

# **Untersuchungen zum Spurenstoffbindungs- verhalten von Pulveraktivkohle unter anaeroben Bedingungen**

**– Abschlussbericht –**

UM-Vorhabennr. 352/2013

M. Eng. J. Meckes  
Dr.-Ing. S. Metzger  
Prof. Dr.-Ing. H. Kapp

**Juni 2014**

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>2</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>4</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>5</b>
<b>Zielsetzung der Untersuchung</b> .....	<b>6</b>
<b>1 Adsorptive Abwasserreinigung im Klärwerk Mannheim</b> .....	<b>8</b>
1.1 Klärwerk Mannheim.....	8
1.2 Geplante Ausbaugröße der Adsorptionsstufe .....	9
<b>2 Versuchsanlage und Versuchsbetrieb</b> .....	<b>11</b>
2.1 Versuchsaufbau .....	11
2.2 Versuchsbetrieb .....	11
<b>3 Auswertung der Betriebsdaten</b> .....	<b>13</b>
3.1 Unterschiede zwischen den zugegebenen Rohschlammern .....	14
3.1.1 Auswirkung der Pulveraktivkohle auf den Glühverlust .....	16
3.2 Organische Säuren .....	19
3.3 Abbaugrad.....	20
3.4 Spezifische Gasproduktion.....	22
3.5 Methananteil im Faulgas .....	24
3.6 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Auswertung der Betriebsdaten .....	25
<b>4 Heizwert und Entwässerbarkeit der Faulschlamm der Versuchsanlagen</b> .....	<b>27</b>
4.1 Entwässerbarkeit.....	27
4.2 Heizwert .....	28
4.3 Beurteilung der Messergebnisse .....	29
<b>5 Darstellung der Spurenstoffanalysen</b> .....	<b>30</b>
5.1 Analyseinstitut und Messumfang.....	30
5.2 Probenahme und Aufbereitung .....	31
5.3 Spurenstoffkonzentrationen im Rohschlamm der Versuchsbehälter .....	31
5.4 Zusätzliche Entnahme in der biologischen Reinigungsstufe .....	34
5.5 Spurenstoffkonzentrationen im Rohschlamm der Faulungsanlage Mannheim.....	35
5.6 Spurenstoffkonzentrationen im Faulschlamm der Versuchsbehälter.....	37
<b>6 Darstellung des Desorptionsverhaltens</b> .....	<b>39</b>
6.1 Berechnung der Rücklösung .....	39
6.1.1 Berechnung der Aktivkohlebeladung .....	39
6.1.2 Berechnung des Pulveraktivkohle-Anteils im Überschussschlamm .....	41
6.1.3 Bilanzierung der Rücklösung .....	43
6.2 Rückbelastung.....	46

<b>7 Zusammenfassung und Fazit.....</b>	<b>49</b>
7.1 Auswirkungen der Pulveraktivkohle auf den Faulungsprozess .....	49
7.2 Desorptionsvorgänge im Faulungsprozess .....	49
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>51</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>52</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Lageplan Klärwerk Mannheim [Quelle: Stadtentwässerung Mannheim].....	8
Abbildung 1-2:	Behandelbarer Anteil am jährlichen Gesamtabfluss in Abhängigkeit der Ausbaugröße einer zusätzlichen Reinigungsstufe im Klärwerk Mannheim .....	9
Abbildung 1-3:	Schematische Darstellung der Verfahrensstraßen A und B im Klärwerk Mannheim .....	10
Abbildung 2-1:	Foto und schematische Darstellung von Faulbehälter_A.....	11
Abbildung 2-2:	Eindickung der Rohschlämme mit Hilfe von "Abtrennsäcken" .....	12
Abbildung 3-1:	Veränderung des Glühverlusts im biologischen Rohschlamm bei 10% Glühverlust in der PAC .....	16
Abbildung 3-2:	Veränderung des Glühverlusts im biologischen Rohschlamm bei 90% Glühverlust in der PAC .....	17
Abbildung 3-3:	Veränderung des Glühverlusts im biologischen Faulschlamm bei 90% Glühverlust in der PAC .....	17
Abbildung 3-4:	Veränderung des Glühverlusts und des Abbaugrads durch die PAC .....	18
Abbildung 3-5:	Verlauf des Glühverlust in Rohschlamm_A und _B .....	19
Abbildung 3-6:	Gehalt an organischen Säuren im Wochengang.....	20
Abbildung 3-7:	Abbaugrad der organischen Trockensubstanz.....	21
Abbildung 3-8:	Anteil der täglichen Gaserzeugung an der wöchentlichen Gaserzeugung .....	23
Abbildung 3-9:	Exemplarische Tagesganglinie des Methangehalts .....	25
Abbildung 4-1:	Kennwert TR(A) der untersuchten Faulschlämme_A und _B .....	28
Abbildung 4-2:	Heizwert der untersuchten Faulschlämme_A und _B .....	28
Abbildung 4-3:	Heizwert der untersuchten Faulschlämme bezogen auf die organische Trockensubstanz .....	29
Abbildung 5-1:	Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen > 1 µg/L .....	32
Abbildung 5-2:	Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen < 1 µg/L .....	33
Abbildung 5-3:	Zusätzliche Entnahme in Belebungsbecken A .....	34
Abbildung 5-4:	Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen < 1 µg/L .....	35
Abbildung 5-5:	Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen > 1 µg/L .....	36
Abbildung 5-6:	Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Faulschlämmen .....	37
Abbildung 6-1:	Veränderung des PAC-Anteils an den Feststoffen im Belebungsbecken A .....	43
Abbildung 6-2:	Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Spurenstofffracht in den Rohschlämmen.....	43

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Mittelwerte der wichtigsten Schlammparameter.....	13
Tabelle 3-2:	Zusammensetzung des Kohleschlammms nach Ansatz 1 .....	14
Tabelle 3-3:	Zusammensetzung des Kohleschlammms nach Ansatz 2.....	15
Tabelle 3-4:	Gehalt an organischen Säuren über den gesamten Versuchszeitraum.....	19
Tabelle 3-5:	Mittlerer Abbaugrad der organischen Trockensubstanz.....	21
Tabelle 3-6:	Spezifische Gasproduktion und Abbaugrad .....	23
Tabelle 3-7:	Methananteil im Faulgas .....	24
Tabelle 5-1:	Analysenprogramm .....	30
Tabelle 5-2:	Mittlere gelöste Spurenstoffkonzentrationen in Rohschlamm_Ma, Rohschlamm_B und errechnete Konzentration im Primärschlamm.....	36
Tabelle 6-1:	PAC-Beladung durch Elimination in der Adsorptionsstufe .....	40
Tabelle 6-2:	PAC-Beladung durch die zusätzlichen Elimination in der biologischen Stufe .....	40
Tabelle 6-3:	PAC-Beladung aufgrund der Gesamtelimination .....	41
Tabelle 6-4:	Eintrag, Austrag und Rücklösung von Spurenstoffen in Behälter_A.....	44
Tabelle 6-5:	Eintrag und Austrag von Spurenstoffen in Behälter_B.....	45
Tabelle 6-6:	Spurenstofffracht aus der Faulschlammentwässerung .....	47
Tabelle 6-7:	Prozentuale Rückbelastung mit Spurenstoffen im Vergleich .....	47

## Zielsetzung der Untersuchung

Mehrere Klärwerke in Baden-Württemberg wurden und werden derzeit mit einer adsorptiven Reinigungsstufe zur Spurenstoffelimination nachgerüstet. Die Abwasseranalysen zeigen, dass bei einem durchschnittlichen Einsatz von 10 mg/L Pulveraktivkohle eine Vielzahl von Spurenstoffen zurückgehalten werden können. Viele relevante Arzneimittelwirkstoffe können zu circa 80 Prozent aus dem Abwasser entfernt werden. Die verwendete Aktivkohle wird als „Überschussskohle“ aus der Adsorptionsstufe entweder vor die Vorklärung gefördert und dort zusammen mit dem Primärschlamm aus dem Abwasserreinigungssystem entnommen oder zur weitergehenden Ausnutzung der Aktivkohle der biologischen Reinigungsstufe zugeführt. Die Aktivkohle wird dann zusammen mit dem biologischen Überschussschlamm der Schlammbehandlung übergeben. Erfolgt die Schlammbehandlung durch Ausfäulung unter anaeroben Bedingungen in einem Faulbehälter, dann wird davon ausgegangen, dass keine Desorptionsvorgänge an der Aktivkohle stattfinden, welche die im Abwasserreinigungssystem erfolgte Adsorption von Spurenstoffen wieder rückgängig machen würde, so dass die Schadstoffe wieder in die gelöste Phase überführt und mit dem Schlammwasser nach der Klärschlammmentwässerung zurück in die Abwasserbehandlungsanlage gelangen. Je nach Desorptionsgrad würde dies die Netto-Entnahme von Spurenstoffen im Klärwerk mehr oder weniger mindern.

Da bisher keinerlei Erfahrungen und Kenntnisse über eine eventuelle Freisetzung von adsorptiv an Aktivkohle gebundenen Spurenstoffen unter anaeroben Bedingungen vorliegen, wurde in der durchgeführten Untersuchung geprüft, ob überhaupt und ggf. in welchem Umfang diese „Rücklösung“ vonstatten geht.

