



Eigenbetrieb Abwasser
der Stadt Ennigerloh

Abschlussbericht

Pilotbetrieb einer Pulveraktivkohle- Adsorptionsstufe auf der Kläranlage Ennigerloh

Gefördert durch:

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



 **Ingenieurbüro
Rummler + Hartmann
GmbH**

Havixbeck, im Februar 2017

Auftraggeber: Eigenbetrieb Abwasser der Stadt Ennigerloh
Marktplatz 1
59320 Ennigerloh

.....
Tünte, Betriebsleiter

Aufgestellt durch: Ingenieurbüro Rummler + Hartmann GmbH
Hohenholter Straße 14 a
48329 Havixbeck

Bearbeitung: Harmjanßen B.Eng.



.....
Dipl.-Ing. Manfred Rummler

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Versuchsaufbau	1
2.1	Versuchsplanung.....	1
2.2	Versuchsdurchführung.....	5
3	Versuchsergebnisse.....	14
3.1	Ergebnisse beim Betrieb mit der PAK Carbopal AP von Donau Carbon	18
3.2	Ergebnisse beim Betrieb mit der PAK CW 20 von Silcarbon.....	19
3.3	Ergebnisse beim Betrieb mit der PAK TH 90 I von Silcarbon	21
3.4	Auffälligkeiten	22
4	Fazit.....	23
5	Zusammenfassung	24
6	Literaturverzeichnis	25

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Fließschema der Vorzugsvariante aus der Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination - Kläranlage Ennigerloh (Harmjanßen und Rummler, 2014) ...	2
Abbildung 2:	Geplanter Aufbau der Pilotanlage	3
Abbildung 3:	Fließschema der Pilotanlagen	6
Abbildung 4:	Foto der Pilotanlage aus östlicher Sicht.....	7
Abbildung 5:	Foto der Pilotanlage aus nordwestlicher Sicht	7
Abbildung 6:	Trübungsmessung der Tuchfiltration.....	17

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eliminationsraten aus allen verwertbaren Proben.....	15
Tabelle 2:	Ergebnisse zur Recherche bezüglich des Rückhalts in der Biologie (n = Anzahl der Ergebnisse)	16

Tabelle 3: Eliminationsraten bei Verwendung der PAK Carbopal AP..... 18
 Tabelle 4: Eliminationsraten bei Verwendung der PAK CW 20..... 20
 Tabelle 5: Eliminationsraten bei Verwendung der PAK TH 90 I 21
 Tabelle 6: Eliminationsraten der nicht verwertbaren Proben 23

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Definition
ACP	Allgemeine physikalisch-chemische Parameter
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
FHM	Flockungshilfsmittel
FM	Fällmittel
MID	Magnetisch induktiver Durchflussmesser
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
N	Stickstoff
PAK	Pulveraktivkohle

1 Einleitung

Aufgrund der im Jahr 2015 ablaufenden Einleitungserlaubnis und der allgemeinen Diskussion zur Verschärfung der Überwachungswerte im Rahmen zukünftig erteilter Erlaubnisse forderte die Bezirksregierung Münster von den Betreibern der Kläranlage Ennigerloh die Aufstellung eines Zeit- und Maßnahmenplanes zur Verbesserung der Abwasserreinigung.

Nachdem vom Eigenbetrieb Abwasser der Stadt Ennigerloh eine Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination für die Kläranlage Ennigerloh in Auftrag gegeben und diese vom Ingenieurbüro Rummler + Hartmann GmbH bearbeitet wurde, folgte die Vorstellung der Studie bei der Bezirksregierung Münster mit anschließender Abstimmung über das weitere Vorgehen der zukunftsorientierten Abwasserreinigung in Ennigerloh. Es wurde vereinbart, dass weitergehende Maßnahmen ergriffen werden sollen, um die Abwasserreinigung zu verbessern.

Nach Abstimmung mit Vertretern des Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MKULNV) und der Bezirksregierung Münster wurde beschlossen, die in der Machbarkeitsstudie vorgeschlagene Vorzugsvariante im kleintechnischen Maßstab zu testen. Diese Pilotanlage zur Mikroschadstoffelimination mittels Pulveraktivkohle(PAK)-Adsorption sollte weitere Erkenntnisse darüber liefern, wie weit die allgemeinen physikalisch-chemischen Parameter (ACP) sowie die im Rahmen der Analytik zur Machbarkeitsstudie auffällig gewordenen Mikroschadstoffe weitergehend reduziert werden können. Die Kosten für den Bau und Betrieb dieser Pilotanlage wurden in Anlehnung an die Förderrichtlinie „Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW“ – Förderbereich 3 mit 70 % gefördert.

Die Vertreter der Eigenbetriebe Abwasser der Stadt Ennigerloh beauftragten letztlich das Ingenieurbüro Rummler + Hartmann GmbH mit der Planung und Begleitung der Pilotanlage.

Seitens der Bezirksregierung Münster wurde durch diese Maßnahmen eine Verlängerung der Einleiterlaubnis bis 2017 gewährt.

2 Versuchsaufbau

2.1 Versuchsplanung

Zur Mikroschadstoffelimination eignen sich mehrere unterschiedliche Verfahren. Diese unterscheiden sich in der Verfahrensweise, den Investitions- und Betriebskosten. Im Rahmen der Machbarkeitsstudie „Möglichkeiten der Elimination anthropogener Spurenstoffe in der Kläranlage Ennigerloh“ wurde letztlich ein PAK-Adsorptionsverfahren zur Mikroschadstoff-

elimination vorgeschlagen, dessen wesentlichen Verfahrensstufen und verfahrenstechnischen Abläufe durch die geplante Pilotanlage nachgebildet werden sollten.

Das Fließschema der Vorzugsvariante aus der Machbarkeitsstudie ist in Abbildung 1 dargestellt.

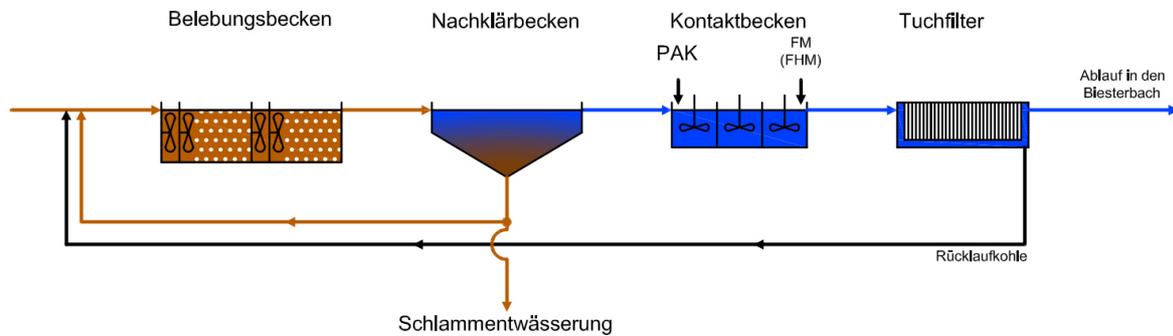


Abbildung 1: Fließschema der Vorzugsvariante aus der Machbarkeitsstudie zur Mikroschadstoffelimination - Kläranlage Ennigerloh (Harmjanßen und Rummler, 2014)

Die in Abbildung 1 ersichtliche Vorzugsvariante war in der Form im kleintechnischen Maßstab nicht unverändert umsetzbar. Grund dafür war, dass diese mit der herkömmlichen biologischen Abwasserreinigung der Kläranlage Ennigerloh verknüpft ist. Bei einer großtechnischen Anlage würde das abgesaugte PAK-Schlamm-Gemisch vom Tuchfilter in den Zulauf der Belebungsbecken geführt werden, womit die Adsorptionskapazität der PAK bestmöglich ausgenutzt wird und hierdurch eine effizientere Eliminationsrate hinsichtlich ACPs und Mikroschadstoffe zu erwarten ist. Auf diese Rezirkulation wurde bei der Planung der Pilotanlage verzichtet, da andernfalls auch die biologische Stufe der Kläranlage kleintechnisch hätte nachgebaut werden müssen, womit ein erheblicher Mehraufwand verbunden gewesen wäre.

Die Pilotanlage sollte nun wie in Abbildung 2 umgesetzt und in Absprache mit Vertretern des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MKULNV) über einen Zeitraum von 6 Monaten, von Anfang April bis Ende September 2016, betrieben werden. Es wurden die folgenden drei Pulveraktivkohlen für den Pilotbetrieb gewählt:

1. Versuchszeitraum: Carbopal AP (auf Braunkohlebasis) von Donau Carbon
2. Versuchszeitraum: CW 20 (auf Holzkohlebasis) von Silcarbon
3. Versuchszeitraum: TH 90 I (auf Kokosnussschalenbasis) von Silcarbon

Für die Umsetzung der Pilotanlage wurden zwei wichtige Komponenten gemietet, die Pulveraktivkohle-Dosieranlage PAKDOS 60 von der Firma Werner Dosiertechnik (WDT) und eine TF2S-Tuchfiltration von der Firma Mecana.

Für den Betrieb der Pilotanlage war geplant, den Kontaktreaktor intervallgesteuert mit dem Ablaufwasser der Nachklärbecken zu beschicken, sodass sich ein Durchfluss in der Pilotanlage von $15 \text{ m}^3/\text{h}$ einstellen kann. Es war beabsichtigt, dies mithilfe einer füllstandgeregelten Zuförderpumpe zu realisieren, welche in Abhängigkeit vom Füllstand im Kontaktreaktor geregelt werden sollte. Anschließend würde das Wasser im freien Gefälle die Pilotanlage durchfließen.

