



Stadtentwässerungsbetrieb
Landeshauptstadt Düsseldorf

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM
Fakultät für Bau- und
Umweltingenieurwissenschaften
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
und Umwelttechnik
Prof. Dr.-Ing. M. Wichern



Kurzfassung

Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktiver Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken

Düsseldorf, August 2014

Im Auftrag des

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



Projektbearbeitung

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf (SEBD)

Dr. Bernd Pehl, Tec. Eng. Thomas Bendt

Ruhr-Universität Bochum (RUB)

Dipl.-Ing. Karen Clausen, Dr.-Ing. Manfred Lübken, Prof. Dr.-Ing. habil. Marc Wichern

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. Duisburg (IUTA)

MSc. Andrea Börgers, Dr. Jochen Türk

Projektbeteiligung

Stadtwerke Düsseldorf AG

Dr. Norbert Konradt

Dr. Hans-Peter Rohns

Kurzfassung

Innerhalb des Forschungsvorhabens wurde das Eliminationsverhalten von thermisch regenerierter Pulveraktivkohle (PAK) aus dem Wasserwerk Düsseldorf-Holthausen gegenüber ausgewählten Mikroverunreinigungen in kommunalem Abwasser untersucht. Die Versuchsdurchführung erfolgte mittels direkter Pulveraktivkohledosierung (10 und 20 mg_{PAK}/L bezogen auf den Zulauf zur Belebung ohne Rezirkulationsströme) in die Nitrifikationsstufe einer halbtechnischen Versuchskläranlage auf dem Gelände des Klärwerks Düsseldorf-Süd, die aus zwei voneinander unabhängigen, parallelen und baugleichen Reinigungsstraßen besteht. Ergänzend wurden die Auswirkungen der Aktivkohledosierung auf die nachfolgenden Schlammbehandlungsstufe, die Entwässerung und die Faulung, analysiert.

Vorab wurde die Aufenthaltszeitverteilung von Mikroverunreinigungen in der halbtechnischen Anlage anhand von Tracerversuchen für verschiedene Zulauf- und Betriebsszenarien untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde mithilfe eines mathematischen Modells eine optimale Probenahmestrategie erarbeitet. Für eine Bewertung der Spurenstoffeliminationsleistung erwies sich die zeitgleiche Entnahme mengenproportionaler 72-Stunden-Mischroben im Zu- und Ablauf der Anlage als sinnvollste Variante, da in diesem Fall die Wiederfindungsrate im Ablauf am höchsten ist.

Die Ergebnisse der Spurenstoffanalytik zeigten, dass bereits bei einer direkten Dosierung von 10 mg_{PAK}/L in die Belebung der Teststraße eine signifikant bessere Elimination der Stoffe Carbamazepin ($59 \pm 9 \%$), Diclofenac ($57 \pm 9 \%$) und Metoprolol ($65 \pm 11 \%$) im Vergleich zur Referenzstraße (Carbamazepin: $19 \pm 10 \%$, Diclofenac: $42 \pm 12 \%$, Metoprolol: $27 \pm 4 \%$) erzielt werden konnte. Für Benzotriazol ($70 \pm 13 \%$) und Sulfamethoxazol ($43 \pm 18 \%$) ergab sich hingegen keine deutliche Verbesserung gegenüber der Referenzanlage (Benzotriazol: $66 \pm 14 \%$, Sulfamethoxazol: $40 \pm 15 \%$). Durch eine Erhöhung der PAK-Dosierung auf 20 mg_{PAK}/L konnten keine signifikanten Steigerungen erzielt werden.

Die Untersuchungen zur Auswirkung der PAK-Dosierung auf die verschiedenen Stufen der Schlammbehandlung ergaben für die gesamte Betriebsdauer der Anlage eine Verbesserung des Schlammvolumenindex (ISV) auf im Mittel 122 mL/g_{TS}. Der Wert lag um 19 mL/g_{TS} geringer als der mittlere ISV der Referenzstraße. Labormaßstäbliche Entwässerungsversuche zeigten keine Unterschiede zwischen den Schlämmen beider Reinigungsstraßen auf.

Die Ergebnisse der anaeroben Batchversuche zum Verhalten der Mikroverunreinigungen in der Schlammfaulung zeigten für Benzotriazol, Diclofenac und Carbamazepin Konzentrationserhöhungen in der Wasserphase, wobei unklar bleibt, ob es sich um eine Rücklösung infolge Hydrolyse der Biomasse oder um eine tatsächliche Rücklösung von der PAK handelt. Die Konzentration von Sulfamethoxazol lag im Gegensatz zu den bereits genannten Spurenstoffen nach den anaeroben Versuchen unter der Bestimmungsgrenze, so dass von einem vollständigen Abbau oder einer vollständigen Metabolisierung dieser Substanz ausgegangen werden kann. Die Metoprololkonzentration im Faulwasser wurde in den Versuchen nur geringfügig höher ermittelt.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	3
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	IV
1 Hintergrund und Aufgabenstellung	5
2 Kurzfassung der einzelnen Arbeitspakete	6
2.1 Arbeitspaket 1: Eliminationsleistung	6
2.2.1 Versuchsdurchführung	6
2.2.2 Analysemethoden	8
2.2.3 Ergebnisse	10
2.2 Arbeitspaket 2: Absetzverhalten	11
2.2.1 Versuchsdurchführung	11
2.2.2 Ergebnisse	12
2.3 Arbeitspaket 3: Entwässerungsverhalten	13
2.3.1 Versuchsdurchführung	13
2.3.2 Ergebnisse	14
2.4 Arbeitspaket 4: Desorptionsversuche	15
2.4.1 Versuchsdurchführung	15
2.4.2 Ergebnisse	17
2.5 Arbeitspaket 5: mathematische Simulation	18
2.5.1 Versuchsdurchführung	18
2.5.2 Ergebnisse	19
3 Sonstige Aufgaben und Erkenntnisse	21
3.1 Besondere Auffälligkeiten	21
3.2 Öffentlichkeitsarbeit	21
4 Schlussfolgerungen und Gesamtbetrachtung	22
5 Literaturverzeichnis	24

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Fließschema einer Reinigungsstraße der halbtechnischen Versuchsanlage	6
Abbildung 2:	links: Versuchsaufbau PAK-Dosierversuche mit Belebtschlamm des Klärwerks Düsseldorf-Süd, Mitte: Belüftungsphase, rechts: Absetzphase während der Versuchsdurchführung.....	11
Abbildung 3:	Absetzkurven der Referenz- und Teststraße im Vergleich Juli und Dezember 2013.....	12
Abbildung 4:	Volumetrischer Feststoffgehalt bei verschiedenen Zentrifugationsdauern und Umdrehungsgeschwindigkeiten Versuch E (TS-Gehalt: Teststr.: 2,1 g/L, Referenzstr.: 2,1 g/L).....	14
Abbildung 5:	Gegenüberstellung der Start- und Endkonzentrationen der Mikroverunreinigungen Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac aus den anaeroben Batchversuche der Versuchsreihe 3 (mesophil: 36 °C, VD = 38 Tage).....	17
Abbildung 6:	C (links) und F Kurven (rechts) der Versuche 1 bis 4.....	19
Abbildung 7:	Modell der Versuchskläranlage Düsseldorf.....	19
Abbildung 8:	Kalibrierung des Modells anhand der C (links) und F Kurven (rechts) von V 4 und 5.....	19
Abbildung 9:	Ausgebaute Rotoren der Rücklaufschlammumpfen der halbtechnischen Versuchsanlage. Links: Rotor der Referenzstraße ohne sichtbare Verschleißerscheinungen. Rechts: Rotor der Teststraße mit deutlichen Abrasionsspuren.	21

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Betriebsdaten der halbtechnischen Versuchsanlage Düsseldorf	6
Tabelle 2:	Metallgehalte der reaktivierten Pulveraktivkohlen.....	7
Tabelle 3:	Zusammengefasste Resultate bei einer PAK-Dosierung von 10 mg _{PAK} /L.....	10
Tabelle 4:	Zusammengefasste Resultate bei einer PAK Dosierung von 20 mg _{PAK} /L.....	10
Tabelle 5:	Zusammenfassung der Randbedingungen zu den jeweiligen Entwässerungsversuchen.....	13
Tabelle 6:	Zusammenfassung Randbedingungen der am LSU durchgeführten anaeroben Batchversuche zur Desorption	15
Tabelle 7:	Übersicht der Versuchseinstellungen der Tracerversuche in Düsseldorf.....	18

1 Hintergrund und Aufgabenstellung

Vom Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf wurden im Jahr 2010 Laborversuche über die Wirksamkeit der Dosierung von reaktivierter PAK des Wasserwerks Holthausen auf die Elimination von Mikroverunreinigungen sowie auf die Belebtschlammbiozönose der biologischen Abwasserreinigung durchgeführt. Als wesentliche Ergebnisse dieser Laborversuche lassen sich zusammenfassen:

- Die Struktur der Belebtschlammflocken, die Belebtschlammbiozönose sowie die Stickstoff- und die vermehrte biologische Phosphorelimination werden nicht beeinflusst.
- Die durchschnittliche Elimination erhöht sich für Carbamazepin von 27 % (Referenzstraße) auf 74 % bei einer Zulaufkonzentration von etwa 3 µg/L.
- Die durchschnittliche Elimination erhöht sich für Diclofenac von 47 % (Referenzstraße) auf 77 % bei einer Zulaufkonzentration von etwa 3 µg/L.
- Eine zusätzliche DOC-Elimination findet in einer Größenordnung von bis zu 1 mg/L statt und ist im Vergleich zur Referenzstraße nicht signifikant.