Im Klärwerk Mannheim erfolgt seit Mitte 2010 eine adsorptive Behandlung des Abwassers im Teilstrom. Dabei werden bis zu einem Zufluss von 1.500 L/s zum Klärwerk 20 Prozent der zu reinigenden Abwassermenge adsorptiv mit Pulveraktivkohle in einer der biologischen Stufe nachgeschalteten Adsorptionsstufe behandelt. Die in dieser Stufe anfallende „Überschussskohle“ und das in der für die Feinabtrennung nachfolgenden Filteranlage anfallende Spülabwasser gelangen in eine der vorhandenen fünf (parallel) betriebenen Belebungsbecken. Damit gelangt auch sämtliche in der Adsorptionsstufe eingesetzte Aktivkohle in diese Belebungsstraße und wird zusammen mit dem hier anfallenden biologischen Überschussschlamm aus dem Abwasserreinigungssystem entnommen und der Schlammbehandlung zugeführt. Die vier weiteren Belebungsbecken werden nicht mit „Überschussskohle“ beaufschlagt. Aufgrund dieser Konstellation bestehen im Klärwerk Mannheim zwei getrennte Verfahrensstraßen.

Um zu prüfen, ob die beschriebenen Desorptionsvorgänge quantitativ in einer Schlammfäulungsanlage ablaufen, wurde in zwei parallel betriebenen Schlammfäulbehältern im halbtechnischen Maßstab (Volumen circa 250 Liter) einerseits Überschussschlamm aus einer der vier nicht mit „Überschussskohle“ beaufschlagten Belebungsstraßen und andererseits Überschussschlamm eben mit „Überschussskohle“ aus der Adsorptionsstufe

versetzt, getrennt ausgefault und das jeweils anfallende Schlammwasser vergleichend auf Spurenstoffe untersucht. Des Weiteren konnten etwaige Einflüsse der Aktivkohle auf den Faulungsprozess untersucht werden.

Das Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL) untersucht derzeit etwaige Auswirkungen einer Adsorptionsstufe mit Aktivkohledosierung auf die Klärschlammverbrennung. Dem AWEL wurden zu diesem Zweck Faulschlammproben aus dem hier durchgeführten Versuch zur Verfügung gestellt. Es wurden je Versuchsbehälter zwei Proben beim Ingenieurbüro „Kläranlagen Beratung Kopp“ analysiert. Die Ergebnisse der Analysen sind mit freundlicher Genehmigung des AWEL in der vorliegenden Untersuchung ebenfalls zusammengefasst.

# 1 Adsorptive Abwasserreinigung im Klärwerk Mannheim

## 1.1 Klärwerk Mannheim

Das Klärwerk Mannheim hat eine Ausbaugröße von 725.000 EW. Bei Regenwetter können maximal 4.000 L/s in der biologischen Stufe des Klärwerks sowie der anschließenden Filtration gereinigt werden. Die heutige 5-straßige biologische Reinigungsstufe (vgl. Abbildung 1-1) wurde im Jahr 2000 in Betrieb genommen [Broschüre Klärwerk Mannheim, 2000] und ersetzte die bisherige zweistufige biologische Stufe, bestehend aus dem Belebungsverfahren und einer anschließenden Trockenfiltration. Durch den Neubau der biologischen Stufe wurde die Trocken- bzw. Biofiltration zu einer im Überstau betriebenen Flockungsfiltration umgerüstet: Hierfür wurde eine zusätzliche Fällmitteldosierstelle vor der Filtration installiert.

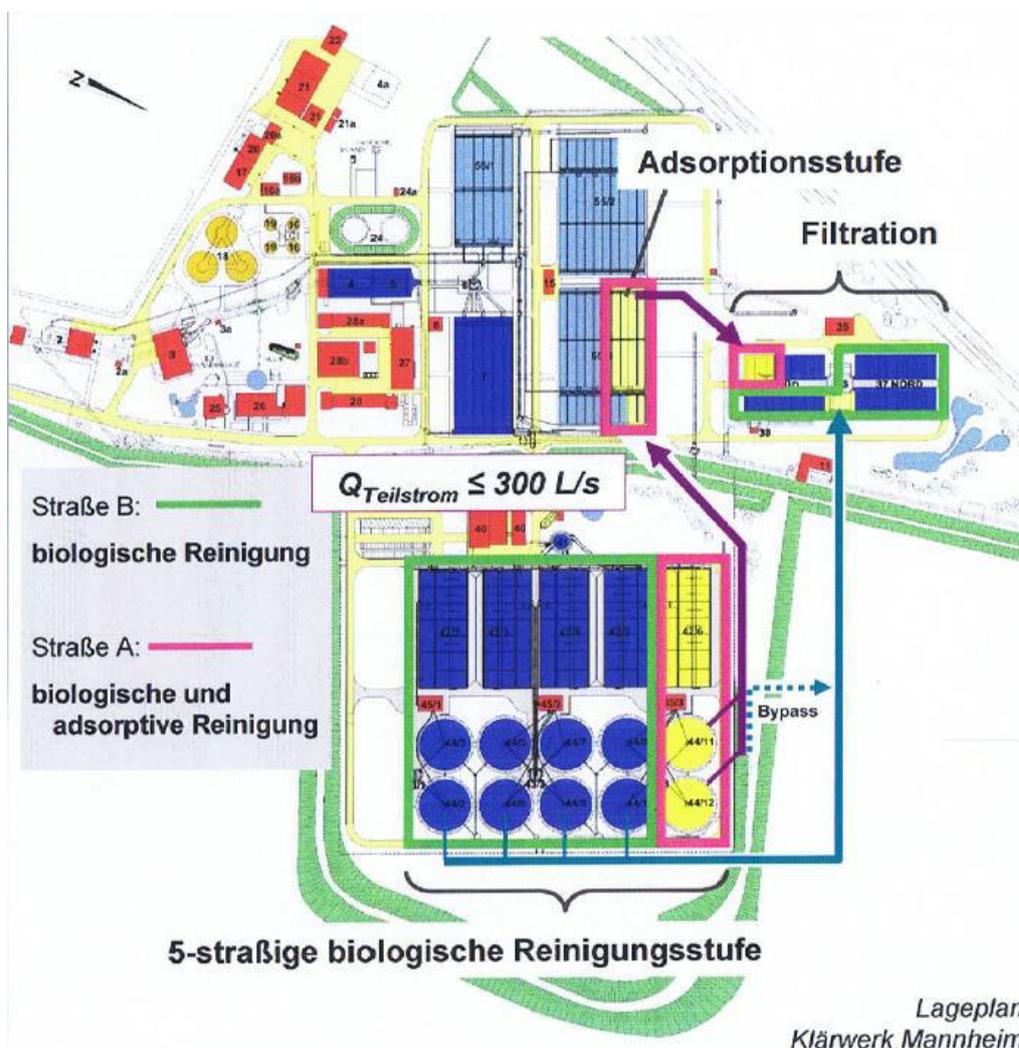


Abbildung 1-1: Lageplan Klärwerk Mannheim [Quelle: Stadtentwässerung Mannheim]

## 1.2 Geplante Ausbaugröße der Adsorptionsstufe

Im Klärwerk Mannheim sind aufgrund der nicht mehr benötigten Beckenvolumina der Regenwasserbehandlung günstige Voraussetzungen zur Implementierung einer Adsorptionsstufe gegeben. In diesem Beckenvolumen war bis zur Inbetriebnahme der neuen biologischen Reinigungsstufe ursprünglich ein Teil der ersten biologischen Stufe eingerichtet. Die Auswertung der in der biologischen Stufe gereinigten Wassermengen von mehreren Jahren zeigt (vgl. Abbildung 1-2), dass im Klärwerk Mannheim bereits mit einer Ausbaugröße der Adsorptionsstufe von 1.500 L/s etwa 85 Prozent der behandelten Jahreswassermenge gezielt in der vierten Reinigungsstufe gereinigt werden können.

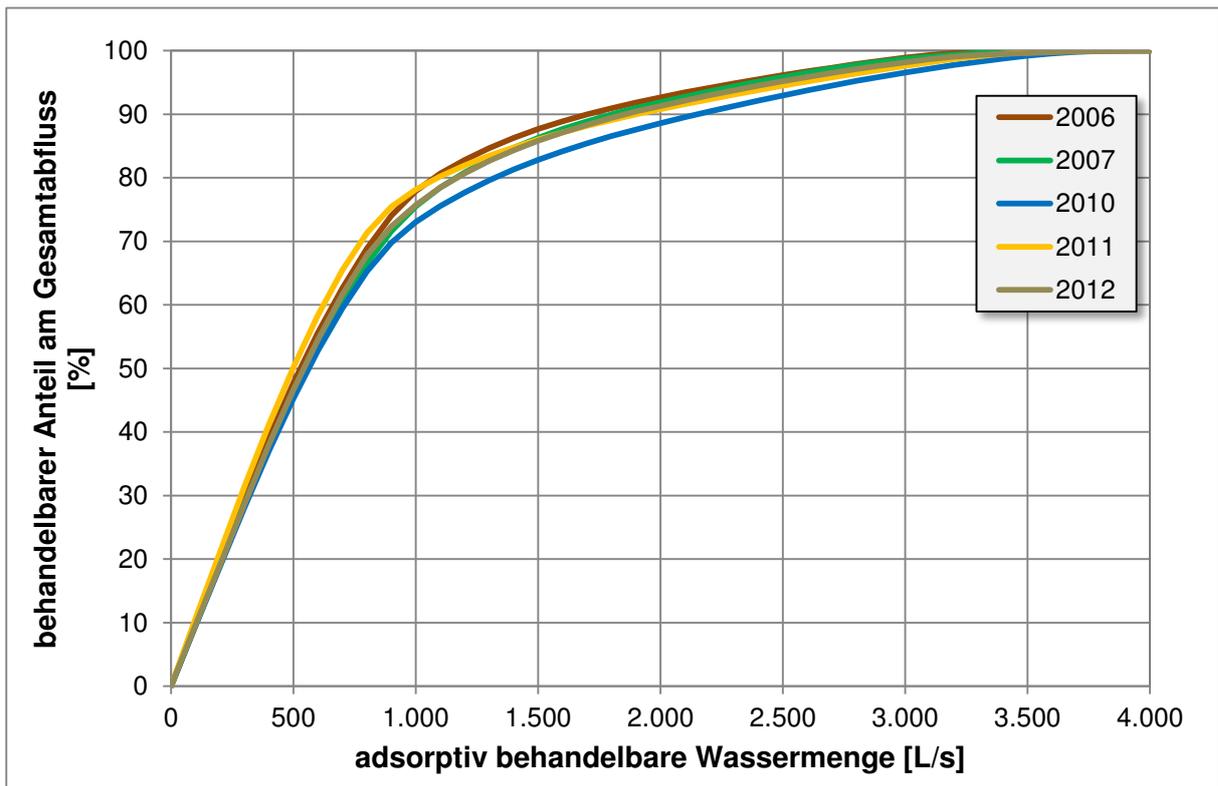


Abbildung 1-2: Behandelbarer Anteil am jährlichen Gesamtabfluss in Abhängigkeit der Ausbaugröße einer zusätzlichen Reinigungsstufe im Klärwerk Mannheim