Es war geplant, in den Kontaktreaktor eine PAK-Suspension durch die Pulveraktivkohle(PAK)-Dosierstation einzuleiten und zu verrühren, sodass dem Durchfluss entsprechend etwa eine PAK-Konzentration von 15 mg/l eingestellt werden konnte. Die hierbei geplante Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor lag bei etwa 30 Minuten. Hier sollten die wesentlichen Frachten der Mikroschadstoffe von der PAK adsorbiert werden.

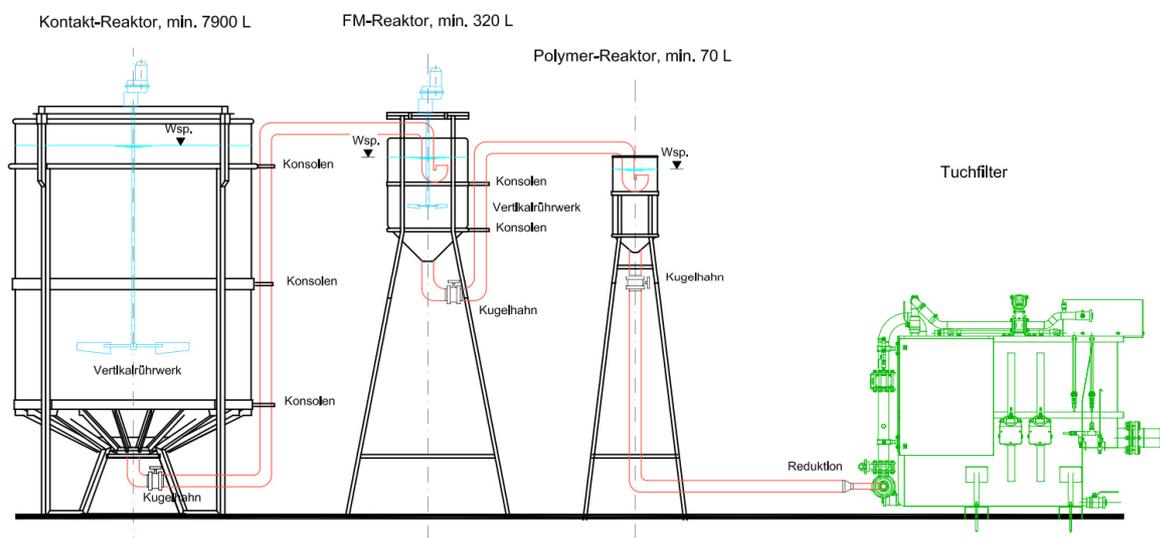


Abbildung 2: Geplanter Aufbau der Pilotanlage

Dem Kontaktreaktor sollte der Fällmittel(FM)-Einmischreaktor nachgeschaltet werden. Geplant war, in diesen FM manuell mittels Gebinden eintropfen zu lassen, sodass etwa $0,2 \text{ gFe/gPAK}$ eingetragen und anschließend verrührt wird. In Anlehnung an DWA-A 202 wurde hierfür ein Reaktorvolumen gewählt, mit welchem eine Aufenthaltszeit von etwa einer Minute zur Mikrofloccenbildung gewährleistet werden konnte. Durch den FM-Eintrag wird die PAK-Floccenbildung und hierdurch die PAK-Abscheidung in der Schlussfiltration gesteigert. Zusätzlich werden hierdurch weitergehend gelöste Phosphat-Verbindungen gebunden, welche ebenfalls durch die Schlussfiltration abgeschieden werden und somit eine weitergehende P-Elimination ermöglichen.

Als dritter und letzter Reaktor war ein Flockunghilfsmittel(FHM)- bzw. Polymer-Reaktor geplant. Im Allgemeinen wird für die FHM-Reaktion keine lange Kontaktzeit benötigt, weshalb hierfür ein nur kleiner Reaktor benötigt wird. In diesen sollte ebenfalls manuell mithilfe eines Gebindes FHM eingetragen werden, um die PAK-Floccenbildung noch weiter zu unterstüt-

zen. Es sollte untersucht werden, ob hierdurch die PAK-Abscheidung in der Schlussfiltration weiter gesteigert werden kann.

Die Schlussfiltration in Form der Tuchfiltration bildet das letzte Glied der Pilotanlage. In dieser Tuchfiltration sollten alle gebundenen Stoffe und Stoffverbindungen bestmöglich zurückgehalten werden. Primärer Nutzen war der PAK-Rückhalt einschließlich der daran adsorbier-ten Mikroschadstoffe.

Das beim Filterreinigungsprozess anfallende Spül- und Bodenschlammwasser des Tuchfilters sollte über ein T-Stück in zwei Richtungen geleitet werden, einerseits zurück in den Kontaktreaktor, andererseits in den Überschussschlamm-schacht. Beide Leitungen sollten mittels Schieber gedrosselt werden. Hierdurch war das Rückführverhältnis in den Kontaktreaktor beeinflussbar. Überprüft werden sollte das Rückführverhältnis über zwei Durchflussmessungen (MIDs). Ein MID ist Bestandteil der Tuchfiltration und befindet sich in der Schlamm-Ablaufleitung. Ein weiterer MID sollte in der Rückführleitung zum Kontaktreaktor integriert werden.

Der Ablauf der Tuchfiltration und somit der Pilotanlage sollte letztlich zum Ablauf der Kläranlage geleitet werden.

Mittels der Pilotanlage sollte untersucht werden, wie effektiv Mikroschadstoffe in der Kläranlage Ennigerloh eliminierbar sind. Ebenso von Interesse war, wie effektiv die für die Abwasserabgabe relevanten Parameter zurückgehalten werden können. Die Probenahmen für die Analytik wurden wöchentlich vor der Pilotanlage und im Ablauf des Tuchfilters mittels 24h-Mischproben geplant. Vor Inbetriebnahme wurde außerdem entschieden, zusätzlich Stichproben im Zulauf des Tuchfilters zu nehmen, um den AFS- und P-Gehalt vor der Schlussfiltration zu ermitteln.

Die Probenahmen und Analysen wurden vom Hygiene-Institut des Ruhrgebietes durchgeführt. Welche Themen und Fragestellungen erforscht wurden, wird im Folgenden übersichtlich dargestellt:

- Wie weit wurden die vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW vorgeschlagenen Leitparameter (Stand 03.2015) eliminiert? Folgende Stoffe waren relevant:
 - Metoprolol
 - Carbamazepin
 - Diclofenac
 - Sulfamethoxazol
 - 1H-Benzotriazol
 - Terbutryn

- Wie weit wurden die bei der Analytik im Rahmen der Machbarkeitsstudie zur Mikro-schadstoffelimination auffällig gewordenen Stoffe eliminiert? Folgende Stoffe waren (neben Diclofenac) relevant:
 - Atenolol
 - Oxazepam

- Wie weit wurden die allgemeinen Ablaufparameter eliminiert? Folgende Parameter wurden analysiert:
 - Phosphor
 - CSB
 - Gesamtstickstoff
 - Nitrat
 - Nitrit
 - Ammonium
 - AOX
 - Schwermetalle
 - Quecksilber
 - Cadmium
 - Chrom
 - Nickel
 - Blei
 - Kupfer

- Wie fiel die Eliminationsleistung bei der Verwendung der unterschiedlichen Pulveraktivkohlen aus?

Ursprünglich wurde für den Betrieb je Pulveraktivkohle die folgende Versuchsreihe geplant, insgesamt also 24 Wochen:

1. bis 4. Woche

Analyse aller genannten Stoffe bei PAK-, Fällmittel- und Polymerzugabe.

5. und 6. Woche

Analyse aller genannten Stoffe bei PAK- und Fällmittelzugabe.

7. und 8. Woche

Analyse aller genannten Stoffe bei PAK-Zugabe.

2.2 Versuchsdurchführung

Das Fließschema der umgesetzten Pilotanlage ist der Abbildung 3 zu entnehmen. Die Pilotanlage wurde, wie geplant, mit dem Wasser aus der Nachklärung beschickt. Um das Wasser aus

der Nachklärung in die Pilotanlage zu leiten, wurde im Sammelschacht der Nachklärbecken-abläufe vor einer erhöhten Überlaufschwelle eine nassaufgestellte Pumpe installiert, welche das Wasser in den Kontaktreaktor gefördert hat. Der Ablauf des Tuchfilters wurde über eine Ablaufleitung zurück in den Sammelschacht hinter der Überlaufschwelle geleitet.

Die Pilotanlage wurde so eingerichtet, dass sich ein Durchfluss von 12 bis 14 m³/h einstellen konnte.

