (AFSF) diskutiert, wobei die AFF als Vorzugsvariante empfohlen wurde.

Die Vorzugsvariante AFF ist in der Anordnung der einzelnen Verfahrensstufen und den verfahrenstechnischen Abläufen in Deutschland einzigartig. Grundsätzlich unterscheidet sich die AFF von der AFSF darin, dass auf der KA Greven kein Sedimentationsbecken vorgesehen ist. Dadurch wird ca. 50 % der gesamten Baufläche eingespart und die Baukosten reduzieren sich um ca. 20 %.

Darüber hinaus wird als Filtrationsverfahren anstatt eines konventionellen Sandfilters ein Tuchfilter verwendet. Der Tuchfilter soll neben PAK auch Mikroplastik (MP) zurückhalten, wobei dies genauer zu untersuchen ist. Insgesamt haben die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie die politischen Gremien überzeugt, sodass im zweiten Schritt mit der Vorplanung der in der Machbarkeitsstudie genannten Vorzugsvariante AFF begonnen

wurden. Im Jahr 2017 wurde der Antrag auf Genehmigung zum Bau der vierten Reinigungsstufe (VR) gestellt.

Aufgrund der genannten Besonderheiten des AFF-Verfahrens wurde im Jahr 2018 ein Antrag auf Förderung der Forschungs- und Entwicklungskosten für die VR auf der KA Greven beantragt. Ziel der wissenschaftlich-technischen Begleitung ist es, das AFF-Verfahren auf seine Funktionsweise hin zu überprüfen. Dabei soll nicht nur die Spurenstoffelimination durch den Einsatz von PAK beurteilt werden, sondern auch die Mikroplastikelimination und die weitergehende Reduktion ausgewählter Standardparameter.

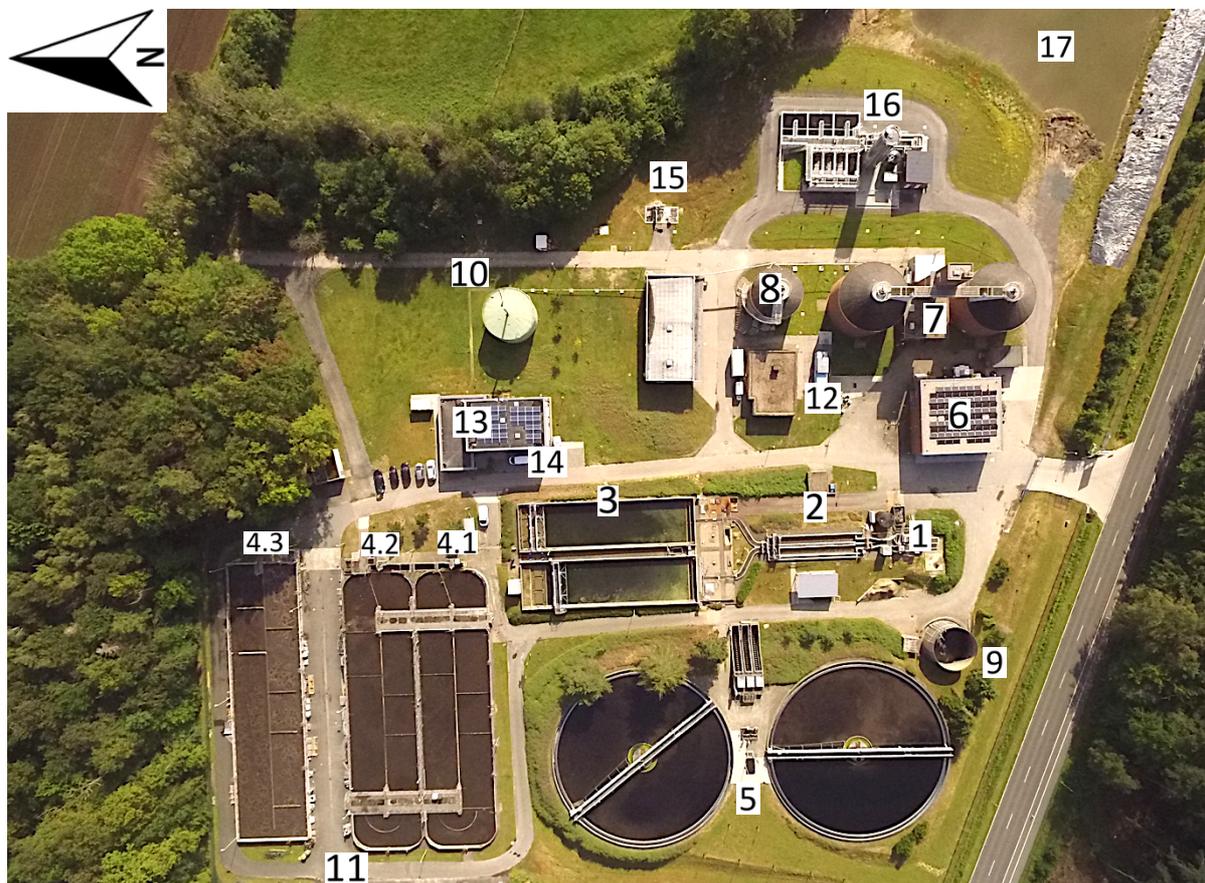
Um dieses Ziel zu erreichen wurde ein umfangreiches Monitoring geplant, welches sich aus zwei bzw. drei Phasen zusammensetzt. In der ersten Phase (1. Monitoring) soll der Ausgangszustand vor der Inbetriebnahme der PAK-Stufe anhand von festgelegten Spurenstoffen und Standardparametern im Abwasser aufgezeigt werden. Die zweite Phase stellt den Probetrieb dar. Innerhalb des Probetriebes sind Versuche geplant, um eine für die dritte Phase, 2. Monitoring, geeignete PAK und PAK-Dosis zu bestimmen. Im 2. Monitoring soll der Zustand anhand festgelegten Spurenstoffe und Standardparameter im Abwasser nach der Inbetriebnahme der PAK-Stufe aufgezeigt werden und mit den Ergebnissen des 1. Monitorings verglichen werden. Zusätzlich sollte aufgrund des Einsatzes von Tuchfiltern die Elimination von Mikroplastik aus dem Abwasser untersucht werden. Des Weiteren sollten Aspekte wie der betriebliche Aufwand, der Energiebedarf, die Schlammensorgung und die Möglichkeit der Reduzierung der Abwasserabgabe untersucht werden.

## 2 VERWENDETE UNTERLAGEN

- 1992 Cohen: A power primer. *Psychological Bulletin*, 112, 1, 155-159,  
<https://doi.org/10.1037/0033-2909.112.1.155>
- 2011\_06 Kläranlage Greven-Reckenfeld  
Betriebsanweisung der Kläranlage
- 2014\_05 Möglichkeiten der Elimination prioritärer Stoffe in der Kläranlage Greven  
Abschlussbericht Ingenieurbüro Rummler und Hartmann GmbH, Ziel: Mit welchen Mikroschadstoffen wird die Kläranlage Greven beaufschlagt und wie werden diese Stoffe am effektivsten eliminiert.
- 2016\_09 Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination (Mikroschadstoffe.NRW)
- 2017\_06 Erweiterung der Kläranlage Greven zur Mikroschadstoff- und Mikroplastikelimination, Antrag auf Genehmigung nach § 57 Abs. 2 LWG NRW zum Erbau der vierten Reinigungsstufe (Rummler und Hartmann GmbH)
- 2018\_06 Antrag auf Förderung der Forschungs- und Entwicklungskosten für die 4. Reinigungsstufe auf der Kläranlage Greven  
Beinhaltet die Aufgaben und den Zeitplan des Monitorings
- 2019\_05 Laborversuche zur Bestimmung der Reinigungsleistung von Pulveraktivkohle zur Entfernung von Mikroverunreinigungen auf Kläranlagen  
Anleitung der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
- 2020\_08 Zwischenbericht zur wissenschaftlichen Begleitung der vierten Reinigungsstufe der Kläranlage Greven

### 3 VORSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN KLÄRANLAGE

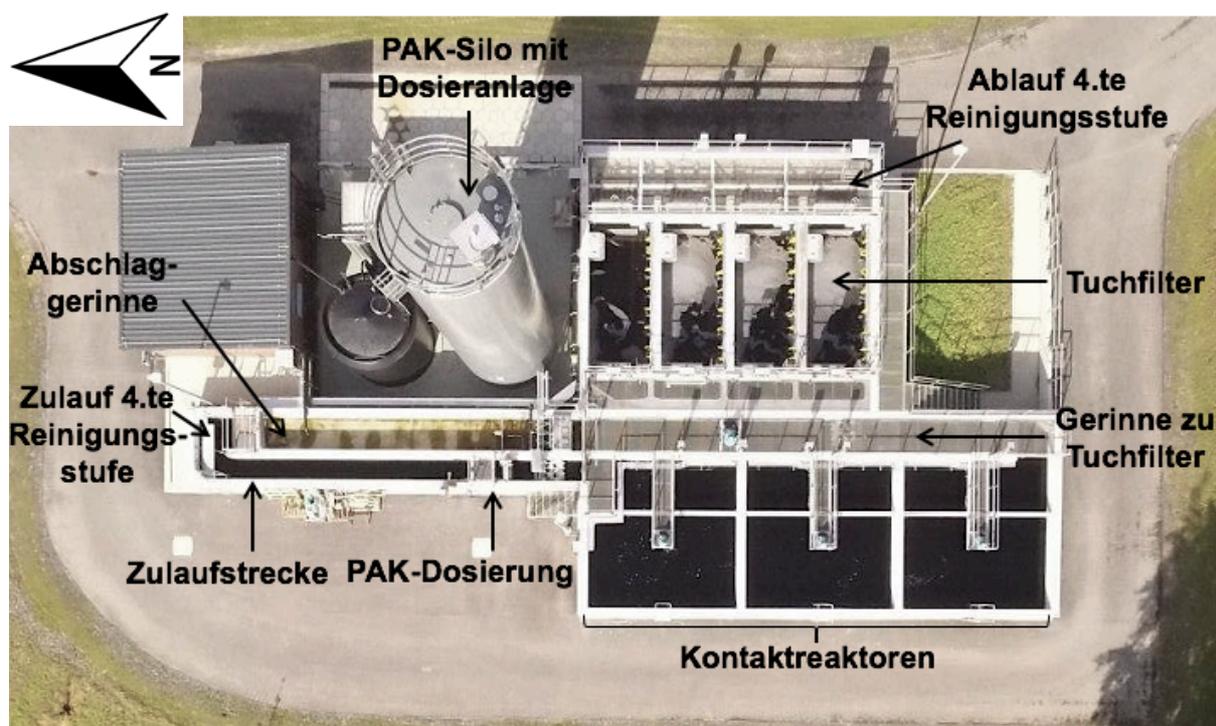
Im Jahr 1973 ist die KA Greven in einer ersten Ausbaustufe errichtet worden. Seitdem wurde die KA Greven, aufgrund der fortschreitenden Anforderungen des Gewässerschutzes sowie dem gestiegenen Bedarf durch neue Wohnbauflächen und kommunale Gewerbegebiete, fortlaufend erweitert und angepasst. Seit 2007 ist die KA Greven unverändert für einen Anschlusswert von 90.000 Einwohnerwerten (EW) ausgelegt. Gegenwertig ist die KA Greven mit etwa 65.000 EW und einem maximalen Bemessungszufluss von 2.400 m<sup>3</sup>/h ausgelastet. Im Jahr 2020 wurde die KA Greven um die VR zur Elimination von Spurenstoffen erweitert. Der prinzipielle Aufbau und die Anlagenkomponenten der KA Greven sind in **Abbildung 1** dargestellt.



Anlagenkomponenten: (1) Zulaufbauwerk mit Rechen, (2) Sandfang, (3) Vorklärung, (4.1) Belebungsbecken 1, (4.2) Belebungsbecken 2, (4.3) Belebungsbecken 3, (5) Nachklärbecken, (6) Schlammmentwässerungsgebäude, (7) Schlammfaulung, (8) Schlammstilo, (9) Zentratspeicher, (10) Gasbehälter, (11) Gebläsehallen, (12) Werkstatt, (13) Betriebsgebäude, (14) Labor, (15) Magnetisch-induktiver Durchflussmesser (MID)-Ablaufschacht, (16) vierte Reinigungsstufe, (17) ehemaliger Schönungsteich

**Abb. 1:** Luftbild der Kläranlage Greven, Juli 2020

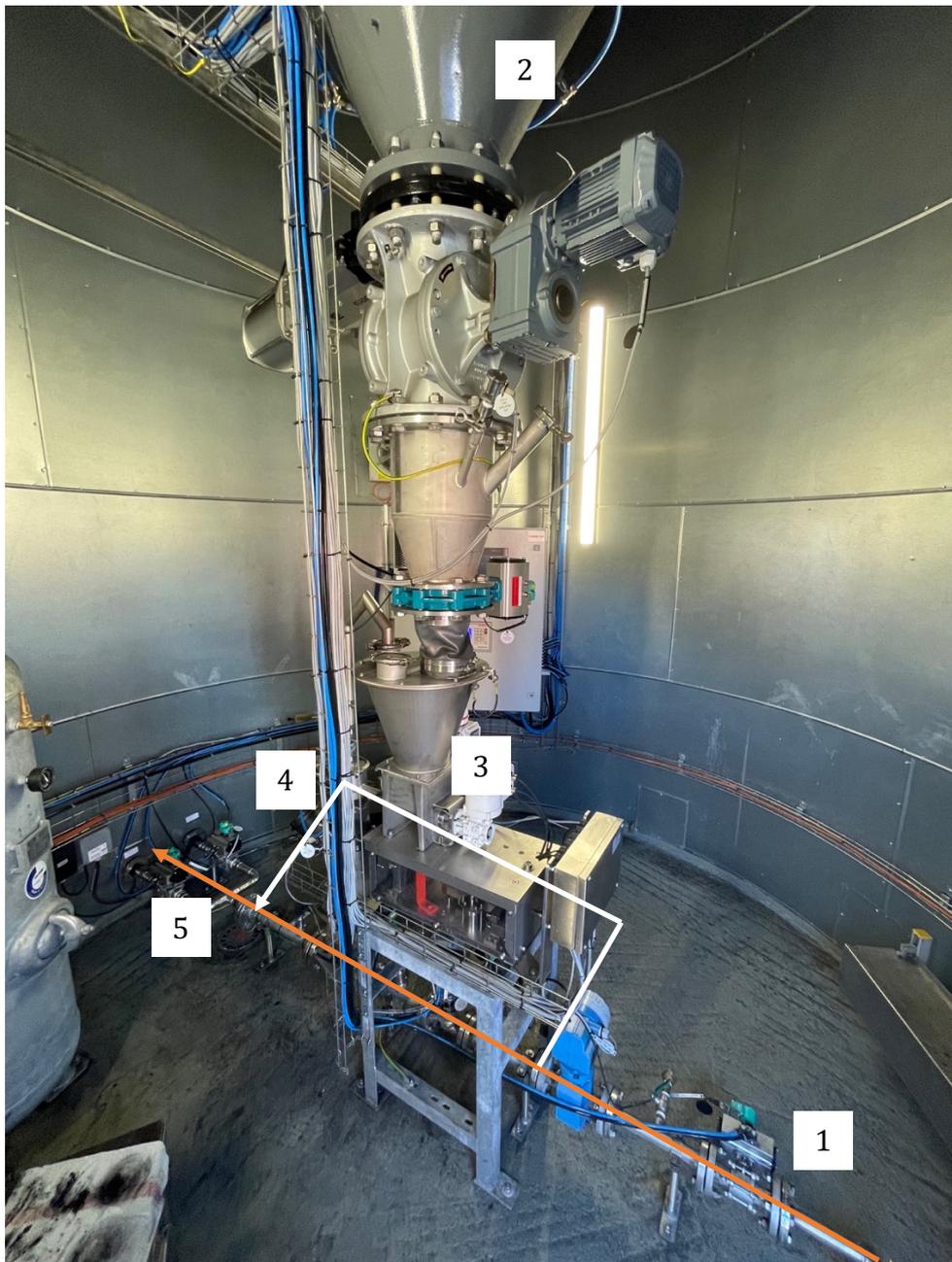
Aufgrund der geografischen Lage der KA Greven durchfließt das Abwasser aus dem Einlaufbauwerk im freien Gefälle die mechanische Vorklärung und Belebungsanlage. Die mechanische Vorklärung besteht aus zwei 3 mm Stufenrechen, zwei belüfteten Sandfängen mit einer Sandwaschanlage sowie zwei Vorklärbecken (VKB). Das Waschwasser der Sandwaschanlage wird vor den Sandfang rezirkuliert. Der abgesetzte Schlamm aus dem VKB wird dem Faulturm zugeführt. Das auf diese Weise mechanisch vorbehandelte Abwasser wird anschließend in die Belebungsanlage geleitet. Die Belebungsanlage besteht aus drei baugleichen Belebungsbecken (BB) mit einem Volumen von jeweils ca. 2.600 m<sup>3</sup>. Durch den Einbau von Trennwänden im Jahre 1997/98 und im Rahmen einer Sanierungsplanung von 2014 werden die BB mittlerweile als intermittierende Denitrifikation betrieben. Das aus den BB ablaufende biologisch behandelte Abwasser wird zusammen mit dem Belebtschlamm über ein Schneckenhebewerk in die Nachklärung gehoben. Die Nachklärung besteht aus zwei runden Nachklärbecken (NKB) mit einem Volumen von jeweils 4.210 m<sup>3</sup>. Seit Juli 2020 wird das gesamte ablaufende Abwasser der NKB in die VR geleitet. Eine Aufsicht der VR der KA Greven ist in **Abbildung 2** dargestellt.



**Abb. 2:** Luftbild der vierten Reinigungsstufe Kläranlage Greven, 2020

Die Herstellung der PAK-Suspension erfolgt über eine Dosieranlage, welche sich im PAK-Silo befindet. Die Dosieranlage ist in **Abbildung 3** dargestellt. Die Brauchwasserzufuhr für die Herstellung der PAK-Suspension erfolgt mittels Unterwassermotorpumpe aus

dem Ablauf der VR. Im PAK-Silo wird die PAK gelagert und in festgelegten Zeitintervallen mit Druckluft aufgelockert. Die aus dem PAK-Silo zu entnehmende PAK-Menge wird anhand des Abwasservolumenstroms im Zulauf zur VR und der vorgegebenen PAK-Konzentration ermittelt. Die so ermittelte PAK-Menge wird anschließend mittels Wiegeeinrichtung aus dem PAK-Silo entnommen und in den Einmischtrichter befördert.



Anlagenkomponenten: (1) Brauchwasserzufuhr, (2) PAK-Silo, (3) Wiegeeinrichtung, (4) Einmischtrichter, (5) PAK-Suspension; orangener Pfeil: Brauchwasserhauptstrom; weißer Pfeil: Brauchwasserteilstrom zur Herstellung der PAK-Suspension

**Abb. 3:** PAK-Einmischanlage

Im Einmischtrichter wird die PAK mit einem Teilstrom des Brauchwassers vermischt. Die so hergestellte PAK-Suspension wird anschließend dem Brauchwasserhauptstrom wieder zugeführt und über die PAK-Dosierung in die Zulaufstrecke zu den Kontaktreaktoren gefördert. Die Einbringung der PAK-Suspension in das Abwasser erfolgt über Lanzen. Für eine optimale Durchmischung der PAK-Suspension in das Abwasser ist den Lanzen ein statischer Mischer nachgeschaltet, siehe **Abbildung 4**.

Anschließend durchläuft das mit PAK versetzte Abwasser die Kontaktreaktoren, welche mit jeweils einem Hyperboloid-Rührwerk ausgestattet sind. Ein eingebautes Hyperboloid-Rührwerk ist in **Abbildung 5** dargestellt. Das Volumen eines Kontaktreaktors beträgt 130 m<sup>3</sup>.



**Abb. 4:** Einmischung PAK in Zulaufstrecke **Abb. 5:** Hyperboloid-Rührwerk

Aus den Kontaktreaktoren wird das Abwasser über ein Gerinne den vier Tuchfiltern zugeführt. In **Abbildung 6** ist ein Tuchfilter dargestellt und in **Abbildung 7** die Tuchfiltersegmente. Um eine bessere Abscheidung der PAK auf den Tuchfiltern zu erreichen, wird Eisen(III)-chlorid in die Kontaktreaktoren und ein Flockungshilfsmittel in das Gerinne zu den Tuchfiltern dosiert. Die PAK wird über ein Saugsystem von der Tuchfilteroberfläche abgesogen. Die so abgesogene PAK kann sowohl anteilig in das Beleuchtungsbecken, als auch in die Zulaufstrecke in den Kontaktreaktor rezirkuliert werden. Im

Regenwetterfall erfolgt eine Teilstrombehandlung des Abwassers mit PAK. Dabei ist die Zulaufstrecke zu den Kontaktreaktoren für einen Abwasservolumenstrom von maximal 540 m<sup>3</sup>/h ausgelegt. Darüber hinausgehende Volumenströme werden direkt über das Abschlaggerinne zu den Tuchfiltern geführt. Dabei sind die Tuchfilter für den maximalen Bemessungszufluss der KA Greven ausgelegt.



**Abb. 6:** Tuchfilter



**Abb. 7:** Tuchfiltersegmente

### 3.1 Abwasserherkunft

Das Abwasser, welches auf der KA Greven behandelt wird, setzt sich aus kommunalem Abwasser, Industrieabwässer, Enteisungswasser wie auch durch die Annahme von Fäkalien zusammen. Die Industrieabwässer stammen hauptsächlich aus der Textilindustrie und Waschmittelindustrie. Das Enteisungswasser wird über die Flugverkehrsflächen eines nahegelegenen Flughafens eingeleitet. Die Fäkalannahme beinhaltet die Annahme von Restschlämmen aus Kleinkläranlagen und Abwässern und aus mobilen Toiletten. Fettabscheiderückstände aus der Gastronomie werden nicht angenommen.

### 3.2 Anforderungen an die Abwasserbehandlung

Die Mindestanforderungen an die Abwasserbehandlung für häusliches und kommunales Abwasser legt der Anhang 1 der Abwasservordnung (AbwV) in der Bundesrepublik

Deutschland fest. Grundlegend für die Bemessung der Größenklasse ist die Annahme von 60 g BSB<sub>5</sub>/EW·d, sodass 90.000 EW einer Fracht von 5.400 kg BSB<sub>5</sub>/d entsprechen. Somit wird die KA Greven nach **Tabelle 1** der Größenklasse 4 zugeordnet. Die Anforderungen der Größenklasse 4 bedingen neben dem Kohlenstoffabbau und einer stabilen Nitrifikation und Denitrifikation auch die Phosphatelimination.

Im wasserrechtlichen Bescheid für die KA Greven sind neben den Anforderungen des Anhanges 1 der AbwV verschärfte Überwachungswerte festgelegt. In **Tabelle 2** sind die Überwachungswerte an der Probenahmestelle auf der KA Greven angegeben.

Aufgrund der Abwasserbehandlung von textilem Abwasser werden nach Anhang 38 der AbwV weitere Anforderungen an die Abwasserqualität durch die Bezirksregierung Münster gestellt. Diese sind in **Tabelle 3** aufgeführt. Der Untersuchungsumfang wird hierbei jedoch auf vier Untersuchungen pro Jahr begrenzt.