In einer Testphase wird seit Juni 2010 ein Teilstrom von bis zu 300 L/s adsorptiv behandelt. Dies entspricht einem Fünftel der zukünftig geplanten Ausbaumenge. Der Volumenstrom zur Adsorptionsstufe setzt sich derzeit aus dem Ablauf aller 10 Nachklärbecken zusammen. Die Überschussskohle aus dem Kontaktreaktor wird in das Belebungsbecken Nr. 6 eingebracht. Die vier weiteren Belebungsbecken Nr. 2 - 5 sind frei von Aktivkohle und entsprechen dem Verfahrensschema einer klassischen Belebungsanlage mit anschließender Flockungsfiltration. Es kann somit zwischen der Verfahrensstraße A mit Aktivkohleeinsatz, und der Verfahrensstraße B, ohne Aktivkohleeinsatz differenziert werden.

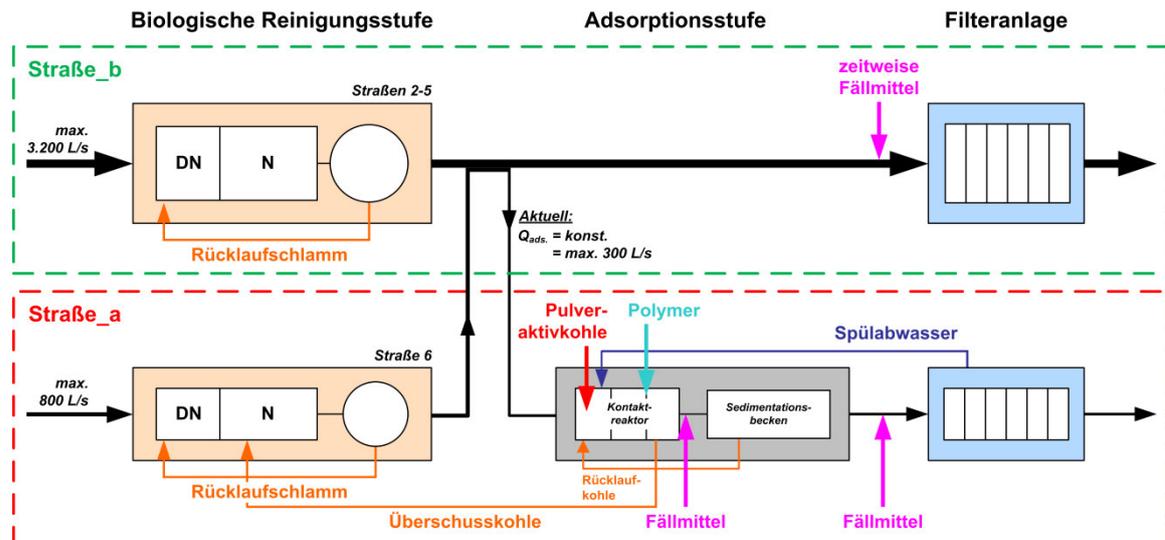


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der Verfahrensstraßen A und B im Klärwerk Mannheim

Die Adsorptionsstufe besteht in Mannheim aus einem Kontaktreaktor mit drei Kaskadenabschnitten und einem Sedimentationsbecken. Abbildung 1-3 zeigt sowohl das Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe als auch deren Anordnung innerhalb des Reinigungsprozesses. Das Prinzip der Adsorptionsstufe basiert auf der Mehrfachbeladung von Aktivkohle: Hierzu wird die Pulveraktivkohle zunächst dem biologisch gereinigten Abwasser im Bereich des Kontaktreaktors zugegeben. Pro Liter Zufluss zum Kontaktreaktor werden derzeit 10 mg Pulveraktivkohle dosiert. Um die Pulveraktivkohle im anschließenden Sedimentationsbecken abtrennen zu können, müssen dem Abwasser zusätzlich Fällmittel zum Aufbau einer absetzbaren Flocke sowie Polymere (Flockungshilfsmittel) dosiert werden. Der im Sedimentationsbecken abgesetzte „Kohle-Schlamm“ wird zur besseren Ausnutzung der Aktivkohle wieder als „Rücklaufkohle“ in den Kontaktreaktor zurückgeführt.

Der Betrieb einer Adsorptionsstufe erfordert zugleich die Nachschaltung einer Filtration zur Sicherstellung eines weitestgehenden Rückhaltes der Pulveraktivkohle. Den halbtechnischen Untersuchungen im Klärwerk Steinhäule zufolge muss die Filtration hierzu als Flockungsfiltration betrieben werden, d.h. dem Abwasser muss vor dem Filter nochmals Fällmittel zugegeben werden [Rößler, 2007].

Das Spülabwasser als auch die aus der Adsorptionsstufe abgezogene Überschussschlämme werden zur weiteren Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Pulverkohle in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt. Zusammen mit dem biologischen Überschussschlamm wird die Pulveraktivkohle aus dem Reinigungsprozess entfernt und der Schlammbehandlung zugeführt.

## 2 Versuchsanlage und Versuchsbetrieb

### 2.1 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage bestand aus zwei Faulbehältern mit jeweils 250 Liter Nutzvolumen (Durchmesser 60 cm, Nutzhöhe circa 85 cm). In einem Faulbehälter wurde Überschussschlamm aus der Verfahrensstraße mit Aktivkohleeinsatz ausgefault (Faulbehälter\_A). Im zweiten Faulbehälter wurde Überschussschlamm aus der konventionellen biologisch/chemischen Verfahrensstraße ausgefault (Faulbehälter\_B). Abbildung 2-1 zeigt Faulbehälter\_A sowie eine schematische Skizze des Aufbaus.

Die Durchmischung des Faulraums, sowie die Beschickung mit Rohschlamm, erfolgte mit jeweils derselben Pumpe. Das entstandene Faulgas wurde jeweils mit einem Trommelgaszähler TG05 des Herstellers Ritter gemessen.

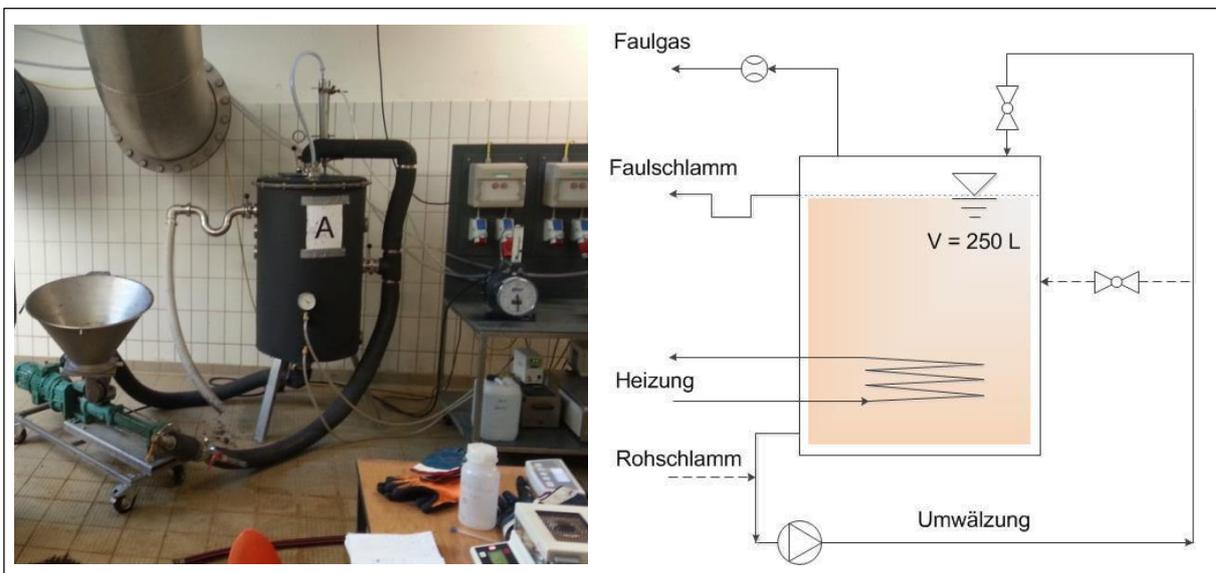


Abbildung 2-1: Foto und schematische Darstellung von Faulbehälter\_A

In beiden Behältern wurde die Faulraumheizung mit einem Wasserbad und einer Umwälzung durch die innenliegende Heizspirale bewerkstelligt. Die Temperatur im Faulbehälter wurde über die Temperatur des Wasserbads reguliert. Angestrebt wurde dabei eine Temperatur in den Faulbehältern von circa 37°C.