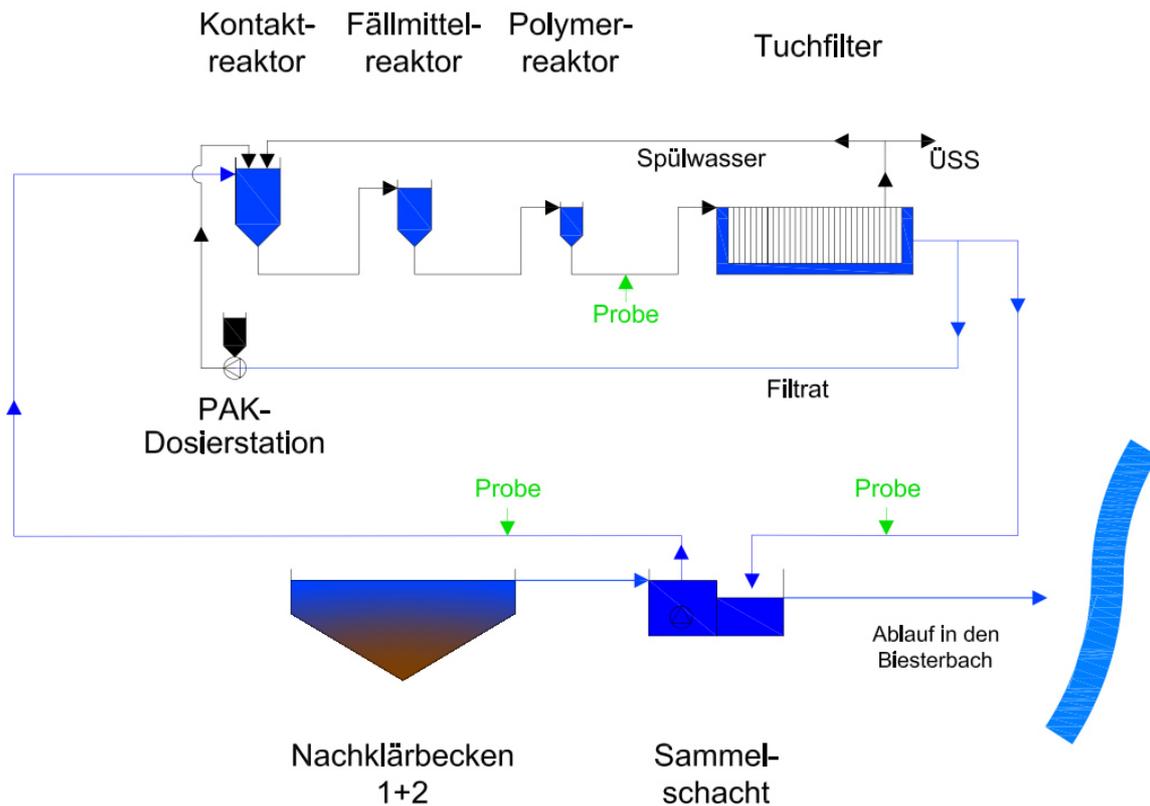


Abbildung 3: Fließschema der Pilotanlagen

Der wesentliche Aufbau der Pilotanlage kann der Abbildung 4 und Abbildung 5 entnommen werden. Die darin ersichtlichen Komponenten gliedern sich wie folgt:

1. Kontaktreaktor
2. Container mit der PAK-Dosieranlage
3. PAK-Leitung aus der PAK-Dosieranlage in den Kontaktreaktor
4. Fällmittelreaktor
5. Fällmittelspeicher
6. Flockungshilfsmittelreaktor (bzw. Polymerreaktor)
7. Tuchfilter
8. Rezirkulationsleitung aus dem Tuchfilter in den Kontaktreaktor
9. Überschussschlammbauwerk

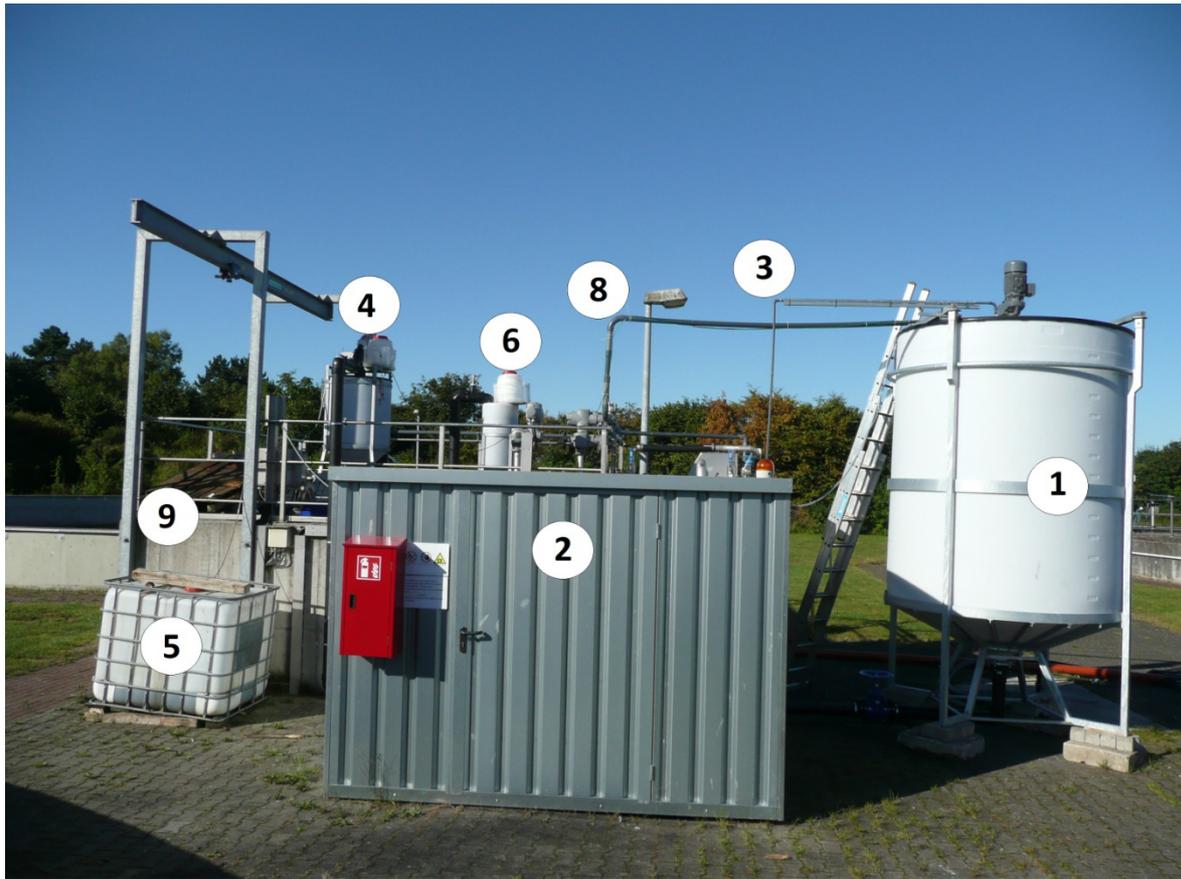


Abbildung 4: Foto der Pilotanlage aus östlicher Sicht

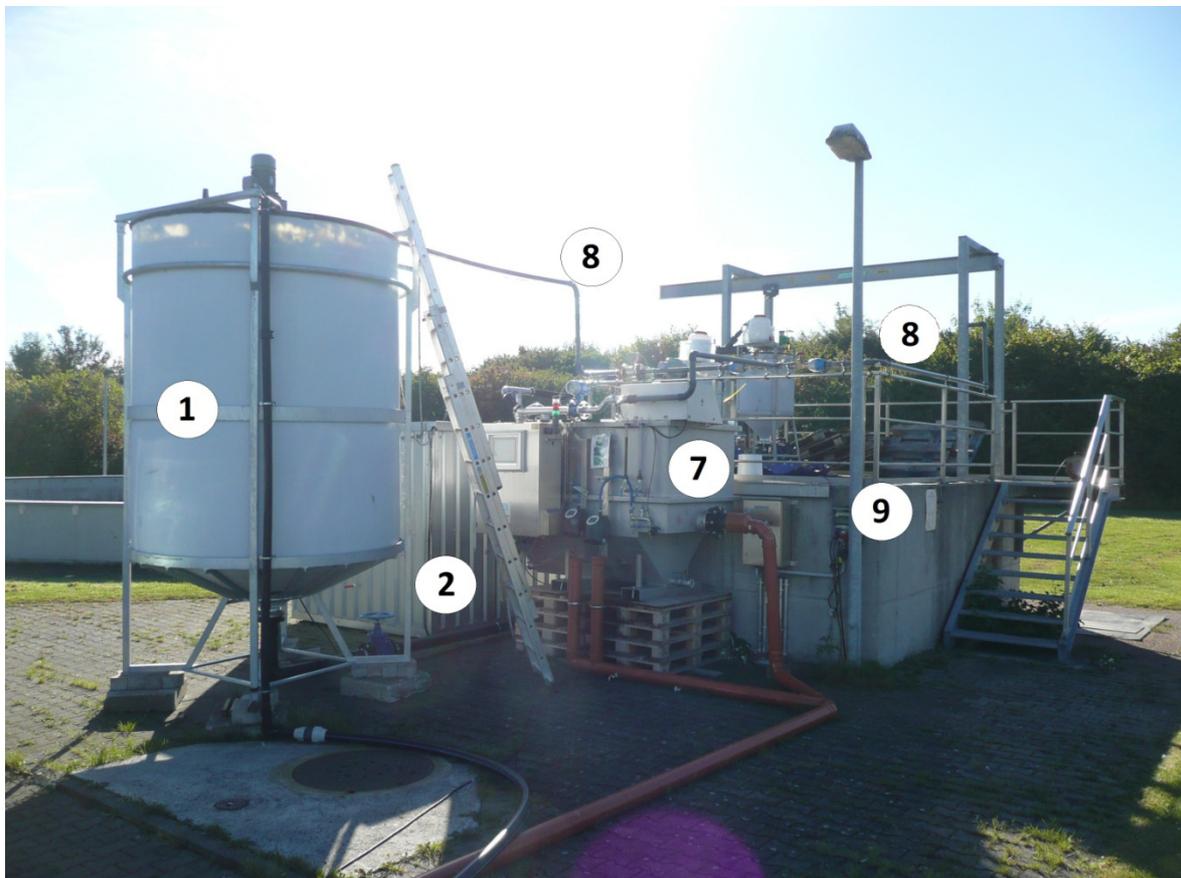


Abbildung 5: Foto der Pilotanlage aus nordwestlicher Sicht

Wie geplant, wurde das Wasser aus der Nachklärung zunächst in den Kontaktreaktor geleitet, der neben dem Überschussschlammbauwerk positioniert wurde. Die FM- und FHM-Reaktoren konnten auf dem Überschussschlammbauwerk platziert werden. Die Tuchfiltration wurde ebenfalls neben dem Überschussschlammbauwerk positioniert. Damit die gesamte Pilotanlage im freien Gefälle durchflossen werden konnte, wurden die Reaktoren und die Tuchfiltration mittels Betonplatten oder Europaletten angehoben.