Innerhalb dieses Projektes sollten die Ergebnisse der Laborversuche verifiziert und das Verfahren im halbtechnischen Maßstab unter kontrollierten Bedingungen auf Anwendbarkeit und Wirksamkeit geprüft werden. Das Projekt gliedert sich in die nachfolgend aufgeführten Arbeitspakete.

Arbeitspaket 1: Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlage und Dosierung der regenerierten PAK (10 und 20 mg_{PAK}/L) in eine Reinigungsstraße. Die zweite parallel betriebene Straße diente als Referenz. Ermittlung der Eliminationsleistung der regenerierten PAK über die Differenz der Spurenstoffablaufkonzentrationen.

Arbeitspaket 2: Ermittlung des Einflusses der regenerierten PAK auf die Absetzeigenschaften des Belebtschlammes. Regelmäßige Bestimmung des Schlammvolumenindex und der Absetzgeschwindigkeit. Ergänzend wurde Belebtschlamm des Klärwerks Düsseldorf-Süd mit verschiedenen Mengen Aktivkohle versetzt.

Arbeitspaket 3: Untersuchung des Einflusses der direkten PAK-Dosierung auf die Entwässerungseigenschaften von Belebtschlamm. Durchführung der Versuche mithilfe einer Becherglaszentrifuge im Labormaßstab. Ziel war die Ermittlung des erzielbaren Endfeststoffgehalts.

Arbeitspaket 4: Durchführung anaerober Batchversuche am Biogasversuchsstand des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik (RUB) und in den Chemisch-Biologischen Laboratorien (CBL) des Stadtentwässerungsbetriebes Düsseldorf. Analyse der gelöst vorliegenden Mikroverunreinigungen im Schlammwasser vor und im Anschluss an die Batchversuche. Zum Teil Ergänzung durch Feststoffanalysen.

Arbeitspaket 5: Entwicklung einer optimierten Strategie zur Probenahme anhand der Aufenthaltszeitverteilung von Mikroverunreinigungen. Zu diesem Zweck Durchführung von Tracerversuchen mit NaCl und Uranin auf der halbtechnischen Versuchskläranlage. Die Ergebnisse dienen der Kalibrierung eines Simulationsmodells der halbtechnischen Anlage.

Arbeitspaket 6: Zusammenfassung der Ergebnisse im Abschlussbericht.

2 Kurzfassung der einzelnen Arbeitspakete

2.1 Arbeitspaket 1: Eliminationsleistung

2.2.1 Versuchsdurchführung

Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage

Die halbtechnische Versuchsanlage auf dem Gelände des Klärwerks Düsseldorf-Süd besteht aus zwei baugleichen, parallelen Reinigungsstraßen. Die Straßen bestehen jeweils aus einem Belebungs- (39 m³) und anschließendem Nachklärbecken (6,5 m³). Die Anlage wird mit 50 % vorgeschalteter Denitrifikation betrieben. Ein Fließschema der Anlage ist in Abbildung 1 dargestellt.

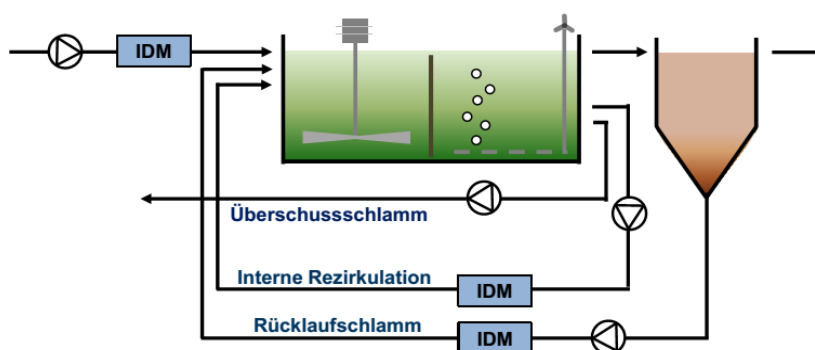


Abbildung 1: Fließschema einer Reinigungsstraße der halbtechnischen Versuchsanlage

Der Abzug des Überschussschlammes wurde während des Untersuchungszeitraumes über einen automatischen Kugelhahn an der Beckensohle des Nitrifikationsbeckens geregelt und war an den TS-Gehalt im Belebungsbecken gekoppelt. Der Sauerstoffgehalt im Nitrifikationsbecken wurde ebenfalls über das Prozessleitsystem geregelt, dabei wurde ein Sauerstoffgehalt von 2,0 mg_{O₂}/L angestrebt.

Tabelle 1: Betriebsdaten der halbtechnischen Versuchsanlage Düsseldorf

Verfahren	Vorgeschaltete Denitrifikation							
Beckenvolumen	39 m ³							
Anteil Denitrifikation	50 %							
Zulaufvolumenstrom	konstant 1,3 m ³ /h							
Mittlere Zulaufwerte	TOC 180 mg/L		TNb 69 mg/L			P _{ges} 7,4 mg/L		
TS-Gehalt Belebung	2,5 g/L							
Mittlere BSB-Schlammbelastung	0,09 g _{BSB} /(g _{TS} · d)							
Schlammalter	zwischen 17 und 25 Tagen							
Rücklaufverhältnis	1							
Rückführverhältnis	5							
Mittlere Ablaufwerte	Teststraße				Referenzstraße			
	NH ₄ -N 0,4 mg/L	NO ₃ -N 4,3 mg/L	P _{ges} 2,0 mg/L	TOC 13 mg/L	NH ₄ -N 0,4 mg/L	NO ₃ -N 3,6 mg/L	P _{ges} 2,5 mg/L	TOC 14 mg/L
Betriebstemperatur	ca. 16 – 24 °C							

Beim Zulauf zur halbtechnischen Versuchsanlage handelte es sich um industriell geprägtes kommunales Abwasser aus dem Ablauf der Vorklärbecken des Klärwerks Düsseldorf-Süd. Die wichtigsten Betriebsdaten der Anlage sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Aktivkohle

Die für die Untersuchungen verwendete PAK stammt aus dem Prozess der Trinkwasseraufbereitung durch die Stadtwerke Düsseldorf AG. Die Aufbereitung erfolgt dabei nach dem Düsseldorfer Verfahren und beinhaltet die Verfahrensschritte Ozonung und Filtration über Aktivkohlegranulat. Das aufbereitete Wasser besteht zu 75 % aus Rheinuferfiltrat und zu 25 % aus Grundwasser. Für die Filtration werden 1.900 m³ Aktivkohlegranulat aus Lagerstätten in den USA und in China in bis zu 42 Filtern eingesetzt. Dieses Granulat findet für etwa fünf Monate Verwendung in den Filtern der Wasseraufbereitung und wird anschließend ausgespült und thermisch reaktiviert. Dabei werden die aus dem aufbereiteten Trinkwasser adsorbierten Substanzen wieder desorbiert und anschließend thermisch zersetzt. Es erfolgt im weiteren Verlauf eine Reaktivierung durch Wasserdampf. Als Ausgleich für den Abbrand bei der Regeneration und Abriebverluste bei Spülvorgängen in der Größenordnung von 10-15 % werden jährlich rund 700 m³ Frischkohle zugesetzt. Die Verluste fallen zum größten Teil als reaktivierte PAK an, die aus dem Prozess entfernt, sedimentiert und in Trockenbeeten getrocknet wird. Hinzu kommen Sedimente aus Spülvorgängen der Oberschicht, die höhere Eisen- und Mangangehalte vorweisen. Der getrocknete Kohleschlamm wird derzeit mit etwa 400 t/a als Wirtschaftsgut in der Industrie wiederverwendet. Eine Charakterisierung der reaktivierten PAK durch die Stadtwerke Düsseldorf AG lieferte folgende Ergebnisse (siehe Tabelle 2):

Brennwert: 23 MJ/kg (Braunkohle: 10, Steinkohlen: 29–32,7)

AOX: 210 mg/kg

PCB: nicht bestimmbar

Tabelle 2: Metallgehalte der reaktivierten Pulveraktivkohlen

Metallgehalt in mg/kg _{TS}	Trockenbeet, 14.03.2011	Becken 3, 14.03.2011	Trockenbeet, 10.02.2011	Becken 3, 10.02.2011	Klärbecken, 16.02.2000	Klärbecken, 30.10.2008
Blei	0	0	0	1,5	2,26	5,12
Cadmium	0	0	0	0	0	0,98
Chrom	16,7	24,4	14,3	31,4	24,6	21,7
Eisen	4.800	5.700	5.330	7.650	-	-
Kupfer	670	878	279	1.110	1.020	974
Mangan	3.910	1.840	1.360	3.940	0	0
Nickel	24,1	21	14,5	29,6	33,9	41
Quecksilber	0	0	0	0	1,39	0
Zink	25,2	22,2	14,2	40	37,4	59,2