### 2.2 Versuchsbetrieb

Der Versuchsbetrieb und die Dokumentation erfolgten durch das Betriebspersonal der Kläranlage Mannheim. Das Einfahren der Faulbehälter begann am 30. Juli 2013 mit dem Beschicken der beiden Anlagen mit jeweils 150 Liter Faulschlamm aus der vorhandenen Faulungsanlage der Kläranlage Mannheim. Daraufhin wurde die täglich zugegebene Menge an Rohschlamm von 6 kg kontinuierlich bis auf 16 kg gesteigert.

Am 19. August 2013 wurde der eigentliche Versuchsbetrieb mit einer werktäglichen Zugabe von 16 kg Rohschlamm aufgenommen. Es wurden somit pro Woche und Behälter jeweils 80 kg Rohschlamm eingebracht. Die mittlere Faulzeit beträgt unter der Berücksichtigung, dass an 5 von 7 Tagen eine Rohschlammzugabe erfolgt ist, circa 22 Tage.

Der Rohschlamm für Faulbehälter\_A (Rohschlamm\_A) entspricht Überschussschlamm aus dem Belebungsbecken der Straße A (mit Pulveraktivkohle). In Faulbehälter\_B wurde Überschussschlamm aus einem der Belebungsbecken der Straße B ausgefault. Der Rohschlamm wurde aus der jeweiligen Rücklaufschlammleitung entnommen. Für die Beschickung der Versuchsbehälter war ein Feststoffgehalt im Rohschlamm von circa 40 g/L angedacht. Der Feststoffgehalt im Überschussschlamm lag bei circa 8 g/L. Die erforderliche Eindickung von 8 g/L auf 40 g/L wurde mit Hilfe eines „Abtrennsacks“ (vgl. Abbildung 2-2) durchgeführt.



Abbildung 2-2: Eindickung der Rohschlämme mit Hilfe von "Abtrennsäcken"

Die Beschickung wurde hauptsächlich vormittags zwischen 10 Uhr und 12 Uhr durchgeführt. Der ausgefaulte Schlamm wurde während des Beschickungsvorgangs über einen oberliegenden Überlauf verdrängt. Die beiden Versuchsbehälter wurden kontinuierlich mit einem Volumenstrom von circa 2,7 L/min durchmischt. Am 26. Februar 2014 wurde der Versuchsbetrieb beendet.

### 3 Auswertung der Betriebsdaten

Zur Dokumentation und Überwachung des Faulprozesses wurden folgende Betriebsdaten erfasst:

- Produzierte Gasmenge
- Menge an zugegebenem Rohschlamm
- Menge an abgezogenem Faulschlamm
- Trockenrückstand im Roh- und Faulschlamm
- Glühverlust im Roh- und Faulschlamm
- Faulschlammtemperatur
- Gehalt an organischen Säuren

Der Trockenrückstand (TR) in den Roh- und Faulschlämmen wurde bis zur Kalenderwoche 43 einmal pro Woche im Labor nach DIN 18128 bestimmt. Zusätzlich erfolgte eine Bestimmung des TR werktäglich mittels einer Trockenwaage. Bei den Proben handelte es sich jeweils um Stichproben aus der Rohschlammcharge und dem verdrängten Faulschlamm eines Behälters und Tages. Ab Kalenderwoche 44 wurde die Laboranalytik verdichtet, und die Bestimmung des TR nach DIN wurde täglich durchgeführt.

Der Glühverlust (GV) in den Rohschlämmen sowie der Gehalt an organischen Säuren in den Faulschlämmen wurden zu Beginn des Versuchs wöchentlich und ab Kalenderwoche 46 werktäglich ermittelt. Tabelle 3-1 zeigt die wesentlichen Schlammparameter im Mittel des gesamten Versuchszeitraums.

Tabelle 3-1: Mittelwerte der wichtigsten Schlammparameter

			Faulbehälter	
			A	B
Rohschlamm	TR	[%]	4,3	4,5
	GV	[%]	74,8	74,7
Faulschlamm	TR	[%]	3,1	2,9
	GV	[%]	65,2	63,6
	pH-Wert	[-]	7,4	7,5
	HAc <sub>aq</sub>	[mg/L]	39,3	124,6
	Temp.	[°C]	33,4	34,6

Ergänzend wurde ab dem 11. Februar 2014 der Methananteil im Faulgas mit einem Online-Messgerät bestimmt. Außerdem wurde von beiden Behältern jeweils eine Gasprobe vom Labor Wessling analysiert.

### 3.1 Unterschiede zwischen den zugegebenen Rohschlamm

Die zugegebenen Rohschlamm unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung. Während in Faulbehälter\_B eingedickter Überschussschlamm aus der konventionellen Verfahrensstraße B ausgefault wurde, enthält der Rohschlamm in Behälter\_A zusätzlich Überschussschlamm aus dem Kontaktreaktor der Adsorptionsstufe. Die Schlammzusammensetzung im Überschussschlamm entspricht der Schlammzusammensetzung im Kontaktreaktor. Die Bestandteile dieses Schlammes sind:

- Pulveraktivkohle
- Reaktionsprodukte des Fäll- und Flockungshilfsmittels (im Wesentlichen Aluminiumhydroxid und Aluminiumphosphat)
- Feststoffe, die aus der Nachklärung in den Kontaktreaktor gelangt sind
- In der Adsorptionsstufe entfernte gelöste Restorganik (u.a. Spurenstoffe)

Die prozentualen Anteile der vier Bestandteile an den Feststoffen im Kontaktreaktor können lediglich rechnerisch bestimmt werden. Nachfolgend wird dies mit zwei verschiedenen Ansätzen dargestellt.

#### Ansatz 1:

Bei Ansatz 1 erfolgt die Berechnung anhand der dosierten Mengenverhältnisse der Hilfsstoffe sowie der entnommenen Restorganik (ausgedrückt als DOC-Elimination) pro Liter behandeltem Abfluss. Die Anteile sind in Tabelle 3-2 angegeben.

Tabelle 3-2: Zusammensetzung des Kohleschlammes nach Ansatz 1

Bestandteil	Anteil	
	TS [mg/L]	[%]
Pulveraktivkohle	10,0	37,0
Fällprodukte (durch Zugabe von 2,2 mg Al/L)	6,4	23,7
Feststoffe aus der Nachklärung	5,0	18,5
Entnommene Restorganik (DOC Elimination = 2,8 mg/L)	5,6	20,7
Summe	27,0	100,0

Die Menge an abfiltrierbaren Stoffen (AFS), die aus der Nachklärung in den Kontaktreaktor gelangen, wurde auf Basis von Messdaten aus dem Zeitraum zwischen Juli und November 2013 mit 5 mg/L angenommen. Messungen zwischen August und November 2013 ergaben eine mittlere DOC-Elimination in der Adsorptionsstufe von 2,8 mg/L. Da organische Stoffe circa zu 50 Prozent aus Kohlenstoff bestehen, wurde die pro Liter entnommene Restorganik mit 5,6 mg angesetzt. Des Weiteren wird aufgrund einer sehr geringen P-Konzentration im Zulauf zum Kontaktreaktor angenommen, dass 0,1 mg/L des dosierten Aluminiums zu

Aluminiumphosphat ausgefällt wird. Das restliche Fällmittel wird zu Aluminiumhydroxid reagieren.

Hiermit ergibt sich, dass circa 37 Prozent der Feststoffmasse im Kontaktreaktor, und damit auch im Überschussschlamm, aus reiner Pulveraktivkohle besteht.

#### **Ansatz 2:**

Der zweite Ansatz basiert auf der Bilanzierung der Feststoffe, die als „Überschussschlamm“ aus der Adsorptionsstufe abgezogen werden mit den dort eingebrachten und entstandenen Feststoffen. Hierbei wird auf die Messung des Volumenstroms des abgezogenen Überschussschlammes und des Feststoffgehalts im Kontaktreaktor zurückgegriffen.

Diese Vorgehensweise ist in Tabelle 3-3 abgebildet. Mit diesem Ansatz ergibt sich der Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen im Kontaktreaktor zu circa 44 Prozent. Für die Fällungsprodukte und die AFS im Zulauf zum Kontaktreaktor wurden die gleichen Annahmen wie in Ansatz 1 gewählt. Der Zufluss zum Kontaktreaktor lag im zugrundeliegenden Zeitraum von 1.8.2013 bis 27.2.2014 im Mittel bei 160 L/s. Es wurden im Mittel 1,5 Liter Überschussschlamm pro Sekunde mit einem TS von 2,6 g/L aus der Adsorptionsstufe entnommen.

*Tabelle 3-3: Zusammensetzung des Kohleschlammes nach Ansatz 2*

		[kg/d]	[%]
Austrag	Überschussschlamm	337,0	100,0
Eintrag	Pulveraktivkohle	146,9	43,6
	Fällprodukte	111,4	33,1
	Feststoffe aus der Nachklärung	73,4	21,8
	Summe	331,7	
	=> Entnommene/adsorbierte Restorganik	5,3	1,6

Bei der Berechnung nach Ansatz 2 ist anzumerken, dass deren Genauigkeit erheblich von der Genauigkeit der Messung des Volumenstroms des Überschussschlammes und dessen Feststoffgehalts abhängig ist. Ist der Feststoffgehalt im Kontaktreaktor beispielsweise 2,9 g/L anstelle der gemessenen 2,6 g/L (entspricht einer Erhöhung um 11,5 %), so ergibt sich der Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen zu 39,1 Prozent. Die adsorbierte Restorganik hat dann einen Anteil von 11,7 Prozent an den Feststoffen.

Unabhängig von der exakten Größe des Kohleanteils und der adsorbierten Restorganik muss bei der Bewertung des Desorptionsverhaltens von Spurenstoffen beachtet werden, dass in Faulbehälter A die partikulär eingebrachte Spurenstofffracht aufgrund der beladenen Pulveraktivkohle um ein Vielfaches größer ist als in Faulbehälter B. Entgegengesetzt ist in der flüssigen Phase von Rohschlamm\_B von höheren Konzentrationen als in Rohschlamm\_A auszugehen, da durch die Rückführung der Pulveraktivkohle in die biologische Stufe der Straße A bereits hier eine zusätzliche Adsorption gegenüber Straße B stattfindet.