**Tab. 1:** Anforderungen an die Einleitstelle für häusliches und kommunales Abwasser

Proben nach Größenklassen der Abwasserbehandlungsanlagen	Einheit	CSB	BSB <sub>5</sub>	NH <sub>4</sub> -N	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>
Qualifizierte Stichprobe oder 2-Stunden-Mischprobe						
Größenklasse 1, kleiner als 60 kg/d BSB <sub>5</sub> (roh)	mg/l	150	40	-	-	-
Größenklasse 2, 60 bis 300 kg/d BSB <sub>5</sub> (roh)	mg/l	110	25	-	-	-
Größenklasse 3, größer als 300 bis 600 kg/d BSB <sub>5</sub> (roh)	mg/l	90	20	10	-	-
Größenklasse 4, größer als 600 bis 6.000 kg/d BSB <sub>5</sub> (roh)	mg/l	90	20	10	18	2
Größenklasse 5, größer als 6.000 kg/d BSB <sub>5</sub> (roh)	mg/l	75	15	10	13	1

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf, BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen, NH<sub>4</sub>-N: Ammoniumstickstoff, N<sub>ges</sub>: Stickstoff, gesamt, als Summe aus NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N und NO<sub>2</sub>-N, P<sub>ges</sub>: Phosphor, gesamt, Die Anforderungen gelten für Ammoniumstickstoff und Stickstoff, gesamt, bei einer Abwassertemperatur von 12 °C und größer im Ablauf des biologischen Reaktors der Abwasserbehandlungsanlage. An die Stelle von 12 °C kann auch die zeitliche Begrenzung vom 1. Mai bis 31. Oktober treten. In der wasserrechtlichen Zulassung kann für Stickstoff, gesamt, eine höhere Konzentration bis zu 25 mg/l zugelassen werden, wenn die Verminderung der Gesamtstickstofffracht mindestens 70 % beträgt. Die Verminderung bezieht sich auf das Verhältnis der Stickstofffracht im Zulauf zu derjenigen im Ablauf in einem repräsentativen Zeitraum, der 24 Stunden nicht überschreiten soll. Für die Fracht im Zulauf ist die Summe aus organischem und anorganischem Stickstoff zugrunde zu legen.

**Tab. 2:** Überwachungswerte der KA Greven

Parameter	Einheit	Überwachungswert
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) <sup>1)</sup>	mg/l	75
CSB <sup>2)</sup>	mg/l	56
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	mg/l	20
Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB <sub>5</sub> )	mg/l	10
Anorganischer Stickstoff, gesamt (N <sub>Anorg.</sub> )	mg/l	16
Ammoniumstickstoff (NH <sub>4</sub> -N) <sup>3)</sup>	mg/l	3
Phosphat, gesamt (P <sub>ges</sub> )	mg/l	0,8
Färbung bei 432 nm (gelb)	m <sup>-1</sup>	7
Färbung bei 525 nm (rot)	m <sup>-1</sup>	5
Färbung bei 620 nm (blau)	m <sup>-1</sup>	3

1) Diese Anforderung gilt in der Zeit vom 01. Januar bis 30. April und vom 01. Oktober bis 31. Dezember eines Jahres

2) Diese Anforderung gilt in der Zeit vom 01. Mai bis 30. September eines Jahres

3) Diese Anforderung gilt bei einer Abwassertemperatur von 12 °C und größer im Ablauf des biologischen Reaktors der Kläranlage Greven

**Tab. 3:** Weitere Überwachungswerte der KA Greven

Parameter	Einheit	Überwachungswert
Adsorbierbare organische gebundene Halogene (AOX)	mg/l	0,1
Sulfid	mg/l	1
Chrom, gesamt	mg/l	0,5
Kupfer	mg/l	0,5
Nickel	mg/l	0,5
Zink	mg/l	2
Zinn	mg/l	2

## 4 MATERIAL UND METHODEN

### 4.1 Untersuchungsprogramm

Für eine Überprüfung der Funktionsweise der PAK-Verfahrensvariante wird ein Untersuchungszeitraum vom 01.06.2019 bis zum 31.05.2021 vorgesehen. Darüber hinaus gibt der Auftraggeber vor, dass eine optimale PAK-Schlamm-Rezirkulationsrate von der Tuchfilteroberfläche vor die Kontaktreaktoren ermittelt werden soll. Auch soll die Auswahl eines optimalen Fällmittels und eine optimalen Fällmitteldosierung sowie ein für den Anlagenbetrieb optimales Polymer und eine optimale Polymerdosiermenge ermittelt werden.

Die für das 2. Monitoring vorgesehen Anzahl von 16 Analyseproben reicht für die Beantwortung der geforderten Fragestellungen nicht aus, sodass in Absprache mit dem Auftraggeber der Fokus auf die Untersuchung der Funktionsweise der PAK-Verfahrensvariante gelegt wird. Aufgrund dieser Limitierung wird im Folgenden ausschließlich die Fahrweise der PAK-Verfahrensvariante untersucht, bei der 100 % der an die Tuchfilteroberfläche angelagerten PAK in die BS rezirkuliert werden. Die Auswahl des Flockungsmittels und Flockungshilfsmittels erfolgt durch den Auftraggeber. Als Flockungsmittel wird eine 40 %ige Eisen(III)-chlorid Lösung verwendet mit einer Dosierung nach Herstellerangaben von  $0,2 \text{ g}_{\text{Fe(III)-cl}}/\text{g}_{\text{PAK}}$ . Für das Flockungshilfsmittel wird ein Polymer der Firma Polychemie mit der Handelsbezeichnung Flopam AP95i ausgewählt. Dieses wird nach Herstellerangaben angesetzt. Die Dosierung erfolgt kontinuierlich mit einer Dosiermenge von 6 l/h.

Für das Abwassermonitoring der Spurenstoffe und Standardparameter sowie der Mikroplastikanteile wird der Untersuchungszeitraum in zwei Monitoringzeiträume eingeteilt. Das 1. Monitoring wird im Zeitraum vom 01.09.2019 bis zum 31.05.2020 durchgeführt und beinhaltet eine Bestandsaufnahme des Abwassers vor der Inbetriebnahme der vierten Reinigungsstufe. Im anschließenden Zeitraum vom 01.06.2020 bis zum 31.08.2020 wird eine für das 2. Monitoring geeignete PAK und PAK-Dosis durch Laborversuche und großtechnische Versuche auf der KA Greven ermittelt. Im 2. Monitoring vom 01.09.2020 bis zum 31.05.2021 werden die Spurenstoffe und Standardparameter sowie Mikroplastik im Abwasser nach der Inbetriebnahme der VR untersucht.

Allgemein erfolgt die Probenahme des Abwassers im 1. und 2. Monitoring durch das zuvor durch die TAFH Münster geschulte Personal der KA Greven. Für die Entnahme der

Abwasserproben werden automatische Probenehmer mit Kühlfunktion am Ablauf VKB und Ablauf KA installiert. Für die Analytik der Mikroplastik werden zwei modifizierte automatische Probenehmer am Zulauf VR und Ablauf KA installiert. Dafür sind die Probenehmer am Zulauf und Ablauf VR mit zwei in Reihe geschalteten Edelstahl-Kerzenfiltern ausgestattet. Dabei beträgt die Porengröße des ersten Edelstahl-Kerzenfilters 100 µm und die Porengröße des zweiten Edelstahl-Kerzenfilters 20 µm. Die Analytik der Spurenstoffe, Standardparameter und Mikroplastik erfolgt durch die Wessling GmbH als unabhängiges Analyselabor.

Um den Rückhalt der PAK durch die Tuchfilter zu untersuchen, wird im 2. Monitoring der PAK-Schlupf ermittelt. Dazu steht ein automatischer Probenehmer am Ablauf VR und Ablauf KA zur Verfügung. Darüber hinaus wird zur betrieblichen Bewertung der VR im 2. Monitoring der betriebliche Aufwand, Energiebedarf und Schlammanfall ermittelt.

#### **4.2 Spurenstoffe und Standardparameter**

Die Festlegung der zu untersuchenden Spurenstoffe und Standardparameter erfolgt durch das Ingenieurbüro Rummler + Hartmann GmbH in Absprache mit der TAFH Münster und dem Auftraggeber. In **Tabelle 4** ist die Festlegung der Spurenstoffe und in **Tabelle 5** ist die Festlegung der Standardparameter sowie die durch den Auftraggeber geforderte Analyseverfahren beziehungsweise Norm und Einheit angegeben.

Für das 1. und 2. Monitoring sind jeweils 16 Proben am Ablauf VKB und Ablauf KA zu entnehmen. Die Art der Probenahme erfolgt als zeitproportionale 24-Stunden Mischprobe. Die Probenahme beginnt am vorgesehenen Probenahmetag um 8:00 Uhr europäischer Zeit und endet um 8:00 Uhr europäischer Zeit am Folgetag. Der Start für die Probenahme erfolgt zeitgleich an der Probenahmestelle Ablauf VKB und Ablauf KA. Während der Probenahme ist die Abwasserprobe bei 4 °C zu kühlen.

Der vorhergesehene Probenahmetag ist als Zufallsstichprobe zu planen, um möglichst viele unterschiedliche Betriebszustände zu erfassen. Dennoch ist dabei auf eine möglichst gleiche Verteilung der Wochentage zu achten. Darüber hinaus ist für den jeweiligen Probenahmetag der Wetterschlüssel aufzunehmen. Hierbei wird der mittlere Durchfluss und die mittlere Regenmenge für den jeweiligen Probenahmetag ermittelt.

Für die Untersuchung hinsichtlich des Zeitversatzes wurde eine Verweilzeit von durchschnittlich 12-Stunden ermittelt. Somit startet ein zusätzlich installierter Probenehmer

am Ablauf KA mit einem Zeitversatz von 12-Stunden, also um 20:00 Uhr europäischer Zeit, am vorgesehenen Probenahmetag.

**Tab. 4:** Festgelegt Spurenstoffe

Mikroschadstoff	Einheit	Analysemethode
Carbamazepin	µg/l	LC-MS/MS
Diclofenac	µg/l	LC-MS/MS
Sulfamethoxazol	µg/l	LC-MS/MS
Metoprolol	µg/l	LC-MS/MS
Clarithromycin	µg/l	LC-MS/MS
1H-Benzotriazol	µg/l	LC-MS/MS

**Tab. 5:** Festgelegte Standardparameter

Standardparameter	Einheit	Norm
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	mg/l	DIN 38409-H 41 (1980-12)
Gesamt gebundener Stickstoff (TN <sub>b</sub> )	mg/l	DIN EN 12260 (2003-12)
Ammoniumstickstoff (NH <sub>4</sub> -N)	mg/l	DIN EN ISO 11732 (2005-05)
Nitratstickstoff (NO <sub>3</sub> -N)	mg/l	DIN EN ISO 10304-1 (2009-07)
Nitritstickstoff (NO <sub>2</sub> -N)	mg/l	DIN EN 26777 (1993-04)
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	mg/l	DIN EN 1484 (2019-04)
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	mg/l	DIN EN ISO 9888 (1999-11)
Gesamtphosphor (P <sub>ges</sub> )	mg/l	DIN EN ISO 11885 (2009-09)
Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	mg/l	DIN EN 872 (2005-04)
Färbung 436 nm	1/m	DIN EN ISO 7887 (2012-04)
Färbung 525 nm	1/m	DIN EN ISO 7887 (2012-04)
Färbung 620 nm	1/m	DIN EN ISO 7887 (2012-04)
Zink (Zn)	mg/l	DIN EN ISO 11885 (2009-09)
Kupfer (Cu)	mg/l	DIN EN ISO 11885 (2009-09)
Polyvinylalkohol (PVAL)	mg/l	WEC 168

WEC 168: Analysemethode der Wessling GmbH in Absprache mit Auftraggeber

Für die Analyseergebnisse des 1. und 2. Monitorings hinsichtlich der Spurenstoffe und Standardparameter wird der konservative Eliminationsgrad<sup>1</sup> der einzelnen Parameter für einen Probenahmetag nach **Formel 1** berechnet. Dazu wird bei Ablaufkonzentrationen kleiner der Bestimmungsgrenze (BG) das Analyseergebnis gleich der BG gesetzt. Anschließend wird nach **Formel 2** der mittlere konservative Eliminationsgrad eines Parameters bestimmt. Für die Ermittlung des gesamten Eliminationsgrad der Spurenstoffe wurde anschließend die **Formel 3** verwendet.

<sup>1</sup> Konservativer Eliminationsgrad: Bei Ablaufkonzentrationen kleiner der Bestimmungsgrenze wird das Analyseergebnis bei der Berechnung des Eliminationsgrads gleich der Bestimmungsgrenze gesetzt

Als Ergebnis wird der Mittelwert und die Standardabweichung angegeben. Darüber hinaus werden die Ergebnisse grafisch mittels Boxplot dargestellt. Zusätzlich werden statistische Methoden angewendet, um Unterschiede hinsichtlich der zentralen Tendenz aufzuzeigen. Dieser und alle nachfolgenden beschriebenen statistischen Tests werden mit SPSS Version 27 durchgeführt. Zusätzlich werden die erhobenen Daten des 1. und 2. Monitorings einer Plausibilitätskontrolle unterzogen und die Stichprobengröße auf Repräsentativität geprüft, indem die Daten mit der Selbstüberwachung verglichen werden. Darüber hinaus wird der Zusammenhang von Regenereignissen und Abwasserkonzentrationen mittels statistischer Methoden ausgewertet.

$$\eta_p = \left[ \frac{c_{VKB} - c_{KA}}{c_{VKB}} \right] \cdot 100 (\%)$$

**Formel 1** mit:

$\eta_p$ : Eliminationsgrad eines Parameters für einen Probenahmetag ,p‘

$c_{VKB,KA}$ : Konzentration des Parameters ,p‘ im Ablauf Vorklärbecken (VKB) bzw. Kläranlage (KA)

$$\overline{x_{E,p}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_{p_i}$$

**Formel 2** mit:

$\overline{x_{E,p}}$ : Empirischer Mittelwert des Eliminationsgrads eines Parameters ,p‘

$\eta_{p_i}$ : Messwerte der einzelnen Eliminationsgrade

$$\overline{x_E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \overline{x_{E,p_i}}$$

**Formel 3** mit:

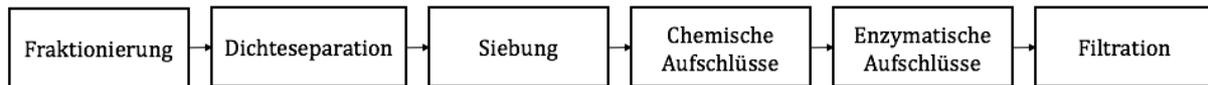
$\overline{x_E}$ : Empirischer Mittelwert des Eliminationsgrads aller untersuchten Spurenstoffe

$\eta_{p_i}$ : Messwerte der einzelnen Eliminationsgrade

### 4.3 Mikroplastik

Für das 2. Monitoring sind zeitgleich insgesamt neun Probenahmen auf Mikroplastik jeweils am Zulauf und Ablauf VR zu nehmen. Als Probenahmeart wird eine zeitproportionale 7-Tage Mischprobe mit einem Probenahmenvolumen von 2.520 l verwendet, da sich diese Probenahmeart in Voruntersuchungen als vorteilhaft herausstellte. Während der Probenahme sind die Edelstahl-Kerzenfilter auf 4 °C zu kühlen.

Der Einbau und die Entnahme der Edelstahl-Kerzenfilter erfolgt durch das zuvor geschulte Personal der KA Greven. Für die Analyse der Abwasserproben auf Mikroplastik werden die Edelstahl-Kerzenfilter in das Labor der Wessling GmbH transportiert und nach den in **Abbildung 8** dargestellten Verfahrensschritten auf Mikroplastik analysiert.



**Abb. 8:** Verfahrensablauf zur Bestimmung von Mikroplastik

Vor der Fraktionierung wird für die Analyse und Bestimmung der im Abwasser enthaltenen Mikroplastikpartikel die Probe hygienisiert. Anschließend wird die Probe von den Filtern der Edelstahl-Kerzenfilter mit speziell filtriertem Wasser heruntergewaschen. Die so entstandene Elution wird im nächsten Schritt hinsichtlich der Probenpartikel fraktioniert. Die Fraktionierung erfolgt in Probenpartikel größer 500  $\mu\text{m}$  und kleiner 500  $\mu\text{m}$ . Probenpartikel größer 500  $\mu\text{m}$  werden nach der Trocknung direkt mit der Infrarotspektroskopie hinsichtlich der Partikelart analysiert. Fraktionierte Probenpartikel kleiner 500  $\mu\text{m}$  werden einer weiteren Probenvorbereitung unterzogen.

Zur weiteren Probenvorbereitung zählt die Dichteseparation. Bei dieser werden die Probenpartikel kleiner 500  $\mu\text{m}$  in eine flüssige Phase überführt und hinsichtlich ihrer Dichte getrennt. Leichtere Probenpartikel schwimmen auf und schwerere Probenpartikel, häufig mineralische Bestandteile, sinken zu Boden. Im nächsten Schritt werden die Probenpartikel gesiebt.

Aufgrund von störenden Fremdpartikel in der Probe, die kein Mikroplastik sind, wird die Probe anschließend verschiedenen chemischen und enzymatischen Aufschlüssen unterzogen und filtriert. Durch die Filtration liegen die Mikroplastikpartikel getrennt voneinander auf einem Planfilter vor und können so durch die Raman-Spektroskopie erfasst werden. Die Trenngrenze liegt dabei bei 150  $\mu\text{m}$ . Somit werden Partikel größer 150  $\mu\text{m}$  vollständig über die gesamte Filteroberfläche ausgezählt. Partikel die kleiner 150  $\mu\text{m}$  sind werden durch eine statistische Datenanalyse ausgewertet. Dazu wird nur ein Teil der Filterfläche nach festgelegten Kriterien ausgezählt und dann auf die gesamte Filterfläche hochgerechnet. Die Bestimmung hinsichtlich der Art des Mikroplastiks erfolgte über das Analyseverfahren der Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC/MS), mit dem Ziel zu untersuchen, ob Mikroplastik durch die Tuchfilter in das Abwasser

eingetragen wurde. Die Ergebnisse der einzelnen Probenahmen, sowie der zu untersuchende Eintrag von Mikroplastik durch das Tuchfiltermaterial, werden hinsichtlich ihrer Anzahl, Häufigkeit, Größenverteilung und Art dargestellt, beschrieben und ausgewertet. Darüber hinaus werden die Daten einer Plausibilitätskontrolle unterzogen.

#### 4.4 Auswahl Pulveraktivkohle

Eine Vorauswahl an PAK-Mustern wurde bereits durch die TBG und durch das Ingenieurbüro Rummler + Hartmann GmbH getroffen. In **Tabelle 6** ist eine Bezeichnung, Preisrelation, Herkunft und Ausgangsmaterial der ausgewählten PAK-Muster angegeben.

Zur Ermittlung einer geeigneten PAK für das 2. Monitoring wird der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung in Anlehnung an die Empfehlungen der eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Eawag) durch die Wessling GmbH geplant und durchgeführt. Dazu wird auf der KA Greven, wo zukünftig die PAK dosiert wird, eine Abwasserprobe entnommen. Der Ort der Probenahme ist der Ablauf der KA Greven bzw. zukünftige Zulauf zur VR. Die Abwasserprobenahme erfolgt als zeitproportionale 24-Stunden Mischprobe über einen automatischen Probenehmer. Die Abwasserprobe wird zeitnah filtriert, kühl und dunkel gelagert. Anschließend erfolgt die Ermittlung einer geeigneten Pulveraktivkohle für die KA Greven über Schüttelversuche. Dabei werden die Spurenstoffe und Standardparameter aus **Tabelle 4** und **5** berücksichtigt.

**Tab. 6:** Pulveraktivkohle (PAK)-Muster

Bezeichnung	Preisrelation (%)	Herkunft	Ausgangsmaterial
PAK <sub>A</sub>	100,0	Australien	Steinkohle (100 %)
PAK <sub>B</sub>	94,7	N/A	N/A
PAK <sub>C</sub>	82,8	Australien	Braunkohle
PAK <sub>D</sub>	79,3	Australien	Steinkohle
PAK <sub>E</sub>	76,4	Asien	Restholzbasiert (100 %)
PAK <sub>F</sub>	70,5	N/A	Steinkohle
PAK <sub>G</sub>	62,1	N/A	Braunkohle (100 %)
PAK <sub>H</sub>	60,8	Australien & N/A	Braunkohle und reaktivierte Steinkohle

N/A: vom Hersteller nicht angegeben

Der Versuchsaufbau der Schüttelversuche zur Ermittlung einer geeigneten PAK für die KA Greven ist in vier Schritte gegliedert. Im ersten Schritt wird eine Stammsuspension der

PAK angesetzt und im zweiten Schritt erfolgt die Dosierung der PAK zur Abwasserprobe. Im dritten Schritt wird die Extraktion durchgeführt und im vierten Schritt wird ein Blindwert erstellt. Der Versuch wird für alle acht PAK-Muster auf identische Weise durchgeführt.

Für die Erstellung der PAK Stammsuspension werden 500 mg der PAK in 500 ml destilliertem Wasser eingewogen. Damit enthält die Suspension eine Konzentration von 1 mg PAK/ml. Bei mäßiger Geschwindigkeit wird anschließend mittels Magnetrührstäbchen die Suspension gerührt. Um eine vollständige Benetzung der PAK zu erreichen, wird anschließend die Suspension ein Tag ruhen gelassen.

Für die Dosierung der PAK zur Probe wird je Probe ein Liter des Abwassers in ein geeignetes Gefäß transferiert. Die PAK Suspension wird während der Entnahme über einen Magnetrührer bei mäßiger Geschwindigkeit gerührt. Dies hat das Ziel eine möglichst gleichmäßige Verteilung der PAK in der Suspension zu erreichen. Zu jedem Liter Probe werden 15 ml der entsprechenden PAK-Suspension über eine Hubkolbenpipette pipettiert.

Für die Extraktion werden die Probengefäße mit der zugefügten PAK genau 24-Stunden in dem Überkopfschüttler geschüttelt. Nach 24-Stunden werden die Proben filtriert und das Filtrat wird in die entsprechenden Gefäße zur weiteren Analytik überführt.

Zur Bestimmung des Blindwerts wird eine Probe des Abwassers identisch wie alle anderen Proben behandelt. Dieses beinhaltet auch das Überkopfschütteln über 24-Stunden und die anschließende Filtration. Anschließend erfolgt die Analytik des Filtrates der Schüttelversuche.

Die Ergebnisse der Schüttelversuche werden in Tabellenform und grafisch dargestellt und anhand dieser ausgewertet. Für die Auswertung sind die Wirkungsgrade der Elimination für die Spurenstoffe und Standardparameter heranzuziehen. Darüber hinaus soll die mittlere Elimination der Spurenstoffe und Standardparameter ermittelt und verglichen werden. Über diese Parameter hinaus sollen auch die Preisrelation und Herkunft sowie das Ausgangsmaterial für die Auswahl einer geeigneten PAK für die KA Greven berücksichtigt werden.

Um die Repräsentativität der Ergebnisse der Schüttelversuche mit dem Untersuchungszeitraum zu überprüfen, wird die Blindwertprobe mit den empirischen Mittelwerten des Untersuchungszeitraumes in Tabellenform verglichen.

#### 4.5 Pulveraktivkohlekonzentration

Anhand von großtechnischen Untersuchungen auf der KA Greven wird eine PAK-Konzentration ermittelt, die zur Erreichung eines Eliminationsgrads aller untersuchten Spurenstoffe von mindestens 80 % führt. Aufgrund von Erfahrungsberichten anderer nachgeschalteter PAK-Varianten und einer im 1. Monitoring kontinuierlichen DOC-Messung im Ablauf der KA Greven wird davon ausgegangen, dass eine zielführende PAK-Dosis zwischen 10–20 mg PAK/l liegt. Deshalb wird für die großtechnische Untersuchungsreihe eine PAK-Konzentration von 10 mg PAK/l, 15 mg PAK/l und 20 mg PAK/l gewählt.

In **Tabelle 7** ist die Untersuchungsreihe dargestellt. Diese besteht immer aus einer siebentägigen Einfahrphase des Systems mit der jeweiligen PAK-Konzentration und einer anschließenden siebentägigen Probenahme und Analytik des Abwassers. Dabei erfolgt die Probenahme täglich am Ablauf VKB und Ablauf KA. Als Probenahmeart wird eine zeitproportionale 24-Stunden Mischprobe verwendet. Anschließend wird das Abwasser auf die festgelegten Spurenstoffe und Standardparameter untersucht und hinsichtlich des nach **Formel 1-3** berechneten Eliminationsgrads ausgewertet.