Versuchsbeschreibung

Die Inbetriebnahme der Anlage erfolgte zum 1. März 2013. Es folgte eine Einlaufphase bis zum stabilen Parallelbetrieb beider Reinigungsstraßen, welche stets eng durch chemische und mikrobiologische Analysen begleitet wurde. Ende Mai wurde mit der PAK-Dosierung von 10 mg_{PAK}/L begonnen. Dazu wurde aus der vom Wasserwerk feucht angelieferten PAK in einem kontinuierlich durchmischten Edelstahlbehälter eine pumpfähige Suspension erzeugt, welche mit einer Schlauchpumpe in das Nitrifikationsbecken dosiert wurde. Die Probenahmen für die Spurenstoffbestimmung erfolgten stets bei Trockenwetter ($Q_T < 90.000 \text{ m}^3/\text{d}$) mittels automatisierter Dauerprobenehmer in Glasgefäßen (mengenproportionale Probenahme, 72-h-MP) zeitgleich im Anlagenzu- und -ablauf (Lübken et al., 2013; Böckmann, 2013). Die Analysen der ausgewählten Spurenstoffe Benzotriazol (Industriechemikalie, Korrosionsinhibitor), Diclofenac (Schmerzmittel), Carbamazepin (Antiepileptikum), Metoprolol (Betablocker) und Sulfamethoxazol (Antibiotikum) wurden durch das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) durchgeführt. Mitte September wurde die PAK-Dosierung auf eine Zielkonzentration von 20 mg_{PAK}/L erhöht.

2.2.2 Analysemethoden

Routineanalytik

Mit der Routineanalytik sollte der Betrieb der halbtechnischen Anlagen überwacht und dokumentiert werden, sowie Auswirkungen durch technische Ausfälle beschrieben werden können. Darüber hinaus sollte eine ständige Vergleichbarkeit zwischen den Betriebszuständen der Testanlage und der Kontrollanlage gewährleistet sein. Hierzu wurden verschiedene einzuhaltende Kriterien überwacht.

In der Einfahrphase sollten die folgenden Kriterien eingestellt und in der Testphase dann eingehalten werden:

- a Kohlenstoffelimination $> 85 \%$ und TOC $< 20 \text{ mg/L}$
- b Stickstoffelimination für anorganisch gebundenen Stickstoff $> 80 \%$ und $N_{\text{anorg.ggeb.}} < 15 \text{ mg/L}$
- c Für die Phosphorelimination wurden die Qualitätskriterien ausgesetzt, da keine geregelte P-Elimination vorgesehen war
- d Die Eliminationsleistungen für TOC und $N_{\text{anorg.ggeb.}}$ dürfen in der Test- und Kontrollanlage um nicht mehr als 15 % voneinander abweichen (Bendt, 2012).

Mikroskopie

Mikroskopische Untersuchungen wurden von Beginn der Einfahrphase bis zum Ende der Versuche einmal pro Woche für beide biologischen Reinigungsstraßen durchgeführt. Ziel war es, die Belebtschlammbiozönose stabil zu halten und eventuelle Probleme früh zu erkennen und zu bekämpfen. Um die Vergleichbarkeit der Belebtschlämme zu dokumentieren, wurde der Sørensen-Vergleichsindex verwendet (Sørensen, 1948).

Spurenstoffanalytik

Im Rahmen des Projektes ist die Analytik der Spurenstoffe durch das Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) in Duisburg durchgeführt worden. Zur Charakterisierung der Prozesse wurden sowohl Wasserproben als auch Klärschlammproben untersucht. In allen Proben sind die Substanzen 1*H*-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol untersucht worden. Die Auswahl der Stoffe orientiert sich an den bereits im Rahmen des Projektes „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen, Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW“ zur Prozessoptimierung analysierten Stoffen (ARGE, 2013). Alle diese Stoffe sind in Kläranlagenabläufen im Bereich von ca. 0,5 µg/L bis hin zu 10 µg/L nachweisbar.

Die Probenvorbereitung der Wasserproben erfolgte mittels Festphasenextraktion (SPE – solid phase extraction), die Vorbereitung der Klärschlammproben mittels beschleunigter Lösemittelextraktion (ASE - accelerated solvent extraction). Nach der Probenvorbereitung erfolgt die Messung der Analyten mittels LC-MS/MS entweder am Q Trap 3200 Massenspektrometer (AB Sciex) mit einer Shimadzu Prominence LC-20 (Fa. Shimadzu) oder am API 3000 gekoppelt mit einer 1100 HPLC Anlage der Firma Agilent. Die Trennung der Analyten erfolgt auf einer Synergi 4u Polar –RP 80A Trennsäule der Firma Phenomenex.

Die instrumentellen Nachweisgrenzen lagen zwischen 0,04 und 0,23 ng/mL, die Wiederfindungsraten der einzelnen Analyten zwischen 86 und 112%. Unter Einbeziehung des aufgearbeiteten Probenvolumens ergeben sich somit in Reinstwasser Bestimmungsgrenzen von < 1 ng/L für die einzelnen Analyten. Die Auswertung erfolgte mit der Software Analyst oder MultiQuant (AB Sciex).

Zur Abschätzung der Messunsicherheit in Kläranlagenabläufen mittels LC-MS/MS wurden die Reproduzierbarkeit der Kalibration, Standardabweichungen der Wiederfindungsraten der QC Proben, die Probenvorbereitung, Verdünnungsfehler, Ungenauigkeiten der Waage, die Reinheit der verwendeten Standards und die Genauigkeit des automatischen Probenvorbereitungssystems in die Berechnung einbezogen. Die gesamte kombinierte Standardunsicherheit u der Analyse von Kläranlagenabläufen lag zwischen 9,1 und 18% für die einzelnen Analyten. Die relativen Standardabweichungen der Klärschlammproben der Testanlage betragen im Durchschnitt 25%.

2.2.3 Ergebnisse

Begleitparameter

Die Vergleichbarkeit der Belebtschlammbiozönosen wurde mithilfe des Sörensen-Indexes überprüft. Dieser lag im gesamten Versuchszeitraum zwischen 0,8 bis 0,69 und zeigte somit eine hohe Vergleichbarkeit der Belebtschlammbiozönosen aus Versuchs- und Testanlage. Beide biologische Reinigungsstraßen waren bezüglich Schlammalter, BSB-Schlammbelastung und Sauerstoffversorgung gut vergleichbar. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass beide Biozönosen mit der des Großklärwerkes Düsseldorf-Süd vergleichbar waren. Die TOC- und Stickstoffeliminationen genügten den unter Punkt 2.2.2 (Routineanalytik) genannten Qualitätskriterien vollständig, außer in Störfällen. Die Vergleichbarkeit der Abläufe beider Anlagen bezüglich TOC, DOC und Stickstoffüberwachungsparameter genügte ebenfalls den genannten Qualitätsanforderungen. Die Ergebnisse aus den Begleituntersuchungen lassen daher einen direkten Vergleich der im Folgenden dokumentierten Eliminationsleistungen für die untersuchten Spurenstoffe zu.

Spurenstoffelimination

Es wurden insgesamt 12 Probenahmen bei einer PAK-Konzentration von 10 mg_{PAK}/L und 15 Probenahmen bei einer PAK-Konzentration von 20 mg_{PAK}/L durchgeführt. Für die untersuchten Spurenstoffe ergaben sich im Detail folgende Befunde (siehe Tabelle 3 und 4):

Tabelle 3: Zusammengefasste Resultate bei einer PAK-Dosierung von 10 mg_{PAK}/L

10 mg _{PAK} /L	TOC	Benzo-triazol	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol
Minimale Elimination Kontrollanlage [%]	90	32	7	24	4	10
Maximale Elimination Kontrollanlage [%]	94	86	35	60	50	62
Mittlere Elimination Kontrollanlage [%]	92	66	19	42	27	40
Standardabweichung Elimination Kontrollanlage [± %]	1	14	10	12	14	15
Minimale Elimination Testanlage [%]	91	41	42	42	41	7
Maximale Elimination Testanlage [%]	94	89	72	71	78	67
Mittlere Elimination Testanlage [%]	93	70	59	57	65	43
Standardabweichung Elimination Testanlage [± %]	1	13	9	9	11	18

Tabelle 4: Zusammengefasste Resultate bei einer PAK Dosierung von 20 mg_{PAK}/L

20 mg _{PAK} /L	TOC	Benzo-triazol	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol
Minimale Elimination Kontrollanlage [%]	86	38	4	16	5	35
Maximale Elimination Kontrollanlage [%]	96	68	35	80	46	64
Mittlere Elimination Kontrollanlage [%]	93	60	19	40	31	51
Standardabweichung Elimination Kontrollanlage [± %]	3	8	11	19	12	8
Minimale Elimination Testanlage [%]	86	58	42	39	59	51
Maximale Elimination Testanlage [%]	96	75	73	100	79	78
Mittlere Elimination Testanlage [%]	93	67	57	58	70	69
Standardabweichung Elimination Testanlage [± %]	3	6	9	15	7	7

2.2 Arbeitspaket 2: Absetzverhalten

2.2.1 Versuchsdurchführung

Belebtschlamm der halbtechnischen Versuchsanlage

Zur Bestimmung des Schlammvolumenindexes wurde wöchentlich, beginnend mit Start der Aktivkohledosierung, in beiden Reinigungsstraßen der halbtechnischen Versuchsanlage der ISV im Labor des Stadtentwässerungsbetriebes Düsseldorf nach DIN EN 14702-1 (2010) ermittelt. Zusätzlich wurden direkt vor Ort in der Zeit vom 24.06.2013 bis 16.12.2013 weitere Absetzversuche nach DIN EN 14702-1 (2010) durchgeführt, in denen vor allem die Absetzgeschwindigkeit genauer betrachtet wurde (Lauterbach, 2014). Zu diesem Zweck wurden zwei Standzylinder aus Kunststoff (1.000 mL) am Rand des Belebungsbeckens aufgestellt, dadurch war ein zeitnahes Absetzen nach der Entnahme des Belebtschlammes (Mischprobe: Denitrifikation + Nitrifikation) realisierbar. Der Schlamm wurde für 30 Minuten abgesetzt, wobei die Schlammspiegelhöhe zuerst alle 2 und anschließend alle 5 Minuten aufgezeichnet wurde. Betrug das Schlammvolumen nach 30 Minuten über 250 mL, wurde der Versuchsablauf mit 500 mL Belebtschlamm und 500 mL Ablauf des Nachklärbeckens wiederholt.