### 3.1.1 Auswirkung der Pulveraktivkohle auf den Glühverlust

Der Glühverlust dient als Parameter für die organischen Feststoffe im Schlamm. Die organischen Feststoffe werden im Faulprozess teilweise abgebaut. Da die Pulveraktivkohle zu einem unbestimmten Teil bei der Bestimmung des Glühverlusts oxidiert wird, verändert sich der Glühverlust durch die Zugabe von Pulveraktivkohle in den Belebtschlamm. Es ist davon auszugehen, dass sich die Pulveraktivkohle dem anaeroben Abbau entzieht, sodass der anaerob nicht abbaubare Anteil im Parameter „Glühverlust“ in Rohschlamm\_A größer ist, als in Rohschlamm\_B. Nachfolgend wird die Auswirkung der Pulveraktivkohle auf den Glühverlust in den Schlämmen des Versuchsbehälters\_A dargestellt. Hierbei ist zu unterscheiden, ob der Glühverlust in der Pulveraktivkohle größer oder kleiner ist als im eigentlichen Belebtschlamm.

Ist der Glühverlust der Pulveraktivkohle kleiner als der Glühverlust des rein biologischen Schlamms, so wird der im Labor bestimmte Glühverlust des Belebtschlamm mit Pulveraktivkohle („Kohleschlamm“) gegenüber dem Belebtschlamm ohne Pulveraktivkohle verringert. Dies ist in Abbildung 3-1 für einen Glühverlust von 10 Prozent in der Pulveraktivkohle dargestellt. Die angegebenen Massen wurden mit der täglichen Rohschlammzugabe von 16 kg, einem Feststoffgehalt von 4,3 Prozent und einem Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen von 3,6 Prozent errechnet.

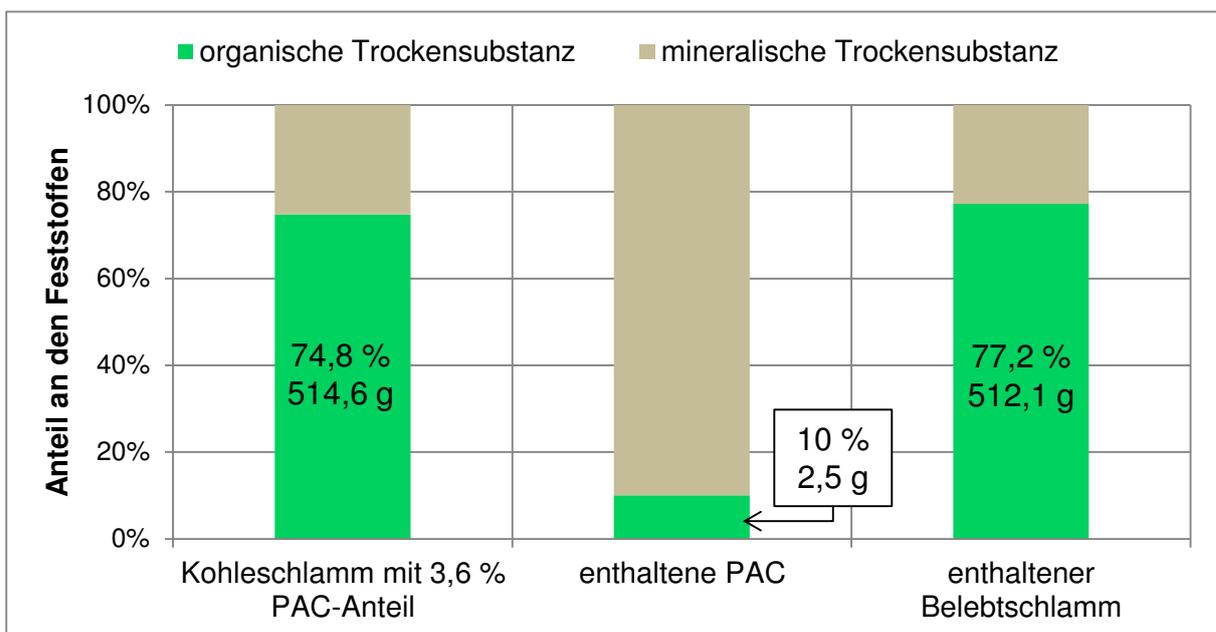


Abbildung 3-1: Veränderung des Glühverlusts im biologischen Rohschlamm bei 10% Glühverlust in der PAC

Ist der Glühverlust der Pulveraktivkohle größer als der Glühverlust des biologischen Schlamms, so wird der im Labor bestimmte Glühverlust im Kohleschlamm erhöht. Der im Labor bestimmte Wert von 74,8 Prozent suggeriert dann eine größere Masse an abbaubaren Feststoffen, als tatsächlich vorhanden ist. Dies ist in Abbildung 3-2 für einen Glühverlust von 90 Prozent in der Pulveraktivkohle dargestellt.

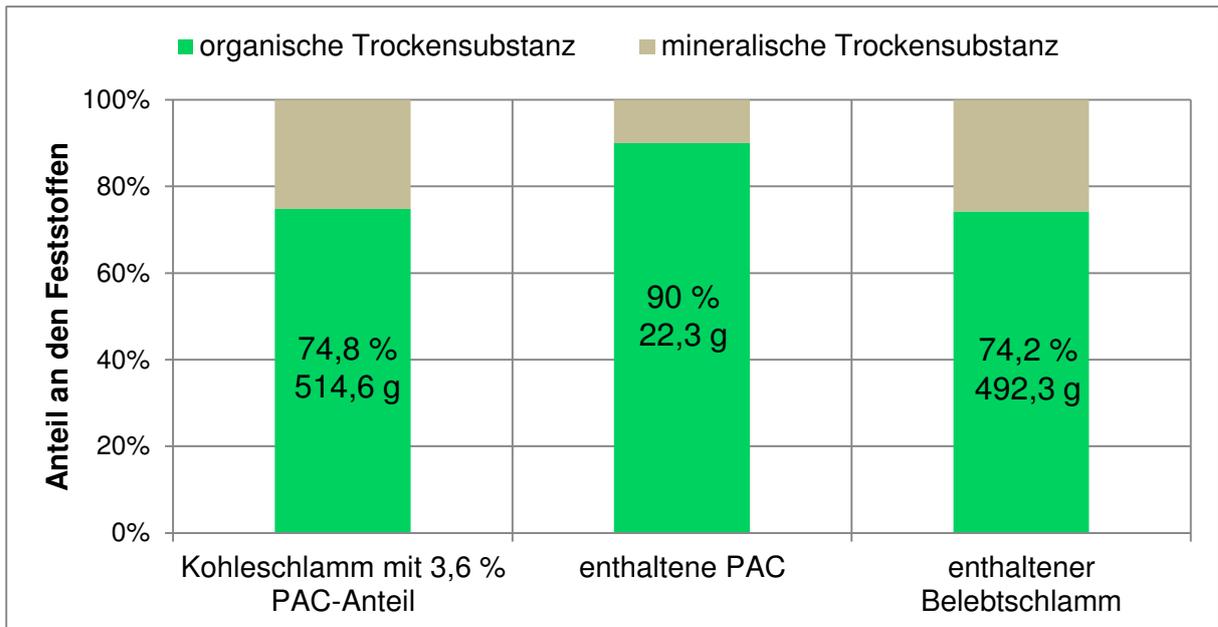


Abbildung 3-2: Veränderung des Glühverlusts im biologischen Rohschlamm bei 90% Glühverlust in der PAC

Durch die Annahme, dass die Masse der Pulveraktivkohle im verdrängten Faulschlamm genauso groß ist, wie im eingebrachten Rohschlamm, erhöht sich der Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen im Faulschlamm gegenüber dem Rohschlamm. In der Folge ist die Beeinflussung des Parameters „Glühverlust“ durch die Pulveraktivkohle im Faulschlamm größer als im Rohschlamm. Abbildung 3-3 zeigt dies für einen Glühverlust von 90 Prozent in der Pulveraktivkohle.

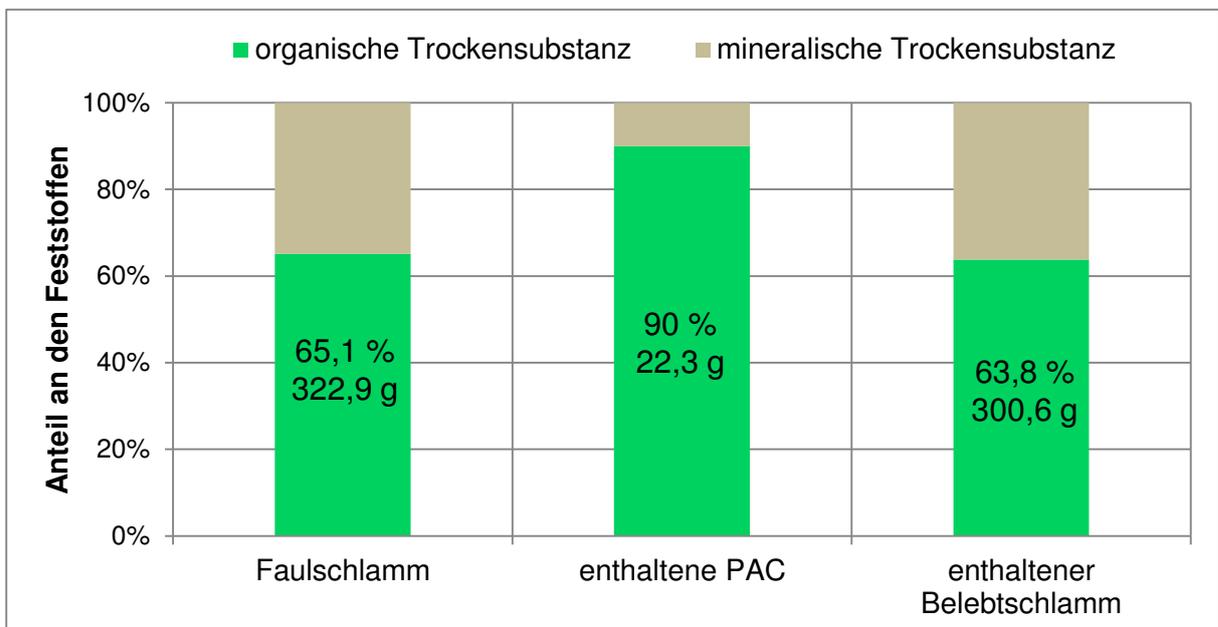


Abbildung 3-3: Veränderung des Glühverlusts im biologischen Faulschlamm bei 90% Glühverlust in der PAC

Die beschriebene Beeinflussung des Glühverlusts durch die dosierte Pulveraktivkohle hat auch Auswirkungen auf den errechneten Abbaugrad.