**Tab. 7:** Untersuchungsreihe Pulveraktivkohle-Dosierung

Tag	PAK-Konzentration	Hinweis
1–7	10 mg/l	Einfahren des Systems
8–14	10 mg/l	Probenahme u. Analytik
15–21	15 mg/l	Einfahren des Systems
22–29	15 mg/l	Probenahme u. Analytik
30–37	20 mg/l	Einfahren des Systems
38–45	20 mg/l	Probenahme u. Analytik

#### 4.6 Pulveraktivkohle-Schlupf

Für den PAK-Schlupf steht ein automatischer Probenehmer am Ablauf VR und Ablauf KA zur Verfügung. Für die Ermittlung des PAK-Schlupfs wird jeweils eine zeitproportionale 24-Stunden Mischprobe zeitgleich aus dem Ablauf VR und KA entnommen. Aufgrund

einer optisch ungünstigen Positionierung des Ansaugrohrs am Ablauf VR werden beide Probennehmer hinsichtlich des PAK-Schlupfs verglichen.

Die Analyse des Abwassers auf PAK wird durch die RWTH Aachen mittels Gradienten TOC-Methode durchgeführt. Zuvor wird durch die RWTH Aachen eine Kalibrierungsgerade mit der auf der KA Greven verwendeten PAK erstellt. Insgesamt werden jeweils sechs Analysen am Ablauf VR und KA auf PAK-Schlupf im 2. Monitoring durchgeführt. Als Ergebnis wird zum einen die Konzentration von PAK im Ablauf der VR und KA ausgewertet und zum anderen der mittlere Pulveraktivkohle-Rückhalt herangezogen. Dieser wird nach **Formel 4** berechnet.

$$\eta_{PAK-Rückhalt} = \left[ \frac{c_{KR} - c_{KA}}{c_{KR}} \right] \cdot 100 (\%)$$

**Formel 4** mit:

$\eta_p$ : Mittlerer Eliminationsgrad Pulveraktivkohle

$c_{KR}$ : Empirischer Mittelwert der PAK-Konzentrationen in den Kontaktreaktoren

$c_{KA}$ : Empirischer Mittelwert der PAK-Konzentrationen im Ablauf KA bzw. VR

#### 4.7 Betrieblicher Aufwand

Für die Erfassung des betrieblichen Aufwands werden die Arbeitsstunden im Zeitraum des 2. Monitorings an der VR aufgezeichnet. Darüber hinaus werden die unterschiedlichen Aufgaben an der VR festgehalten und berichtet.

#### 4.8 Energiebedarf

Um den Energiebedarf der VR zu ermitteln, werden Stromzähler an den einzelnen Verbrauchern integriert. Dabei stellen die Tuchfilter in Becken 1-4, die Rührwerke in den Kontaktreaktoren 1-3, das Rührwerk im Flockungsmittelschacht, die PAK-Dosieranlage und die Chemikalien-Dosieranlage einzelne Verbraucher dar. Die Ergebnisse werden tabellarisch und grafisch dargestellt. Des Weiteren wird der Anteil der VR am Gesamtenergiebedarf der KA Greven angegeben.

#### 4.9 Schlamm Entsorgung

Um zu untersuchen, ob es durch den Einsatz von PAK zu einem Mehrschlammanfall auf der KA Greven kommt, wurde der Schlammanfall aus den zum zweiten Monitoring analogen Zeiträumen seit 2017 ausgewertet. Darüber hinaus wurde statistisch ausgewertet, ob der Einsatz von PAK zu einer verbesserten Schlammentwässerung führt. Dazu wurde

der Trockenrückstand (TR) des entwässerten Schlamms für das zweite Monitoring mit den analogen Zeiträumen seit 2017 statistisch ausgewertet.

#### **4.10 Abwasserabgabe**

Um zu prüfen, ob die Investitionskosten der VR der KA Greven nach § 10 Abs. 3 des Abwasserabgabengesetzes (AbwAG) mit der Abwasserabgabe der letzten drei Jahre verrechnet werden können, wird zuerst eine Mitteilung über die vorgesehene Inbetriebnahme einer Abwasserbehandlungsanlage an die zuständige Behörde übermittelt. Dabei soll durch die Inbetriebnahme der VR der KA Greven nachgewiesen werden, ob die Fracht der Parameter CSB,  $P_{ges}$  und  $N_{anorg.}$ , um mindestens 20 % reduziert werden kann. Der Nachweis soll über ein Messprogramm erfolgen. Dazu werden die Daten der Selbstüberwachung aus analogen Zeiträumen vor und nach der Inbetriebnahme der VR der KA Greven über mindestens sechs Monate miteinander verglichen. Dabei werden Trockenwettertage, 0 mm Regenmenge, und Trocken- und Regenwettertage betrachtet.

## 5 ERGEBNISSE

### Auswahl Pulveraktivkohle

Für die Auswahl einer PAK wurde am 19.03.2020 bei Trockenwetter eine Abwasserprobe als 24-Stunden Mischprobe am Ablauf KA entnommen. Anschließend erfolgte zeitnah die Durchführung der Schüttelversuche durch die Wessling GmbH. Aus den Analyseergebnissen des Blindwertes und der einzelnen PAK-Muster wurde der Eliminationsgrad nach **Formel 1** berechnet. Für Analyseergebnisse unterhalb der BG wurde diese zur Berechnung des Eliminationsgrads angenommen. In **Tabelle 8** ist der Eliminationsgrad für die jeweiligen PAK-Muster hinsichtlich der Spurenstoffe sowie der mittlere Eliminationsgrad der Spurenstoffe dargestellt. Der Eliminationsgrad für die jeweiligen PAK Muster hinsichtlich der Standardparameter ist in **Tabelle 9** dargestellt.

Die höchsten mittleren Eliminationsgrade bezüglich der Spurenstoffe wurden für PAK<sub>B</sub> mit 86,6 % und PAK<sub>A</sub> mit 86,4 % festgestellt. Die niedrigsten mittleren Eliminationsgrade bezüglich der Spurenstoffe wurden für PAK<sub>D</sub> mit 78,5 % und PAK<sub>H</sub> mit 76,4 % ermittelt. Der durchschnittliche mittlere Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe über die PAK-Muster beträgt 82,3 %. Metoprolol wurde durchschnittlich von allen PAK-Mustern sehr gut eliminiert (98,4 %). Dahingegen wurde Sulfamethoxazol durchschnittlich von allen PAK-Mustern schlecht eliminiert (25,6 %). Darüber hinaus wurden Unterschiede hinsichtlich des Eliminationsgrads eines Spurenstoffs für die einzelnen PAK-Muster festgestellt. Diclofenac wurde beispielsweise von PAK<sub>H</sub> nur zu 63,8 % eliminiert, wohingegen für PAK-E ein Eliminationsgrad von 90,4 % für Diclofenac ermittelt wurde.

PAK<sub>A</sub> wies hinsichtlich des Parameters CSB den höchsten Eliminationsgrad von 29,2 % auf. Dahingegen wurde für PAK<sub>H</sub> nur ein Eliminationsgrad von 8,3 % für den Parameter CSB ermittelt. Durchschnittlich wurde von den PAK-Mustern der CSB zu 19,3 % eliminiert. Für den Parameter DOC liegt die Spannweite der Eliminationsgrade zwischen 45,6 % (PAK<sub>F</sub>) und 55,9 % (PAK<sub>E</sub>). Eine deutlich größere Spannweite wurde für die Eliminationsgrade des Parameters P<sub>ges</sub> ermittelt. Diese liegt zwischen 5,0 % (PAK<sub>C</sub>) und 47,4 % (PAK<sub>G</sub>). NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N und NO<sub>2</sub>-N wurde von allen PAK-Mustern je nach Parameter zwischen 1,0 % und 3,8 % eliminiert. Für den Parameter PVA konnte kein Eliminationsgrad berechnet werden, da sowohl die Analyseergebnisse der Blindprobe als auch die der Schüttelversuche unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Hinsichtlich des durchschnittlichen Eliminationsgrads aller PAK-Muster wurde Kupfer (Cu) zu 42,4 % und Zink (Zn) zu

22,9 % eliminiert. Des Weiteren wies PAK<sub>E</sub> den höchsten Eliminationsgrad für die drei Lichtspektren der Färbung im Abwasser auf. Im Mittel über die drei Lichtspektren wurde 67,2 % der Färbung von PAK<sub>E</sub> eliminiert. Von PAK<sub>B</sub> wurden im Mittel 58,9 % der Färbung eliminiert. Alle anderen PAK-Muster erreichten im Mittel für die drei Farbspektren einen Eliminationsgrad zwischen 32,8-50,0 %.

**Tab. 8:** Eliminationsgrad der Spurenstoffe für ausgewählte Pulveraktivkohlen

Parameter	Eliminationsgrad (%)								
	PAK <sub>A</sub>	PAK <sub>B</sub>	PAK <sub>C</sub>	PAK <sub>D</sub>	PAK <sub>E</sub>	PAK <sub>F</sub>	PAK <sub>G</sub>	PAK <sub>H</sub>	$\bar{x}$
Diclofenac	85,8	84,2	83,5	66,9	90,4	85,5	70,8	63,8	78,9
Carbamazepin	94,6*	94,6*	94,6*	90,4	94,6*	94,6*	94,6*	86,8	93,1
Sulfamethoxazol	31,8	31,8	22,7	27,3	13,6	31,8	22,7	22,7	25,6
Metoprolol	99,3*	99,3*	98,4	97,7	99,3*	98,4	98,4	96,4	98,4
Clarithromycin	95,5*	95,5*	95,5*	73,9	95,5*	91,2	85,5	76,4	88,6
1H-Benzotriazol	92,8	93,3	85,1	87,5	80,6	89,0	90,0	85,2	87,9
$\eta_{\bar{x}}$ Spurenstoffe	86,4	86,6	82,9	78,5	81,5	84,8	81,2	76,4	82,3

\*: Bestimmungsgrenze (BG) wurde für Berechnung des Eliminationsgrads angenommen,  $\eta_{\bar{x}}$ : Mittlerer Eliminationsgrad der Spurenstoffe,  $\bar{x}$ : Mittelwert der Zeile, PAK: Pulveraktivkohle

**Tab. 9:** Eliminationsgrad der Standardparameter für ausgewählte Pulveraktivkohlen

Parameter	Eliminationsgrad (%)								
	PAK <sub>A</sub>	PAK <sub>B</sub>	PAK <sub>C</sub>	PAK <sub>D</sub>	PAK <sub>E</sub>	PAK <sub>F</sub>	PAK <sub>G</sub>	PAK <sub>H</sub>	PAK <sub>A</sub>
CSB	29,2	20,8	20,8	20,8	20,8	12,5	20,8	8,3	19,3
DOC	51,5	48,5	51,5	50,0	55,9	45,6	51,5	47,1	50,2
P <sub>ges</sub>	29,2	36,8	5,0	10,5	36,8	10,5	47,4	21,1	24,7
TN <sub>b</sub>	4,8	9,5	14,3	9,5	9,5	4,8	4,8	4,8	7,8
NH <sub>4</sub> -N	0,0	0,0	0,0	0,0	4,1	4,1	0,0	0,0	1,0
NO <sub>3</sub> -N	0,9	2,8	1,9	1,9	2,8	0,9	2,8	1,9	2,0
NO <sub>2</sub> -N	3,2	3,2	4,8	6,5	1,6	1,6	3,2	6,5	3,8
PVA	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Cu	48,5	51,5	45,5	33,3	60,6	48,5	18,2	33,3	42,4
Zn	25,6	29,5	19,2	21,8	23,1	19,2	20,5	24,4	22,9
Färbung 436 nm	45,0	50,0	45,0	35,0	65,0	50,0	40,0	35,0	45,6
Färbung 525 nm	50,0	60,0	50,0	30,0	70,0	50,0	40,0	40,0	48,8
Färbung 620 nm	50,0	66,7	50,0	33,3	66,7	50,0	50,0	33,3	50,0

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf, DOC: Gelöster organischer Kohlenstoff, P<sub>ges</sub>: Phosphor, gesamt, TN<sub>b</sub>: Gesamter gebundener Stickstoff, NH<sub>4</sub>-N: Ammonium-Stickstoff, NO<sub>3</sub>-N: Nitrat-Stickstoff, NO<sub>2</sub>-N: Nitrit-Stickstoff, PVA: Polyvinylalkohol, Cu: Kupfer, Zn: Zink, PAK: Pulveraktivkohle, N/A: keine Angabe

Um zu untersuchen, ob die in der für die Schüttelversuche entnommenen Abwasserprobe enthaltenen Konzentrationen der Spurenstoffe und Standardparameter repräsentativ für den Zeitraum des 1. Monitorings sind, wurden die Analyseergebnisse der Blindprobe mit den Mittelwerten aus dem 1. Monitoring gegenübergestellt. Die Gegenüberstellung der Analyseergebnisse ist in **Tabelle 10** dargestellt.

Dabei bedeutet eine grüne Ampel, dass eine Übereinstimmung der Analyseergebnisse der Blindprobe und den Mittelwerten des 1. Monitorings von größer 75 % vorliegt. Eine gelbe Ampel signalisiert eine Übereinstimmung von 50-75 % und eine rote Ampel eine Übereinstimmung von < 50 %. Für die Parameter Diclofenac, Metoprolol, Clarithromycin und 1H-Benzotriazol wurde eine Übereinstimmung von > 75 % festgestellt. Dahingegen wurde für die Parameter Carbamazepin und Sulfamethoxazol nur eine Übereinstimmung von < 50 % festgestellt. Für die unterschiedlichen Lichtspektren der Färbung wurde eine Übereinstimmung von 50-70 % festgestellt.

**Tab. 10:** Gegenüberstellung Schüttelversuche Blindprobe mit 1. Monitoring

Parameter	Einheit	Blindprobe	1. Monitoring (Mittelwerte)	Ampel
Diclofenac	µg/l	2,6	3,2	Grün
Carbamazepin	µg/l	0,28	0,60	Rot
Sulfamethoxazol	µg/l	0,22	0,62	Rot
Metoprolol	µg/l	2,1	2,4	Grün
Clarithromycin	µg/l	0,33	0,35	Grün
1H-Benzotriazol	µg/l	6,7	8,1	Grün
chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	mg/l	24	39	Gelb
gelöster organischer Stickstoff (DOC)	mg/l	6,8	12,0	Gelb
Phosphor (P <sub>ges</sub> )	mg/l	0,19	0,23	Grün
Stickstoff, gesamt gebunden (TN <sub>b</sub> )	mg/l	2,1	4,5	Rot
Ammonium-Stickstoff (NH <sub>4</sub> -N)	mg/l	0,049	0,29	Rot
Nitrat-Stickstoff (NO <sub>3</sub> -N)	mg/l	2,12	3,46	Gelb
Nitrit-N (NO <sub>2</sub> -N)	mg/l	0,062	0,34	Rot
Polyvinylalkohol (PVA)	mg/l	< 0,5	1,89	Rot
Kupfer (Cu)	mg/l	0,033	0,037	Grün
Zink (Zn)	mg/l	0,078	0,033	Rot
Absorption 436 nm	1/m	2	3,2	Gelb
Absorption 525 nm	1/m	1	1,8	Gelb
Absorption 620 nm	1/m	0,6	1,0	Gelb

Grüne Ampel: Übereinstimmung von > 75 %, gelbe Ampel: Übereinstimmung von 50 % bis 75 %, rote Ampel: Übereinstimmung < 50 %.

Die Empfehlung einer für das 2. Monitoring geeigneten PAK erfolgte durch eine Bewertung und Gewichtung der Kriterien Eliminationsgrad, Preisrelation, Herkunft und Ausgangsmaterial der PAKs. Dabei wurde die Unsicherheit aus der Gegenüberstellung der Blindprobe mit den Mittelwerten des 1. Monitorings berücksichtigt. In **Tabelle 11** sind die für jedes Kriterium vergebene Punkte der einzelnen PAK-Muster in einer Entscheidungsmatrix dargestellt. Beim Eliminationsgrad der Standardparameter wurde der Parameter PVA aufgrund einer Unterschreitung der BG nicht mitbewertet. Auf Grundlage der Entscheidungsmatrix wurde von der TAFH Münster für das 2. Monitoring eine Empfehlung für die Verwendung von PAK<sub>E</sub> gegeben. Dieser Empfehlung ist die KA Greven gefolgt.

**Tab. 11:** Entscheidungsmatrix für Auswahl Pulveraktivkohle (PAK)

Kriterium	Pulveraktivkohle (PAK)-Muster							
	PAK <sub>A</sub>	PAK <sub>B</sub>	PAK <sub>C</sub>	PAK <sub>D</sub>	PAK <sub>E</sub>	PAK <sub>F</sub>	PAK <sub>G</sub>	PAK <sub>H</sub>
$\eta$ Spurenstoffe	3	3	2	1	2	3	2	1
$\eta$ Standardparameter	2	3	2	2	3	2	2	1
Preis	1	1	2	2	2	2	3	3
Herkunft	0	0	0	0	0	0	0	0
Ausgangsmaterial <sup>1)</sup>	2	0	2	2	6	2	2	4
Summe Punkte	8	7	8	7	13	9	9	9

$\eta$ : Eliminationsgrad, <sup>1)</sup>: Doppelte Gewichtung; TAFH Münster steht für Nachhaltigkeit

### Pulveraktivkohlekonzentration

Die Zeiträume für die Durchführung der Untersuchungsreihe zur Ermittlung einer geeigneten PAK-Konzentration für das 2. Monitoring sowie die Regenmenge und der Durchfluss sind in **Tabelle 12** dargestellt.

Dabei unterscheiden sich die Zeiträume während der Probenahme und Analytik hinsichtlich der Regenmenge und hinsichtlich des Durchflusses. Die höchste Regenmenge von 4,29 mm wurde im Zeitraum vom 21.09.2020/27.09.2020 festgestellt. Im Zeitraum vom 24.08.2020/30.08.2020 wurde eine Regenmenge von 2,64 mm ermittelt und im Zeitraum vom 07.09.2020/13.09.2020 wurde die geringste Regenmenge von 0,24 mm festgestellt. Folglich unterscheiden sich die Zeiträume während der Probenahme und Analytik auch hinsichtlich des Durchflusses. Im Zeitraum 24.08.2020/30.08.2020 betrug dieser durchschnittlich 7.851 m<sup>3</sup>/d und im Zeitraum 21.09.2020/27.09.2020 betrug dieser

7.440 m<sup>3</sup>/d. Der niedrigste Durchfluss wurde im Zeitraum 07.09.2020/13.09.2020 festgestellt. Hier betrug der Durchfluss 5.645 m<sup>3</sup>/d.

**Tab. 12:** Ermittlung einer für das 2. Monitoring geeigneten Pulveraktivkohle-Konzentration: Zeiträume, Regenmenge und Durchfluss

Zeitraum	PAK-Konzentration	Regenmenge (mm) (n = 7)	Durchfluss (m <sup>3</sup> /d) (n = 7)	Hinweis
17.08.2020/ 23.08.2020	10 mg/l	0,71	6.628	Einfahren des Systems
24.08.2020/ 30.08.2020	10 mg/l	2,64	7.851	Probenahme u. Analytik
31.08.2020/ 06.09.2020	15 mg/l	1,93	6.647	Einfahren des Systems
07.09.2020/ 13.09.2020	15 mg/l	0,24	5.645	Probenahme u. Analytik
14.09.2020/ 20.09.2020	20 mg/l	0,00	5.392	Einfahren des Systems
21.09.2020/ 27.09.2020	20 mg/l	4,29	7.440	Probenahme u. Analytik

Die **Tabelle 13** gibt den Eliminationsgrad der einzelnen Spurenstoffe über den Zeitraum sowie den mittleren Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe für die unterschiedlichen PAK-Konzentrationen an. Für den Parameter Clarithromycin wurde kein mittlerer Eliminationsgrad berechnet, da sowohl im Ablauf VKB als auch im Ablauf KA die Konzentration unterhalb der BG lag.

**Tab. 13:** Eliminationsgrad der Spurenstoffe für unterschiedlichen PAK-Dosierungen

Parameter	Eliminationsgrad (%)		
	10 mg PAK/l (n = 7)	15 mg PAK/l (n = 7)	20 mg PAK/l (n = 7)
Carbamazepin	80,9	93,5	95,6
Diclofenac	64,9	83,3	84,8
Sulfamethoxazol	56,5	74,3	62,9
Metoprolol	94,1	98,4	98,9
Clarithromycin	N/A	N/A	N/A
1H-Benzotriazol	85,8	94,2	96,5
Spurenstoffe, gesamt	76,5	89,1	87,7

Mit einer PAK-Konzentration von 10 mg/l wurde der niedrigste mittlere Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe von 76,5 % ermittelt. Der höchste mittlere Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe wurde mit einer PAK-Konzentration von 15 mg/l ermittelt. Dieser beträgt 89,1 %. Mit einer PAK-Konzentration von 20 mg/l wurde ein mittlerer Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe von 87,7 % errechnet.

In **Tabelle 14** ist der Eliminationsgrad der einzelnen PAK-Konzentrationen für die unterschiedlichen Standardparameter angegeben.

**Tab. 14:** Eliminationsgrad der Standardparameter für unterschiedlichen PAK-Dosierungen

Parameter	Eliminationsgrad (%)		
	10 mg PAK/l ( <i>n</i> = 7)	15 mg PAK/l ( <i>n</i> = 7)	20 mg PAK/l ( <i>n</i> = 7)
CSB	92,9	93,0	93,6
TOC	92,4	92,8	92,7
DOC	87,9	89,4	88,5
P <sub>ges</sub>	98,2	98,6	98,7
TN <sub>b</sub>	88,8	92,7	92,6
NH <sub>4</sub> -N	99,8	99,9	99,9
PVA	71,1	74,5	82,2
Cu	89,8	45,2	86,0
Zn	39,4	48,5	72,0
Färbung 436 nm	76,3	86,3	83,5
Färbung 525 nm	79,3	88,9	84,6
Färbung 620 nm	82,6	90,2	89,3

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf, TOC: Gesamter organischer Stickstoff, DOC: Gelöster organischer Kohlenstoff, P<sub>ges</sub>: Phosphor, gesamt, TN<sub>b</sub>: Gesamter gebundener Stickstoff, NH<sub>4</sub>-N: Ammonium-Stickstoff, PVA: Polyvinylalkohol, Cu: Kupfer, Zn: Zink, PAK: Pulveraktivkohle

Während sich der Eliminationsgrad für die Parameter CSB, TOC, DOC, P<sub>ges</sub>, TN<sub>b</sub> und NH<sub>4</sub>-N nur geringfügig für die drei PAK-Konzentrationen unterschied, wurden beim PVA, Cu, Zn und der Färbung deutlichere Unterschiede hinsichtlich des Eliminationsgrades und der eingesetzten PAK-Konzentration festgestellt. PVA wies bei einer PAK-Konzentration von 20 mg/l höhere Eliminationsraten als bei 10 mg/l oder 15 mg/l auf. Für den Parameter Cu wurden ähnliche Eliminationsgrade bei einer PAK-Konzentration von 10 mg/l

und 20 mg/l erreicht, jedoch ein deutlich geringerer Eliminationsgrad für 15 mg/l. Darüber hinaus wies Zn den höchsten Eliminationsgrad bei 20 mg PAK/l auf. Gleichzeitig wurde für 10 mg PAK/l und 15 mg PAK/l ein ähnlicher aber im Vergleich zu 20 mg PAK/l deutlich geringerer Eliminationsgrad für den Parameter Zn festgestellt. Bei der Färbung unterschieden sich die Eliminationsgrade für 15 mg PAK/l und 20 mg PAK/l nur geringfügig, wohingegen bei 10 mg PAK/l ein deutlich geringerer Eliminationsgrad bei der Färbung ermittelt wurde.

Für die Festlegung einer geeigneten PAK-Konzentration für das 2. Monitoring wurden die Regenmengen und der Durchfluss in den Untersuchungszeiträumen sowie die Eliminationsgrade der Spurenstoffe und Standardparameter berücksichtigt. Darüber hinaus wurde die Unsicherheit durch die in den Berechnungen fehlende Betrachtung des Parameters Clarithromycin bewertet. Demnach wurde eine PAK-Konzentration von 15 mg/l für das 2. Monitoring vorgeschlagen, um sehr wahrscheinlich das Ziel eines mittleren Eliminationsgrads aller untersuchten Spurenstoffe von 80 % zu erreichen.