Aktivkohledosierung zum Belebtschlamm des Großklärwerkes Düsseldorf-Süd

Für die zweite Versuchsreihe dieses Arbeitspakets wurden jeweils Mischproben bestehend aus gleichen Teilen (2 Liter) aus den Nitrifikations- und Denitrifikationszonen aller vier Belebungsbecken der Kläranlage Düsseldorf-Süd angefertigt. Die Absetzversuche wurden immer am Tag der Probenahme durchgeführt. Die Absetzversuche fanden in 1-Liter Standzylinder statt, wobei der Belebtschlamm während der gesamten Versuchsdauer in einem Becherglas unter kontinuierlichem Rühren gelagert wurde. Die PAK (5 mg_{PAK}/L, 10 mg_{PAK}/L, 20 mg_{PAK}/L und 40 mg_{PAK}/L) wurde mit einer Analysewaage abgewogen, dem Belebtschlamm hinzugefügt und dieser dann 30 Minuten belüftet. Der Versuchsaufbau sowie Bilder aus Belüftungs- und Absetzphase sind in Abbildung 2 dargestellt. Während des 30-minütigen Absetzversuches wurde zuerst alle zwei Minuten ein Wert für die Schlammspiegelhöhe abgelesen anschließend alle 5 Minuten. Es wurden stets ein Versuch mit und ohne PAK-Dosierung parallel durchgeführt, um eine Verschlechterung des Absetzverhaltens durch die Versuchsdauer als Einflussfaktor ausschließen zu können.



Abbildung 2: links: Versuchsaufbau PAK-Dosierversuche mit Belebtschlamm des Klärwerkes Düsseldorf-Süd, Mitte: Belüftungsphase, rechts: Absetzphase während der Versuchsdurchführung

2.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der ISV-Analysen zeigten, dass sich der ISV der Teststraße bereits kurz nach Beginn der Aktivkohledosierung im Vergleich mit dem ISV der Kontrollanlage erkennbar verringerte. Der Schlammvolumenindex der Testanlage betrug im Mittel 122 mL/g_{TS} und lag damit 19 mL/g_{TS} unter dem Mittelwert der Referenzstraße. Auszugsweise werden hier nur einige Ergebnisse der Untersuchungen mit Belebtschlamm der halbtechnischen Versuchsanlage dargestellt.

Absetzversuche mit Belebtschlamm der halbtechnischen Versuchsanlage

In der nachfolgenden Abbildung 3 sind auszugsweise die Schlammspiegelhöhen [mm] mit verdünnten Proben für die Versuchsmonate von Juli und Dezember dargestellt. So ist ein direkter Vergleich zwischen Referenz- und Teststraße möglich und die zeitliche Entwicklung wird ebenfalls deutlich. Die Kurven der verdünnten Proben wurden gewählt, um den Einfluss der Wandeinflüsse zu minimieren und so eine Beeinträchtigung der Absetzgeschwindigkeit zu vermeiden.

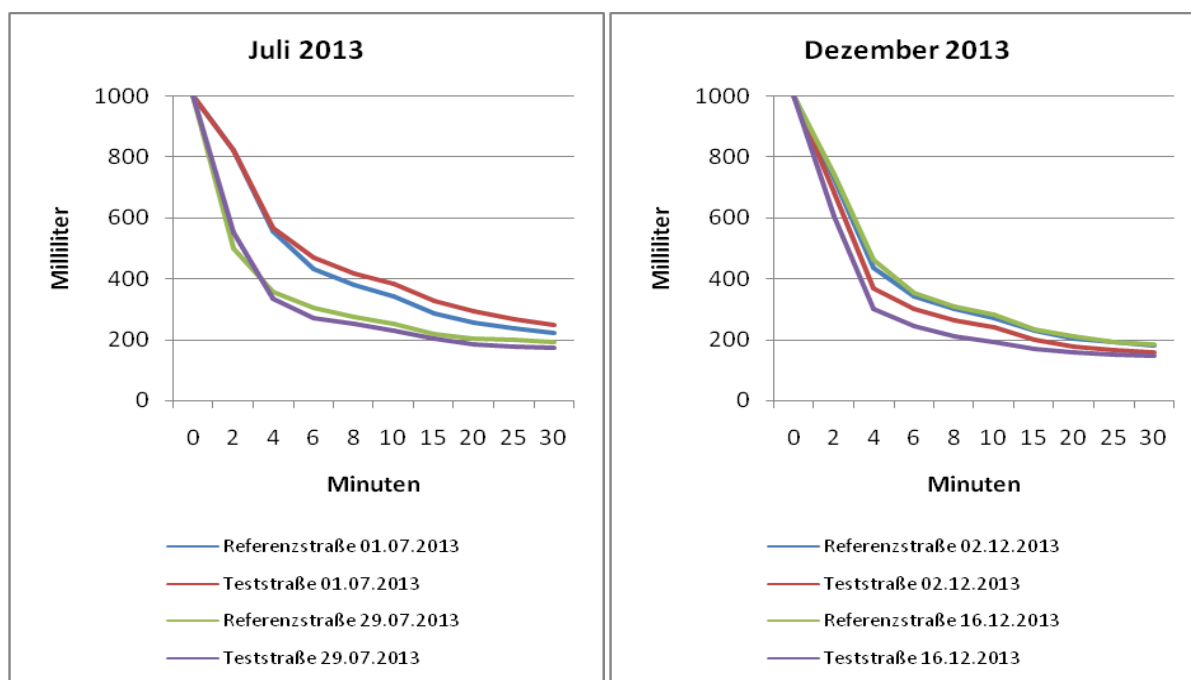


Abbildung 3: Absetzkurven der Referenz- und Teststraße im Vergleich Juli und Dezember 2013

Eine Verbesserung der Absetzeigenschaften zeigte sich bereits durch eine PAK-Dosierung von 10 mgPAK/L direkt während des Betriebes des Belebungsbeckens. Die Erhöhung der Dosiermenge auf 20 mg_{PAK}/L hatte eine weitere Verbesserung der Absetzeigenschaften zur Folge. In dieser Phase konnte der niedrigste Schlammindex in der Teststraße mit 91 mL/g bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass in beiden Reinigungsstraßen zwischenzeitlich vermehrt fadenförmige Bakterien vom Typ 021N auftraten, was eine Verschlechterung der Absetzeigenschaften nach sich zieht. Die Ergebnisse der Laborversuch zeigten, dass eine PAK-Zugabe bereits nach einer Kontaktzeit von 30 Minuten für ein besseres Absetzverhalten sorgt. Die schlechter werdenden Absetzeigenschaften des Belebtschlammes über die Versuchsdauer konnten mittels der Zuführung von PAK kompensiert werden.

2.3 Arbeitspaket 3: Entwässerungsverhalten

2.3.1 Versuchsdurchführung

Für die Entwässerungsversuche wurden Proben (Mischproben: Denitrifikation + Nitrifikation) des Belebtschlammes beider Reinigungsstraßen der halbtechnischen Versuchsanlage genommen. Dabei wurden die Versuche immer am Tag der Probenahme durchgeführt, um die Entwässerungseigenschaften nicht durch biologische Prozesse, Lagerung oder Temperaturunterschiede zu beeinflussen (DIN EN 12880-2a, 2001; Coskun, 2014). Im Labor wurden die Proben in Bechergläsern gelagert und kontinuierlich durchmischt. Aus diesen Gefäßen wurden die für die Zentrifugation erforderlichen Mengen entnommen und in die Zentrifugationsgefäße überführt. Bei der Zentrifuge handelte es sich um eine Laborzentrifuge „Multifuge X3 FR“ (Heraeus, max. Geschwindigkeit: 4.700 U/min). Die Versuche wurden durchgängig bei 20 °C durchgeführt. Nach jedem Lauf wurde das Zentrat direkt von dem zentrifugierten Schlamm abgetrennt. Die vollständige Liste der Versuche mit den entsprechenden Randbedingungen ist in Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Randbedingungen zu den jeweiligen Entwässerungsversuchen