Bei einem Aktivkohleanteil von 3,6 Prozent und einem im Labor bestimmten Glühverlust von 74,8 Prozent hat der rein biologische Rohschlamm einen Glühverlust von 74,2 Prozent, wenn für den Glühverlust in der Pulveraktivkohle 90 Prozent angesetzt wird (vgl. Abbildung 3-2). Im Mittel betrug der Glühverlust im Faulschlamm 65,1 Prozent. Korrigiert man diesen Wert um den Anteil aus der Pulveraktivkohle, ergibt sich ein Glühverlust von 63,8 Prozent (vgl. Abbildung 3-3). Mit den im Labor ermittelten Glühverlust-Werten ergibt sich der Abbaugrad zu 37,2 Prozent. Mit den um den PAC-Anteil korrigierten Werten ergibt sich ein Abbaugrad von 38,9 Prozent. Dies entspricht einer relativen Differenz von 4,6 Prozent. Abbildung 3-4 zeigt die Auswirkung einer Korrektur des ermittelten Glühverlusts aufgrund des Aktivkohlegehalts in Abhängigkeit des Glühverlusts der Pulveraktivkohle.

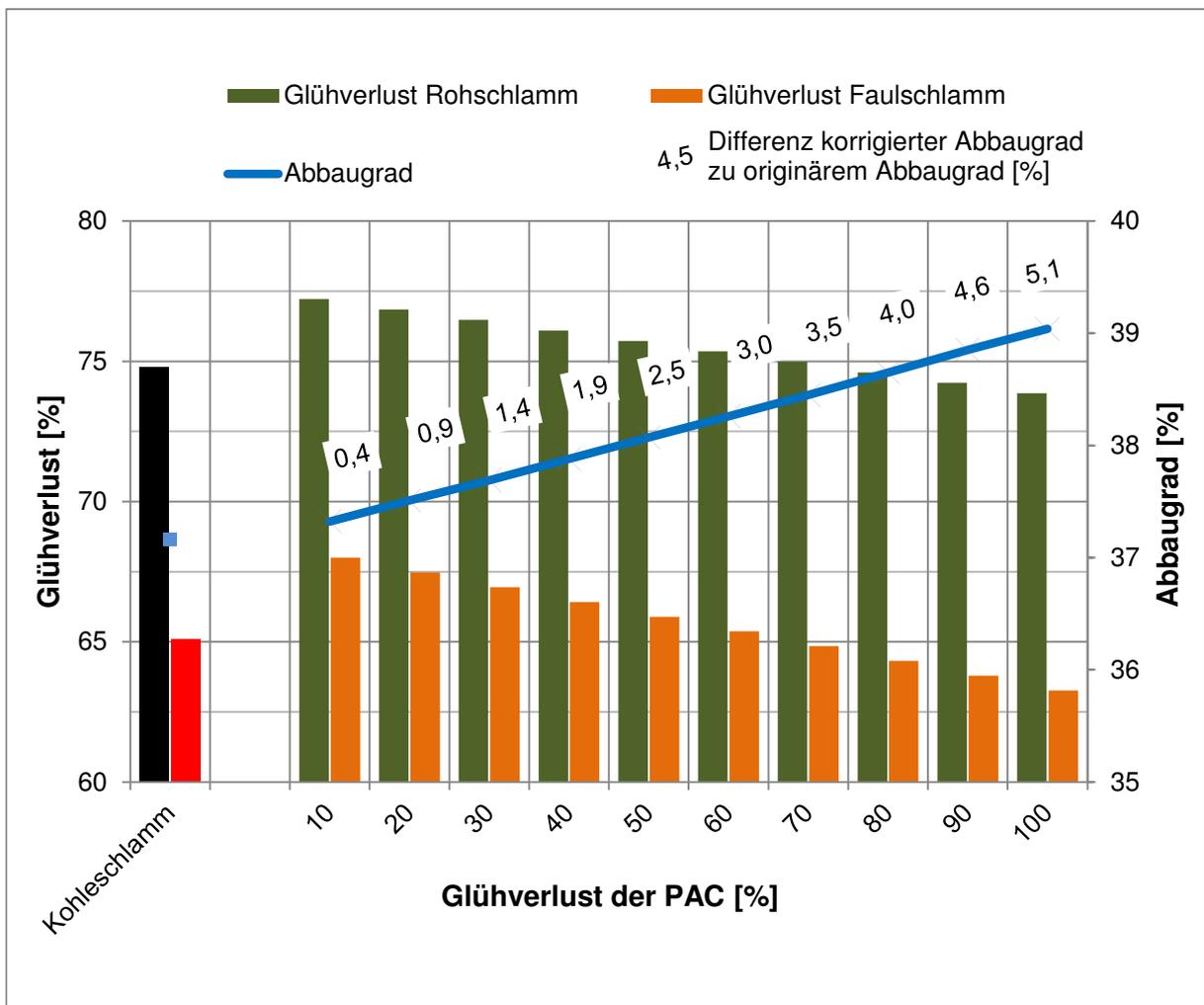


Abbildung 3-4: Veränderung des Glühverlusts und des Abbaugrads durch die PAC

Der Parameter „Glühverlust“ wird im Rohschlamm bei dem gegebenen Pulveraktivkohle-Anteil und deren Glühverlust, nur wenig beeinflusst. Dies wird durch die im Rahmen der Messgenauigkeit gleich hohen Werte der Glühverluste im Rohschlamm der Anlage\_A und der Anlage\_B bestätigt (vgl. Tabelle 3-1).

Bei dem Vergleich des Abbaugrads an organischer Trockensubstanz zwischen Behälter\_A und Behälter\_B in Abschnitt 3-3, ist jedoch die Beeinflussung des Parameters „Glühverlust“ auf die Berechnung des Abbaugrads zu berücksichtigen. Aufgrund der oben gemachten Erläuterungen müsste der ermittelte Abbaugrad in Versuchsbehälter\_A bei einem Glühverlust der Pulveraktivkohle von 90 Prozent um 4,6 Prozent erhöht werden.

Abbildung 3-5 zeigt den Verlauf des Glühverlusts in beiden Rohschlamm. Der Zeitraum ab 11.11.2013 wurde gewählt, da hier eine werktägliche Bestimmung des Glühverlusts stattfand. Sowohl der Mittelwert, als auch die Ganglinien der Glühverluste sind in beiden Behältern in weiten Teilen gleich groß.

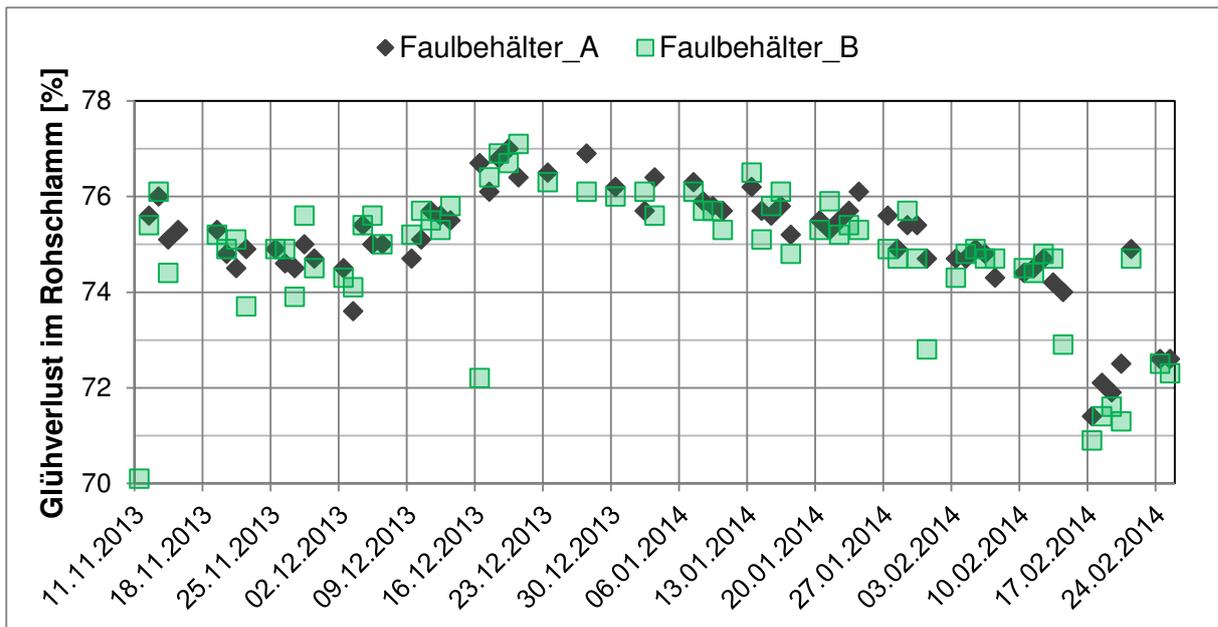


Abbildung 3-5: Verlauf des Glühverlust in Rohschlamm\_A und \_B

### 3.2 Organische Säuren

Der Gehalt an organischen Säuren, ausgedrückt als Essigsäureäquivalent, wird dazu verwendet, den Faulprozess zu überwachen. Bei einem Säuregehalt im Faulwasser von weniger als 500 mg/L ist der Faulprozess sicher nicht gestört. Steigt der Säuregehalt signifikant über 500 mg/L an, so kann die vierte und letzte Phase der anaeroben Schlammbehandlung, die Umwandlung von Essigsäure in Methan und Kohlendioxid, gestört sein.