In Analogie zum Kontaktbecken der Abbildung 1 bildete die erste Komponente der Pilotanlage der Kontaktreaktor. In den Kontaktreaktor wurde eine PAK-Suspension eingetragen und mittels Rührwerk mit dem Wasser vermischt. Hierbei kam es zur Adsorption der Mikroschadstoffe an die Pulveraktivkohle. Die PAK-Suspension wurde mittels der PAK-Dosieranlage eingeleitet.

Das PAK-Gemisch aus dem Kontaktreaktor wurde anschließend in den Fällmittel(FM)-Einmischreaktor geleitet. Hier wurde FM zugefügt und mittels Rührwerk eingemischt, wodurch die Absetzeigenschaften der PAK verbessert und weitergehend Phosphat ausgefällt werden konnte.

Dem FM-Einmischreaktor war ein Flockungshilfsmittel(FHM)-Einmischreaktor nachgeschaltet. In diesem sollte versuchsweise FHM beigemischt werden, um zu testen, ob hierdurch die Absetzeigenschaften der Pulveraktivkohle und der gebundenen Frachten weiter verbessert werden können.

Letzte Komponente der Pilotanlage bildete der Tuchfilter. Das PAK-Gemisch aus den vorherigen Reaktoren wurde in den Filterbehälter geleitet und im Filter von der Pulveraktivkohle und den Feststoffen weitestgehend getrennt.

Im Folgenden wird der Betriebsverlauf der Pilotanlage aufgeführt:

Wichtige Informationen über den gesamten Pilotbetrieb

Im Laufe des Pilotbetriebes ist immer wieder aufgefallen, dass die **Pulveraktivkohle(PAK)-Dosiermengen** trotz gleichbleibender Dosiereinstellungen **schwankten**. Festgestellt wurde dies vom Kläranlagenpersonal, welches die Dosierleistung stetig kontrollierte, die Schwankungen als Mangel dokumentierte und in Abstimmung mit Vertretern des begleitenden Ingenieurbüros versuchte, den geplanten kontinuierlichen Betrieb wieder herbeizuführen. Eine **gleichbleibende PAK-Dosierung** konnte **nicht** kontinuierlich **gewährleistet** werden. Die angegebenen Dosierleistungen sind demnach Momentaufnahmen. Dennoch wurde stets versucht, die Dosierleistungen entsprechend den geplanten 15mgPAK/l anzupassen.

Im Laufe des Monats Juli 2016 fiel einem Vertreter des Ingenieurbüros erstmals auf, dass das **Spülschlammwasser** aus dem Tuchfilter seit kurzer Zeit **nicht** mehr über das T-Stück **aufgeteilt** und in gleichen Anteilen zurück in den Kontaktreaktor und in den Überschussschlamm-schacht geleitet wurde. **Aufgrund einer defekten Rückschlagklappe** in der Leitung zum Kontaktreaktor wurde das gesamte Spülschlammwasser in den Überschussschlamm-schacht geleitet. Die **Rückschlagklappe** wurde **mehrfach** vom Kläranlagenpersonal kurzfristig **repariert**. Das Problem trat jedoch immer wieder auf, weshalb die Rückschlagklappe **Anfang September 2016** in der betroffenen Leitung **ausgetauscht** wurde, mit dem Ergebnis, dass das Spülschlammwasser wieder in den Kontaktreaktor rezirkuliert werden konnte.

Mitte Juli 2016 wurde in Abstimmung mit Vertretern der Bezirksregierung Münster **entschieden**, den **Pilotbetrieb um zwei Monate zu verlängern**. Grund dafür waren unerwartet häufige Betriebsunterbrechungen und -störungen, weshalb kontinuierliche Probenahmen und Analysen nicht wie vorgesehen durchgeführt werden konnten bzw. überwiegend ausfielen.

Nachdem die manuelle **Fällmittel(FM)-Zugabe** eingeleitet wurde, konnte festgestellt werden, dass es **durch die manuelle Einleitung zu deutlichen Schwankungen** hinsichtlich **der** gewünschten **Einleitungsmengen** kam. Als Folge wurde im August 2016 eine störungsfrei funktionierende **FM-Dosierpumpe integriert**.

Die **Flockungshilfsmittel(FHM)-Zugabe** wurde nach anfänglichen Versuchen **verworfen**. Da es **nicht möglich** war, eine für den angewandten Maßstab entsprechende **FHM-Suspension herzustellen** und aufgrund der Tatsache, dass eine FHM-Zugabe zur PAK-Abscheidung mittels Tuchfilter nicht zwangsläufig erforderlich ist, wurde auf die FHM-Zugabe im weiteren Pilotbetrieb verzichtet.

Mai 2016

Alle Komponenten der Pilotanlage wurden geliefert und montiert. Anschließend wurde die Pilotanlage am 11. Mai 2016 in Betrieb genommen.

Als erste Pulveraktivkohle wurde die **Carbopal AP** von Donau Carbon verwendet. Bei einem **Durchfluss** von **etwa 13 m³/h** wurden möglichst 15mgPAK/l dosiert. Eine FM- und FHM-Dosierung wurde zunächst nicht vorgenommen.

Die **PAK-Dosieranlage** fiel häufig aufgrund unterschiedlicher Störungen aus und **führte zu Betriebsausfällen** der Pilotanlage. Trotz des engen Kontakts zwischen dem Personal der Kläranlage, den Herstellern aller relevanten Komponenten und dem betreuenden Ingenieurbüro konnte die PAK-Dosierung lediglich zeitweise wiederhergestellt werden.

Im Mai 2016 konnte infolge der Betriebsausfälle lediglich in einer von drei Wochen eine Probenahme durchgeführt werden. **Das Analyseergebnis wurden gewertet.**

Juni 2016

Im Laufe des Pilotbetriebes ist aufgefallen, dass die **PAK im Dosierfass** häufig **verblockte**. Das Problem wurde mit den Herstellern der PAK-Dosierstation und der verwendeten PAK diskutiert und letztlich weiter beobachtet.

Der Durchfluss innerhalb der Pilotanlage schwankte zwischen 10 und 13 m³/h. Bei der **mehrfachen Überprüfung der PAK-Dosierleistung** fiel dem Kläranlagenpersonal **auf, dass deutlich zu wenig PAK dosiert** wurde. Trotz unterschiedlicher Optimierungsversuche in Absprache mit dem PAK-Dosieranlagenhersteller konnte **keine kontinuierliche PAK-Dosierung gewährleistet** werden.

Vom PAK-Dosieranlagenhersteller wurde empfohlen, einen **schneller laufenden Antrieb für die PAK-Dosierschnecke** zu montieren. Auch dieser **führte nicht zu einem zufriedenstellenden Anlagenbetrieb**. Die PAK-Dosierung konnte nicht kontinuierlich gewährleistet werden.

Um auszuschließen, dass die Betriebsprobleme durch die eingesetzte PAK hervorgerufen werden, wurde von einem Mitarbeiter von Donau Carbon bei einem Ortstermin eine **andere PAK** mitgebracht und **getestet**. Die **PAK-Dosierung funktionierte** mit dieser PAK, die jedoch zur Mikroschadstoffelimination laut Hersteller nicht geeignet ist.

Im Juni 2016 konnten infolge der Betriebsausfälle lediglich in zwei von 4,5 Wochen Probenahmen durchgeführt werden. Aus den Analyseergebnissen dieser Probenahmen lies sich ableiten, dass während der Probenahmen keine kontinuierliche PAK-Dosierung erfolgt ist. **Die Ergebnisse wurden nicht gewertet.**

Juli 2016

Da die Betriebsprobleme ggf. auf die verwendete **PAK** zurückzuführen waren, wurde nun die **CW 20** von Silcarbon **eingesetzt**, mit dem Ergebnis, dass **auch diese zu Verblockungen führte**. **Zusätzlich** kam es vor, dass sich die **Dosierschnecke** aus deren Halterung **löste**. Der **PAK-Dosieranlagenhersteller** **lieferte** einen **anderen Motor**. Das Ergebnis war, dass es **trotz des anderen Motors immer wieder zu Betriebsstörungen** infolge der PAK-Dosieranlage kam. Vom PAK-Dosieranlagenhersteller wurde **letztlich** eine **Hohlschnecke geliefert**.

Nach dem Einbau der Hohlschnecke verlief der Probetrieb der PAK-Dosieranlage über einige Tage bei unterschiedlichen Dosiereinstellungen und mit unterschiedlichen Pulveraktivkohlen **zufriedenstellend**.

Die **Pilotanlage** wurde bei Verwendung der Pulveraktivkohle Carbopal AP und einer ungefähren PAK-Dosierung von 15 mgPAK/l **wieder in Betrieb genommen**. FM und FHM wurden nicht hinzugegeben.

Nach einigen Tagen Betrieb wurde festgestellt, dass die PAK-Dosieranlage trotz gleicher Dosiereinstellungen deutlich mehr PAK dosierte, als bei der letzten Dosierprobe ermittelt. Die Dosiereinstellungen wurden angepasst, sodass nach Möglichkeit wieder 15 mgPAK/l dosiert wurden.