### **Pulveraktivkohle-Schlupf**

In **Tabelle 15** sind die Ergebnisse der Probenahme für den PAK-Schlupf angegeben. Die Probenahmestellen unterscheiden sich hinsichtlich der Nummer 1. Hier wurde im Ablauf VR eine höhere Konzentration als an der Probenahmestelle Ablauf KA ermittelt. Am Ablauf KA lag die PAK-Konzentration in allen sechs Analysen unter der BG von < 0,2 mg PAK/l. Unter Annahme der BG und einer PAK-Konzentration von 15 mg/l in den Kontaktreaktoren betrug der mittlere konservative PAK-Rückhalt an der Probenahmestelle Ablauf KA 98,6 % ( $n = 6$ ).

**Tab. 15:** Pulveraktivkohle-Schlupf

Nummer	Datum der Probenahme	Probenahmestelle Ablauf VR (mg PAK/l)	Probenahmestelle Ablauf KA (mg PAK/l)
1	02.12.2020	0,3	< 0,2
2	20.01.2021	< 0,2	< 0,2
3	03.03.2021	< 0,2	< 0,2
4	21.04.2021	< 0,2	< 0,2
5	17.05.2021	< 0,2	< 0,2
6	26.05.2021	< 0,2	< 0,2

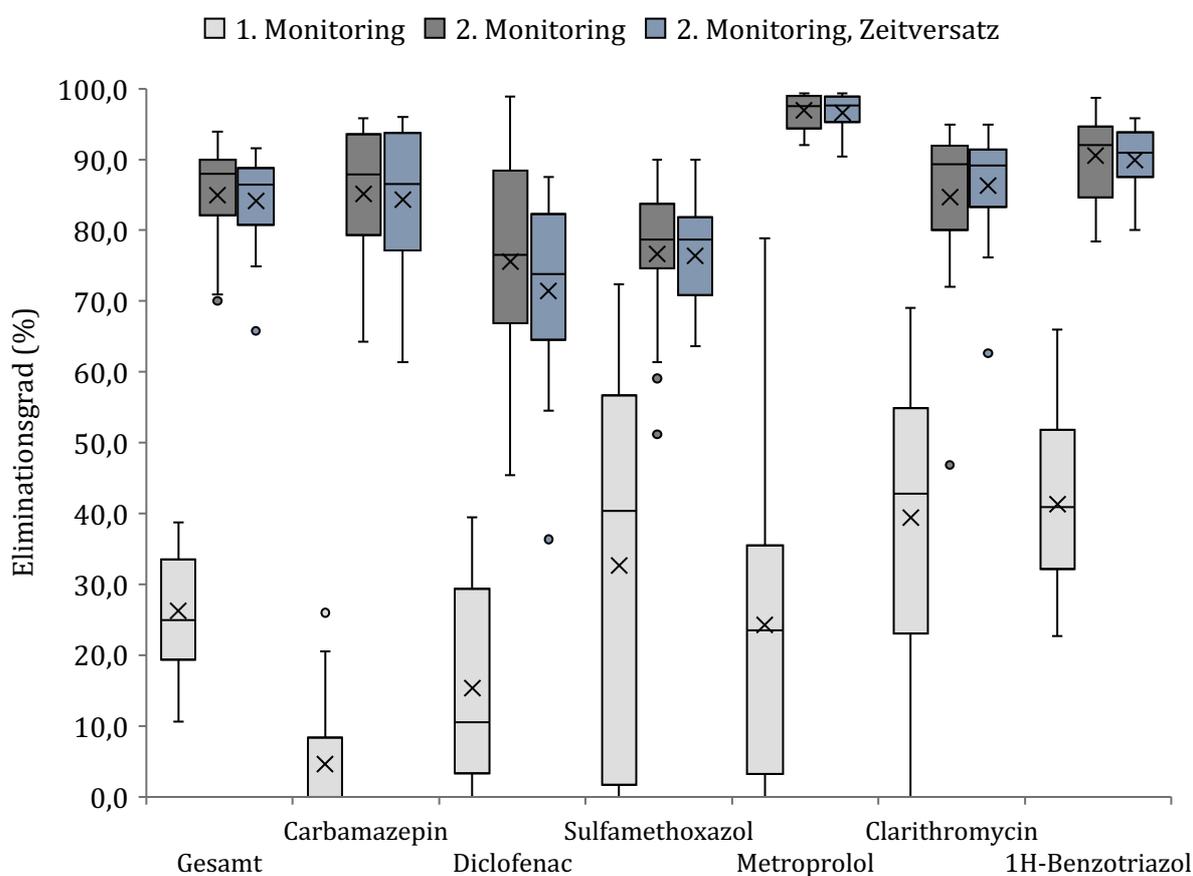
VR: vierte Reinigungsstufe, KA: Kläranlage

## Spurenstoffe und Standardparameter

Das 1. Monitoring wurde im Zeitraum vom 01.09.2019 bis zum 31.05.2020 durchgeführt. Aufgrund einer verzögerten Inbetriebnahme der VR, wurde das 2. Monitoring im Zeitraum vom 01.10.2020 bis zum 31.05.2021 durchgeführt.

Für das 1. und 2. Monitoring wurde ein mittlerer konservativer Eliminationsgrad für die festgelegten Spurenstoffe nach **Formel 3** berechnet und auf die erste Nachkommastelle gerundet. Dieser betrug für das 1. Monitoring ohne den Einsatz von PAK 26,3 % ( $SD = 8,8$  %) und für das 2. Monitoring, mit dem Einsatz von PAK 84,9 % ( $SD = 7,8$  %). Für die Untersuchungen im 2. Monitoring mit dem Einsatz von PAK und zeitversetzter Probenahme wurde ein mittlerer Eliminationsgrad von 84,2 % ( $SD = 6,8$  %) ermittelt.

In **Abbildung 9** ist der gesamte Eliminationsgrad und der Eliminationsgrad für die festgelegten Spurenstoffe als Box-Plot für das 1. und 2. Monitoring sowie für das 2. Monitoring mit zeitversetzter Probenahme in Prozent dargestellt. Die deskriptive Statistik sowie die angewendete Statistik, sind in **Tabelle 16** und **Tabelle 17** angegeben.



**Abb. 9:** Eliminationsgrad Spurenstoffe,  $n = 16$ ,  $c(\text{PAK}) = 15 \text{ mg/l}$

**Tab. 16:** Deskriptive Statistik und Mann-Whitney-U-Test für den Eliminationsgrad der Spurenstoffe

Spurenstoff	$\eta$ (%) 1. Monitoring ( $n = 16$ )		$\eta$ (%) 2. Monitoring ( $n = 16$ )		$U$	$z$	$p$	$r$
	$M$	$SD$	$M$	$SD$				
Gesamt	26,3	8,8	84,9	7,8	256,000	4,826	<b>0,001</b>	0,85
Carbamazepin	4,6	8,1	85,1	10,0	256,000	4,899	<b>0,001</b>	0,87
Diclofenac	15,3	13,9	75,6	15,4	256,000	4,826	<b>0,001</b>	0,85
Sulfamethoxazol	32,6	27,2	76,7	10,8	244,000	4,376	<b>0,001</b>	0,77
Metoprolol	24,3	21,3	96,9	2,5	256,000	4,831	<b>0,001</b>	0,85
Clarithromycin	39,5	21,0	84,7	12,2	249,000	4,561	<b>0,001</b>	0,81
1H-Benzotriazol	41,3	12,9	90,5	6,3	256,000	4,824	<b>0,001</b>	0,85

$\eta$ : Eliminationsgrad,  $M$ : Mittelwert,  $SD$ : Standardabweichung,  $n$ : Stichprobengröße,  $U$ : Mann-Whitney-U-Test,  $z$ : z-Wert,  $p$ : Signifikanz,  $r$ : Effektstärke, Fett: signifikant

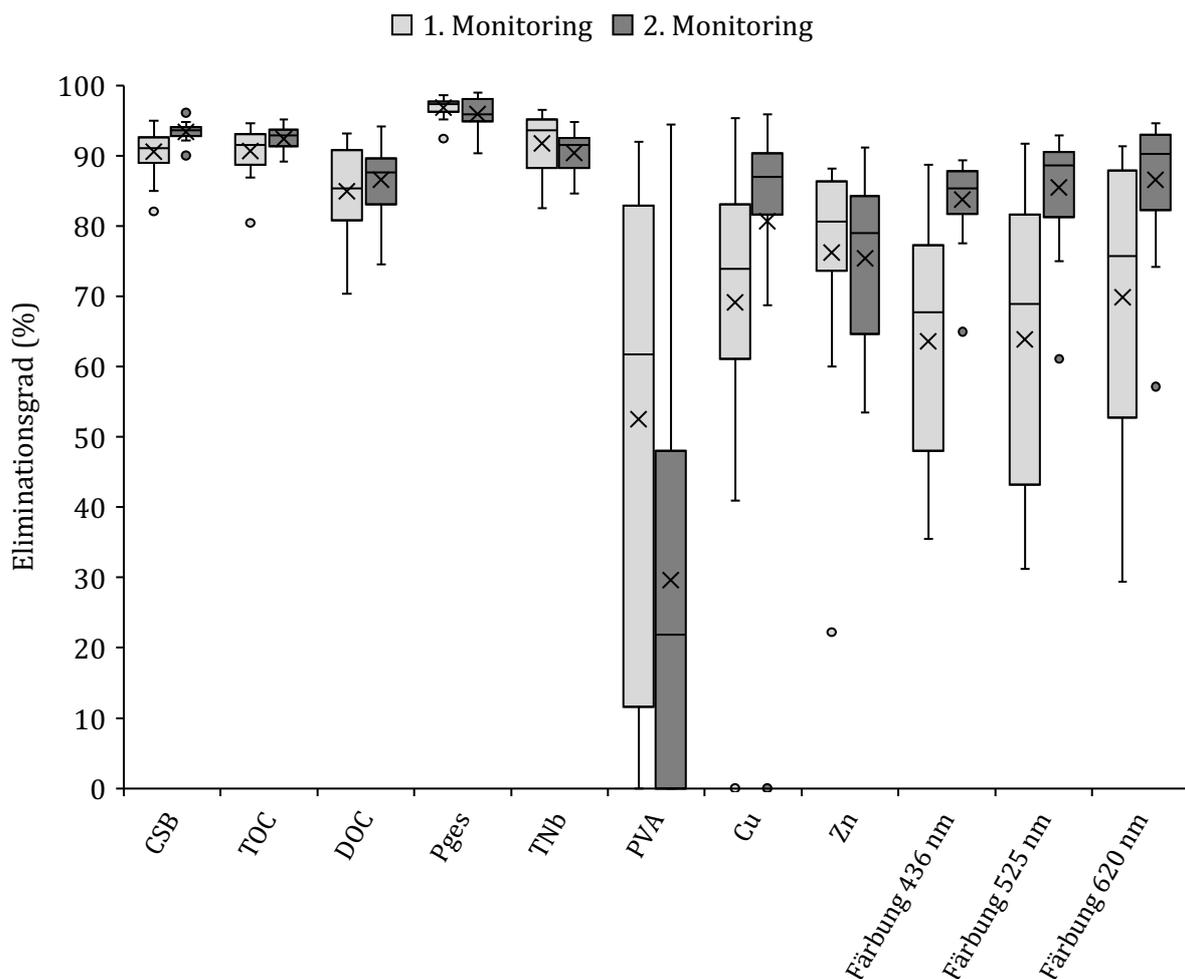
**Tab. 17:** Deskriptive Statistik und Mann-Whitney-U-Test für den Eliminationsgrad des 2. Monitorings und 2. Monitorings mit Zeitversatz

Spurenstoff	$\eta_{2.Mon}$ (%)		$\eta_{2.Mon,Zeit.}$ (%)		$U$	$z$	$p$
	$(n = 16)$		$(n = 16)$				
	$M$	$SD$	$M$	$SD$			
Gesamt	84,9	7,8	84,2	6,8	101,000	-0,751	0,453
Carbamazepin	85,1	10,0	84,3	10,7	119,000	-0,339	0,734
Diclofenac	75,6	15,4	71,4	13,6	109,000	-0,716	0,474
Sulfamethoxazol	76,7	10,8	76,4	8,0	124,000	-0,151	0,880
Metoprolol	96,9	2,5	96,6	2,8	108,000	-0,756	0,450
Clarithromycin	84,7	12,2	86,3	8,4	127,000	-0,038	0,970
1H-Benzotriazol	90,5	6,3	89,9	4,8	109,500	-0,697	0,486

$\eta$ : Eliminationsgrad,  $M$ : Mittelwert,  $SD$ : Standardabweichung,  $n$ : Stichprobengröße,  $U$ : Mann-Whitney-U-Test,  $z$ : z-Wert,  $p$ : Signifikanz,  $r$ : Effektstärke, Fett: signifikant

Aufgrund von Verletzungen der Voraussetzungen für den t-Test für unabhängige Stichproben wurde der Mann-Whitney-U-Test angewendet. Aufgrund einer ausreichend großen Stichprobe ( $n > 30$ ) wurde für den Mann-Whitney-U-Test die asymptotische Signifikanz berechnet. Dabei wurde festgestellt, dass sich sowohl die Tendenz des gesamten mittleren Eliminationsgrads als auch die der einzelnen Spurenstoffe des 1. Monitorings signifikant vom 2. Monitoring unterscheiden,  $p < 0,05$ . Dabei lag der Eliminationsgrad im 2. Monitoring höher als im 1. Monitoring. Die dazugehörigen berechneten Effektstärken für den gesamten Eliminationsgrad und die einzelnen Spurenstoffe liegt bei  $r > 0,50$ . Darüber hinaus wurde kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der zentralen Tendenz bei der Probenahme mit Zeitversatz im 2. Monitoring festgestellt,  $p > 0,05$ .

In **Abbildung 10** ist der konservative mittlere Eliminationsgrad der festgelegten Standardparameter in Prozent für das 1. und 2. Monitoring als Box-Plot dargestellt. Die dazugehörige deskriptive und angewendete Statistik sind in **Tabelle 18** dargestellt.



**Abb. 10:** Eliminationsgrad Standardparameter,  $n = 16$ ,  $c(\text{PAK}) = 15 \text{ mg/l}$

**Tab. 18:** Deskriptive Statistik und Mann-Whitney-U-Test für den Eliminationsgrad der Standardparameter

Standardparameter	$\eta$ (%) 1. Monitoring ( $n = 16$ )		$\eta$ (%) 2. Monitoring ( $n = 16$ )		$U$	$z$	$p$	$r$
	$M$	$SD$	$M$	$SD$				
CSB	90,5	3,4	93,4	1,4	52,000	-2,866	<b>0,004</b>	0,51
TOC	90,7	3,5	92,4	1,8	88,500	-1,490	0,136	
DOC	85,0	6,7	86,5	5,0	114,500	-0,509	0,611	
$P_{\text{ges}}$	96,8	1,5	95,9	2,5	105,000	-0,867	0,386	
$TN_b$	91,8	4,2	90,4	2,8	84,500	-1,640	0,101	
PVA	52,5	34,3	29,7	33,7	81,000	-1,808	0,071	
Cu	69,1	23,4	80,7	22,4	68,500	-2,243	<b>0,025</b>	0,40
Zn	76,3	16,2	75,4	11,5	115,000	-0,490	0,624	
Färbung 436 nm	63,6	16,4	83,8	6,2	27,000	-3,807	<b>0,001</b>	0,67
Färbung 525 nm	63,8	19,7	85,4	8,2	37,000	-3,430	<b>0,001</b>	0,61
Färbung 620 nm	69,8	19,9	86,6	10,0	50,000	-2,940	<b>0,003</b>	0,52

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf, TOC: Gesamter organischer Stickstoff, DOC: Gelöster organischer Kohlenstoff,  $P_{\text{ges}}$ : Phosphor, gesamt,  $TN_b$ : Gesamter gebundener Stickstoff, PVA: Polyvinylalkohol, Cu: Kupfer, Zn: Zink,  $M$ : Mittelwert,  $SD$ : Standardabweichung,  $n$ : Stichprobengröße,  $U$ : Mann-Whitney-U-Test,  $z$ : z-Wert,  $p$ : Signifikanz,  $r$ : Effektstärke, Fett: signifikant

Da der Eliminationsgrad in den Grundgesamtheiten des 1. und 2. Monitorings nicht normalverteilt war und keine Homogenität der Varianzen vorlag, wurde der Mann-Whitney-U-Test durchgeführt. Aufgrund einer ausreichend großen Stichprobe,  $n > 30$ , wurde die asymptotische Signifikanz berechnet. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Tendenz des mittleren Eliminationsgrads der Parameter TOC, DOC,  $P_{\text{ges}}$ ,  $TN_b$ , PVA und Zn nicht signifikant zwischen dem 1. und 2. Monitoring unterscheiden,  $p > 0,05$ . Dahingegen wurde für den Parameter CSB, Cu, Färbung 436 nm, 525 nm und 620 nm ein signifikanter Unterschied zwischen dem 1. und 2. Monitoring festgestellt,  $p < 0,05$ . Dabei lag der Eliminationsgrad für die genannten Parameter im 2. Monitoring höher als im 1. Monitoring. Die ermittelte Effektstärke lag für die Parameter CSB, Färbung 436 nm, 525 nm und 620 nm bei  $r > 0,50$ . Für den Parameter Cu wurde eine Effektstärke von  $r = 0,40$  berechnet.

## Plausibilitätskontrolle

Um die Ausgangsbedingungen des 1. und 2. Monitorings zu vergleichen, wurden die Konzentrationen der Spurenstoffe und Standardparameter an der Probenahmestelle Ablauf VKB betrachtet. Darüber hinaus wurden die Konzentrationen am Ablauf KA betrachtet, um den Einfluss auf die Berechnungen der Eliminationsgrade abzuschätzen.

In **Tabelle 19** sind die mittleren Konzentrationen und die Standardabweichung als gerundete Werte sowie die angewendete Statistik für die Spurenstoffe des 1. und 2. Monitorings angegeben. Dabei wurde für den Ablauf VKB festgestellt, dass hinsichtlich der Parameter Diclofenac, Metoprolol und Clarithromycin ein Unterschied der mittleren Konzentrationen zwischen dem 1. und 2. Monitoring vorlag,  $p < 0,05$ . Die ermittelten Effektstärken liegen zwischen  $r = 0,36$  und  $r = 0,49$ . Für den Ablauf KA wurde festgestellt, dass sich die mittleren Konzentrationen aller untersuchten Spurenstoffe des 1. Monitorings vom 2. Monitoring unterscheiden,  $p < 0,05$ . Diese waren im 2. Monitoring signifikant geringer. Die dabei ermittelte Effektstärke liegt bei allen Spurenstoffen  $r > 0,50$ .

**Tab. 19:** Konzentrationsbereiche und statistische Auswertung Spurenstoffe

	Spurenstoff	$C_{1.Mon}$ ( $n = 16$ )		$C_{2.Mon}$ ( $n = 16$ )		$t(30)$	$z$	$p$	$r$
		$\mu\text{g/l}$							
		$M$	$SD$	$M$	$SD$				
Ablauf VKB	Carbamazepin	0,57	0,14	0,49	0,10	1,993	n.b.	0,055	
	Diclofenac	3,7	0,95	4,3	0,87	-2,096	n.b.	<b>0,045</b>	0,36
	Sulfamethoxazol	0,81	0,32	0,90	0,41	1,089	n.b.	0,285	
	Metoprolol	3,4	1,02	3,0	0,67	v.d.V.	-2,353	<b>0,019</b>	0,42
	Clarithromycin	0,60	0,39	0,32	0,23	v.d.V.	-2,772	<b>0,006</b>	0,49
	1H-Benzotriazol	14,2	4,54	10,5	2,30	v.d.V.	-0,547	0,584	
Ablauf KA	Carbamazepin	0,60	0,14	0,07	0,04	v.d.V.	-4,826	<b>0,001</b>	0,85
	Diclofenac	3,2	0,68	0,99	0,54	v.d.V.	9,959	<b>0,001</b>	0,88
	Sulfamethoxazol	0,62	0,41	0,20	0,08	v.d.V.	-4,828	<b>0,001</b>	0,85
	Metoprolol	2,4	0,66	0,10	0,05	v.d.V.	-4,825	<b>0,001</b>	0,85
	Clarithromycin	0,35	0,21	0,06	0,12	v.d.V.	-4,058	<b>0,001</b>	0,72
	1H-Benzotriazol	8,1	2,45	0,90	0,45	v.d.V.	-3,926	<b>0,001</b>	0,69

c: Konzentration,  $M$ : Mittelwert,  $SD$ : Standardabweichung,  $r$ : Effektstärke,  $t(30)$ : t-Test für unabhängige Stichproben,  $z$ : Mann-Whitney-U-Test,  $p$ : Signifikanz, Fett: signifikant, v.d.V.: Verletzung der Voraussetzungen, n.b.: nicht berechnet, VKB: Vorklärbecken, KA: Kläranlage

Die mittlere Konzentration und die Standardabweichung sowie die angewendete Statistik für die Standardparameter im Ablauf VKB sind in **Tabelle 20** dargestellt. Aufgrund einer kontinuierlichen Unterschreitung der BG wurde für den Parameter AFS keine deskriptive Statistik berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die mittleren Konzentrationen im Ablauf VKB hinsichtlich der Parameter PVA, Cu und AFS signifikant zwischen dem 1. und 2. Monitoring unterscheiden. Dabei wurden im 2. Monitoring geringere mittlere Konzentrationen ermittelt. Die berechnete Effektstärke liegt zwischen  $r = 0,39$  und  $r = 0,43$ .

**Tab. 20:** Mittelwert, Standardabweichung und angewandte Statistik der Standardparameter für den Ablauf Vorklärbecken (VKB)

Standardparameter	Einheit	$C_{1.Mon}$ ( $n = 16$ )		$C_{2.Mon}$ ( $n = 16$ )		$t(30)$	$z$	$p$	$r$
		$M$	$SD$	$M$	$SD$				
CSB	mg/l	453	78	491	66	-1,517	n.b.	0,140	
TOC	mg/l	145	34	154	26	-0,893	n.b.	0,379	
DOC	mg/l	86	22	84	29	v.d.V	-0,622	0,534	
$P_{ges}$	mg/l	7,2	2,3	6,1	0,92	v.d.V	-1,848	0,065	
$TN_b$	mg/l	62	20	65	13	v.d.V	-0,717	0,474	
$NH_4-N$	mg/l	61,0	17,3	59,9	12,2	0,224	n.b.	0,824	
PVA	mg/l	4,5	5,3	3,6	7,42	v.d.V	-2,222	<b>0,026</b>	0,39
Cu	mg/l	0,12	0,06	0,08	0,03	v.d.V	-2,077	<b>0,038</b>	0,37
Zn	mg/l	0,14	0,05	0,13	0,04	0,138	n.b.	0,891	
AFS	mg/l	144	54	104	30	2,576	n.b.	<b>0,015</b>	0,43
Färbung 436 nm	1/m	10,1	4,9	8,5	2,1	v.d.V	-0,886	0,375	
Färbung 525 nm	1/m	6,0	2,9	5,0	1,6	1,111	n.b.	0,275	
Färbung 620 nm	1/m	4,0	2,0	3,4	1,0	v.d.V	-0,471	0,637	

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf, TOC: Gesamter organischer Stickstoff, DOC: Gelöster organischer Kohlenstoff,  $P_{ges}$ : Phosphor, gesamt,  $TN_b$ : Gesamter gebundener Stickstoff,  $NH_4-N$ : Ammonium-Stickstoff, PVA: Polyvinylalkohol, Cu: Kupfer, Zn: Zink, AFS: Abfiltrierbare Stoffe, PAK: Pulveraktivkohle, c: Konzentration,  $M$ : Mittelwert,  $SD$ : Standardabweichung,  $r$ : Effektstärke,  $t(30)$ : t-Test für unabhängige Stichproben,  $z$ : Mann-Whitney-U-Test,  $p$ : Signifikanz, Fett: signifikant, v.d.V.: Verletzung der Voraussetzungen, n.b.: nicht berechnet

Die mittlere Konzentration und die Standardabweichung als gerundete Werte sowie die angewendete Statistik für die Standardparameter für den Ablauf KA sind in **Tabelle 21**

dargestellt. Für den Ablauf KA wurde ein signifikanter Unterschied hinsichtlich der mittleren Konzentration für die Parameter CSB, TN<sub>b</sub>, Cu, Färbung 436 nm, 525 nm und 620 nm zwischen dem 1. und 2. Monitoring festgestellt. Dabei waren die Konzentrationen der Parameter CSB, Cu, Färbung 436 nm, 525 nm und 620 nm im 2. Monitoring niedriger als im 1. Monitoring. Die höchsten Effektstärken von  $r > 0,50$  wurden für den Parameter Cu, Färbung 436 nm, 525 nm und 620 nm berechnet. Die mittlere Konzentration des Parameters TN<sub>b</sub> war im 2. Monitoring höher als im 1. Monitoring. Die Effektstärke beträgt hierbei  $r_{TN_b} = 0,53$ .