Tabelle 3-4 zeigt die Minimal-, Mittel- und Maximalwerte des Gehalts an organischen Säuren gemessen als Essigsäureäquivalent  $HAC_{\text{aq}}$ .

Tabelle 3-4: Gehalt an organischen Säuren über den gesamten Versuchszeitraum

Behälter	Minimal	Mittelwert	Maximal
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
A	16,0	39,3	160,0
B	21,0	124,6	520,0

Während des Versuchszeitraums war lediglich ein Messwert mit 520 mg/L  $\text{HAc}_{\text{aq}}$  geringfügig größer als der „Grenzwert“. Im Allgemeinen lässt sich festhalten, dass der Gehalt an organischen Säuren im Behälter\_B größer war als in Behälter\_A. Aufgrund des konstant geringen Gehaltes an organischen Säuren über den gesamten Versuchszeitraum kann für beide Versuchsbehältern von einem ungestörten Faulprozess ausgegangen werden.

Abbildung 3-6 zeigt den Gehalt an organischen Säuren in den Versuchsbehältern als Wochenganglinie. Als Datenbasis dienen alle Messwerte ab KW 46, bei denen an allen fünf Werktagen einer Woche eine Beschickung stattgefunden hat.

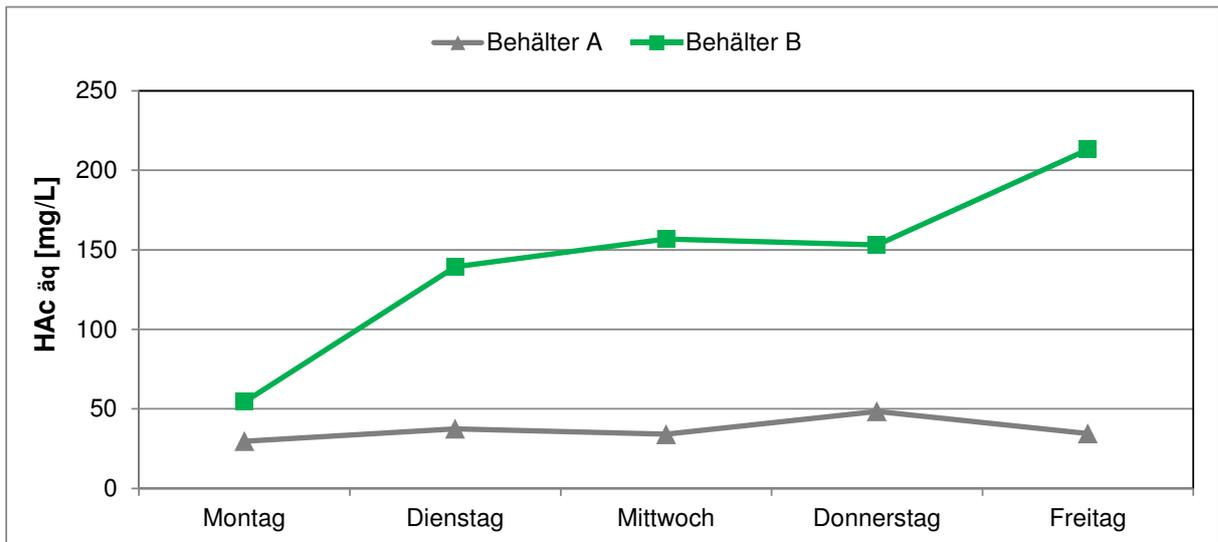


Abbildung 3-6: Gehalt an organischen Säuren im Wochengang

Während der Gehalt an organischen Säuren in Versuchsbehälter\_A im Wochengang auf nahezu konstantem Niveau bleibt, steigt der HAc-Gehalt in Behälter\_B an. Die Ganglinie von Behälter\_B ist typisch für die Betriebsweise mit werktäglicher Beschickung und Aussetzen der Beschickung an den Wochenenden.

### 3.3 Abbaugrad

Der Abbaugrad der organischen Trockensubstanz ist das Verhältnis von abgebauter organischer Trockensubstanz zu eingebrachter organischer Trockensubstanz. Er wurde anhand folgender Formel berechnet:

$$\eta = \frac{10.000}{TR_{oRoh}} \times \left( 1 - \frac{100 - TR_{oRoh}}{100 - TR_{oFaul}} \right)$$

Bei der Ausfaltung von Überschussschlamm kann ein Abbaugrad zwischen 30 und 40 Prozent erwartet werden. In Abbildung 3-7 ist der Abbaugrad in beiden Faulbehältern im Wochenmittel über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Zusätzlich ist eine Ganglinie für Behälter\_A mit Ansatz eines Korrekturfaktors (vgl. Abschnitt 3.1.1) von 1,04 dargestellt. Der Korrekturfaktor soll die Beeinflussung des Glühverlusts im Roh- und Faulschlamm durch die Pulveraktivkohle ausgleichen.

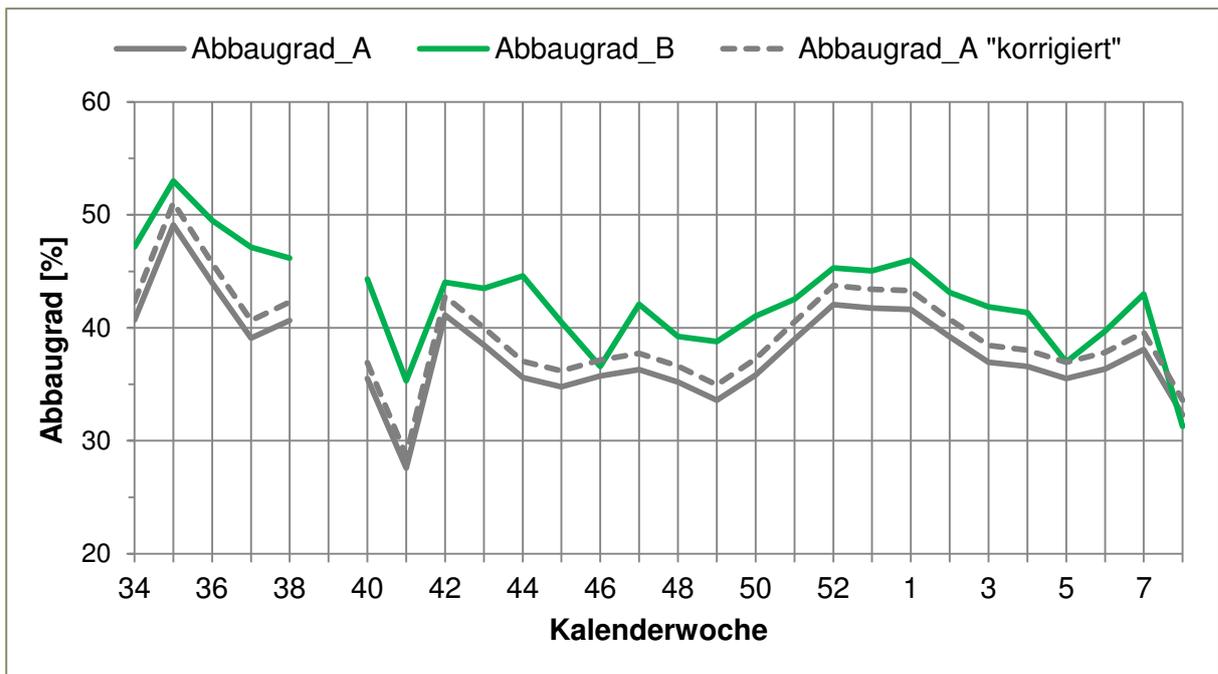


Abbildung 3-7: Abbaugrad der organischen Trockensubstanz

Es wird deutlich, dass der Abbaugrad in Behälter\_A, auch bei Ansatz eines Korrekturfaktors, durchgängig geringer ist als in Behälter\_B. In Kalenderwoche 39 wurde aufgrund eines Umbaus am Überlauf des Faulbehälters\_B keine Analytik durchgeführt.

Tabelle 3-5 zeigt den mittleren Abbaugrad für den gesamten Versuchszeitraum, sowie für den Zeitraum ab Kalenderwoche 46. Ab Kalenderwoche 46 wurde der Glühverlust im Roh- und Faulschlamm werktäglich bestimmt.

Tabelle 3-5: Mittlerer Abbaugrad der organischen Trockensubstanz

	Abbaugrad		Differenz	
	Faulbehälter A	Faulbehälter B	absolut	relativ
	[%]	[%]	[%]	[%]
	[1]	[2]	[3] = [2] - [1]	[4] = [3] / [2]
Gesamter Versuchszeitraum	37,5	42,1	4,6	10,9
ab KW 46	36,5	39,9	3,4	8,5

Der Abbaugrad liegt unter Berücksichtigung der Faulzeit also in einem durchaus üblichen Bereich.