Ende Juli fiel die Zulaufpumpe mehrfach **aus**. Dies **konnte** auf einen Defekt im Zeitrelais zurückgeführt werden, welcher kurzfristig **behoben wurde**.

Zu Unterstützung der PAK-Flockenbildung und zur weitergehenden Phosphat-Fällung wurde die manuelle **FM-Dosierung eingeleitet**.

Im Juni 2016 konnte infolge der Betriebsausfälle lediglich in einer von vier Wochen eine Probenahme durchgeführt werden. **Das Analyseergebnis wurden gewertet**.

August 2016

Mitte August kam es zu wiederholten Betriebsstörungen innerhalb der **PAK-Dosieranlage**. Die eingesetzte **PAK Carbopal AP hatte** aus ungeklärten Gründen innerhalb des Dosierfasses **viel Feuchtigkeit aufgenommen**, sodass sie nicht mehr aus der Dosiereinheit herausrieselte, sondern in komprimierter breiartiger Konsistenz herausgepresst wurde.

Da sich trotz Absprache mit Vertretern der beteiligten Firmen nicht klären lassen konnte, weshalb die PAK so viel Flüssigkeit aufnahm, wurde **ab dem 17. August 2016 die PAK CW 20 von Silcarbon genutzt**. **Mit der CW 20 konnte die PAK-Dosierung bis Ende August gewährleistet werden**, ohne dass es zu Betriebsstörungen kam.

Im August 2016 konnten in vier von 4,5 Wochen Probenahmen durchgeführt werden. **Es wurden vier Analyseergebnisse gewertet**.

September 2016

Über den gesamten **September 2016** kam es zu keiner nennenswerten Störung der Pilotanlage. Es wurde **durchgehend** ein **normaler Betrieb** beobachtet.

Anfang des Monats wurde die Rückschlagklappe in der Rezirkulationsleitung zum Kontaktreaktor gewechselt. Die Daten der beiden MIDs (Rezirkulations- und Spülschlammwasserleitung vom Tuchfilters) wurden anschließend notiert. Am 21. September wurden die Daten beider MIDs erneut ausgelesen, woraus abgeleitet werden konnte, dass ca. **15,7 %** des **PAK-Spülschlammwassers rezirkuliert** wurde. Dies **entspricht** einem Anteil von etwa **0,27 % des Abflusses** im gleichen Zeitraum, was ebenso einem **Rückführverhältnis von etwa 0,27 %** entspricht. In der Folge wurde am 21. September der **Schieber auf der Spülschlammleitung** zum Überschussschlamm-schacht etwas mehr **gedrosselt**, sodass ein **größerer Anteil** PAK-Schlamm zurück in den Kontaktreaktor **rezirkuliert werden konnte**. Das hierdurch herbeigeführte **Rückführverhältnis** konnte letztlich **nicht bestimmt** werden, da bei der nächsten Datenauslesung des **MIDs** ein **Defekt** festgestellt wurde. Der MID musste demontiert und eingeschickt werden.

Im September 2016 konnten in vier von vier Wochen Probenahmen durchgeführt werden. **Es wurden alle Analyseergebnisse gewertet.**

Oktober 2016

Ab dem 10. Oktober wurde die letzte **PAK** von Silcarbon getestet, die **TH 90**.

Bei den ersten Dosierversuchen mit der neu verwendeten PAK TH 90 kam es anfangs zu **starken Schwankungen in der Dosierleistung**. Die ersten Tage wurde deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit im Mittel mehr als 15mgPAK/l dosiert.

Am 13. Oktober kam es zu **Betriebsstörungen**, hervorgerufen durch die **PAK-Dosieranlage**. Die Spülwanne der PAK-Dosieranlage lief mehrfach über und die PAK-Suspension konnte in der Folge nicht in den Kontaktreaktor geleitet werden. Durch den arbeitsintensiven Einsatz des Kläranlagenpersonals konnte die Anlage zunächst wieder in Betrieb genommen werden.

Trotz intensiver Bemühungen des Kläranlagenpersonals, den Betrieb aufrecht zu erhalten, **trat an den folgenden Tagen das selbe Problem erneut mehrfach auf**. Die gesamte PAK-Dosieranlage wurde mehrfach auseinander gebaut und intensiv gereinigt, so wie es vom Hersteller vorgeschlagen wurde. Zwischenzeitlich wurde zusätzlich vom Hersteller ein Schwimmventil geliefert, von dem vermutet wurde, dass es für die Betriebsstörungen verantwortlich war.

Ab dem 25. Oktober konnte die PAK-Dosieranlage **wieder in Betrieb** genommen werden, woraufhin auch die Pilotanlage weiter betrieben wurde.

Am 28. Oktober wurde eine erneute **Störung der PAK-Dosieranlage** festgestellt. In Folge dessen wurde die PAK-Dosieranlage erneut auseinander gebaut und gereinigt.

Da die Betriebsstörungen durch die PAK-Dosieranlage im Oktober kurz nach der Verwendung der PAK TH 90 auftraten, wurde versucht, einen störungsfreien Betrieb durch die **erneute Verwendung** der **PAK CW 20** herzustellen. Mit dieser PAK kam es über mehrere Wochen zu keinen bedeutsamen Störungen innerhalb der PAK-Dosieranlage.

Infolge der Betriebsausfälle konnten lediglich in zwei von vier Wochen Probenahmen durchgeführt werden. **Zwei Analyseergebnisse wurden im Oktober 2016 gewertet**.

November 2016

Am 8. November wurde der Pilotbetrieb infolge einer **Betriebsstörung** der **PAK-Dosieranlage** unterbrochen. Vom Kläranlagenpersonal wurde festgestellt, dass die Welle der **Treibwasserpumpe irreparabel beschädigt** war.

Da der **Pilotbetrieb** aufgrund der häufigen Betriebsstörungen durch die PAK-Dosieranlage in den vorhergehenden Wochen stets nur kurzzeitig erfolgen konnte, die Reparatur der PAK-Dosieranlage sehr arbeits- und zeitintensiv eingeschätzt wurde und letztlich nicht sichergestellt gewesen wäre, dass die Pilotanlage auch die letzten 1 bis 2 Wochen funktioniert hätte, wurde am 11. November in Abstimmung mit Vertretern der Bezirksregierung Münster der bis Ende November verlängerte Pilotbetrieb **vorzeitig eingestellt**.

Infolge der Betriebsausfälle konnten lediglich in einer von zwei Wochen Probenahmen durchgeführt werden. **Lediglich ein Analyseergebnis wurde im November 2016 gewertet**.

3 Versuchsergebnisse

Durch den Betrieb der Pilotanlage konnten erste Erkenntnisse erlangt werden, in welchem Umfang die Vorzugsvariante der Machbarkeitsstudie großtechnisch dazu führen würde, Mikroschadstoffe und die allgemeinen physikalisch-chemischen Parameter in der Kläranlage Ennigerloh zu reduzieren. Die erzielten Eliminationsraten aller verwertbaren Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zu welchen Eliminationsraten die einzelnen Pulveraktivkohlen geführt haben, wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Die Ergebnisse der Tabelle 1 basieren auf den Erkenntnissen infolge einer kleintechnischen Teilstrombehandlung mittels Pulveraktivkohleeinsatz und Schlussfiltration. Die Wirkung der biologischen Mikroschadstoffelimination in der biologischen Stufe oder die Wirkung der PAK-Rezirkulation in die biologische Stufe waren nicht Teil des Forschungsprojektes und wurden somit nicht untersucht, wengleich hierdurch eine teils deutlich gesteigerte Mikroschadstoffelimination durch die gesamte Kläranlage zu erwarten ist.

Tabelle 1: Eliminationsraten aus allen verwertbaren Proben

Laborparameter	Mittel	Min	Max	Mikroschadstoffe	Mittel	Min	Max
CSB	12,9%	-20,0%	33,3%	Metoprolol	66,9%	43,3%	97,8%
AFS	66,9%	33,3%	88,9%	Carbamazepin	57,2%	37,5%	93,0%
Nitrit	6,9%	0,0%	12,0%	Diclofenac	45,7%	26,7%	83,2%
Nitrit-N	12,6%	11,1%	14,3%	Sulfamethoxazol	20,6%	-4,8%	68,4%
Nitrat	1,5%	-5,0%	9,1%	1H-Benzotriazol	40,6%	13,6%	96,2%
Nitrat-N	1,7%	-4,4%	10,0%	Terbutryn	38,0%	27,8%	58,6%
Ammonium	32,4%	0,0%	88,0%	Atenolol	55,1%	36,7%	93,0%
Ammonium-N	31,8%	0,0%	87,5%	Oxazepam	53,6%	39,1%	87,2%
Gesamt-N	4,7%	-6,4%	11,3%				
AOX	6,2%	-91,2%	94,1%				
Chlorid	-3,4%	-15,4%	4,2%				
Phosphor	46,9%	16,0%	93,0%				
Blei	---	---	---				
Cadmium	---	---	---				
Kupfer	27,4%	2,0%	53,3%				
Nickel	-65,1%	-200,0%	0,0%				
Quecksilber	---	---	---				
Chrom	10,8%	-100,0%	57,1%				

Probenahme und Analytik

Insgesamt konnten während des Pilotbetriebes 16 von ursprünglich 24 geplanten Probenahmen durchgeführt werden, wovon 13 zu verwertbaren Ergebnissen führten. Lagen hierbei die Ablaufwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen, wurde anhand des Bestimmungsgrenzwertes eine Mindesteliminationsrate ermittelt. Die dabei ermittelte Eliminationsrate wurde gewertet, wenn diese über der bislang mittleren Eliminationsrate lag. Nicht gewertet wurden einige negative Eliminationsraten, die auf Messungenauigkeiten aufgrund sehr niedriger Ergebnisse, nahe der Bestimmungsgrenze, zurückzuführen waren.