Versuch	PAK-Dosierung [mg _{PAK} /L]	Ausgangsfeststoffgehalte TS [g/L]		Temperatur [°C]	Probenvolumen [ml]	Drehzahlen [U/min]	Dauer [min]
		oPAK	mPAK				
A	10	2,6	3,1	20	80	1.000, 1.500, 2.000, 3.000, 4.000, 4.700	3
						4.700	1, 5, 10, 15, 20
B	20	2,1	2,1	20	500	2.700, 3.700, 4.700	3
						4.700	1, 5, 10
C	20	2,0	2,0	20	500	2.700, 3.700, 4.700	3
						4.700	1, 5, 10, 20
D	20	3,0	3,0	20	500	4.700	2,5, 5, 10, 20, 30
E	20	2,1	2,1	20	500	2.700, 3.700, 4.700	2,5, 5, 10, 20,
F	20	2,0	2,1	20	500	2.700, 3.700, 4.700	2,5, 5, 10, 20,
G	20	1,7	2,0	20	500	2.700, 3.700, 4.700	2,5, 5, 10, 20,
H	20	3,0		20	500	4.700	5
	50	3,1		20	500		
	100	3,0		20	500		
I	20	2,8		20	500	4.700	5
	50	2,9		20	500		
	100	2,9		20	500		
	200	2,8		20	500		

In den letzten Versuchsreihen wurde PAK in den Belebtschlamm aus der Referenzstraße dosiert. Es wurden Konzentrationen von 20 – 200 mg_{PAK}/L dotiert. Der erweiterte Versuchsaufbau entsprach in diesem Fall dem Aufbau aus 2.2.1, wobei im Anschluss an die Belüftung die Schlämme bei 4.700 U/min für eine Dauer von 5 Minuten zentrifugiert wurden. Zusätzlich zu den Versuchen mit der Laborzentrifuge wurde in Einzelfällen die kapillare Fließzeit der beiden Schlämme nach DIN 14701-1 (2006) ermittelt.

2.3.2 Ergebnisse

Als Maß für das Wasserabgabevermögen des Belebtschlammes wurden in diesem Arbeitspaket der erreichte volumetrische Feststoffgehalt, die Überstände (Zentrate) und das abgesetzte Schlammvolumen aus den Versuchen mit der Laborzentrifuge sowie versuchsweise die spezifische kapillare Fließzeit (CST/TS) als Entwässerungskennwerte herangezogen. Beispielhaft sind in Abbildung 4 die Ergebnisse einer Versuchsreihe dargestellt. In dieser Versuchsreihe wurden 500 ml Belebtschlamm der Test- und Referenzstraße zeitgleich für drei Minuten bei steigender Umdrehungsgeschwindigkeit (2.700, 3.700, 4.700 U/min.) zentrifugiert. Die Ergebnisse zeigen keine relevanten Unterschiede zwischen den Belebtschlämmen der beiden Straßen.

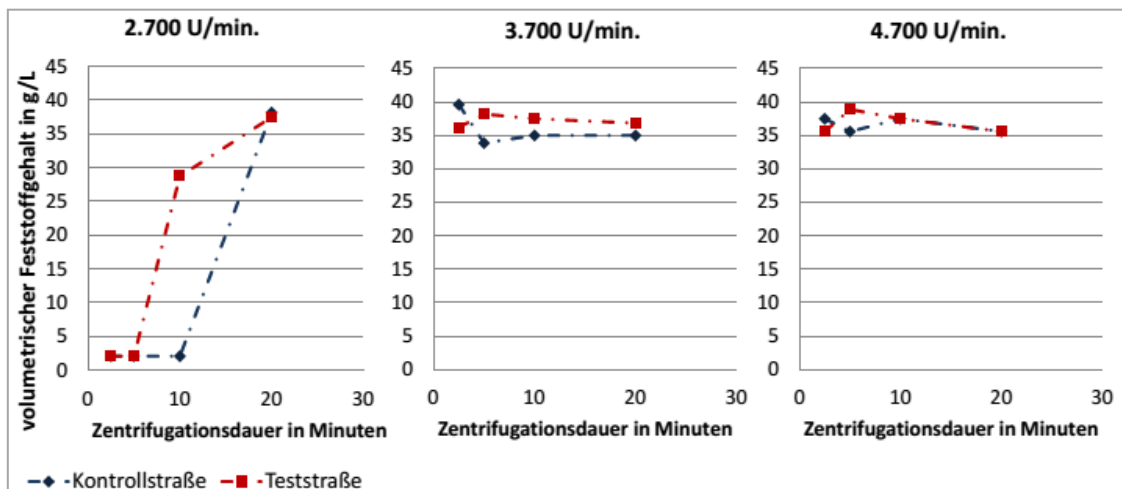


Abbildung 4: Volumetrischer Feststoffgehalt bei verschiedenen Zentrifugationsdauern und Umdrehungsgeschwindigkeiten Versuch E (TS-Gehalt: Teststr.: 2,1 g/L, Referenzstr.: 2,1 g/L)

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass weder die Versuche mit der Laborzentrifuge noch die Untersuchungen zur kapillaren Fließzeit zu einer eindeutigen Aussage bezüglich des Einflusses von Aktivkohle auf das Entwässerungsverhalten des Belebtschlammes führten. Besonders bei den Untersuchungen mit der Laborzentrifuge ist die Anfälligkeit für Ungenauigkeiten sehr hoch. Die Erhöhung der zentrifugierten Schlammmenge sollte Fehlerquellen verringern, konnte sie jedoch nicht vollständig eliminieren. Geringe Differenzen in den TS-Gehalten können durch Messungenauigkeiten, systematische Abweichungen der Sonden oder Fehler bei der Probenahme entstanden sein. Dennoch ist auch bei Proben mit sehr guten Ausgangsbedingungen keine eindeutige Auswirkung der Aktivkohledosierung auszumachen. Die Versuche deuten darauf hin, dass die Schlämme sich bei der Entwässerung nahezu identisch verhalten.

2.4 Arbeitspaket 4: Desorptionsversuche

2.4.1 Versuchsdurchführung

Desorptionsversuche an der RUB

Zur Ermittlung des Desorptionsverhaltens ausgewählter Mikroverunreinigungen im anaeroben Milieu wurde der mit Aktivkohle angereicherte Belebtschlamm der Teststraße der halbtechnischen Versuchsanlage über Nacht im Kühlschrank gelagert, um durch Absetzen eine Erhöhung des TS-Gehaltes zu erzielen. Anschließend wurden 10 Liter des Belebtschlammes in ein Becherglas überführt und unter kontinuierlichem Rühren eine Probe für die Bestimmung der Ausgangswerte der Spurenstoffkonzentrationen entnommen. Die Versuche wurden im Dreifachansatz durchgeführt (siehe Tabelle 6). Aus allen Versuchsreihen wurden Proben für die genaue Bestimmung des Ausgangsfeststoffgehaltes genommen sowie der pH-Wert gemessen. Die Batchflaschen wurden vor Versuchsbeginn ausgiebig mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen und somit direkt anaerobe Bedingungen zu erhalten. Anschließend wurden sie in einem temperierten Wasserbad platziert. Die genauen Randbedingungen der einzelnen Durchgänge und die entsprechenden Analysen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Randbedingungen der ersten anaeroben Batchversuche zur Desorption

	Durchgang 1	Durchgang 2	Durchgang 3
Flasche 1-3	Blindproben: Überschussschlamm Teststraße		
Flasche 4-6	Überschussschlamm Teststraße + 0,09 mL/L Ferrifloc		
Flasche 7-9	Überschussschlamm Teststraße + 500 mg/L Glucose (200 mg _{DOC} /L)		
Volumen	800 mL	800 mL	800 mL
Dauer	25 Tage	25 Tage	39 Tage
Temperatur	mesophil: 36 °C	thermophil: 55 – 56 °C	mesophil: 36 °C
Analytik Startproben	pH-Wert, DOC, TS-Gehalt, z. T. Glühverlust Spurenstoffkonzentration in der Wasserphase und auf den Feststoffen		
Analytik Endproben	pH-Wert, DOC, TS-Gehalt, z. T. Glühverlust Spurenstoffkonzentration in der Wasserphase		

Nach Beendigung der Versuche wurde eine Probe des Flascheninhalts in eine Vierkantglasflasche überführt und noch am selben Tag dem IUTA zur Spurenstoffanalytik überbracht.

Desorptionsversuche in den Chemisch-Biologischen Laboratorien Düsseldorf

Die zu untersuchenden Belebtschlämme der Kontroll- und Testanlage wurden im Mittel von etwa 3,0 g_{TS}/L auf 2,4 bis 2,7 % TR mittels Zentrifugation über drei Minuten bei 3.000 U/min aufkonzentriert, so dass aus jeweils 30 Liter Belebtschlamm drei Liter Rohschlamm (Sekundärschlamm) gewonnen wurden. Diese wurden in drei parallel laufende Desorptionsansätze (nach DIN 38 414-8, 1985) getrennt nach Test- und Kontrollanlage aufgeteilt. Eine Probe des Schlammes und ein Teil des Zentratwassers wurden zur Spurenstoffanalytik an das IUTA gesendet.