**Tab. 21:** Mittelwert, Standardabweichung und angewandte Statistik der Standardparameter für den Ablauf Kläranlage (KA)

Standardparameter	Einheit	$C_{1.Mon}$ ( $n = 16$ )		$C_{2.Mon}$ ( $n = 16$ )		$t(30)$	$z$	$p$	$r$
		$M$	$SD$	$M$	$SD$				
CSB	mg/l	42,0	17,0	32,1	7,0	v.d.V	-2,117	<b>0,034</b>	0,37
TOC	mg/l	13,0	3,8	11,5	2,7	v.d.V	-1,005	0,315	
DOC	mg/l	12,0	3,8	10,2	1,9	v.d.V	-1,057	0,290	
P <sub>ges</sub>	mg/l	0,23	0,14	0,25	0,15	v.d.V	-0,113	0,910	
TN <sub>b</sub>	mg/l	4,5	1,4	6,1	1,5	v.d.V	-3,000	<b>0,003</b>	0,53
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	0,29	0,21	0,25	0,23	v.d.V	-1,004	0,315	
PVA	mg/l	1,9	2,1	1,1	1,2	v.d.V	-0,161	0,872	
Cu	mg/l	0,04	0,03	0,02	0,02	v.d.V	-3,179	<b>0,001</b>	0,56
Zn	mg/l	0,03	0,03	0,03	0,01	v.d.V	-0,754	0,451	
AFS	mg/l	< 2	N/A	< 2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Färbung 436 nm	mg/l	3,2	1,3	1,3	0,5	v.d.V	-4,439	<b>0,001</b>	0,78
Färbung 525 nm	mg/l	1,8	0,9	0,7	0,5	v.d.V	-3,933	<b>0,001</b>	0,70
Färbung 620 nm	mg/l	1,0	0,5	0,5	0,4	v.d.V	-3,496	<b>0,001</b>	0,62

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf, TOC: Gesamter organischer Stickstoff, DOC: Gelöster organischer Kohlenstoff, P<sub>ges</sub>: Phosphor, gesamt, TN<sub>b</sub>: Gesamter gebundener Stickstoff, NH<sub>4</sub>-N: Ammonium-Stickstoff, PVA: Polyvinylalkohol, Cu: Kupfer, Zn: Zink, AFS: Abfiltrierbare Stoffe, PAK: Pulveraktivkohle, c: Konzentration, M: Mittelwert, SD: Standardabweichung, r: Effektstärke, t(30): t-Test für unabhängige Stichproben, z: Mann-Whitney-U-Test, p: Signifikanz, Fett: signifikant, v.d.V.: Verletzung der Voraussetzungen, n.b.: nicht berechnet

## Bewertung des Einflusses von Regenereignissen

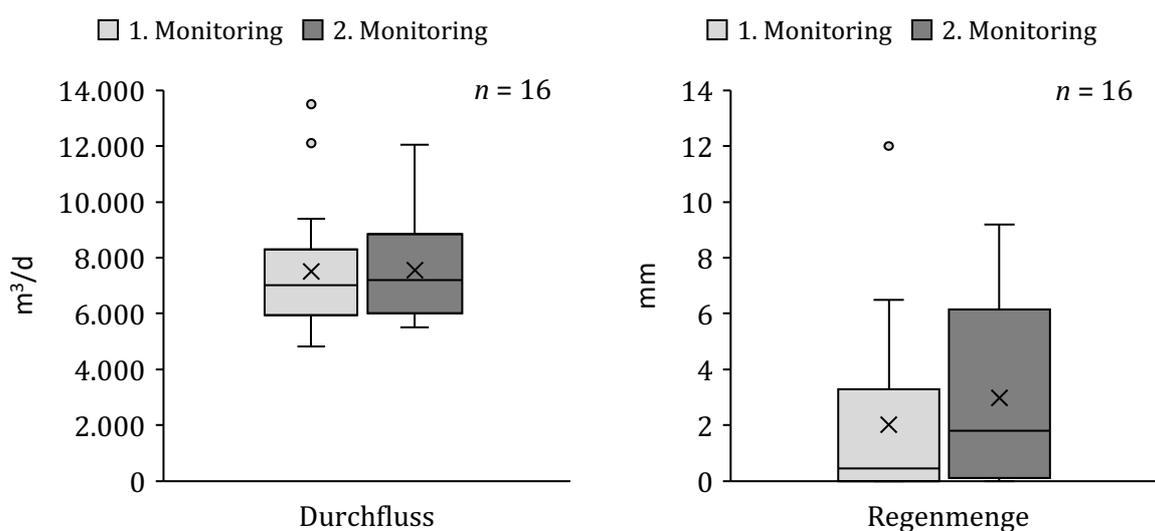
Während der einzelnen Probenahmen im 1. und 2. Monitoring wurde der Durchfluss und die Regenmenge durch das Betriebspersonal der KA Greven aufgezeichnet und dokumentiert. Die Ergebnisse der deskriptiven Statistik sind in **Tabelle 22** dargestellt. Grafisch sind die Ergebnisse für den Durchfluss in **Abbildung 11** und für die Regenmenge in **Abbildung 12** dargestellt.

Dabei betrug der mittlere Durchfluss im 1. Monitoring  $7.508 \text{ m}^3/\text{d}$  ( $SD = 2.422 \text{ m}^3/\text{d}$ ) und im 2. Monitoring  $7.565 \text{ m}^3/\text{d}$  ( $SD = 1.987 \text{ m}^3/\text{d}$ ). Hinsichtlich der mittleren Regenmenge wurde für das 1. Monitoring  $2,0 \text{ mm}$  ( $SD = 3,3 \text{ mm}$ ) festgestellt. Im 2. Monitoring betrug die mittlere Regenmenge  $3,0 \text{ mm}$  ( $SD = 3,2 \text{ mm}$ ).

**Tab. 22:** Deskriptive Statistik des Durchflusses und der Regenmenge für das 1. und 2. Monitoring

Zeitraum	Durchfluss ( $\text{m}^3/\text{d}$ ) ( $n = 16$ )				Regenmenge (mm) ( $n = 16$ )			
	<i>M</i>	<i>SD</i>	Min	Max	<i>M</i>	<i>SD</i>	Min	Max
1. Mon	7.508	2.422	4.824	13.500	2,0	3,3	0,0	12,0
2. Mon	7.565	1.987	5.515	12.041	3,0	3,2	0,0	9,2

1. Mon: 1. Monitoring, 2. Mon: 2. Monitoring, *M*: Mittelwert, *SD*: Standardabweichung, Min: Minimum, Max: Maximum



**Abb. 11:** Durchfluss für das 1. und 2. Monitoring

**Abb. 12:** Regenmenge für das 1. und 2. Monitoring

Um zu überprüfen, ob ein Zusammenhang zwischen dem Durchfluss und den Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf VKB und Ablauf KA besteht, wurden Korrelationsanalysen angewendet. Als Kontrollparameter wurde der Parameter CSB,  $\text{NH}_4\text{-N}$  und Cu gewählt. Die erhobenen Daten der Spurenstoffe des 1. und 2. Monitorings waren gemäß dem Shapiro-Wilk-Test nicht normalverteilt ( $p > 0,05$ ), sodass Spearman-Korrelationen angewendet wurden. Im Folgenden wird nur auf die Ergebnisse hinsichtlich des Parameters Durchflusses, gemäß der Fragestellung, eingegangen.

In **Tabelle 23** sind die Ergebnisse der Spearman-Korrelationsanalyse hinsichtlich der Daten aus dem 1. Monitoring Ablauf VKB angegeben. Dabei korreliert der Durchfluss signifikant negativ mit den Parametern CSB,  $r_s = -0,733$ ,  $p < 0,05$ , Carbamazepin,  $r_s = -0,646$ ,  $p < 0,01$ , Diclofenac,  $r_s = -0,592$ ,  $p < 0,05$ , Metoprolol,  $r_s = -0,678$ ,  $p < 0,01$ , und 1H-Benzotriazol,  $r_s = -0,627$ ,  $p < 0,05$ .

**Tab. 23:** Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenerereignissen auf die Konzentration der Spurenstoffe, 1. Monitoring Ablauf Vorklärbecken (VKB)

Par.	$\dot{V}$	CSB	$\text{NH}_4\text{-N}$	Cu	Cab	Dicl	Sulf	Meto	Clari
$\dot{V}$									
CSB	-0,733**								
$\text{NH}_4\text{-N}$	-0,472	0,605*							
Cu	0,360	0,031	0,250						
Cab	-0,646**	0,595*	0,554*	-0,398					
Dicl	-0,592*	0,774**	0,461	-0,210	0,788**				
Sulf	-0,472	0,452	0,187	-0,568*	0,632**	0,505*			
Meto	-0,678**	0,564*	0,432	-0,473	0,876**	0,876**	0,556*		
Clari	0,224	-0,061	0,060	-0,093	0,255	0,294	0,144	0,354	
1H-B	-0,627**	0,732**	0,721**	-0,050	0,734**	0,654**	0,421	0,621*	0,295

\*\* . Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig), \* . Die Korrelation ist auf dem 0,05 Niveau signifikant (zweiseitig), Par.: Parameter,  $\dot{V}$ : Volumenstrom, CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf,  $\text{NH}_4\text{-N}$ : Ammonium-Stickstoff, Cu: Kupfer, Cab: Carbamazepin, Dicl: Diclofenac, Sulf: Sulfamethoxazol, Meto: Metoprolol, Clari: Clarithromycin

Die Ergebnisse der Spearman-Korrelationsanalyse hinsichtlich der Daten aus dem 1. Monitoring Ablauf KA sind in **Tabelle 24** dargestellt. Der Durchfluss wurde signifikant negativ mit dem Parameter Carbamazepin,  $r_s = -0,503$ ,  $p < 0,05$  und 1H-Benzotriazol,  $r_s = -0,511$ ,  $p < 0,05$ , korreliert.

**Tab. 24:** Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenereignissen, 1. Monitoring Ablauf Kläranlage (KA)

Par.	$\dot{V}$	CSB	NH <sub>4</sub> -N	Cu	Cab	Dicl	Sulf	Meto	Clari
$\dot{V}$									
CSB	-0,353								
NH <sub>4</sub> -N	0,242	0,024							
Cu	0,471	-0,220	-0,365						
Cab	-0,503*	0,090	0,281	-0,255					
Dicl	-0,218	0,118	0,337	-0,136	0,539*				
Sulf	-0,476	-0,150	0,104	-0,341	0,759**	0,442			
Meto	0,081	-0,310	0,456	-0,167	0,109	0,392	0,143		
Clari	0,284	-0,193	-0,025	0,303	-0,150	0,210	-0,047	0,119	
1H-B	-0,511*	-0,187	-0,006	-0,218	0,715**	0,275	0,748**	0,070	0,205

\*\* . Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig), \* . Die Korrelation ist auf dem 0,05 Niveau signifikant (zweiseitig), Par.: Parameter,  $\dot{V}$ : Volumenstrom, CSB: chemischer Sauerstoffbedarf, NH<sub>4</sub>-N: Ammonium-Stickstoff, Cu: Kupfer, Cab: Carbamazepin, Dicl: Diclofenac, Sulf: Sulfamethoxazol, Meto: Metoprolol, Clari: Clarithromycin

**Tabelle 25** stellt die Ergebnisse der Spearman-Korrelationsanalysen für das 2. Monitoring Ablauf VKB dar. Hierbei wurde der Durchfluss signifikant negativ mit dem Parameter NH<sub>4</sub>-N,  $r_s = -0,580$ ,  $p < 0,05$ , Carbamazepin,  $r_s = -0,614$ ,  $p < 0,05$ , Diclofenac,  $r_s = -0,612$ ,  $p < 0,05$  und Sulfamethoxazol,  $r_s = -0,733$ ,  $p < 0,01$ , korreliert.

**Tab. 25:** Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenereignissen, 2. Monitoring Ablauf Vorklärbecken (VKB)

Par.	$\dot{V}$	CSB	NH <sub>4</sub> -N	Cu	Cab	Dicl	Sulf	Meto	Clari
$\dot{V}$									
CSB	-0,209								
NH <sub>4</sub> -N	-0,580*	0,328							
Cu	0,236	-0,247	-0,260						
Cab	-0,614*	-0,157	0,479	-0,008					
Dicl	-0,612*	-0,093	0,640**	-0,027	0,679**				
Sulf	-0,733**	0,395	0,619*	-0,263	0,210	0,312			
Meto	-0,432	-0,077	0,345	-0,010	0,720**	0,430	0,222		
Clari	-0,003	-0,354	-0,084	-0,149	0,110	0,081	0,074	0,055	
1H-B	-0,440	0,282	0,617*	-0,101	0,562*	0,546*	0,369	0,501*	0,285

\*\* . Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig), \* . Die Korrelation ist auf dem 0,05 Niveau signifikant (zweiseitig), Par.: Parameter,  $\dot{V}$ : Volumenstrom, CSB: chemischer Sauerstoffbedarf, NH<sub>4</sub>-N: Ammonium-Stickstoff, Cu: Kupfer, Cab: Carbamazepin, Dicl: Diclofenac, Sulf: Sulfamethoxazol, Meto: Metoprolol, Clari: Clarithromycin

Wie aus **Tabelle 26** zu entnehmen, wurde für das 2. Monitoring Ablauf KA eine signifikant negative Korrelationen zwischen dem Parameter Durchfluss und Cu,  $r_s = -0,647$ ,  $p < 0,01$ , festgestellt.

**Tab. 26:** Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenereignissen, 1. Monitoring Ablauf Kläranlage (KA)

Parameter	$\dot{V}$	CSB	NH <sub>4</sub> -N	Cu	Cab	Dicl	Sulf	Meto	Clari
$\dot{V}$									
CSB	0,046								
NH <sub>4</sub> -N	0,099	0,322							
Cu	0,647**	0,199	-0,004						
Cab	0,483	0,300	0,570*	0,109					
Dicl	0,486	0,350	0,626**	0,210	0,931**				
Sulf	-0,469	0,052	0,356	-0,476	-0,025	0,014			
Meto	0,372	0,428	0,626**	0,155	0,890**	0,876**	0,042		
Clari	0,364	0,019	0,305	-0,062	0,781**	0,782**	0,010	0,578*	
1H-B	0,439	0,352	0,357	0,044	0,838**	0,667**	0,041	0,793**	0,595*

\*\* . Die Korrelation ist auf dem .01 Niveau signifikant (zweiseitig), \* . Die Korrelation ist auf dem .05 Niveau signifikant (zweiseitig),  $\dot{V}$ : Volumenstrom, CSB: chemischer Sauerstoffbedarf, NH<sub>4</sub>-N: Ammonium-Stickstoff, Cu: Kupfer, Cab: Carbamazepin, Dicl: Diclofenac, Sulf: Sulfamethoxazol, Meto: Metoprolol, Clari: Clarithromycin

### Prüfung auf Repräsentativität

Um zu überprüfen, ob die Stichprobengröße des 1. und 2. Monitorings repräsentativ für den jeweiligen gesamten Untersuchungszeitraum war, wurden statistische Verfahren zum Mittelwertvergleich angewendet. Dazu wurden die täglichen Daten der Selbstüberwachung aus dem zum 1. und 2. Monitorings analogen Zeitraum herangezogen und verglichen. Dabei wurden die Standardparameter CSB,  $P_{ges}$ , NH<sub>4</sub>-N,  $N_{anorg}$  betrachtet.

In **Tabelle 27** sind die deskriptive Statistik für den Parameter CSB und die Untersuchungszeiträume als Gruppe dargestellt. Da die Voraussetzungen der einfaktoriellen Varianzanalyse nicht gegeben waren, wurde ein Kruskal-Walis Test durchgeführt. Dieser zeigt, dass kein Unterschied zwischen den Gruppen an der Probenahmestelle Ablauf VKB besteht (Chi-Quadrat(2) = 3,153,  $p = 0,369$ ).

Gleichwohl bestätigt ein Kruskal-Wallis Test, dass ein Unterschied zwischen den Gruppen an der Probenahmestelle Ablauf KA besteht (Chi-Quadrat(2) = 61,900,  $p = < 0,001$ ). Für eine genaue Betrachtung der Unterschiede wurden Post-hoc-Tests (Dunn-Bonferroni-Tests) durchgeführt. Diese zeigen, dass sich die Gruppe Ablauf KA ,20/21‘ signifikant von

der Gruppe ‚19/20‘ ( $z = 7,524$ ,  $p = 0,000$ ) und von der Gruppe ‚1. Mon‘ ( $z = 3,458$ ,  $p = 0,003$ ) unterscheidet.

**Tab. 27:** Deskriptive Statistik für den Parameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Probenahme- stelle	Gruppe	n	Mittel- wert	Standard- abweichung	95 % Konfidenzintervall	
					Untere Grenze	Obere Grenze
Ablauf VKB	19/20	274	484,9	102,5	472,4	497,5
	1. Mon.	16	452,5	77,7	400,6	504,4
	20/21	243	477,2	118,6	463,8	490,5
	2. Mon.	16	491,3	66,4	439,3	543,2
Ablauf KA	19/20	274	36,7	8,6	35,6	37,7
	1. Mon	16	39,4	9,9	34,2	44,7
	20/21	242	31,3	8,4	30,2	32,4
	2. Mon	16	32,1	7,0	28,4	35,9

n: Stichprobengröße, VKB: Vorklärbecken, KA: Kläranlage

Die deskriptive Statistik für den Parameter  $P_{ges}$  wird in **Tabelle 28** gezeigt. Aufgrund einer Verletzung der Voraussetzungen für die einfaktorielle Varianzanalyse, wurde ein Kruskal-Wallis Test sowohl für die Daten der Probenahmestelle Ablauf VKB als auch Ablauf KA angewendet. Ein Kruskal-Wallis Test zeigt, dass sich die Gruppen an der Probenahmestelle Ablauf KA nicht unterscheiden ( $\text{Chi-Quadrat}(2) = 0,552$ ,  $p = 0,907$ ). Jedoch unterscheiden sich die Gruppen an der Probenahmestelle Ablauf VKB, wie ein Kruskal-Wallis Test aufzeigt ( $\text{Chi-Quadrat}(2) = 26,351$ ,  $p = < 0,001$ ). Anschließend durchgeführte Post-hoc-Tests (Dunn-Bonferroni-Tests) zeigen, dass sich die Gruppe ‚19/20‘ signifikant von der Gruppe ‚20/21‘ ( $z = 4,452$ ,  $p = 0,000$ ) und ‚2. Mon‘ ( $z = 3,234$ ,  $p = 0,007$ ) unterscheidet.

**Tabelle 29** zeigt die deskriptive Statistik der Gruppen für den Parameter  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Da die Voraussetzungen der einfaktoriellen Varianzanalyse nicht gegeben waren, wurde ein Kruskal-Wallis Test durchgeführt. Dieser zeigt, dass sich die Gruppen an der Probenahmestelle Ablauf VKB nicht unterscheiden ( $\text{Chi-Quadrat}(2) = 7,519$ ,  $p = 0,057$ ). Für die Probenahmestelle Ablauf KA zeigt ein Kruskal-Wallis Test auf, dass es Unterschiede zwischen den Gruppen gibt ( $\text{Chi-Quadrat}(2) = 41,523$ ,  $p = < 0,001$ ). Die im Folgenden durchge-

fürten Post-hoc-Tests (Dunn-Bonferroni-Tests) zeigen, dass sich die Gruppe ‚19/20‘ von der Gruppe ‚20/21‘ ( $z = 5,214$ ,  $p = 0,000$ ) und ‚1. Mon‘ ( $z = -2,645$ ,  $p = 0,049$ ) unterscheidet. Des Weiteren unterscheidet sich die Gruppe ‚1. Mon‘ von der Gruppe ‚20/21‘ ( $z = 4,417$ ,  $p = 0,000$ ).

**Tab. 28:** Deskriptive Statistik für den Parameter Phosphor, gesamt ( $P_{\text{ges}}$ )

Probenahme- stelle	Gruppe	n	Mittel- wert	Standard- abweichung	95 % Konfidenzintervall	
					Untere Grenze	Obere Grenze
Ablauf VKB	19/20	267	7,44	2,06	7,20	7,70
	1. Mon.	16	7,24	2,30	6,01	8,46
	20/21	243	6,70	1,64	6,49	6,90
	2. Mon.	16	6,08	0,93	5,58	6,57
Ablauf KA	19/20	267	0,23	0,15	0,21	0,24
	1. Mon	16	0,23	0,14	0,15	0,31
	20/21	243	0,22	0,14	0,21	0,24
	2. Mon	16	0,25	0,15	0,17	0,32

n: Stichprobengröße, VKB: Vorklärbecken, KA: Kläranlage

**Tab. 29:** Deskriptive Statistik für den Parameter Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )

Probenahme- stelle	Gruppe	n	Mittel- wert	Standard- abweichung	95 % Konfidenzintervall	
					Untere Grenze	Obere Grenze
Ablauf VKB	19/20	267	54,9	15,4	53,1	56,8
	1. Mon.	16	61,1	17,3	51,9	70,3
	20/21	243	53,4	13,7	51,6	55,1
	2. Mon.	16	59,9	12,2	53,4	66,5
Ablauf KA	19/20	274	0,16	0,19	0,14	0,18
	1. Mon	16	0,29	0,21	0,18	0,41
	20/21	242	0,14	0,18	0,12	0,16
	2. Mon	16	0,25	0,23	0,12	0,37

n: Stichprobengröße, VKB: Vorklärbecken, KA: Kläranlage

In **Tabelle 30** ist die deskriptive Statistik für den Parameter  $N_{\text{anorg}}$  dargestellt. Da  $N_{\text{anorg}}$  täglich nur im Ablauf der KA Greven analysiert wird, wurden nur diese Analysewerte betrachtet. Aufgrund einer Verletzung der Voraussetzungen für eine einfaktorische Varianzanalyse, wurde ein Kruskal-Wallis Tests durchgeführt. Dieser zeigt auf, dass es Unterschiede zwischen den Gruppen gibt ( $\text{Chi-Quadrat}(2) = 85,619$ ,  $p = 0,000$ ). Anschließend durchgeführte Post-hoc-Tests (Dunn-Bonferroni-Tests) zeigen, dass sich die Gruppe ,19/20' von der Gruppe ,20/21' ( $z = -8,695$ ,  $p = 0,000$ ) und ,2. Mon' ( $z = -4,036$ ,  $p = 0,000$ ) unterscheidet. Darüber hinaus wurde ein Unterschied zwischen der Gruppe ,1. Mon' und der Gruppe ,20/21' ( $z = -3,165$ ,  $p = 0,009$ ) und ,2. Mon' ( $z = -3,077$ ,  $p = 0,013$ ) festgestellt.