Hinweise zur großtechnischen Umsetzung der angewandten Verfahren

Gemäß der aktuellen Broschüre zur Auslegung von 4. Reinigungsstufen in NRW ist durch den Bau einer 4. Reinigungsstufe ein Eliminationsziel für ausgewählte Indikatorsubstanzen von 80 % sicherzustellen. Als Indikatorsubstanzen werden Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Clarithromycin und Sulfamethoxazol genannt. Das Eliminationsziel soll aus der Gesamtelimination der Kläranlage hergeleitet werden. Die biologische Mikroschadstoffelimination innerhalb der herkömmlichen biologischen Stufe ist hierbei mit einzubeziehen. Dafür sollen möglichst mengenproportionale 24h-Mischproben vom Zulauf der Biologie mit dem Gesamtablauf der Kläranlage verglichen werden. (Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW, 2016)

Inwiefern die Mikroschadstoffe bereits in der biologischen Stufe auf der Kläranlage Ennigerloh abgebaut wurden, ist nicht ermittelbar. Dies kann lediglich anhand der aktuell beschränkten Literatur zu dieser Thematik abgeschätzt werden. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse von Recherchen bezüglich des biologischen Abbaus der untersuchten Mikroschadstoffe in Ennigerloh. Die Werte wurden teilweise von Diagrammen abgelesen, weshalb geringfügige Abweichungen nicht auszuschließen sind.

Eine großtechnische Anlage auf der Kläranlage Ennigerloh würde mit Rezirkulation der PAK in die Biologie betrieben werden. Dies hat neben der gesteigerten Mikroschadstoffeliminierung einige Vorteile (Harmjanßen und Rummler, 2014) und wird auch in der aktuellen Broschüre zur Auslegung 4. Reinigungsstufen vorgeschlagen (Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW, 2016).

Tabelle 2: Ergebnisse zur Recherche bezüglich des Rückhalts in der Biologie (n = Anzahl der Ergebnisse)

Mikroschadstoffe	Mittel	n	Mittel	n	Mittel	n	Mittel	n
	<i>Gesamt</i>		<i>PAK-Rezirkulation</i>		<i>keine Rezirkulation</i>		<i>k.A. zur Rezirkulation</i>	
Metoprolol	45%	8	62% (24% - 97%)	6	30%	1	24%	1
Carbamazepin	29%	7	41% (8% - 89%)	6	0%	1		
Diclofenac	32%	9	43% (3% - 77%)	6	4% (3% - 5%)	2	29%	1
Sulfamethoxazol	40%	9	37% (29% - 57%)	6	30% (0% - 60%)	2	65%	1
1H-Benzotriazol	56%	8	64% (24% - 97%)	6	38%	1	31%	1
Terbutryn								
Atenolol	68%	1					68%	1
Oxazepam								

Zu den Stoffen Terbutryn und Oxazepam wurden keine Informationen über den biologischen Abbau gefunden. Beim Atenolol gab es lediglich eine Quelle.

Die Eliminationsraten aus Tabelle 2 und den Tabellen aus Kapitel 3.1, 3.2 und 3.3 lassen die Annahme zu, dass ein gefordertes mittleres Eliminationsziel von 80 % durch die angewandten Verfahren eingehalten werden kann. Um diese Annahme zu festigen, bedarf es weiterer Erkenntnisse über die Mikroschadstoffelimination innerhalb der biologischen Stufe.

Betrieb der Pilotanlage

Im Rahmen des Pilotbetriebes kam es immer wieder zu Betriebsstörungen, die nicht vom Kläranlagenpersonal verursacht wurden. Die Betriebsstörungen können weitestgehend auf die PAK-Dosiereinlage zurückgeführt werden. Beim Betrieb großtechnischer PAK-Dosieranlagen, welche anlagentechnisch deutlich aufwändiger konstruiert sind, ist von einem deutlich besseren Anlagenbetrieb auszugehen. Bei verfahrenstechnisch ähnlich betrie-

benen, großtechnischen Anlagen zur Mikroschadstoffelimination kann von einem konstanten, weitestgehend störungsfreien Anlagenbetrieb berichtet werden.

Die Tuchfiltration lief über den gesamten Pilotbetrieb störungsfrei. Hinsichtlich der AFS-Abscheidung konnte eine deutliche Reduktion festgestellt werden. Anhand der AFS-Abscheidung kann auch die PAK-Abscheidung abgeleitet werden. Bei den beiden Probenahmen, die erfolgten, als kein Fällmittel hinzugegeben wurde, lag die mittlere AFS-Reduktion bei 92,2 %. Nachdem Fällmittel zugefügt wurde, lag der AFS-Ablaufwert (aus 24h-Mischprobe) bei 6 von 10 Proben unterhalb des Bestimmungswertes von 1 mg/l. Dies entspricht einer Mindestelimination von 96 % in Bezug auf die Tuchfilter-Zulaufwerte (qualifizierte Stichproben). Bei den anderen 4 Proben lag die mittlere Elimination bei 93,6 %. Abbildung 6 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt der Trübungsmessung innerhalb der Tuchfiltration.

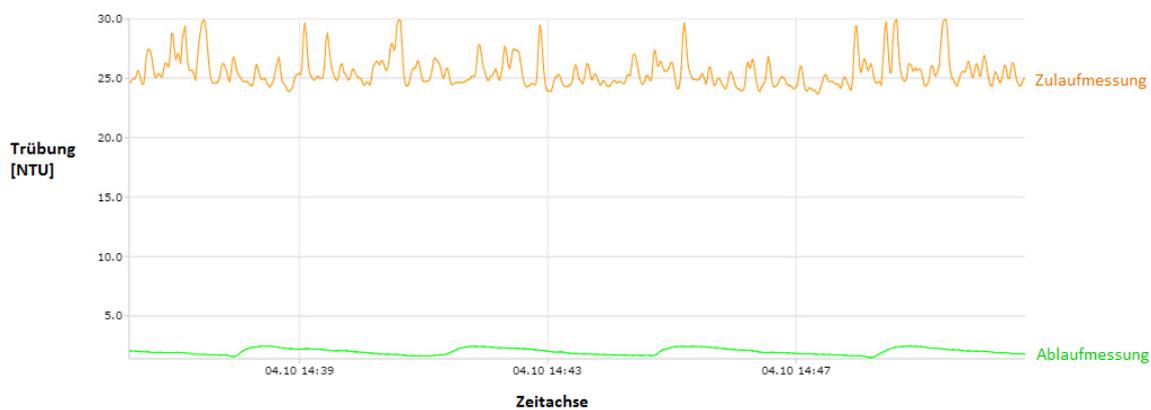


Abbildung 6: Trübungsmessung der Tuchfiltration

Hinsichtlich der Phosphor-Elimination konnten im Mittel etwa 50 % zurückgehalten werden, sofern die Ergebnisse der qualifizierten Stichproben des Tuchfilter-Zulaufs mit den 24h-Mischproben des Tuchfilter-Ablaufs verglichen werden. Während der Fällmittelzugabe, die zur weitergehenden Ausfällung der gelösten Phosphate führt, betrug die Phosphor-Eliminationsrate 67 %. Ohne Fällmittelzugabe wurden im Mittel 14,1 % zurückgehalten.

Nach dem 21.09.2016 wurde mehr des vom Tuchfilter abgesaugten PAK-Schlammes in den Kontaktreaktor rezirkuliert. Um welche Mengen es sich hierbei handelt, konnte aufgrund des defekten MIDs nicht festgehalten werden. Während der erhöhten Rezirkulation innerhalb der Pilotanlage führten vier Probenahmen zu verwertbaren Ergebnissen. Diese deuten darauf hin, dass infolge der Rezirkulation die CSB-Reduktion gesteigert werden konnte. Auch die Phosphor-Reduktion zeigte eine steigende Tendenz. Zuletzt deuten auch die Eliminationsraten der Mikroschadstoffe darauf hin, dass die Eliminationsleistung infolge einer erhöhten PAK-Schlamm-Rezirkulation zunimmt. Um diese Erkenntnisse zu festigen, bedarf es jedoch weiterer Forschung.