Die Desorptionsansätze wurden mit 10 mL ausgefaultem Schlamm pro 500 mL Rohschlamm angeimpft. Nach einer 36- bis 43- tägigen Faulzeit bei 35 bis 37 °C wurden die Versuche beendet. Die ausgefaulten Schlämme wurden wie zu Beginn zentrifugiert und der erhaltene Dickschlamm mit etwa 10 % TR und das separierte Faulwasser getrennt zur Spurenstoffanalytik transportiert. Zu Beginn und am Ende der anaeroben Batchversuche wurden der Trockenrückstand nach DIN EN 12880-2a (2001) und der Glühverlust nach DIN EN 12879-3a (2001) bestimmt.

2.4.2 Ergebnisse

Erste Desorptionsversuche an der RUB

Für die Auswertung wurden in jeder Batchflasche die gelösten Konzentrationen der ausgewählten Stoffe in $\mu\text{g/L}$ zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende analysiert. Dabei kann festgehalten werden, dass die Konzentrationen der Mikroverunreinigungen Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol in der wässrigen Phase des Belebtschlammes durch Aufenthalt im anaeroben Milieu anstiegen. Gründe hierfür können in der Freisetzung der an den Schlamm adsorbierten Stoffe bedingt durch die Hydrolyse der Biomasse oder auch in einer Desorption der Stoffe von der Aktivkohleoberfläche liegen. Im Gegensatz zu den anderen Stoffen wird das Antibiotikum Sulfamethoxazol unter anaeroben Bedingungen abgebaut oder umgewandelt und ist in den Endproben nicht mehr nachweisbar. Exemplarisch sind in der nachfolgenden Abbildung 5 die Ergebnisse für Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac aus Versuchsreihe 3 dargestellt. Die Start- und Endkonzentrationen dürfen dabei nicht absolut betrachtet werden, die Rücklösung hängt vielmehr von der Menge der in die Batchreaktoren zugeführten Schlammmenge ab. Ein direkter Rückschluss auf Konzentrationen im Kläranlagenbetrieb ist nicht zu ziehen.

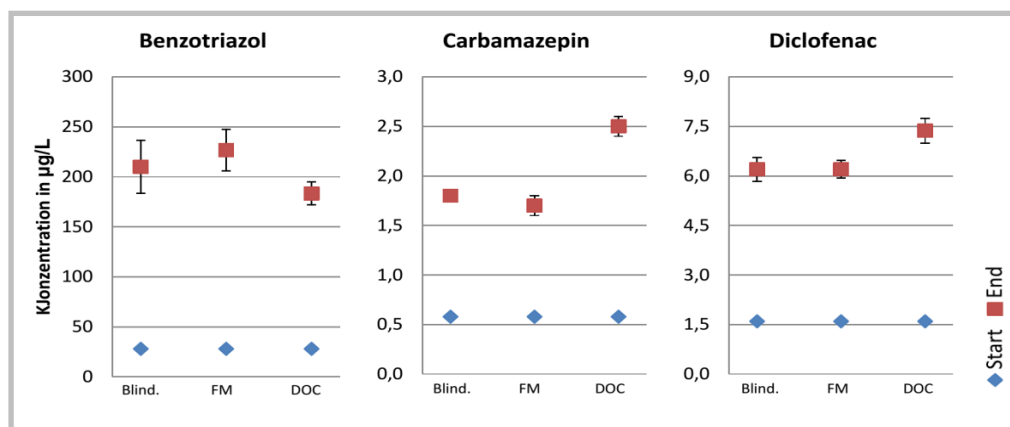


Abbildung 5: Gegenüberstellung der Start- und Endkonzentrationen der Mikroverunreinigungen Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac aus den anaeroben Batchversuchen der Versuchsreihe 3 (mesophil: 36 °C, Versuchsdauer = 38 Tage)

Desorptionsversuche in den Chemisch-Biologischen Laboratorien Düsseldorf

Die Ergebnisse der Batchversuche unter realen Trockenmassekonzentrationen konnten die ersten Ergebnisse bestätigen. Ein über alle Versuche übereinstimmendes quantitatives Ergebnis zur Rücklösung konnte jedoch für keinen der betrachteten Spurenstoffe gefunden werden; lediglich für Sulfamethoxazol gibt es Hinweise auf einen vollständigen Abbau und/oder eine vollständige Metabolisierung, da diese Werte (wie bereits in den ersten Versuchsreihen) in allen Proben der Testanlage nach Ausfäulung unter der Bestimmungsgrenze lagen. Die gelösten Konzentration der Stoffe Benzotriazol, Diclofenac, Carbamazepin bestätigen in allen auswertbaren Versuchen die Ergebnisse aus Teil I und ergeben zum Ende aller Batchversuch mit Belebtschlamm der Teststraße höhere Werte als zu Versuchsbeginn. Metoprolol weist übereinstimmend mit Teil I sehr geringe Konzentrationserhöhungen auf. Die Batchversuche mit Schlamm der Referenzstraße weisen ebenfalls Konzentrationserhöhungen auf.

2.5 Arbeitspaket 5: mathematische Simulation

2.5.1 Versuchsdurchführung

Tracerversuche

Die Tracerversuche wurden mit Natriumchlorid (NaCl) und Uranin (Dragocolor®) durchgeführt (Böckmann, 2013). Die Detektion von NaCl erfolgte durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, wobei die Hintergrundleitfähigkeit des verwendeten Brauchwassers im Mittel bei etwa 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ lag. Die Versuche wurden mit einer Zugabemenge von 50 kg NaCl durchgeführt. Als Fluoreszenztracer wurde Uranin verwendet. Die Messung im Ablauf der halbtechnischen Versuchsanlage erfolgte photometrisch. Die Zugabemenge von Uranin betrug im ersten Versuch 200 g und wurde in weiteren Versuchen auf 100 und anschließend auf 50 g reduziert. Beide Tracer wurden mithilfe der sogenannten „Pulse Input“ Methode eingebracht. Durch Variation der Zulaufvolumenströme sowie interner Rezirkulation und Schlammrückführung wurden verschiedene Betriebsszenarien erzeugt. Die Versuchseinstellungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Übersicht der Versuchseinstellungen der Tracerversuche in Düsseldorf

Versuch Nr.	Volumenstrom (konstant)	Interne Rezirkulation	Schlammrückführung	Tracer	Bemerkung
1	1,6 m ³ /h	-	-	NaCl	Mittler TW-Zulauf Klärwerk
2	2,5 m ³ /h	-	-	NaCl	Max. realisierbar Versuchsanlage
3	0,7 m ³ /h	-	-	NaCl	Mindestzulauf Klärwerk
4	1,6 m ³ /h	4,8 m ³ /h	0,8 m ³ /h	NaCl und Uranin	Mittlerer TW-Zulauf + RZ u. RS
5	1,6 m ³ /h	4,8 m ³ /h	0,8 m ³ /h	NaCl und Uranin	Mittlerer TW-Zulauf + RZ u. RS
6	1,3 m ³ /h	5,2 m ³ /h	1,3 m ³ /h	Uranin	Betriebszustand Versuchsanlage

Die Versuche 1 bis 5 wurden mit Brauchwasser durchgeführt, während Versuch 6 im realen Anlagenbetrieb stattfand (Überschussschlammabzug ca. 2 % des Zulaufvolumenstroms). Die Auswertung der NaCl-Versuche erfolgte durch Reduzierung der gemessenen Leitfähigkeit um die Hintergrundleitfähigkeit. Für die Auswertung der Uranintracer wurde aus den gemessenen Extinktionen mithilfe einer Kalibriergeraden die Uraninkonzentration berechnet.

Simulation

Die modelltechnische Abbildung der Versuchskläranlage Düsseldorf erfolgte mithilfe des Softwarepakets Simba 6.5 (IFAK, 2012). Für die Simulation der Aufenthaltszeitverteilung der Spurenstoffe wurde ein eigenständig definiertes Modell, das „tracer-model“, erarbeitet, das Transport und Durchmischungsprozesse abbildet. Der Zufluss zur Modellanlage wurde aus den Komponenten Zulaufvolumenstrom und Spurenstoffkonzentration zusammengesetzt. Dabei wurde der Zulauf einmal als konstanter Volumenstrom mit einer Spurenstoffkonzentration als Peak dargestellt und zusätzlich mithilfe des vordefinierten Blocks „Tagesgang“ als sich täglich wiederholende, variable Tagesgänge in das Modell eingliedert.

2.5.2 Ergebnisse

Beispielhaft sind hier die Ergebnisse einiger NaCl-Tracerversuche dargestellt. Es ergibt sich eine Kurve der NaCl-Konzentration über die Zeit (C-Kurve, Abbildung 6, links) und eine Kurve der zurückgewonnenen Tracermengen im Zeitverlauf (F-Kurve, Abbildung 6, rechts).