**Tab. 30:** Deskriptive Statistik für den Parameter Stickstoff, anorganisch ( $N_{\text{anorg}}$ )

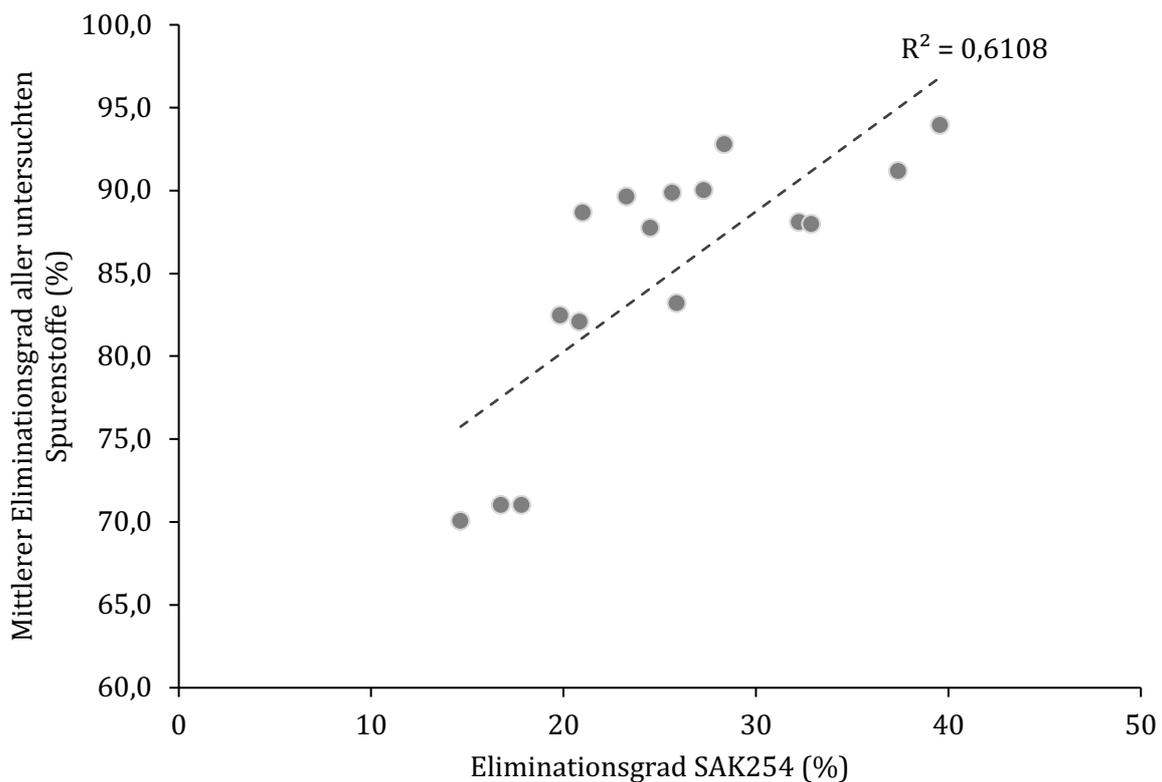
Probenahme- stelle	Gruppe	n	Mittel- wert	Standard- abweichung	95 % Konfidenzintervall	
					Untere Grenze	Obere Grenze
Ablauf KA	19/20	274	4,16	1,43	3,99	4,32
	1. Mon	16	4,09	1,52	3,28	4,90
	20/21	242	5,48	2,03	5,23	5,74
	2. Mon	16	6,60	1,95	5,56	7,64

n: Stichprobengröße, VKB: Vorklärbecken, KA: Kläranlage

### Überwachung und Kontrolle der Spurenstoffelimination mittels SAK254-Onlinemessung

Um zu überprüfen, ob ein statistischer Zusammenhang zwischen dem Eliminationsgrad des SAK254 und dem Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe besteht, wurden Korrelationsanalysen durchgeführt. Aufgrund einer Verletzung der Voraussetzungen für die Korrelation nach Bravais-Pearson wurde die nach Spearman angewendet. Dabei wurde der Eliminationsgrad des SAK254 signifikant positiv mit dem Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe korreliert,  $r_s = 0,814$ ,  $p < 0,01$ .

Des Weiteren wurde anhand des Bestimmtheitsmaßes überprüft, ob die SAK254-Elimination geeignet ist, die mittlere Elimination aller untersuchten Spurenstoffe durch ein Regressionsmodell vorherzusagen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 13** dargestellt. Dazu ist auf der x-Achse der Eliminationsgrad SAK254 und auf der y-Achse der mittlere Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß ist in der Abbildung angegeben.



**Abb. 13:** Bestimmtheitsmaß des Eliminationsgrads Gesamt und SAK254

## Mikroplastik

Die Probenahme des Abwassers und anschließende Untersuchung auf Mikroplastik wurde im Zeitraum vom 01.10.2020 bis zum 31.06.2021 durchgeführt.

Bei der Probenahme 1 wurde Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) der Größenklassen 6-10  $\mu\text{m}$  und 10-50  $\mu\text{m}$  nur im Zulauf der VR festgestellt. Darüber hinaus wurde im Vergleich zum Zulauf der VR eine geringe Anzahl von Kunststoffpartikel der Art Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), Größenklasse 10-50  $\mu\text{m}$ , im Ablauf der VR festgestellt. Dahingegen wurden mehr Partikel von PP der Größenklasse 6-10  $\mu\text{m}$  und von PE der Größenklasse 100-1.000  $\mu\text{m}$  im Ablauf der VR festgestellt. Darüber hinaus wurde Polystyrol (PS) nur im Ablauf der VR festgestellt.

In der Probenahme 2 wurde festgestellt, dass PE und PP der Größenklasse 6-10  $\mu\text{m}$  ausschließlich im Zulauf der VR gefunden wurden. PE der Größenklasse 10-50  $\mu\text{m}$  wies im Ablauf der VR eine geringere Anzahl als im Zulauf der VR auf. Darüber hinaus wurde Polyamid (PA) und PS der Größenklasse 10-50  $\mu\text{m}$  nur im Ablauf der VR festgestellt.

Bei der Probenahme 3 wurden Partikel der Kunststoffart PA und PE mit der Größenklasse 6-10 µm im Zulauf aber nicht im Ablauf der VR festgestellt. Darüber hinaus wurden Partikel der Kunststoffart PE und PS mit einer Größenklasse von 10-50 µm nur im Zulauf der VR festgestellt. Darüber hinaus wurde PP der Größenklasse 50-100 µm im Zulauf aber nicht im Ablauf der VR festgestellt. Im Gegensatz dazu wurden mehr Partikel von PA der Größenklasse 10-50 µm im Ablauf der VR als im Zulauf der VR festgestellt.

In der Probenahme 4 wurde festgestellt, dass im Vergleich zum Zulauf der VR keine Partikel der Kunststoffart PE in der Größenklasse 10-50 µm und 100-1.000 µm mehr im Ablauf der VR vorhanden waren. Auch wurden ABS und Polyethylenterephthalat (PET) der Größenklassen 10-50 µm ausschließlich im Zulauf der VR festgestellt. Des Weiteren wurde PE im Zulauf der VR in den Größenklassen 10-5.000 µm festgestellt. Im Ablauf der VR wurde PE nur noch in der Größenklasse 10-50 µm und 100-1.000 µm gefunden. Nur im Ablauf der VR wurde PP in der Größenklasse 10-50 µm festgestellt.

PET der Größenklasse 100-1.000 µm und PP der Größenklasse 50-100 µm wurden bei der Probenahme 5 ausschließlich im Zulauf der VR festgestellt. Dahingegen wurde PS der Größenklasse 50-100 µm ausschließlich im Ablauf der VR festgestellt. Im Zulauf der VR wurden weniger Partikel von PE der Größenklasse 6-50 µm als im Ablauf der VR festgestellt. Darüber hinaus wurde PS in der Größenklasse 50-100 µm ausschließlich im Ablauf der VR festgestellt.

ABS wurde in der Probenahme 6 ausschließlich im Zulauf der VR nachgewiesen. Hier wurden Partikel der Größenklasse 6-50 µm festgestellt. Im Vergleich zum Zulauf der VR wurden im Ablauf der VR mehr Partikel für die Kunststoffe PE, PP, PS und PET festgestellt. Bei der Probenahme 7 wurde PP der Größenordnung 100-1.000 µm nur im Zulauf der VR festgestellt. Dahingegen wurden im Ablauf der VR mehr Partikel für PE der Größenklasse 10-50 µm festgestellt. Auch wurden für PET mehr Partikel im Ablauf der VR im Vergleich zum Zulauf der VR festgestellt. PE der Größenordnung 50-100 µm wurde ausschließlich bei der Probenahme 8 im Zulauf der VR festgestellt. Ausschließlich im Ablauf der VR wurde PET und PP der Größenklasse 10-50 µm festgestellt. Bei der Probenahme 9 wurde im Vergleich zu den anderen Probenahmen die höchste Anzahl von Partikeln im Probevolumen von 2.520 l im Zulauf der VR für Größenklasse 10-50 µm festgestellt. Darüber hinaus wurde auch für die Größenklasse 100-1.000 µm und 1.000-5.000 µm die höchste

Anzahl an Partikel festgestellt. Gleichwohl wurde im Ablauf der VR keine Partikel nachgewiesen.

Um zu untersuchen, ob durch das Tuchfiltermaterial zusätzlich Mikroplastik in das Abwasser eingetragen wurde, wurden die gefundenen Mikroplastikpartikel auf die Art von Kunststoff hin analysiert. Dafür wurde zuvor das Tuchfiltermaterial untersucht. Für die Bestimmung des Tuchfiltermaterials wurde ein Produktmuster des Herstellers verwendet. Dies besteht ausschließlich aus PET. Die **Tabelle 31** gibt an, ob PET im Zulauf oder Ablauf der VR gefunden wurde. Darüber hinaus ist dargestellt, wie viele Mikroplastikpartikel diesem Kunststoff zugeordnet werden konnten.

**Tab. 31:** Vergleich der gefundenen Mikroplastikpartikel bestehend aus PET im Zulauf und Ablauf der vierten Reinigungsstufe

Probenahme	Zulauf 4. Reinigungsstufe		Ablauf 4. Reinigungsstufe	
	PP gefunden	Anzahl MPP	PP gefunden	Anzahl MPP
1	Nein	-	Nein	-
2	Nein	-	Nein	-
3	Nein	-	Nein	-
4	Ja	40	Nein	-
5	Ja	1	Nein	-
6	Ja	231	Ja	287
7	Ja	214	Ja	1
8	Nein	-	Ja	58
9	Ja	142	Nein	-

PET: Polyethylenterephthalat, MPP: Mikroplastikpartikel

Bei der Probenahme 4, 5 und 9 wurde PET im Zulauf VR, aber nicht im Ablauf VR festgestellt. Die Analyse der Probenahme 6 hat ergeben, dass 231 Mikroplastikpartikel im Zulauf und 287 Mikroplastikpartikel im Ablauf bestehend aus PET gefunden wurden. Probenahme 7 wies eine hohe Anzahl von Mikroplastikpartikeln bestehend aus PET im Zulauf auf. Jedoch wurde im Ablauf nur ein Mikroplastikpartikel bestehend aus PET gefunden. Bei der Probenahme 8 wurden ausschließlich Mikroplastikpartikel bestehend aus PET im Ablauf VR gefunden.

## Betrieblicher Aufwand

Im Zeitraum des 2. Monitorings wurden vom 01.10.2020 bis zum 31.05.2021 insgesamt durch das Personal der KA Greven 390 Arbeitsstunden an der VR als betrieblicher Aufwand geleistet. Dies entspricht einer durchschnittlichen Arbeitszeit von 48,75 h pro Monat.

Die geleistete Arbeitszeit pro Monat teilte sich dabei auf die folgenden Arbeiten auf:

- Täglicher Kontrollgang über die VR
- Messsonden Zu- und Ablauf der VR reinigen
- Kalibrieren der Messsonden
- Algenbildung im Gerinne der VR entfernen
- Rohrleitungen und Einspül-Vortex in PAK-Silo Reinigen
- Störmeldungen im PAK-Silo beheben
- Abfiltrierbare Stoffe im Zu- und Ablauf der VR bestimmen sowie optische Kontrolle der Filter auf PAK-Schlupf

Darüber hinaus fallen einmal pro Jahr größere Aufgaben an. Dazu zählt beispielsweise die Wartung und Reinigung der Pumpen und Tuchfilter.

## Schlammmentsorgung

Um zu untersuchen, ob der Einsatz von PAK zu einem Mehrschlammanfall auf der KA Greven führt und dadurch ggf. höhere Kosten für die Schlammmentsorgung zu erwarten sind, wurden der zum 2. Monitoring analogen Schlammanfall aus den Zeiträumen von 2018 bis 2021 miteinander über statistische Verfahren verglichen. Des Weiteren wurde untersucht, ob durch den Anteil von PAK im Überschussschlamm eine verbesserte Entwässerung des Schlamms erreicht wird. Dazu wurde der Trockenrückstand (TR) des gepressten Schlamms aus den zum 2. Monitoring analogen Zeiträumen von 2018 bis 2021 hinsichtlich des Mittelwerts miteinander verglichen.

**Tabelle 32** gibt die deskriptive Statistik für den Schlammanfall der betrachteten Zeiträume in Tonnen an. Gemäß eines Shapiro-Wilk Tests sind die Daten normalverteilt,  $p > 0,05$ . Des Weiteren ist der Levene-Test nicht signifikant ( $F(2,23) = 0,321$ ,  $p = 0,729$ ), sodass von Varianzhomogenität ausgegangen werden kann. Folglich wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt. Diese zeigt an, dass sich die Zeiträume und

damit die unterschiedlich angefallenen Schlammengen nicht signifikant voneinander unterscheiden ( $F(2,23) = 0,222, p = 0,803$ ).

**Tab. 32:** Vergleich des Schlammanfalls in Tonnen seit 2018

Zeitraum	n	Mittelwert	Standard- abweichung	95% Konfidenzintervall	
				Untere Grenze	Obere Grenze
09/18 bis 05/19	9	205,9	22,8	188,4	223,4
09/19 bis 05/20	9	214,5	29,0	192,2	236,8
10/20 bis 05/21	8	213,2	31,5	185,4	238,0

n: Stichprobengröße

In **Tabelle 33** ist die deskriptive Statistik für den TR des gepressten Schlammes der KA Greven angegeben. Ein Shapiro-Wilk Test zeigt, dass die Daten normalverteilt sind,  $p > 0,05$ . Darüber hinaus ist Varianzhomogenität gegeben, wie ein Levene-Test zeigt ( $F(2,23) = 0,535, p = 0,593$ ). Somit wurde eine einfaktorielle Varianzanalyse durchgeführt. Diese zeigt, dass kein signifikanter Unterschied hinsichtlich des mittleren Trockenrückstandes zwischen den Zeiträumen festgestellt wurde ( $F(2,24) = 0,664, p > 0,05$ ).

**Tab. 33:** Vergleich Trockenrückstand des gepressten Schlammes seit 2018

Zeitraum	n	Mittelwert	Standard- abweichung	95% Konfidenzintervall	
				Untere Grenze	Obere Grenze
09/18 bis 05/19	9	24,55	1,08	23,73	25,38
09/19 bis 05/20	9	24,43	1,19	23,52	25,34
10/20 bis 05/21	8	25,56	1,40	24,26	26,86

n: Stichprobengröße

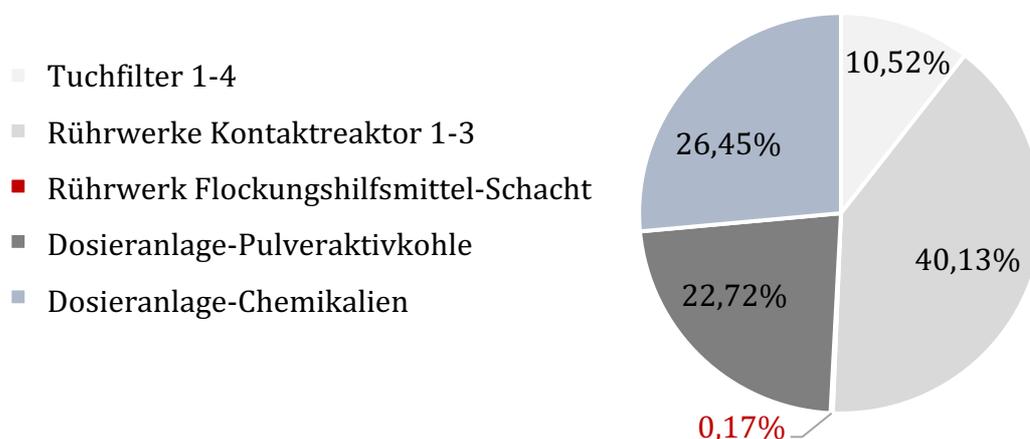
## Energiebedarf

In **Tabelle 34** ist der gesamte Energiebedarf der VR jeweils für die einzelnen Monate seit Beginn der Inbetriebnahme dargestellt. Darüber hinaus ist der Energiebedarf der einzelnen Verbraucher der VR in Prozent in **Abbildung 14** dargestellt. Anteilig am gesamten Energiebedarf der KA Greven machte die VR in dem Zeitraum vom 09/20 bis 05/21 insgesamt 4,78 % aus.

**Tab. 34:** Energiebedarf der vierten Reinigungsstufe (VR)

Monat	Summe	Tuch- filter 1-4	Rührwerke KR 1-3	Rührwerk FM-Schacht	Dosieran- lage-PAK	Dosieranlage- Chemikalien
09/20	5.478,7	510,3	2.237,3	9,6	1.217,9	1.503,6
10/20	6.022,7	751,2	2.315,1	9,8	1.252,0	1.694,6
11/20	5.030,4	411,2	2.054,3	8,8	1.117,7	1.438,4
12/20	5.303,0	392,4	2.325,7	10,2	1.056,0	1.518,7
01/21	5.567,5	557,9	2.311,3	10,2	1.230,8	1.457,3
02/21	5.592,5	653,0	2.089,0	9,4	1.377,3	1.463,8
03/21	5.911,7	669,6	2.308,7	10,0	1.432,8	1.490,6
04/21	5.696,5	637,1	2.236,9	9,8	1.414,6	1.398,4
05/21	5.697,3	710,0	2.307,4	10,2	1.330,7	1.339,0

KR: Kontaktreaktor, FM: Flockungshilfsmittel, PAK: Pulveraktivkohle, kWh: Kilowattstunden

**Abb. 14:** Prozentuale Anteile der unterschiedlichen Energieverbraucher am gesamten Energiebedarf der vierten Reinigungsstufe

### Abwasserabgabe

Gegenwertig zahlt die KA Greven eine Abwasserabgabe auf die Ablaufparameter CSB,  $P_{ges}$  und  $N_{anorg}$ . Dabei wird der Abgabesatz für die Parameter gemäß § 9, Abs. 5 AbwAG um 50 vom Hundert ermäßigt. Um zu prüfen, ob die Investitionskosten der VR der KA Greven nach § 10, Abs. 3 AbwAG mit der Abwasserabgabe der letzten drei Jahre verrechnet

werden können, wurden aus den Daten der Selbstüberwachung die mittleren Frachten der Parameter CSB,  $P_{ges}$  und  $N_{anorg.}$  vor und nach der Inbetriebnahme der VR der KA Greven miteinander verglichen. Dabei ist eine Verrechnung der Investitionskosten mit der Abwasserabgabe möglich, wenn die Fracht eines abgabepflichtigen Parameters um mindestens 20 % nach der Inbetriebnahme der VR der KA Greven reduziert werden konnte.

In **Tabelle 35** sind die für Trockenwettertage berechneten mittleren Frachten der abgabepflichtigen Parameter vor und nach der Inbetriebnahme der VR dargestellt. In **Tabelle 36** sind die für Trocken- und Regenwetter berechneten mittleren Frachten der abgabepflichtigen Parameter vor und nach der Inbetriebnahme der VR dargestellt. Die Ergebnisse zeigen an, dass eine Frachtreduzierung eines abgabepflichtigen Parameters um mindestens 20 % nicht erreicht wird.

**Tab. 35:** Nachweis zur Frachtenreduzierung durch den Betrieb der vierten Reinigungsstufe für Trockenwettertage

Parameter	$n$	Vor Inbetriebnahme	$n$	Nach Inbetriebnahme	Frachtreduzierung (%)
$\bar{x}_{CSB}$ (kg/d)	104	248,5	86	217,4	12,5
$\bar{x}_{P_{ges}}$ (kg/d)	104	1,52	86	1,31	13,8
$\bar{x}_{N_{anorg.}}$ (kg/d)	104	3,04	86	2,82	7,4

Vor Inbetriebnahme: 15.10.2019 bis 31.05.2020, Nach Inbetriebnahme 15.10.2020 bis 31.05.2021,  $n$ : Stichprobengröße

**Tab. 36:** Nachweis zur Frachtenreduzierung durch den Betrieb der vierten Reinigungsstufe für Trocken- und Regenwettertage

Parameter	$n$	Vor Inbetriebnahme	$n$	Nach Inbetriebnahme	Frachtreduzierung (%)
$\bar{x}_{CSB}$ (kg/d)	229	276,6	230	250,9	9,3
$\bar{x}_{P_{ges}}$ (kg/d)	229	1,68	230	1,80	0
$\bar{x}_{N_{anorg.}}$ (kg/d)	229	2,38	230	2,51	0

Vor Inbetriebnahme: 15.10.2019 bis 31.05.2020, Nach Inbetriebnahme 15.10.2020 bis 31.05.2021,  $n$ : Stichprobengröße

## 6 FAZIT UND AUSBLICK

### Spurenstoffe und Standardparameter

Die untersuchte VR der KA Greven mit Kontaktreaktor und Tuchfiltration wies bei einer Dosierung von 15 mg PAK<sub>E</sub>/l einen mittleren konservativen Eliminationsgrad von 84,9 % ( $SD = 7,8 \%$ ) hinsichtlich aller untersuchten Spurenstoffe auf. Somit erfüllt die VR der KA Greven das zu erreichende Eliminationsziel von  $> 80 \%$ . Im Vergleich dazu wurde im 1. Monitoring ohne den Einsatz von PAK nur ein mittlerer konservativer Eliminationsgrad von 26,3 % ( $SD = 8,8 \%$ ) erreicht. Gleichzeitig deuten die Ergebnisse auf ein Optimierungspotential hinsichtlich der PAK-Dosierung hin. Zum einen kann wahrscheinlich die eingesetzte PAK-Dosis verringert werden und zum anderen ist in weiteren Untersuchungen zu überprüfen, inwiefern die interne Rezirkulation in der VR eine weitere Reduzierung der PAK-Dosis ermöglicht. Die um 12-Stunden zeitversetzte Probenahme im 2. Monitoring wies für den mittleren konservativen Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe keinen statistischen Unterschied zur zeitgleichen Probenahme auf,  $M = 84,2 \%$ ,  $SD = 6,8 \%$ ,  $z = -0,751$ ,  $p = 0,453$ .

Des Weiteren wurde ein Unterschied hinsichtlich des mittleren konservativen Eliminationsgrades für den Standardparameter CSB zwischen dem 1. und 2. Monitoring festgestellt,  $z = -2,866$ ,  $p = 0,004$ . Dieser betrug im 1. Monitoring 90,5 % ( $SD = 3,4 \%$ ) und im 2. Monitoring 93,4 % ( $SD = 1,4 \%$ ). Die ermittelte Effektstärke nach Cohen (1992) liegt bei  $r = 0,52$  und entspricht einem starken Effekt. Darüber hinaus wurde Cu im 2. Monitoring besser eliminiert als im 1. Monitoring,  $z = -2,243$ ,  $p = < 0,025$ . Möglicherweise ist dies jedoch auf Unterschiede in der Ablaufkonzentration VKB zurückzuführen, siehe Plausibilitätskontrolle. Darüber hinaus wurde durch den Einsatz von PAK im 2. Monitoring ein höherer Eliminationsgrad für den Standardparameter Färbung 436 nm,  $z = -3,807$ ,  $p = < 0,001$ , Färbung 525 nm,  $z = -3,430$ ,  $p = < 0,001$ , und Färbung 620,  $z = -2,940$ ,  $p = < 0,001$ , festgestellt. Dieser lag im 1. Monitoring je nach Farbspektrum zwischen 63,6 % und 69,8 % und im 2. Monitoring zwischen 83,8 % und 86,6 %. Die dabei ermittelten Effektstärken nach Cohen (1992) entsprechen einem starken Effekt.

### Pulveraktivkohle-Schlupf

Um den PAK-Schlupf zu untersuchen, wurden insgesamt sechs Analysen des Abwassers auf PAK am Ablauf der KA Greven durchgeführt. Darüber hinaus wurden täglich die AFS

am Ablauf der KA Greven untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass an der Probenahmestelle Ablauf KA alle sechs Analysen unterhalb des Messbereichs von  $< 0,2$  mg PAK/l lagen, sodass der mittlere konservative PAK-Rückhalt bei 98,6 % lag. Die Konzentration der AFS am Ablauf KA lag über den gesamten Untersuchungszeitraum unter 2 mg/l.