Zu welchen Ergebnissen der Einsatz der unterschiedlichen Pulveraktivkohlen geführt hat, wird in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

3.1 Ergebnisse beim Betrieb mit der PAK Carbopal AP von Donau Carbon

Die PAK Carbopal AP von Donau Carbon auf Braunkohlebasis wurde im 1. Versuchszeitraum verwendet. **Vier von acht vorgesehenen Probenahmen** führten zu verwertbaren Ergebnissen, welche in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Tabelle 3: Eliminationsraten bei Verwendung der PAK Carbopal AP

Laborparameter	Mittel	Min	Max	Mikroschadstoffe	Mittel	Min	Max
CSB	0,3%	-20,0%	10,5%	Metoprolol	70,3%	63,0%	75,8%
AFS	65,3%	33,3%	88,9%	Carbamazepin	60,3%	50,6%	70,5%
Nitrit	---	---	---	Diclofenac	45,8%	36,9%	53,7%
Nitrit-N	---	---	---	Sulfamethoxazol	22,2%	17,5%	28,4%
Nitrat	1,2%	-1,1%	3,7%	1H-Benzotriazol	56,6%	47,6%	63,0%
Nitrat-N	1,1%	0,0%	3,3%	Terbutryn	---	---	---
Ammonium	22,1%	0,0%	46,9%	Atenolol	63,1%	60,0%	66,1%
Ammonium-N	20,3%	0,0%	48,0%	Oxazepam	51,7%	47,9%	55,0%
Gesamt-N	4,6%	-6,4%	10,9%				
AOX	-15,3%	-32,5%	15,4%				
Chlorid	-1,5%	-5,6%	4,2%				
Phosphor	19,4%	16,0%	26,2%				
Blei	---	---	---				
Cadmium	0,0%	0,0%	0,0%				
Kupfer	15,2%	2,0%	29,4%				
Nickel	-64,3%	-200,0%	0,0%				
Quecksilber	---	---	---				
Chrom	---	---	---				

Die verwendete PAK Carbopal AP führte hinsichtlich der Mikroschadstoffelimination zu guten Ergebnissen. Es konnte durchweg bei allen nachgewiesenen Mikroschadstoffen eine Elimination festgestellt werden. Werden die Ergebnisse der Tabelle 3 mit den Erkenntnissen aus Tabelle 2 abgeglichen, scheint es möglich zu sein, ein gefordertes mittleres Eliminationsziel von 80 % in der gesamten Kläranlage durch die angewandten Verfahren der Pilotanlage in der Großtechnik einzuhalten. Hierzu bedarf es weiterer Forschung.

Hinsichtlich der allgemeinen Ablaufparameter führte die verwendete PAK hauptsächlich zu geringfügigen Eliminationsraten. Erklären lassen sich die geringen Eliminationsraten durch die Annahme, dass die jeweiligen Stoffe / Stoffgruppen im Wasser hauptsächlich in gelöster Form vorzufinden sind.

Beim CSB wurde eine höhere Eliminationsrate erwartet, als letztlich stattfand. Dies gilt es bei einer großtechnischen Umsetzung weiter zu beobachten, auch weil bei den anderen Pulveraktivkohlen bessere CSB-Eliminationsraten herbeigeführt wurden.

Der AFS-Gehalt wurde infolge der Pilotanlage trotz PAK-Eintrag insgesamt weitergehend reduziert, was auf die Tuchfiltration zurückzuführen ist. Im Vergleich zum Betrieb mit den anderen Pulveraktivkohlen wurden keine bedeutsamen Abweichungen beobachtet.

Der Ammonium-Gehalt konnte ebenfalls weitergehend reduziert werden. Unter der Annahme, dass Ammonium an organischer Substanz angebunden war, lässt sich die weitergehende Reduktion durch die Tuchfiltration erklären.

Die Phosphor-Elimination während der Verwendung der PAK Carbopal AP fällt im Vergleich zur Verwendung der anderen Pulveraktivkohlen geringer aus. Begründet werden kann dies damit, dass bei zwei Probenahmen kein Fällmittel (FM) und bei den zwei weiteren Probenahme der FM-Eintrag noch manuell durchgeführt wurde, wodurch eine konstante FM-Dosierung nicht sichergestellt war. Demnach ist anzunehmen, dass die Phosphor-Elimination bei konstanter FM-Dosierung ähnlich ausgefallen wäre, wie bei den anderen Pulveraktivkohlen.

Auf den Chlorid- und Nickelaustrag wird in Kapitel 3.4 eingegangen.

3.2 Ergebnisse beim Betrieb mit der PAK CW 20 von Silcarbon

Die PAK CW 20 von Silcarbon auf Holzkohlebasis wurde im 2. Versuchszeitraum verwendet. Mit dieser PAK konnte über den längsten Zeitraum ein störungsfreier Anlagenbetrieb erfolgen. **Acht von acht vorgesehenen Probenahmen** führten zu verwertbaren Ergebnissen, welche in Tabelle 4 aufgeführt sind.

Die verwendete PAK CW 20 führte hinsichtlich der Mikroschadstoffelimination zu guten Ergebnissen. Im Mittel lag die Eliminationsrate bei allen Mikroschadstoffen unterhalb der Ergebnisse, die mit der PAK Carbopal AP erzielt wurden. Während der Verwendung der CW 20 wurden auch beim Terbutryn Konzentrationen ermittelt, aus denen eine Eliminationsrate abgeleitet werden konnte. Es wurde demzufolge bei allen Mikroschadstoffen eine Elimination festgestellt. Werden die Ergebnisse der Tabelle 4 mit den Erkenntnissen aus Tabelle 2 abgeglichen, scheint es möglich zu sein, bei Verwendung der CW 20 ein gefordertes mittleres Eliminationsziel von 80 % in der gesamten Kläranlage durch die angewandten Verfahren der Pilotanlage in der Großtechnik einzuhalten. Hierzu bedarf es weiterer Forschung.

Tabelle 4: Eliminationsraten bei Verwendung der PAK CW 20

Laborparameter	Mittel	Min	Max	Mikroschadstoffe	Mittel	Min	Max
CSB	18,7%	6,1%	33,3%	Metoprolol	61,3%	43,3%	77,5%
AFS	67,5%	33,3%	83,3%	Carbamazepin	51,2%	37,5%	65,5%
Nitrit	11,3%	0,0%	29,0%	Diclofenac	41,0%	26,7%	60,9%
Nitrit-N	12,6%	11,1%	14,3%	Sulfamethoxazol	14,0%	-4,8%	25,0%
Nitrat	0,7%	-5,0%	6,7%	1H-Benzotriazol	25,6%	13,6%	41,4%
Nitrat-N	1,0%	-4,4%	7,4%	Terbutryn	38,0%	27,8%	58,6%
Ammonium	30,5%	0,0%	58,0%	Atenolol	48,4%	36,7%	63,3%
Ammonium-N	30,5%	0,0%	55,6%	Oxazepam	49,6%	39,1%	69,3%
Gesamt-N	3,9%	0,0%	7,8%				
AOX	10,1%	-91,2%	94,1%				
Chlorid	-2,9%	-8,0%	0,0%				
Phosphor	55,5%	26,7%	93,0%				
Blei	---	---	---				
Cadmium	---	---	---				
Kupfer	35,8%	10,0%	53,3%				
Nickel	-65,6%	-125,0%	-25,0%				
Quecksilber	---	---	---				
Chrom	38,4%	-20,0%	57,1%				

Hinsichtlich der allgemeinen Ablaufparameter führte die verwendete PAK hauptsächlich zu geringfügigen Eliminationsraten. Erklären lassen sich die geringen Eliminationsraten durch die Annahme, dass die jeweiligen Stoffe / Stoffgruppen im Wasser hauptsächlich in gelöster Form vorzufinden sind.

Beim CSB wurde eine höhere Eliminationsrate festgestellt, als bei Verwendung der PAK Carbopal AP. Ob dies mit dem konstanten Fällmitteleintrag zusammenhängt oder auf die eingesetzte PAK zurückzuführen ist, sollte weitergehend untersucht werden.

Der AFS-Gehalt wurde infolge der Pilotanlage trotz PAK-Eintrag insgesamt weitergehend reduziert, was auf die Tuchfiltration zurückzuführen ist. Im Vergleich zum Betrieb mit den anderen Pulveraktivkohlen wurden keine bedeutsamen Abweichungen beobachtet.

Der Ammonium-Gehalt konnte ebenfalls weitergehend reduziert werden. Unter der Annahme, dass Ammonium an organischer Substanz angebunden war, lässt sich die weitergehende Reduktion durch die Tuchfiltration erklären.

Während der Verwendung der CW 20 ist eine deutliche Phosphor-Elimination festgestellt worden. Dies ist durch den konstant erfolgenden Fällmitteleintrag zu erklären, durch den Phosphate ausgefällt und anschließend gefiltert werden konnten.

Auf den Chlorid- und Nickelaustrag wird in Kapitel 3.4 eingegangen.

3.3 Ergebnisse beim Betrieb mit der PAK TH 90 I von Silcarbon

Die PAK TH 90 I von Silcarbon auf Kokosnussschalenbasis wurde im 3. Versuchszeitraum verwendet. Kurz nachdem diese PAK verwendet wurde, kam es zu mehreren Betriebsstörungen, woraufhin schlussendlich der Pilotbetrieb beendet wurde. Lediglich **eine von acht vorgesehenen Probenahmen** führte zu verwertbaren Ergebnissen, zu sehen in Tabelle 5.

Über den kurzen Zeitraum, in dem die PAK TH 90 I verwendet wurde, hatte das Kläranlagenpersonal Probleme mit der PAK-Dosierung. Diese ließ sich nicht konstant proportional zum Zulaufeinstellen. Es kam mehrfach zu deutlichen Abweichungen. Die Ergebnisse der einen verwertbaren Probenahme lassen erahnen, dass während der Probenahme mehr PAK dosiert wurde, als im bisherigen Pilotbetrieb. Die erzielten Eliminationsraten lagen deutlich über denen der anderen Proben, besonders die der Mikroschadstoffe.