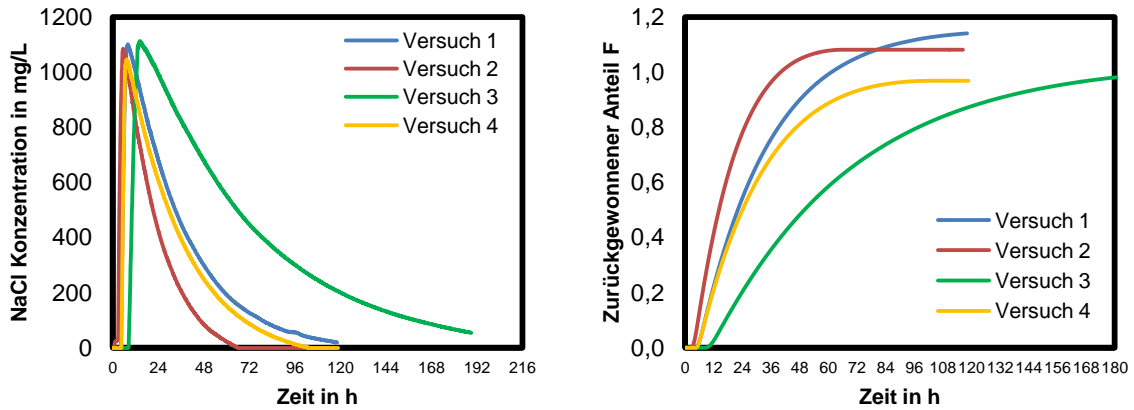


Abbildung 6: C (links) und F Kurven (rechts) der Versuche 1 bis 4

Das Belebungsbecken der Versuchskläranlage Düsseldorf (Abbildung 7) wurde in Simba durch zwei volldurchmischten Reaktoren mit je 20 m³ Volumen repräsentiert.

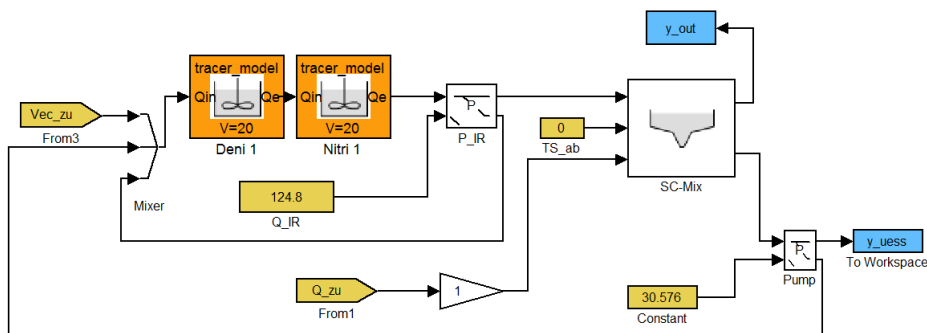


Abbildung 7: Modell der Versuchskläranlage Düsseldorf

Die Kalibrierung des hydraulischen Modells erfolgte auf Basis der Ergebnisse der Tracerversuche. In der nachfolgenden Abbildung 8 werden beispielhaft einige Simulationsergebnisse den entsprechenden Messergebnissen gegenübergestellt.

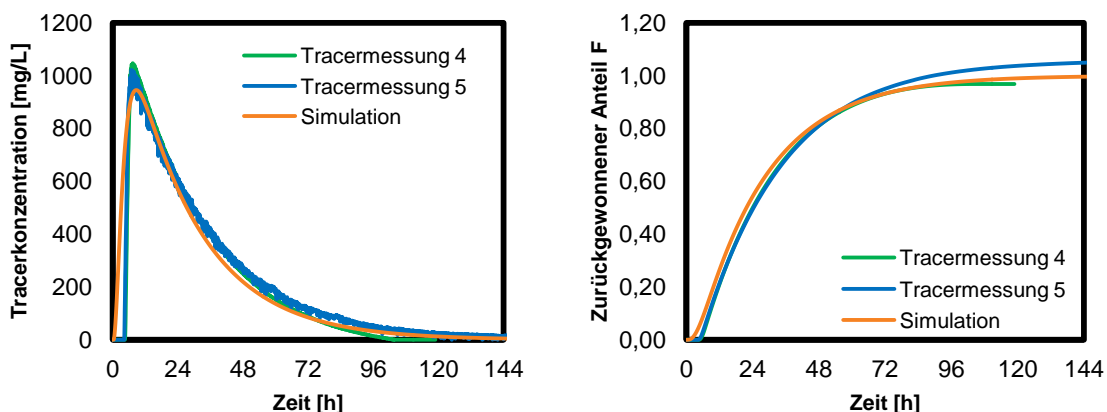


Abbildung 8: Kalibrierung des Modells anhand der C (links) und F Kurven (rechts) von V 4 und 5

Zur Validierung des kalibrierten Modells wurde der letzte Tracerversuch herangezogen. Die Messergebnisse konnten durch das Modell auch in diesem Fall sehr gut abgebildet werden.

Für die Erarbeitung geeigneter Probenahmestrategien zur Überwachung von Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen wurden die nachfolgend genannten Szenarien simuliert und anschließend mögliche Probenahmestrategien (24-h-MP, 24-h-MP um die theoretische Aufenthaltszeit verschoben, 48-h-MP, 72-h-MP) angewendet, um deren Eignung für das jeweilige Szenario zu prüfen.

Szenario 1: Stoßweises Auftreten von Spurenstoffen im Kläranlagenzulauf, Zulaufvolumenstrom konstant → Erzeugung eines Peaks für die Dauer von einer Stunde

Szenario 2: Verstärktes Auftreten im Kläranlagenzulauf zweimal pro Tag (z.B. Benzotriazol, Ort et al., 2005), Zulaufvolumenstrom konstant → Erzeugung zweier Peaks von je einer halben Stunde Dauer (14 und 0 Uhr)

Szenario 3: Konstanter Zufluss über 24 Stunden → Einmaliger konstanter Zulauf über 24 Stunden

Szenario 4: Darstellung eines realistischeren Zuflusses → Erzeugung eines dynamischen Tagesgangs und Abbildung im Modell (zusätzlich Untersuchung zeit- und mengenproportionale Probenahme)

Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass die Bewertung von Eliminationsleistungen von Spurenstoffen sehr stark durch die gewählte Probenahmestrategie beeinflusst wird. Grund dafür ist das verzögerte Auftreten der Spurenstoffe im Ablauf der Kläranlage über mehrere Tage. Eine um die theoretische Aufenthaltszeit verschobene Probenahme im Ablauf stellte sich ebenfalls als ungeeignet heraus, da die tatsächliche Aufenthaltszeit in der Regel nicht mit der theoretisch berechneten übereinstimmt. Die zeitgleiche Entnahme von 72 h MP im Zu- und im Ablauf hat sich als effektivste Variante herausgestellt, da hier ein möglichst großer Anteil der Spurenstofffracht erfasst wird und Variationen durch Konzentrationsanstiege oder Änderungen des Volumenstroms weniger Einfluss auf das Ergebnis der Untersuchung haben. Des Weiteren sind mengenproportionale Probenahmen gegenüber den zeitproportionalen zu bevorzugen, da der Volumenstrom großen Einfluss auf die Aufenthaltszeitverteilung der Spurenstoffe im Ablauf ausübt.

3 Sonstige Aufgaben und Erkenntnisse

3.1 Besondere Auffälligkeiten

Aufgrund eines technischen Defektes mussten während des Betriebes kurz nacheinander beide Rücklaufschlammumpen ausgetauscht werden. Beim Ausbau der zu Versuchsbeginn neuen Rotoren fiel ein eindeutiger Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit der beiden Rotoren ins Auge (siehe Abbildung 9).



Abbildung 9: Ausgebaute Rotoren der Rücklaufschlammumpen der halbtechnischen Versuchsanlage. Links: Rotor der Referenzstraße ohne sichtbare Verschleißerscheinungen. Rechts: Rotor der Teststraße mit deutlichen Abrasionsspuren

Während die Oberfläche des Rotors der Referenzstraße kaum sichtbare Abnutzungserscheinungen aufwies, zeichneten den Rotor der Teststraße deutliche Abrasionsspuren. Die Einkerbungen scheinen in direktem Zusammenhang mit der PAK-Dosierung zu stehen. Dieser Punkt ist bei der Einrichtung eines PAK-Verfahrens auf einer großtechnischen Anlage bei der Pumpenwahl zu beachten.

3.2 Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen des Tags des Wassers am 22.03.2013 wurde auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd eine Informationsveranstaltung durchgeführt. Im Anschluss daran wurde das Projekt in zahlreichen Zeitungs- und Zeitschriftenartikeln sowie in der WDR-Sendung Lokalzeit Düsseldorf vorgestellt.

Herr Dr. Bernd Pehl und Herr Dr.-Ing. Manfred Lübken präsentierten im Rahmen des 13. IFWW-Fachkolloquiums am 29.05.2013 (Titel: Spurenstoffelimination - wirtschaftliche, technische und ökologische Aspekte) einen Vortrag zum Einsatz von reaktiver Aktivkohle aus Wasserwerken zur Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen am Beispiel Düsseldorf (Lübken et al., 2013). Zusätzlich wurde das Projekt im Rahmen des Bochumer Workshops Siedlungswasserwirtschaft sowie auf der IFAT Entsorga 2014 in München dem Publikum als Poster vorgestellt und an der Ruhr-Universität Bochum in verschiedenen Vorlesungen durch Prof. Dr. Marc Wichern erläutert.

Abschließend ist ein Erfahrungsbericht im Schwerpunkttheft Spurenstoffe der Korrespondenz Abwasser, Abfall, ein Beitrag auf dem 32. Bochumer Workshop Siedlungswasserwirtschaft sowie eine weitere Veröffentlichung in einem englischsprachigen Fachjournal (z.B. Water, Science & Technology) geplant.