Für die Probenahmestelle Ablauf VR wurde eine Abweichung hinsichtlich der PAK-Konzentration im Abwasser zur Probenahmestelle Ablauf KA festgestellt. Möglicherweise kann dies auf die Verwirbelungen um das Ansaugrohr an der Probenahmestelle Ablauf KA zurückgeführt werden. Somit wird für weitere Untersuchungen des Abwassers auf den PAK-Schlupf die Probenahmestelle Ablauf KA empfohlen.

Insgesamt deuten die Untersuchungen zum PAK-Schlupf darauf hin, dass gänzlich auf ein Sedimentationsbecken und die damit verbundenen Kosten verzichtet werden kann. Die Tuchfilter sind ausreichend, um eine PAK-Konzentration von 15 mg/l nach den Kontaktreaktoren zurückzuhalten. Darüber hinaus wurden während des Betriebs der Kontaktreaktoren und Tuchfilter im 2. Monitoring keine Komplikationen festgestellt, sodass ein stabiler Betrieb der VR über diesen Zeitraum bestand.

### **Plausibilitätskontrolle**

Um zu überprüfen, ob möglicherweise stark fluktuierende Konzentrationen der Spurenstoffe und Standardparameter am Ablauf VKB und Ablauf KA einen Einfluss auf die Berechnung der Eliminationsgrade hatten, wurden die Konzentrationen am Ablauf VKB und Ablauf KA für das 1. und 2. Monitoring miteinander verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass sich am Ablauf VKB die Konzentrationen der Spurenstoffe Diclofenac,  $t(30) = -2,096$ ,  $p = 0,045$ , Metoprolol,  $z = -2,353$ ,  $p = 0,019$ , und Clarithromycin,  $z = -2,772$ ,  $p = 0,006$ , unterschieden. Nach Cohen (1992) entsprechen dabei alle ermittelten Effektstärken einem mittleren Effekt. Hierbei wurde im 1. Monitoring eine höhere Konzentration für Metoprolol ( $M_{1.Mon} = 3,4$  %,  $SD_{1.Mon} = 1,02$  %,  $M_{2.Mon} = 3,0$  %,  $SD_{2.Mon} = 0,67$  %) und Clarithromycin ( $M_{1.Mon} = 0,60$  %,  $SD_{1.Mon} = 0,39$  %,  $M_{2.Mon} = 0,32$  %,  $SD_{2.Mon} = 0,23$  %) festgestellt. Im Gegensatz dazu lag die mittlere Konzentration von Diclofenac im 2. Monitoring höher als im 1. Monitoring ( $M_{1.Mon} = 3,7$  %,  $SD_{1.Mon} = 0,95$  %,  $M_{2.Mon} = 4,3$  %,  $SD_{2.Mon} = 0,87$  %). Für die Standardparameter wurde am Ablauf VKB ein Unterschied für den Parameter Cu festgestellt,  $z = -2,077$ ,  $p = 0,038$ . Dabei lag die mittlere Konzentration

im 1. Monitoring höher als im 2. Monitoring,  $M_{1.\text{Mon}} = 0,12 \%$ ,  $SD_{1.\text{Mon}} = 0,06 \%$ ,  $M_{2.\text{Mon}} = 0,08 \%$ ,  $SD_{2.\text{Mon}} = 0,03 \%$ .

Darüber hinaus wurde ein Unterschied am Ablauf KA für die Spurenstoffe festgestellt. Hierbei unterschieden sich die Konzentrationen aller untersuchten Spurenstoffe zwischen dem 1. und 2. Monitoring,  $p = < 0,001$ . Die berechneten Effektstärken nach Cohen (1992) entsprechen für alle Spurenstoffe einem starken Effekt,  $r > 0,50$ . Hierbei wurde am Ablauf KA im 2. Monitoring eine um mehrere Faktoren geringere mittlere Konzentrationen der Spurenstoffe im Vergleich zum 1. Monitoring festgestellt, siehe **Tabelle 19**. Darüber hinaus wurde für die Standardparameter ein Unterschied für den Parameter CSB,  $z = -2,117$ ,  $p = 0,034$ , und Cu,  $z = -3,179$ ,  $p = 0,001$ , festgestellt. Die Effektstärke nach Cohen (1992) entspricht dabei für den Parameter CSB einem mittleren und für den Parameter Cu einem starkem Effekt. Zusammenfassend wird aus den Ergebnissen der Plausibilitätskontrolle abgeschätzt, dass die Unterschiede der ermittelten Eliminationsgrade auf die deutlich geringeren mittleren Konzentrationen der Spurenstoffe im Ablauf KA zurückzuführen sind und somit sehr wahrscheinlich auf den Einsatz von PAK.

### **Bewertung des Einflusses von Regenereignissen**

Des Weiteren wurden der Einfluss von Regenereignissen auf die Eliminationsgrade und Konzentrationen der Spurenstoffe im 1. und 2. Monitoring untersucht. Dazu wurde der Durchfluss und die Regenmenge des jeweiligen Untersuchungstages aufgezeichnet. In Bezug auf den Durchfluss und die Regenmenge wurden ähnliche Wertebereiche für das 1. und 2. Monitoring festgestellt, siehe **Abbildung 6** und **7**. Der mittlere Durchfluss betrug im 1. Monitoring  $7.508 \text{ m}^3/\text{d}$  ( $SD = 2.422 \text{ m}^3/\text{d}$ ) und im 2. Monitoring  $7.565 \text{ m}^3/\text{d}$  ( $SD = 1.987 \text{ m}^3/\text{d}$ ). Für die mittlere Regenmenge wurde im 1. Monitoring  $2,0 \text{ mm}$  ( $SD = 3,3 \text{ mm}$ ) und im 2. Monitoring  $3,0 \text{ mm}$  ( $SD = 3,2 \text{ mm}$ ) festgestellt.

Um zu überprüfen, ob es ein Zusammenhang zwischen dem Durchfluss und den Spurenstoffkonzentrationen besteht, wurden Korrelationsanalysen für die Konzentrationen am Ablauf VKB und Ablauf KA im 1. und 2. Monitoring durchgeführt. Zusätzlich wurde die Standardparameter CSB,  $\text{NH}_4\text{-N}$  und Cu als Kontrollparameter verwendet. Dabei wurde erwartet, dass bei höherem Durchfluss die Konzentration von CSB und  $\text{NH}_4\text{-N}$  abnehmen und die Konzentration von Cu zunimmt. Für das 1. Monitoring wurde am Ablauf VKA ein

negativer Zusammenhang zwischen dem Durchfluss und der Konzentration der Parameter CSB,  $r_s = -0,733$ ,  $p = < 0,01$ , Carbamazepin,  $r_s = -0,646$ ,  $p = < 0,01$ , Diclofenac,  $r_s = -0,592$ ,  $p = < 0,05$ , Metoprolol,  $r_s = -0,678$ ,  $p = < 0,01$  und 1H-Benzotriazol,  $r_s = -0,627$ ,  $p = < 0,01$ , festgestellt. Die dabei ermittelten Effektstärken entsprechen nach Cohen (1992) einem starken Effekt. Somit nahm die Konzentration dieser Parameter am Ablauf VKB bei steigendem Durchfluss ab. Am Ablauf KA wurde dieser negative Zusammenhang nur noch für die Parameter Carbamazepin,  $r_s = -0,503$ ,  $p = < 0,05$ , und 1H-Benzotriazol,  $r_s = -0,511$ ,  $p = < 0,05$ , gefunden. Möglicherweise ist dieses Ergebnis auf die Art der Probenahme als zeitkontinuierliche 24-Stunden Mischprobe zurückzuführen.

Im 2. Monitoring wurde ein negativer Zusammenhang am Ablauf VKB zwischen dem Durchfluss und der Konzentration der Parameter  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $r_s = -0,508$ ,  $p = < 0,05$ , Carbamazepin,  $r_s = -0,614$ ,  $p = < 0,05$ , Diclofenac,  $r_s = -0,612$ ,  $p = < 0,05$  und Sulfamethoxazol,  $r_s = -0,733$ ,  $p = < 0,01$ , festgestellt. Diese entsprechen nach Cohen (1992) einem starken Effekt. Für den Ablauf KA wurde ein negativer Zusammenhang zwischen dem Durchfluss und der Konzentration des Parameters Cu gefunden,  $r_s = -0,647$ ,  $p = < 0,01$ . Dieser entspricht nach Cohen (1992) einem starken Effekt.

Anhand dieser Ergebnisse wurde festgestellt, dass Regenereignisse überwiegend zu einer Verringerung der ermittelten Konzentration am Ablauf VKB führten. Dies wiederum führt bei der Berechnung der Eliminationsgraden zu geringeren Werten. Gleichwohl sind die Zusammenhänge nicht für alle Parameter gleichermaßen im 1. und 2. Monitoring festgestellt worden, sodass über den Einfluss auf die Berechnung des mittleren konservativen Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe keine Aussage getroffen werden kann.

### **Prüfung auf Repräsentativität**

Bei der Prüfung auf Repräsentativität wurde untersucht, inwiefern die gewählte Stichprobengröße von  $n = 16$  für das 1. und 2. Monitoring die Grundgesamtheit in allen Merkmalen sowie in deren Kombinationen widerspiegelt. Dazu wurde zum einen der Zeitraum des 1. und 2. Monitorings mit den Daten des analogen Zeitraums der Selbstüberwachung und zum anderen die Zeiträume untereinander hinsichtlich des Mittelwertes am Ablauf VKB und Ablauf KA verglichen. Hierbei wurde von einer ausreichenden Repräsentativität ausgegangen, wenn sich die Mittelwerte des jeweiligen Monitorings nicht von denen der jeweiligen Selbstüberwachung unterschieden. Dabei wurden die Parameter CSB,  $P_{\text{ges}}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{anorg}}$  untersucht.

Für den Parameter  $\text{NH}_4\text{-N}$  wurde ein Unterschied zwischen dem 1. Monitoring und dem Zeitraum der Selbstüberwachung 19/20 festgestellt. Dieser Unterschied wurde für die Parameter CSB,  $P_{\text{ges}}$  und  $N_{\text{anorg}}$  jedoch nicht beobachtet, sodass von einer ausreichenden Repräsentativität ausgegangen werden kann. Die Daten des 2. Monitorings unterschieden sich für keinen Parameter von der Selbstüberwachung 20/21, sodass auf eine gute Repräsentativität für die Grundgesamtheit geschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu liegt keine ausreichende Repräsentativität für die Vergleichbarkeit der Zeiträume des 1. und 2. Monitorings vor. Dies ist damit zu begründen, dass für den Parameter CSB am Ablauf KA sich nur der Zeitraum 20/21 und nicht zusätzlich der Zeitraum 2. Monitoring vom Zeitraum 19/20 und 1. Monitoring unterscheidet. Gleiches wurde für den Parameter  $P_{\text{ges}}$ , Ablauf VKB festgestellt. Hier unterscheidet sich der Zeitraum 19/20 und nicht zusätzlich das 1. Monitoring vom Zeitraum 20/21 und 2. Monitoring. Gleichwohl liegt für den Parameter  $N_{\text{anorg}}$  der ideale Fall für die Repräsentativität vor. Dabei unterscheidet sich sowohl der Zeitraum 19/20 als auch der Zeitraum 1. Monitoring vom Zeitraum 20/21 und 2. Monitoring. Demzufolge hätte für einen repräsentativen Vergleich der Zeiträume eine größere Stichprobe gewählt werden müssen.

### **Überwachung und Kontrolle der Spurenstoffelimination mittels SAK254-Onlinemessung**

Um zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zwischen dem Eliminationsgrad SAK254 und dem mittleren Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe besteht, wurde eine Spearman-Korrelation angewendet. Dabei wurde festgestellt, dass ein positiver Zusammenhang zwischen dem Eliminationsgrad SAK254 und dem mittleren Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe besteht,  $r_s = 0,814$ ,  $p < 0,01$ . Dieser Zusammenhang entspricht nach Cohen (1992) einem starken Effekt. Somit nimmt der mittlere Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe bei steigendem Eliminationsgrad SAK254 zu.

Darüber hinaus wurde überprüft, ob anhand einer linearen Gleichung die gesamte Elimination der Spurenstoffe durch die Elimination SAK254 vorhergesagt werden kann. Dazu wurde das Bestimmtheitsmaß verwendet. Das ermittelte Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,6108$  beschreibt dabei, dass 61,08 % der Varianz der abhängigen Variable, hier Eliminationsgrad SAK254, durch die unabhängige Variable, hier mittlerer Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe, aufgeklärt werden konnten. Dieser Wert reicht nicht aus,

um eine lineare Gleichung für die Prognose des mittleren Eliminationsgrads aller untersuchten Spurenstoffe anzuwenden. Gleichwohl deutet grafisch ein Eliminationsgrad des SAK254 von größer 20 % darauf hin, dass der mittlere Eliminationsgrad aller untersuchten Spurenstoffe mindestens 80 % beträgt.

### **Mikroplastik**

Die Ergebnisse der Analyse des Abwassers auf Mikroplastik wiesen Widersprüche hinsichtlich der Elimination auf. So wurden beispielsweise in einer Probenahme alle Partikel der Größenklasse 6-5.000 µm eliminiert und in anderen Probenahmen nur Partikel der Größenklasse 6-10 µm. Darüber hinaus wurde in verschiedenen Probenahmen Partikel der Größenklasse 6-10 µm und 50-100 µm eliminiert, aber nicht Partikel der Größenklasse 10-50 µm. Zusätzlich wurden in unterschiedlichen Probenahmen im Ablauf VR neue Kunststoffarten festgestellt. Dabei lässt das Untersuchungsdesign keine Aussage über den Eintragspfad zu. Möglicherweise wurden diese über Kunststoffrohre, Schuhabrieb oder Kleidung eingetragen. Aufgrund des diskontinuierlichen Auffindens von PET im Ablauf der VR ist ein Eintrag von Mikroplastik durch das Tuchfilter unwahrscheinlich. Um dies jedoch genauer zu untersuchen, wird eine Probenahme direkt nach den Tuchfiltern im Steigschacht vorgeschlagen.

### **Betrieblicher Aufwand**

Insgesamt wurden für das 2. Monitoring 48,75 Arbeitsstunden pro Monat für die VR aufgebracht. Die Aufgabengebiete wurden dargestellt. Demzufolge ist der betriebliche Aufwand mit einer halben Mitarbeiterstelle einzuplanen.

### **Energiebedarf**

Für die VR wurde ein Energiebedarf von durchschnittlich 5.589 kWh pro Monat im 2. Monitoring ermittelt. Ein wesentlichen Anteil am Energieverbrauch haben die Rührwerke 1-3 in den Kontaktreaktoren (40,13 %) und die Dosieranlage-PAK (22,72 %) und Dosieranlage-Chemikalien (26,45 %). Gemessen am gesamten Energiebedarf macht die VR 4,78 % aus, sodass im Vergleich zu den gesamten Energiekosten der KA Greven von einem geringen Anstieg auszugehen ist.

### **Schlamm Entsorgung**

Sowohl für den Schlammanfall als auch für den TR-Gehalt des gepressten Schlamms konnte durch den Einsatz der PAK statistisch kein Unterschied der zentralen Tendenz im Vergleich zu den zum 2. Monitoring analogen Zeiträumen 2017 bis 2021 festgestellt

werden. Jedoch sollte diese Untersuchung nach einem längerer Betriebszeitraum erneut untersucht und bewertet werden.

### **Abwasserabgabe**

Um die Investitionskosten der VR der KA Greven nach § 10, Abs. 3 AbwAG mit der Abwasserabgabe der letzten drei Jahre zu verrechnen, wurden die Frachten der abgabepflichtigen Parameter CSB,  $P_{ges}$  und  $N_{anorg.}$  über einen analogen Zeitraum vor und nach der Inbetriebnahme der VR verglichen. Dabei wurde keine Frachtreduzierung eines abgabepflichtigen Parameters von mindestens 20 % sowohl für Trockenwettertage als auch für Trocken- und Regenwettertage durch die Inbetriebnahme der VR festgestellt. Somit können die Investitionskosten der VR nicht mit der Abwasserabgabe der letzten drei Jahre nach § 10, Abs. 3 AbwAG verrechnet werden.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

Auf der Kläranlage Greven wurde großtechnisch die Funktionsweise der Pulveraktivkohle (PAK)-Verfahrensvariante Adsorption-Flockung-Filtration als vierte Reinigungsstufe (VR) über einen Zeitraum von zwei Jahren wissenschaftlich-technisch untersucht. Ziel der wissenschaftlich-technischen Begleitung war es, die Elimination von Spurenstoffen und Standardparametern aus dem Abwasser zu untersuchen und zu beschreiben. Darüber hinaus sollte der PAK-Rückhalt und die Mikroplastikelimination durch die Filtration über Tuchfilter untersucht werden. Des Weiteren sollten Aspekte wie der betriebliche Aufwand, der Energiebedarf, die Schlammentsorgung und die Möglichkeit der Reduzierung der Abwasserabgabe untersucht werden.

Während der zwei Jahre wurde das 1. und 2. Monitoring mit jeweils 16 Abwasseranalysen auf Spurenstoffe und Standardparameter durchgeführt. Im 2. Monitoring wurden jeweils neun Abwasseranalysen auf Mikroplastik aus dem Zu- und Ablauf der VR und sechs Abwasseranalysen auf PAK-Schlupf am Ablauf der VR entnommen.

Dabei beinhaltete das 1. Monitoring eine Bestandsaufnahme der Spurenstoffe und Standardparameter vor der Inbetriebnahme der VR. Im 2. Monitoring wurden die Spurenstoffe, Standardparameter, Mikroplastik und der PAK-Rückhalt nach der Inbetriebnahme der VR untersucht. Darüber hinaus wurde im 2. Monitoring der betriebliche Aufwand in Arbeitsstunden, der Energiebedarf in Kilowattstunden sowie der Schlammanfall und Trockenrückstand festgehalten. Zwischen dem 1. und 2. Monitoring wurde nach festgelegten Kriterien eine Pulveraktivkohle ausgewählt und eine für das 2. Monitoring geeignete PAK-Konzentration von 15 mg/l ermittelt.

Die Ergebnisse des vorliegenden Abschlussberichtes zeigen, dass der Betrieb einer VR mit Kontaktreaktor und Tuchfiltration zu einer erheblichen Verbesserung des mittleren konservativen Eliminationsgrads aller untersuchten Spurenstoffe führte. Während im 1. Monitoring ein mittlerer konservativer Eliminationsgrad von 26,3 % festgestellt wurde, wurde im 2. Monitoring ein mittlerer konservativer Eliminationsgrad von 84,9 % festgestellt. Anhand einer Plausibilitätskontrolle mit statistischer Datenauswertung konnte der Unterschied des mittleren konservativen Eliminationsgrads vom 1. und 2. Monitoring auf den Einsatz von PAK geschlussfolgert werden. Darüber hinaus wurde im 2. Monitoring ein verbesserter mittlerer konservativer Eliminationsgrad für die Standardparameter CSB, Färbung 436 nm, 525 nm und 620 nm festgestellt.

Die sechs Analysen des Abwassers auf PAK-Schlupf am Ablauf der Kläranlage lagen alle unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,2 mg Pulveraktivkohle/l. Bei einer PAK-Konzentration in den Kontaktreaktoren von 15 mg/l betrug somit der mittlere konservative PAK-Rückhalt 98,6 %. Sowohl der PAK-Rückhalt als auch die PAK-Elimination der gesamten Anlagen deuten darauf hin, dass gänzlich auf ein Sedimentationsbecken verzichtet werden kann, wenn Tuchfilter zum PAK-Rückhalt eingesetzt werden.

Die Ergebnisse der Analyse des Abwassers auf Mikroplastik wiesen Widersprüche hinsichtlich der Elimination auf. So wurden beispielsweise in einer Probenahme alle Partikel der Größenklasse 6-5.000 µm eliminiert und in anderen Probenahmen nur Partikel der Größenklasse 6-10 µm. Zusätzlich wurden in unterschiedlichen Probenahmen im Ablauf VR neue Kunststoffarten festgestellt. Dabei lässt das Untersuchungsdesign keine Aussage über den Eintragspfad zu. Möglicherweise wurden diese über Kunststoffrohre, Schuhabrieb oder Kleidung eingetragen. Aufgrund des diskontinuierlichen Auffindens von Polyethylenterephthalat (PET) im Ablauf der VR ist ein Eintrag von Mikroplastik durch das Tuchfilter unwahrscheinlich. Um dies jedoch genauer zu untersuchen, wird eine Probenahme direkt nach den Tuchfiltern im Steigschacht vorgeschlagen.

Im 2. Monitoring wurden für den betrieblichen Aufwand der VR 48,75 Arbeitsstunden pro Monat aufgebracht. Dabei waren die häufigsten Arbeiten der tägliche Kontrollgang über die VR, Messsonden im Zu- und Ablauf der VR reinigen und kalibrieren sowie Algenbildung in der VR entfernen.

Für die VR wurde ein Energiebedarf von durchschnittlich 5.589 kWh pro Monat im 2. Monitoring ermittelt. Ein wesentlichen Anteil am Energieverbrauch haben die Rührwerke 1-3 in den Kontaktreaktoren (40,13 %) und die Dosieranlage-PAK (22,72 %) und Dosieranlage-Chemikalien (26,45 %). Gemessen am gesamten Energiebedarf macht die VR 4,78 % aus, sodass im Vergleich zum gesamten Energiebedarf der KA Greven von einem relativ geringen Anstieg festgestellt wurde.

Für den Schlammanfall und den erreichten Trockenrückstand des gepressten Schlamms wurden im Vergleich zu den zum 2. Monitoring analogen Zeiträumen von 2018 bis 2021 kein Unterschied festgestellt. Dennoch wird empfohlen sowohl für den Schlammanfall als auch den Trockenrückstand die Daten nach zwei Jahren Betriebszeit erneut zu bewerten. Eine Verrechnung der Investitionskosten für die VR nach § 10, Abs. 3 AbwAG mit der

Abwasserabgabe ist nicht möglich, da die Frachtreduzierung eines abgabepflichtigen Parameters nach der Inbetriebnahme der VR unterhalb von 20 % lag.

## 8 BETRIEBSERFAHRUNGEN IM ANLAGENBETRIEB

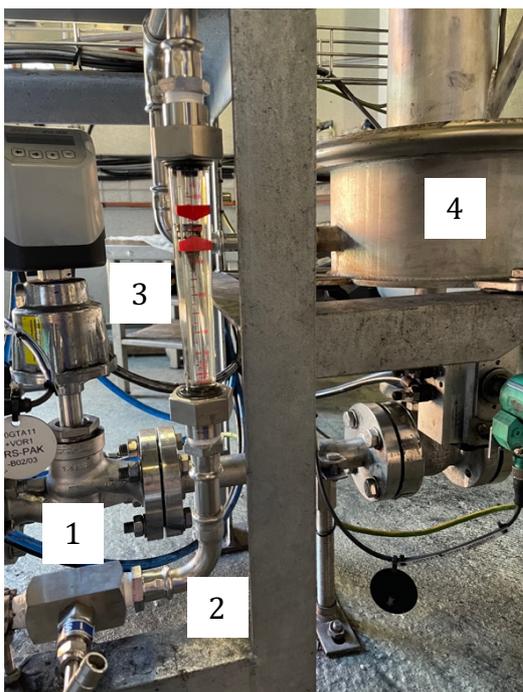
Im Folgenden werden die Betriebserfahrungen im Anlagenbetrieb der VR der KA Greven erläutert. Diese beziehen sich auf den Zeitraum vom 01.06.2020 bis zum 23.06.2022.

### Einmischung PAK

Für die Herstellung der PAK-Suspension wurde Brauchwasser aus dem Ablauf der VR verwendet. Die PAK-Einmischanlage ist in **Abbildung 15** dargestellt.