Tabelle 5: Eliminationsraten bei Verwendung der PAK TH 90 I

Laborparameter	Mittel	Mikroschadstoffe	Mittel
CSB	17,4%	Metoprolol	97,8%
AFS	70,0%	Carbamazepin	93,0%
Nitrit	---	Diclofenac	83,2%
Nitrit-N	---	Sulfamethoxazol	68,4%
Nitrat	9,1%	1H-Benzotriazol	96,2%
Nitrat-N	10,0%	Terbutryn	---
Ammonium	88,0%	Atenolol	93,0%
Ammonium-N	87,5%	Oxazepam	87,2%
Gesamt-N	11,3%		
AOX	60,5%		
Chlorid	-15,4%		
Phosphor	89,0%		
Blei	---		
Cadmium	50,0%		
Kupfer	8,3%		
Nickel	-63,6%		
Quecksilber	---		
Chrom	---		

Aufgrund der geringen Datendichte hinsichtlich Analyseergebnisse und der o.g. Annahme, dass die PAK-Dosierleistung bei der TH 09 I höher war, als bei den anderen Pulveraktivkohlen, wird empfohlen, bei weitergehenden Untersuchungen erneut die TH 90 I zu erforschen. Können die Ergebnisse der Tabelle 5 bestätigt werden, dann handelt es sich bei der TH 90 I um eine Pulveraktivkohle, welche sich hervorragend zur Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Ennigerloh eignen würde.

Als wichtige Erkenntnis sind die Ergebnisse aus Tabelle 5 dahingehend hervorzuheben, dass eine im Mittel 80 %-ige Mikroschadstoffelimination möglich scheint. In welchem Umfang die betrachteten Mikroschadstoffe eliminiert werden, ist letztlich von der Quantität und Qualität der eingesetzten Pulveraktivkohle und dem störungsfreien Betrieb der Anlage abhängig.

3.4 Auffälligkeiten

Chloridaustrag

Beim Chlorid kam es zu negativen Eliminationsraten, nachdem Eisen(III)-chlorid eingetragen wurde. Dies kann auf die Fällungsreaktion zurückgeführt werden, in der Eisen mit Phosphat reagiert und Chloridionen als Nebenprodukt verbleiben.

Nickelaustrag

Bei 13 der 16 Analysen wurde ein Nickelaustrag innerhalb der Pilotanlage festgestellt. Lediglich bei einer Analyse wurde Nickel zu 50% eliminiert. Bei den restlichen zwei Analysen wurde keine Veränderung der Nickelkonzentration beobachtet. Es ist bekannt, dass sich Nickel aus Edelstahl-Legierungen lösen kann. Die verwendeten Rührwerke der Pilotanlage waren aus 1.4571 Edelstahl (Nickelanteil liegt bei 10 bis 14 %). Die verwendeten Stahlteile der Tuchfiltration waren aus 1.4404 Edelstahl oder gleichwertig (Nickelanteil in 1.4404 liegt bei 10 bis 14 %). Ein Nickelaustrag aus der PAK galt laut Herstellern als unwahrscheinlich. Es wird angenommen, dass es zum Nickelaustrag aus den Edelstahl-Legierungen kam.

P-Elimination

Es war zu beobachten, dass es zur Phosphor-Elimination ohne FM-Eintrag kam. Bei den zwei gewerteten Proben ohne FM-Eintrag wurde hier im Mittel knapp 22 % zurückgehalten. Bei den drei nicht gewerteten Proben lag das Mittel bei 25 %. Es ist anzunehmen, dass im Ablauf der Kläranlage Ennigerloh verhältnismäßig viele gebundene Phosphor-Verbindungen enthalten sind, womit sich die genannten Werte erklären ließen.

Nicht gewertete Proben

Bei den 3 Probenahmen, die zu nicht verwertbaren Ergebnissen führten, lag die Eliminationsrate im Mittel bei den in Tabelle 6 aufgeführten Werten. Aus den Ergebnissen lies sich ableiten, dass die Pulveraktivkohledosierung während der Probenahmen nicht kontinuierlich erfolgt sein konnte. Die Ergebnisse einer Probe führten fast ausnahmslos zu negativen Eliminationsraten. Der Grund hierfür konnte nicht ermittelt werden, weshalb von einem Fehler im Rahmen der Analytik ausgegangen wird.

Tabelle 6: Eliminationsraten der nicht verwertbaren Proben

Laborparameter	Mittel	Min	Max	Mikroschadstoffe	Mittel	Min	Max
CSB	23,8%	4,2%	54,4%	Metoprolol	14,2%	-2,9%	45,5%
AFS	30,0%	0,0%	90,0%	Carbamazepin	5,7%	-19,7%	20,0%
Nitrit	---	---	---	Diclofenac	8,4%	-25,0%	28,5%
Nitrit-N	---	---	---	Sulfamethoxazol	7,5%	-6,9%	15,8%
Nitrat	-2,4%	-9,1%	4,8%	1H-Benzotriazol	10,4%	4,8%	18,2%
Nitrat-N	-2,1%	-8,0%	4,3%	Terbutryn	---	---	---
Ammonium	33,6%	0,0%	52,9%	Atenolol	6,2%	-7,9%	16,3%
Ammonium-N	34,6%	0,0%	53,8%	Oxazepam	10,7%	0,0%	21,1%
Gesamt-N	-2,0%	-8,5%	3,8%				
AOX	10,6%	6,1%	15,8%				
Chlorid	3,6%	0,0%	9,0%				
Phosphor	25,0%	0,0%	50,0%				
Blei	-50,0%	-100,0%	50,0%				
Cadmium	---	---	---				
Kupfer	-21,0%	-29,6%	-5,7%				
Nickel	6,3%	-16,7%	50,0%				
Quecksilber	---	---	---				
Chrom	31,7%	20,0%	50,0%				

4 Fazit

Infolge des Pilotbetriebes zur Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Ennigerloh konnte gezeigt werden, dass die Vorzugsvariante der Machbarkeitsstudie zu guten Eliminationsleistungen führen kann. Hinsichtlich der Mikroschadstoffe konnte bei Verwendung drei unterschiedlicher Pulveraktivkohlen im Mittel eine gute Eliminationsrate festgestellt werden. Das letzte Analyseergebnis führte zu sehr guten Eliminationsleistungen, welche deutlich über den bisherigen Eliminationsleistungen lagen. Grund dafür könnte ein zu hoher PAK-Eintrag sein. Als Erkenntnis bleibt, dass ein mittleres Eliminationsziel von 80 % innerhalb der gesamten Kläranlage eingehalten werden kann. Die Erreichung dieses Eliminationsziels ist letztlich von der Quantität und Qualität der eingesetzten PAK und einem störungsfreien Betrieb abhängig.

Neben den Mikroschadstoffen wurden auch einige der allgemeinen Ablaufparameter weitergehend reduziert. Besonders der Phosphor-Gehalt konnte weitergehend verringert werden, nachdem Fällmittel konstant eingeleitet wurde. Auch war eine weitergehende Ammonium-Elimination während des gesamten Pilotbetriebes zu beobachten. Zuletzt konnte auch eine erweiterte CSB-Reduktion bei den Meisten der Analyseergebnisse festgestellt werden. Negativ ist der Chlorid- und Nickelaustrag zu bewerten, der im gesamten Probebetrieb zu

beobachten war. Dies gilt es bei einer großtechnischen Umsetzung bestmöglich zu vermeiden.

5 Zusammenfassung

Der Betrieb einer Pilotanlage zur Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Ennigerloh wurde im Rahmen der Verhandlung über die aktuell verlängerte Einleiteerlaubnis angestoßen. Da auch die Betreiber der Kläranlage Ennigerloh daran interessiert sind, die Reinigungsleistung der Kläranlage stetig zu verbessern und somit die Belastung des empfangenden Gewässers Biesterbach zu reduzieren, wurde die Umsetzung der Vorzugsvariante aus der Machbarkeitsstudie im kleintechnischen Maßstab beschlossen. In Abstimmung mit Vertretern der Bezirksregierung Münster wurde das Projekt letztlich umgesetzt und die Pilotanlage konnte im 2. Quartal 2016 in Betrieb genommen werden.

Im Rahmen des Pilotbetriebes kam es immer wieder zu Abweichungen vom geplanten Normalbetrieb, was nicht vom Eigenbetrieb Abwasser zu vertreten war, sondern häufig auf die PAK-Dosierstation zurückgeführt werden konnte und in deren Folge einige Probenahmen kurzfristig abgesagt werden mussten. Der sechsmonatige Versuchszeitraum wurde deshalb letztlich um zwei Monate verlängert. Die Versuchsanlage erforderte einen sehr hohen Personaleinsatz, im wesentlichen hervorgerufen durch die vielen Störungen an der PAK-Dosieranlage und des Feuchtigkeitsproblems mit der PAK.

Der Pilotbetrieb hat gezeigt, dass die Mikroschadstoffelimination durch die angewandten Verfahren möglich ist, aber auch noch einige Fragen offen lässt. Es scheint möglich zu sein, dass die gewählte Verfahrenstechnik großtechnisch zu einem mittleren Eliminationsziel von 80 %, bezogen auf die Indikatorsubstanzen gemäß Broschüre vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (2016), führen wird. Um die Erkenntnisse zu festigen, bedarf es weiterer Forschung.

Neben den Mikroschadstoffen konnten auch einige der allgemeinen Ablaufparameter, wie der Phosphor- und CSB-Gehalt, innerhalb der Pilotanlage weitergehend eliminiert werden.

Um die Erkenntnisse aus dem Pilotbetrieb zu festigen, bedarf es letztlich weiterer Forschung, besonders im Hinblick auf die biologische Mikroschadstoffelimination, wie auch das Steigerungspotenzial der Mikroschadstoffelimination infolge einer PAK-Rückführung in die biologische Stufe der Kläranlage.

6 Literaturverzeichnis

DWA-A 202 (Hrsg.) (2011) Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Mai 2011, Hennef

Harmjanßen, K. und Rummler, M. (2014) Möglichkeiten der Elimination anthropogener Spurenstoffe in der Kläranlage Ennigerloh. Havixbeck

Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (2016) Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. Stand 01.09.2016, Köln