4 Schlussfolgerungen und Gesamtbetrachtung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die reaktivierte Pulveraktivkohle aus dem Wasserwerk Düsseldorf-Holthausen durchaus gut für den Einsatz zur Adsorption einiger Mikroverunreinigungen eignet. Die Dosierung direkt in das Belebungsbecken hat sich dabei als praktikable Verfahrensvariante erwiesen, die ohne großen finanziellen, betriebstechnischen und baulichen Aufwand in ein bestehendes System integrierbar ist.

Mit der direkten Dosierung von $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{L}$ in die Belebung ist eine signifikant bessere Elimination der Stoffe Carbamazepin ($59 \pm 9 \%$), Diclofenac ($57 \pm 9 \%$) und Metoprolol ($65 \pm 11 \%$) im Vergleich zur Referenzstraße (Carbamazepin: $19 \pm 10 \%$, Diclofenac: $42 \pm 12 \%$, Metoprolol: $27 \pm 4 \%$) erzielt worden. Für Benzotriazol und Sulfamethoxazol ergab sich keine deutliche Verbesserung der Elimination gegenüber der Referenzanlage. Die Verdoppelung der PAK-Konzentration auf $20 \text{ mg}/\text{L}$ zeigte nur für Metoprolol und Sulfamethoxazol einen Effekt. Für Metoprolol ergab sich eine um 5-%-Punkte verbesserte mittlere Elimination, während sich für Sulfamethoxazol im Mittel eine deutlich höhere Elimination zeigte ($20 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{L}$: $69 \pm 7 \%$, $10 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{L}$: $43 \pm 18 \%$).

Die Ergebnisse der Absetzversuche und auch der Routineanalytik der Belebtschlämme zeigten, dass die direkte PAK-Dosierung eine leichte Verbesserung der Absetzeigenschaften zur Folge hat. Der Schlammvolumenindex der Testanlage betrug im Mittel $122 \text{ mL}/\text{g}_{\text{TS}}$ und lag damit $19 \text{ mL}/\text{g}_{\text{TS}}$ unter dem Mittelwert der Referenzstraße.

Für den Einfluss der Aktivkohle auf die Schlammentwässerung deuten die vorliegenden Ergebnisse insgesamt darauf hin, dass sich die Schlämme mit und ohne PAK bei der Entwässerung sehr ähnlich verhalten.

Mit den Versuchen zur Desorption im anaeroben Milieu konnte kein abschließendes quantitatives Ergebnis für die ausgewählten Mikroverunreinigungen ermittelt werden, obgleich es für die Stoffe Benzotriazol, Diclofenac und Carbamazepin während der anaeroben Batchversuche mit Belebtschlamm zu Erhöhungen der Spurenstoffkonzentration in der Wasserphase kommt. Die Konzentration von Sulfamethoxazol lag im Gegensatz zu den genannten Spurenstoffen nach den anaeroben Versuchen unter der Bestimmungsgrenze, so dass von einem vollständigen Abbau oder einer vollständigen Metabolisierung dieser Substanz ausgegangen werden kann. Die Metoprololkonzentration wurde in den anaeroben Versuchen nur geringfügig erhöht. Die anaeroben Versuche mit Belebtschlamm der Referenzstraße ohne PAK-Dosierung zeigen, dass dort ebenfalls eine Konzentrationserhöhung in der Wasserphase stattfindet. Teilweise ist die Rücklösung der Spurenstoffe Benzotriazol, Diclofenac und Carbamazepin dort in ähnlicher Größenordnung wie die Rücklösung, die im PAK-angereicherten Schlamm zu messen ist.

Es bleibt demnach offen, ob die beobachteten Konzentrationsänderungen in der flüssigen Phase des Anaerobreaktors eine Folge der Hydrolyse des Faulschlammes oder eine tatsächliche Rücklösung von der Oberfläche der PAK ist.

Durch das Arbeitspaket Simulation konnte der große Einfluss der Probenahmestrategie auf die ermittelten Eliminationsleistungen der Spurenstoffe aufgezeigt werden. Hierbei hat sich die zeitgleiche Entnahme von 72-Stunden-Mischproben im Zu- und im Ablauf als die beste Variante herausgestellt. Dadurch wird ein möglichst großer Anteil der Spurenstofffracht erfasst und Variationen durch Konzentrationsanstiege oder Änderungen des Volumenstroms haben nur geringen Einfluss auf das Bilanzergebnis. Des Weiteren ist die mengenproportionale der zeitproportionalen Probenahme gegenüber zu bevorzugen. Um die Probenahme stoffspezifisch genauer anpassen zu können, wäre die Kenntnis der Tagesgänge einzelner Mikroschadstoffe erforderlich.

Den Erkenntnissen dieses Projektes folgend ergibt sich in einigen Punkten vertiefter Forschungsbedarf. Zum einen sollten sowohl zum Einsatz der Wasserwerkskohle als auch zur Direktdosierung weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um genaueren Aufschluss über die teils von der Literatur abweichenden Eliminationsleistungen zu erhalten. Dabei wäre zu klären, welche Adsorptionskapazität die verwendete Wasserwerkskohle aufweist und ob diese mit der Kapazität einer Industriekohle vergleichbar ist. Für die nachfolgenden Schlammbehandlungsstufen konnten durch die direkte Dosierung von Pulveraktivkohle ins Belebungsbecken keine Nachteile festgestellt werden. Dennoch sollten zu diesem Thema weitere Untersuchungen erfolgen. Dabei wären besonders Betrachtungen im Pilotmaßstab von Vorteil, da Eindick- und Entwässerungsergebnisse aus dem Labormaßstab nur schwer auf Großanlagen übertragbar sind.

Zum anderen ergibt sich weiterer dringender Forschungsbedarf im Hinblick auf eine mögliche Rücklösung, den Abbau und die Metabolisierung der Spurenstoffe im Zuge der anaeroben Stabilisierung von mit PAK versetzten Belebtschlämmen. Dabei ist es vor allem relevant, die tatsächliche Rücklösung von der Kohle zu quantifizieren. Zu diesem Zweck sind weitere Vergleichsuntersuchungen mit Belebtschlamm ohne Aktivkohlezusatz erforderlich. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann noch nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass signifikante Spurenstoffanteile über die Prozesswässer der Kläranlage in die Belebungsstufe zurückgeführt werden.

5 Literaturverzeichnis

Arge Spurenstoffe NRW (2013) Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen, Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6 (Arge), Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). Schlussbericht Phase 2

Bendt, T. (2012) Laborkläranlagen mit Stickstoffelimination und vermehrter biologischer Phosphorelimination. Vom Wasser Das Journal, Vol. 110,(4), 115 -119

Böckmann, D (2013) Darstellung der Aufenthaltszeitverteilung von Mikroverunreinigungen am Beispiel der Kläranlage Schwerte und der Versuchskläranlage Düsseldorf - Ableitung von Strategien zur Optimierung der Probenahme. Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

Coskun, P. (2014) Einfluss von PAK-Dosierung in die biologische Reinigungsstufe auf das Entwässerungsverhalten des Belebtschlamm. Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

DIN 38414-8 (1985) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Schlamm und Sediment (Gruppe S), Bestimmung des Faulverhaltens, Teil 8, 15. Lieferung, ISBN 978-3-410-23525-5 (Beuth), ISBN 978-3-527-33141-3 (Wiley-VCH)

DIN EN 12879-3a (2001) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Schlamm und Sediment (Gruppe S), Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse, Teil 3a, 51. Lieferung, ISBN 978-3-410-23525-5 (Beuth), ISBN 978-3-527-33141-3 (Wiley-VCH)

DIN EN 12880-2a (2001) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Schlamm und Sediment (Gruppe S), Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts, Teil 2a, 51. Lieferung, ISBN 978-3-410-23525-5 (Beuth), ISBN 978-3-527-33141-3 (Wiley-VCH)

DIN EN 14701-1 (2006) Charakterisierung von Schlämmen – Filtrationseigenschaften – Bestimmung der kapillaren Fließzeit. Teil 1, Berlin: Beuth Verlag GmbH

DIN EN 14702-1 (2010) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Charakterisierung von Schlämmen- Absetzeigenschaften, Teil 1: Bestimmung der Absetzbarkeit (Bestimmung des Schlammvolumens und des Schlammvolumenindex), 79. Lieferung, ISBN 978-3-410-23525-5 (Beuth), ISBN 978-3-527-33141-3 (Wiley-VCH)

Lauterbach, S. (2014) Einfluss der Dosierung von Pulveraktivkohle auf die Absetzeigenschaften von Belebtschlamm. Projektarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Bochum

Lübken, M., Clausen, K., Pehl, B., Wichern, M. (2013) Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser unter Einsatz reaktiver Pulveraktivkohle aus Trinkwasserwerken. 13. IFWW-Fachkolloquium, 29.05.2013, Haltern am See

Ort, C., Schaffner, C., Giger, W., Gujer, W. (2005): Modeling stochastic load variations in sewer systems. *Water Science and Technology*, Vol. 52 (5), 113 – 122

Sørensen, T. (1948) A method of establishing groups of equal amplitude in Plant sociology based on similarity of species and its application to analyses of the vegetation on Danish commons. *Kongelige Danske Videnskabernes Selskab* 5 (4), 1 – 34