Beim Betrieb für die Herstellung der PAK-Suspension wurden immer wieder Verstopfungen im Einmischtrichter festgestellt. Ursächlich dafür war, dass PAK-Rückstände aus dem Ablauf der VR die Rohre und Ventile zum Einmischtrichter verblockten. Folglich wurde der Volumenstrom reduziert. Für eine störfreie Einmischung der PAK in den Einmischtrichter war jedoch ein kontinuierlicher Volumenstrom erforderlich.

Um den Volumenstrom zum PAK-Einmischtrichter zu überwachen und einzustellen, wurde die Einmischungsanlage modifiziert. Dafür wurde ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät eingebaut. Dieses wurde täglich manuell abgelesen und bei Unterschreitung eines vorgegebenen Volumenstroms wurde eine Reinigung der Ventile und Rohre durchgeführt. Durch diese Maßnahmen wurden die Störungen bei der PAK-Einmischung deutlich reduziert. Durch die manuelle Überwachung stieg jedoch der zeitliche Aufwand für den Betrieb der VR an.



Anlagenkomponenten:

- 1: Ventil
- 2: Rohre
- 3: Schwebekörper-Durchflussmessgerät
- 4: Einmischtrichter (Vortex)

**Abb. 15:** PAK-Einmischanlage modifiziert nach KA Greven

Eine alternative Entnahmestelle von Brauchwasser wird derzeit bei der KA Greven hinsichtlich der Betriebssicherheit und Qualitätsanforderungen diskutiert und geprüft.

Der von der PAK-Einmischanlage benötigte Volumenstrom von ungefähr  $3,2 \text{ m}^3/\text{h}$  wurde mittels Unterwassermotorpumpe (Fabrikat KSB, Typ UPAC) gefördert. Dabei wurde festgestellt, dass sich PAK in der Pumpe ablagert. Folglich wurde der Volumenstrom durch den steigenden Druckverlust reduziert. Um den ausgelegten Volumenstrom wieder zu erreichen, wurden halbjährlich die Laufräder der Unterwassermotorpumpe getauscht. Eine Abrasion innerhalb der Pumpe durch die PAK wurde nicht festgestellt.

### PAK-Silo

Bei der Planung der VR wurde das PAK-Silo und die PAK-Einmischanlage vom Schaltraum separiert. Dies stellte sich im Nachhinein als eine gute Lösung dar und sollte grundsätzlich bei der Planung berücksichtigt werden, da aus der PAK-Einmischanlage ein feiner Austritt von PAK-Staub beobachtet wurde, welcher sich im PAK-Silo ablagerte, siehe **Abbildung 16** und **17**.

Durch die Separierung des Schaltraums von dem PAK-Silo und der PAK-Einmischanlage wurde der PAK-Staub nicht in die Technik des Schaltraums eingetragen. Gleichwohl sollte über Möglichkeiten zur besseren Abdichtung der unterschiedlichen Austrittsstellen an der Einmischanlage diskutiert werden, um den Innenraum sauber zu halten.



**Abb. 16:** PAK-Austritt an Einmischanlage



**Abb. 17:** Boden des PAK-Silos

## Zulaufgerinne

Im Zulaufgerinne zur VR wurde vor allem in den Sommermonaten eine starke Algenbildung festgestellt, siehe **Abbildung 18** und **19**. Darüber hinaus führten Reinigungen an den Zackenkanten der NKB dazu, dass die so gelösten Algen in den Zulauf zur VR gelangten. Diese setzten sich im statischen Mischer fest. Folglich stieg der Wasserstand im Zulaufgerinne und der gesamten VR an. Dies führte dazu, dass nach Absinken des Wasserstandes die Wandbereiche im Gerinne und den Kontaktreaktoren starke Rückstände von überwiegend PAK, Algen und Eisen(III)-chlorid an den Dosierungsstellen aufwiesen, welche nur mit großem Aufwand zu entfernen waren.

Durch tägliche Kontrollen und wöchentliche Reinigungen des Zulaufgerinnes der VR und des statischen Mischers wurden ein Anstieg des Wasserstandes vermieden. Gleichzeitig stieg jedoch auch der zeitlichem Aufwand für Reinigungs- und Wartungsarbeiten an. Gegenwertig wird über eine Abdeckung des Zulaufgerinnes der VR diskutiert, um den zeitlichen Aufwand zu reduzieren.



**Abb. 18:** Algen im Zulaufgerinne der VR



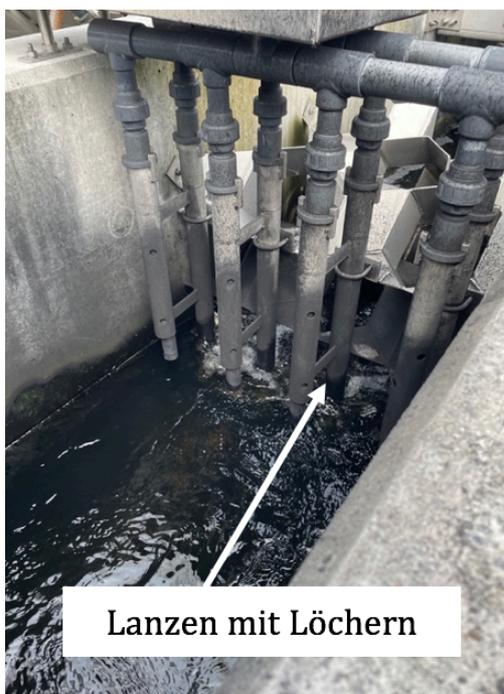
**Abb. 19:** PAK und Algenrückstände im Zulaufgerinne der VR

## Dosierung PAK-Suspension in VR

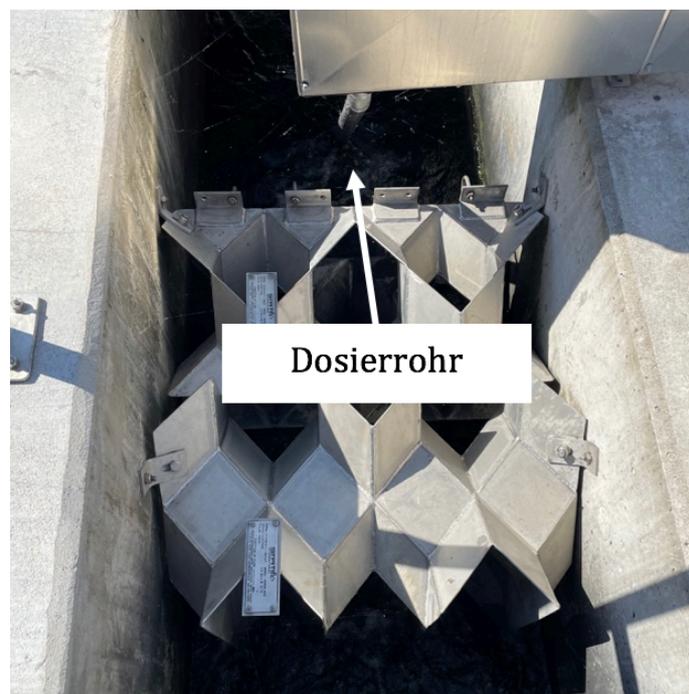
Die Dosierung der PAK-Suspension vor die Kontaktreaktoren erfolgte über Lanzen mit Löchern, welche in **Abbildung 20** dargestellt sind. Für eine optimale Durchmischung der PAK-Suspension mit dem Abwasser wurde ein statischen Mischer nachgeschaltet.

Im Laufe des Betriebs und bei wechselnden Höhenständen im Zulauf zur VR wurde ein zusetzen der Löcher in den Lanzen mit Algen festgestellt. Dies führte dazu, dass teilweise die PAK-Suspension nicht mehr austreten konnte oder durch die verengten Löcher die PAK-Suspension an die Wandbereiche oder aus dem Gerinne spritzte. Um dem entgegen zu wirken wurden die Lanzen mit Löchern ausgebaut und durch ein einzelnes Dosierrohr ersetzt, welches in **Abbildung 21** dargestellt ist. Durch diese Umbaumaßnahme wurden keine der beschriebenen Betriebsprobleme bei der Dosierung der PAK-Suspension mehr festgestellt.

Die Betriebserfahrungen mit dem statischen Mischer wurden insgesamt als vorteilhaft angesehen, da ohne technischen Aufwand eine gute Durchmischung von Abwasser und PAK-Suspension beobachtet wurde. Als nachteilhaft stellte sich der Aufwand für die Reinigung des statischen Mixers dar, welche ungefähr alle zwei Wochen durchgeführt wurde. Teilweise war für die Reinigung ein Ausbau des statischen Mixers erforderlich, wodurch der Reinigungsaufwand stark erhöhte wurde.



**Abb. 20:** Einbringung PAK-Suspension



**Abb. 21:** Umgebaute Einbringung PAK-Suspension mittels Dosierrohr

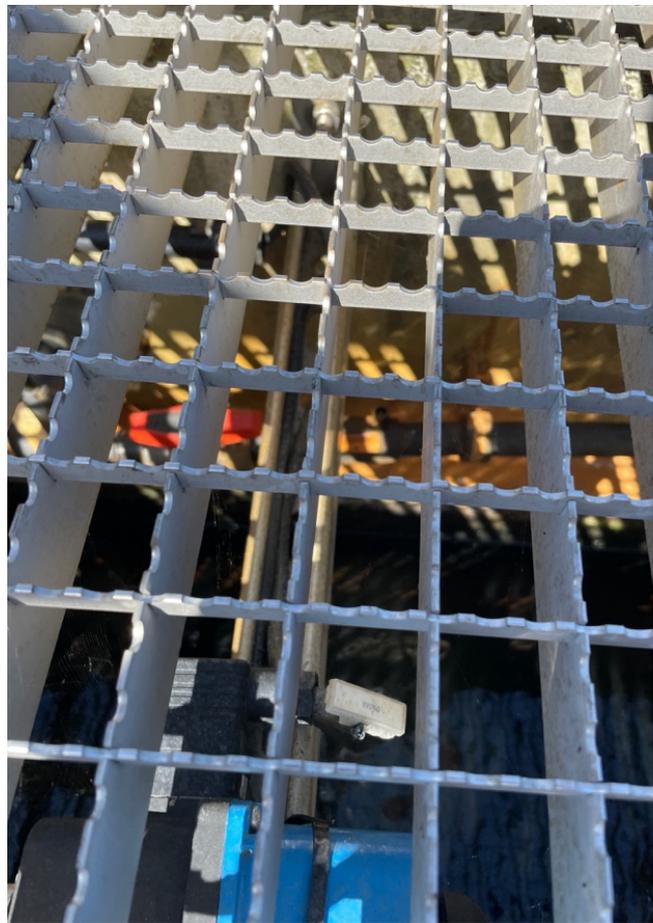
### Dosierung Eisen(III)-chlorid

Für die Dosierung des Eisen(III)-chlorids wurde zu Untersuchungszwecken eine Vielzahl von unterschiedlichen Dosierstellen vorgesehen. Dabei erfolgte die Dosierung einerseits mittels Rohröffnung, wie in **Abbildung 22** dargestellt, und andererseits mit Lanzen, welche im Gerinne verbaut waren.

Ähnlich wie bei der Dosierung der PAK-Suspension setzten sich die Lanzen mit der Zeit zu, sodass das Eisen(III)-chlorid unkontrolliert aus den verengten Löchern an die Wandbereiche des Gerinnes spritzte, siehe **Abbildung 23**. Aufgrund dessen wurde nach der wissenschaftlich-technischen Begleitung die Dosierung nur noch mittels Rohröffnung in die Kontaktreaktoren gefahren.



**Abb. 22:** Dosierung Rohröffnung



**Abb. 23:** Dosierung über Lanzen

## Dosierung Polymer

Das für die Dosierung der Polymere notwendige Brauchwasser wurde aus dem Ablauf der VR entnommen. Nach den wissenschaftlich-technischen Versuchen wurde aufgrund von hohem Wartungsaufwand und nicht erkennbarem Nutzen die Polymerstation außer Betrieb genommen, da sich die statischen Mischer in der Polymerstation mit PAK zusetzten, siehe **Abbildung 24**.

Darüber hinaus wiesen Versuche der KA Greven darauf hin, dass die Dosierung von Polymeren keinen Einfluss auf einen verbesserten Rückhalt von PAK hat. Demnach könnte gegebenenfalls auf eine Polymerstation in Gänze verzichtet werden oder diese als Nachrüstoption geplant werden. Des Weiteren wurde während des Betriebs vermutet, dass der Einsatz von Polymeren zu Verklebungen der Tuchfilter führte und diese sich folglich schneller zusetzten.



**Abb. 24:** Chemikaliendosierstation

## Tuchfilter

Aufgrund der stetigen Verschmutzung war eine Grundreinigung der Tuchfiltersegmente notwendig. Die Grundreinigung und Wartung erfolgte einmal pro Jahr. Da keine maschinelle Grundreinigung der Tuchfilter verfügbar war, erfolgte die Grundreinigung händisch mittels unterschiedlicher Reinigungslanzen und mit hohem Wasserdruck. In **Abbildung 25** sind zwei Reinigungslanzen dargestellt. In **Abbildung 26** werden die gereinigten Tuchfiltersegmente abgebildet.

Für die Grundreinigung und Wartung der Tuchfilteranlage und Tuchfiltersegmente wurden durchschnittlich drei Wochen mit vier Personen benötigt. Aufgrund der geplanten Redundanz der Tuchfilteranlagen wurde der Betrieb der VR aufrechterhalten. Insgesamt wurde die Reinigung und Wartung der Tuchfilteranlage als sehr aufwendig wahrgenommen.



**Abb. 25:** Unterschiedliche Lanzen für Reinigung der Tuchfilter



**Abb. 26:** Gereinigte Tuchfiltersegmente

## Qualitätssicherung

Für die Qualitätssicherung der VR werden quasikontinuierliche und diskontinuierliche Analysen durchgeführt. Quasikontinuierlich wird der SAK254 sowohl im Zulauf zur VR als auch im Ablauf der VR ermittelt. Anhand des berechneten SAK254-Eliminationsgrads wird der Eliminationsgrad der Spurenstoffe, vergleiche **Abbildung 13**, abgeschätzt.

Darüber hinaus wird diskontinuierlich einmal im Monat der Zulauf KA, Zulauf VR und Ablauf VR anhand einer 24-Stunden Mischprobe beprobt und auf die sieben Leitparameter hin analysiert. Die Kosten pro Analyse belaufen sich auf ungefähr 1.000 € pro Monat. Des Weiteren werden die ermittelten Daten dafür verwendet, fortlaufend die Datengrundlage für die Korrelation zwischen dem SAK254-Eliminationsgrad und dem Eliminationsgrad der Spurenstoffe zu erweitern.

Für die Ermittlung des PAK-Schlupfs ist zukünftig der Weiße-Test geplant. Dazu werden unterschiedliche bekannte PAK-Konzentration auf einen weißen Filter gezogen und diese mit dem Ablauf der VR hinsichtlich der Schwarzfärbung verglichen. Der Weiße-Test soll täglich durchgeführt werden, um rechtzeitig einen unerwartet hohen PAK-Schlupf zu erkennen und Maßnahmen ergreifen zu können.

### **Sonstiges**

Im Jahr 2021 wurden insgesamt 35 Tonnen PAK eingesetzt. Die Betriebskosten für die PAK beliefen sich auf 56.000 €. Für das Jahr 2022 ist die PAK auch von den insgesamt gestiegenen Rohstoffpreisen betroffen, sodass die Betriebskosten für die PAK sich schätzungsweise auf 98.000 € belaufen werden.

## 9 VERZEICHNISSE

### 9.1 Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acryl-Butadien-Styrol
AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AbwV	Abwasserverordnung
ACP	Allgemeinen chemischen Parameter
AFF	Adsorption-Flockungs-Filtration
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AFSF	Adsorption-Flockung-Sedimentations-Filtration
BB	Belebungsbecken
BG	Bestimmungsgrenze
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
Cu	Kupfer
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
Eawag	Eidgenössisch Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
EW	Einwohnerwerte
KA	Kläranlage
KR	Kontaktreaktor
LKW	Lastkraftwagen
<i>M</i>	Mittelwert
<i>n</i>	Stichprobengröße
N <sub>anorg.</sub>	Anorganischer Stickstoff (Summe aus NH <sub>4</sub> -N + NO <sub>3</sub> -N + NO <sub>2</sub> -N)
NKB	Nachklärbecken
NO <sub>3</sub> -N	Nitratstickstoff
NO <sub>2</sub> -N	Nitritstickstoff
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff
<i>p</i>	Signifikanzwert
PA	Polyamid
PAK	Pulveraktivkohle
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
P <sub>ges</sub>	Phosphor, gesamt

PVAL	Polyvinylalkohol
$r_s$	Korrelationskoeffizient nach Spearman
$SD$	Standardabweichung
TBG	Technische Betriebe Greven
TN <sub>b</sub>	Gesamt gebundener Stickstoff (Summe aus organischem und anorganischem Stickstoff)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TR	Trockenrückstand
VKB	Vorklärbecken
VR	Vierte Reinigungsstufe
Zn	Zink
1. Monitoring	Erstes Monitoring
2. Monitoring	Zweites Monitoring

## 9.2 Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b> Luftbild der Kläranlage Greven, Juli 2020 .....	4
<b>Abb. 2:</b> Luftbild der vierten Reinigungsstufe Kläranlage Greven, 2020 .....	5
<b>Abb. 3:</b> PAK-Einmischanlage.....	6
<b>Abb. 4:</b> Einmischung PAK in Zulaufstrecke .....	7
<b>Abb. 5:</b> Hyperboloid-Rührwerk.....	7
<b>Abb. 6:</b> Tuchfilter .....	8
<b>Abb. 7:</b> Tuchfiltersegmente .....	8
<b>Abb. 8:</b> Verfahrensablauf zur Bestimmung von Mikroplastik.....	16
<b>Abb. 9:</b> Eliminationsgrad Spurenstoffe, $n = 16$ , $c(\text{PAK}) = 15 \text{ mg/l}$ .....	29
<b>Abb. 10:</b> Eliminationsgrad Standardparameter, $n = 16$ , $c(\text{PAK}) = 15 \text{ mg/l}$ .....	31
<b>Abb. 11:</b> Durchfluss für das 1. und 2. Monitoring .....	36
<b>Abb. 12:</b> Regenmenge für das 1. und 2. Monitoring.....	36
<b>Abb. 13:</b> Bestimmtheitsmaß des Eliminationsgrads Gesamt und SAK254 .....	43
<b>Abb. 14:</b> Prozentuale Anteile der unterschiedlichen Energieverbraucher am gesamten Energiebedarf der vierten Reinigungsstufe .....	48
<b>Abb. 15:</b> PAK-Einmischanlage modifiziert nach KA Greven .....	60
<b>Abb. 16:</b> PAK-Austritt an Einmischanlage .....	61

<b>Abb. 17:</b> Boden des PAK-Silos .....	61
<b>Abb. 18:</b> Algen im Zulaufgerinne der VR .....	62
<b>Abb. 19:</b> PAK und Algenrückstände im Zu-laufgerinne der VR.....	62
<b>Abb. 20:</b> Einbringung PAK-Suspen-sion .....	63
<b>Abb. 21:</b> Umgebaute Einbringung PAK-Suspen-sion mittels Dosierrohr.....	63
<b>Abb. 22:</b> Dosierung Rohröffnung .....	64
<b>Abb. 23:</b> Dosierung über Lanzen.....	64
<b>Abb. 24:</b> Chemikaliendosierstation.....	65
<b>Abb. 25:</b> Unterschiedliche Lanzen für Reinigung der Tuchfilter .....	66
<b>Abb. 26:</b> Gereinigte Tuchfiltersegmente.....	66

### 9.3 Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1:</b> Anforderungen an die Einleitstelle für häusliches und kommunales Abwasser .	10
<b>Tab. 2:</b> Überwachungswerte der KA Greven.....	11
<b>Tab. 3:</b> Weitere Überwachungswerte der KA Greven.....	11
<b>Tab. 4:</b> Festgelegt Spurenstoffe .....	14
<b>Tab. 5:</b> Festgelegte Standardparameter.....	14
<b>Tab. 6:</b> Pulveraktivkohle (PAK)-Muster.....	17
<b>Tab. 7:</b> Untersuchungsreihe Pulveraktivkohle-Dosierung .....	19
<b>Tab. 8:</b> Eliminationsgrad der Spurenstoffe für ausgewählte Pulveraktivkohlen.....	23
<b>Tab. 9:</b> Eliminationsgrad der Standardparameter für ausgewählte Pulveraktivkohlen .	23
<b>Tab. 10:</b> Gegenüberstellung Schüttelversuche Blindprobe mit 1. Monitoring .....	24
<b>Tab. 11:</b> Entscheidungsmatrix für Auswahl Pulveraktivkohle (PAK) .....	25
<b>Tab. 12:</b> Ermittlung einer für das 2. Monitoring geeigneten Pulveraktivkohle- Konzentration: Zeiträume, Regenmenge und Durchfluss.....	26
<b>Tab. 13:</b> Eliminationsgrad der Spurenstoffe für unterschiedlichen PAK-Dosierungen...	26
<b>Tab. 14:</b> Eliminationsgrad der Standardparameter für unterschiedlichen PAK- Dosierungen.....	27
<b>Tab. 15:</b> Pulveraktivkohle-Schlupf.....	28

---

<b>Tab. 16:</b> Deskriptive Statistik und Mann-Whitney-U-Test für den Eliminationsgrad der Spurenstoffe .....	30
<b>Tab. 17:</b> Deskriptive Statistik und Mann-Whitney-U-Test für den Eliminationsgrad des 2. Monitorings und 2. Monitorings mit Zeitversatz.....	30
<b>Tab. 18:</b> Deskriptive Statistik und Mann-Whitney-U-Test für den Eliminationsgrad der Standardparameter .....	32
<b>Tab. 19:</b> Konzentrationsbereiche und statistische Auswertung Spurenstoffe .....	33
<b>Tab. 20:</b> Mittelwert, Standardabweichung und angewandte Statistik der Standardparameter für den Ablauf Vorklärbecken (VKB).....	34
<b>Tab. 21:</b> Mittelwert, Standardabweichung und angewandte Statistik der Standardparameter für den Ablauf Kläranlage (KA) .....	35
<b>Tab. 22:</b> Deskriptive Statistik des Durchflusses und der Regenmenge für das 1. und 2. Monitoring.....	36
<b>Tab. 23:</b> Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenereignissen auf die Konzentration der Spurenstoffe, 1. Monitoring Ablauf Vorklärbecken (VKB) .....	37
<b>Tab. 24:</b> Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenereignissen, 1. Monitoring Ablauf Kläranlage (KA).....	38
<b>Tab. 25:</b> Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenereignissen, 2. Monitoring Ablauf Vorklärbecken (VKB).....	38
<b>Tab. 26:</b> Spearman-Korrelation für den Einfluss von Regenereignissen, 1. Monitoring Ablauf Kläranlage (KA).....	39
<b>Tab. 27:</b> Deskriptive Statistik für den Parameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) ..	40
<b>Tab. 28:</b> Deskriptive Statistik für den Parameter Phosphor, gesamt ( $P_{ges}$ ) .....	41
<b>Tab. 29:</b> Deskriptive Statistik für den Parameter Ammonium-Stickstoff ( $NH_4-N$ ) .....	41
<b>Tab. 30:</b> Deskriptive Statistik für den Parameter Stickstoff, anorganisch ( $N_{anorg.}$ ) .....	42
<b>Tab. 31:</b> Vergleich der gefundenen Mikroplastikpartikel bestehend aus PET im Zulauf und Ablauf der vierten Reinigungsstufe .....	45
<b>Tab. 32:</b> Vergleich des Schlammanfalls in Tonnen seit 2018.....	47
<b>Tab. 33:</b> Vergleich Trockenrückstand des gepressten Schlammes seit 2018.....	47

---

<b>Tab. 34:</b> Energiebedarf der vierten Reinigungsstufe (VR) .....	48
<b>Tab. 35:</b> Nachweis zur Frachtenreduzierung durch den Betrieb der vierten Reinigungs-stufe für Trockenwettertage.....	49
<b>Tab. 36:</b> Nachweis zur Frachtenreduzierung durch den Betrieb der vierten Reinigungs-stufe für Trocken- und Regenwettertage.....	49