Bei einer Korrektur des Abbaugrads von Behälter\_A aufgrund der Pulveraktivkohle um 4 Prozent (Annahme: GV der PAC bei 80 Prozent, vgl. Abschnitt 3.1.1), ergibt sich über den gesamten Versuchszeitraum ein Wert von circa 39 Prozent. Die relative Differenz bezogen auf den Abbaugrad in Behälter\_B liegt dann bei 7,4 Prozent.

Es wurde also, auch bei Ansatz eines Korrekturfaktors, in Versuchsbehälter\_A weniger organische Trockensubstanz abgebaut als in Versuchsbehälter\_B. Die mittlere Differenz liegt

bei Betrachtung aller Wochenwerte bei circa 11 Prozent. Der geringere Abbau in Versuchsbehälter\_A lässt sich mit den Unterschieden in der Zusammensetzung der Rohschlämme erklären. Durch die Rückführung des Überschussschlammes in das Belebungsbecken, haben die adsorbierten Stoffe in Rohschlamm\_A eine längere Verweilzeit in der biologischen Stufe als der Rohschlamm\_B. Trotzdem wurden die adsorbierten Stoffe nicht abgebaut. Es handelt sich bei den an die Pulveraktivkohle adsorbierten Stoffen also um biologisch schwerer abbaubare Stoffe, die sich zum Großteil auch dem anaeroben Abbau entziehen.

#### 3.4 Spezifische Gasproduktion

Die spezifische Gasproduktion entspricht der produzierten Gasmenge bezogen auf die zugeführte organische Trockensubstanz oder die abgebaute organische Trockensubstanz. Die Berechnung erfolgte anhand der wöchentlich produzierten Gasmenge (Montag bis Sonntag) und der von Montag bis Freitag zugeführten organischen Trockensubstanz.

Die von der Gasuhr gemessenen Mengen wurden vorab in Normliter umgerechnet:

$$V_n = \frac{p_1 - p_w}{p_0} \times \frac{T_0}{T_1} \times V_1$$

Es wurden folgende Parameter verwendet:

- Luftdruck  $p_1 = 1000,75$  mbar (Höhe des Klärwerks Mannheim ca. 100 müNN)
- Luftdruck  $p_0 = 1013,25$
- Wasserdampfdruck  $p_w$  bei  $16^\circ\text{C} = 18,2$  mbar
- Temperatur  $T_0 = 273,15$  K
- Gastemperatur  $T_1 = 289,15$  K ( $16^\circ\text{C}$ )

Bei Ausfäulung von reinem Überschussschlamm kann eine Gasproduktion von 250 bis 300 NL/kg oTR<sub>zugeführt</sub> erwartet werden. Tabelle 3-6 zeigt die spezifische Gasproduktion in beiden Versuchsbehältern ab Kalenderwoche 48. Ausgewertet wurden nur die Wochen, in denen an allen Werktagen eine Beschickung stattgefunden hat. Die Tabelle basiert hierdurch auf Messdaten aus 9 Wochen. Die gemessenen Gasmengen vor Kalenderwoche 48 wurden aufgrund mehrmaliger Verschmutzung der Gasuhren durch eingedrungenen Faulschlamm und der damit notwendigen Reinigungs- und Austauscharbeiten nicht für die Auswertung herangezogen.

Tabelle 3-6: Spezifische Gasproduktion und Abbaugrad

		spezifische Gasproduktion		Abbaugrad
		[NL / kg oTR <sub>zu</sub> ]	[NL / kg oTR <sub>ab</sub> ]	[%]
Versuchsanlage	A	285,1	796,4	35,8
	B	320,7	824,4	38,9
Differenz	absolut	35,6	28,1	3,1
	relativ [%]	11,1	3,4	8,0

In Faulbehälter\_A wurde im betrachteten Zeitraum spezifisch, bezogen auf die zugeführte organische Trockensubstanz (oTR<sub>zugeführt</sub>) circa 11 Prozent weniger Gas produziert, als in Faulbehälter\_B. Im gleichen Zeitraum war der Abbaugrad in Behälter\_A um 8 Prozent kleiner als in Behälter\_B. Die spezifisch erzeugte Gasmenge je kg oTR<sub>zugeführt</sub> ist bei gleichen Betriebsbedingungen und gleicher Schlammzusammensetzung lediglich vom Abbaugrad der organischen Trockensubstanz abhängig. Die spezifisch erzeugte Gasmenge bezogen auf die abgebaute organische Trockensubstanz (oTR<sub>abgebaut</sub>) ist ein Indikator für die Zusammensetzung der abgebauten organischen Trockensubstanz. Der Einfluss des unterschiedlichen Abbaugrads in den Versuchsanlagen ist bei dieser Bezugsgröße also eliminiert. Der Vergleich zeigt, dass in Versuchsanlage\_A circa drei Prozent weniger Gas pro kg oTR<sub>abgebaut</sub> produziert wurde, als in Versuchsanlage B. Die Zusammensetzung der abgebauten organischen Trockensubstanz ist in beiden Behältern also nur geringfügig unterschiedlich.

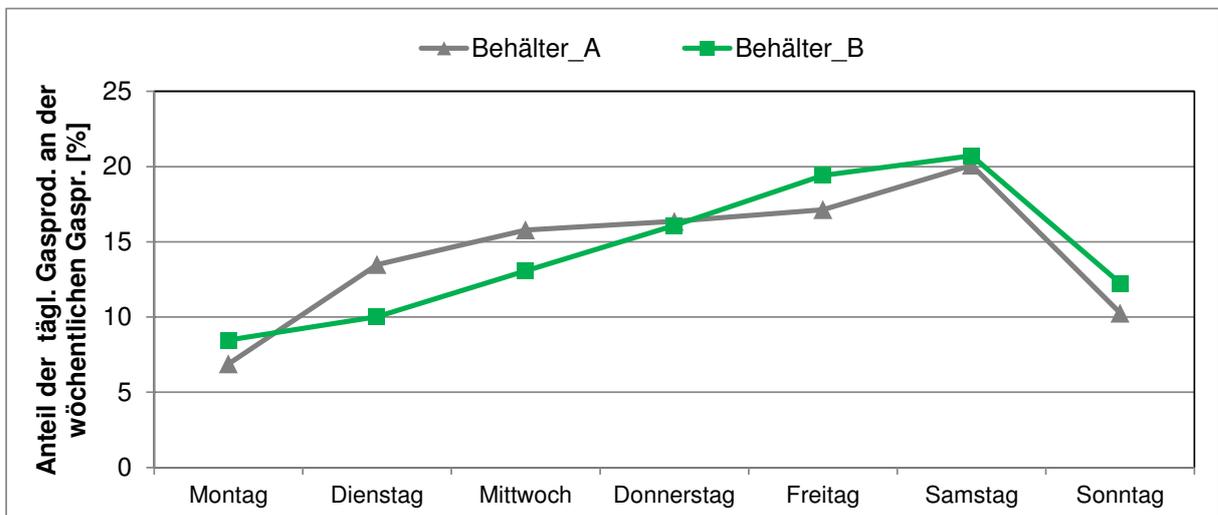


Abbildung 3-8: Anteil der täglichen Gaserzeugung an der wöchentlichen Gaserzeugung

In Abbildung 3-8 ist die tägliche Gasproduktion anteilig zum Gesamtgasanfall einer Woche dargestellt. Dabei ist die tägliche Gasmenge als Differenz der Zählerablesung des Folgetags zur Zählerablesung des betrachteten Tages ermittelt worden (z.B. Gasproduktion Dienstag = Ablesung Mittwoch – Ablesung Dienstag). Es zeigt sich, dass die maximale tägliche Gasproduktion in beiden Behältern samstags eintritt. Der Anteil an der wöchentlichen Gasproduktion liegt in Behälter\_B dienstags bei 10 Prozent und steigt bis Samstag auf fast 20,7 Prozent an. In Behälter\_A ist die tägliche Gasproduktion bereits dienstags bei 20,7 Prozent an.

13,5 Prozent und steigt bis zur maximalen täglichen Gasproduktion am Samstag auf 20,1 Prozent an. Die Gasproduktion in Behälter\_A ist somit von Dienstag bis Samstag etwas konstanter als in Behälter\_B. Es ist zu beachten, dass die Ablesung der Gasuhr an den Wochenenden etwas später als an den Werktagen erfolgt ist. Aufgrund vergangener Untersuchungen [Kapp, 1984] wäre die maximale tägliche Gasproduktion freitags zu erwarten. Bei einer exakten Zuordnung der produzierten Gasmengen zu den Wochentagen (d.h. tägliche Ablesung der Gaszähler zur genau gleichen Uhrzeit) würde die maximale tägliche Gasproduktion auch bei den vorliegenden Untersuchungen wohl freitags erreicht werden.

### 3.5 Methananteil im Faulgas

Die Messung des Methananteils im Faulgas erfolgte vor Ort mit einem Infrarot-Methansensor „BCP-CH4“ des Herstellers BlueSens. Von 12.2.2014 bis 17.2.2014 wurde der Methananteil im Faulgas von Faulbehälter\_B gemessen. Am 17.2.2014 wurde die Messung auf den Faulgasstrom von Faulbehälter\_A umgestellt. Dort wurde der Methananteil bis zum Ende des Versuchsbetriebs am 26.2.2014 gemessen. Zusätzlich wurde am 6.2.2014 eine Gasanalyse von beiden Behältern im Labor Wessling durchgeführt (siehe Anhang C).

Tabelle 3-7: Methananteil im Faulgas

Behälter	Zeitraum	10% Quantil	Mittelwert	90% Quantil
		[%]	[%]	[%]
A	Dienstag, 18.2. -	59,1	60,8	62,8
A*	Montag, 24.2.	61,0	62,3	63,5
B	Dienstag, 11.2. -	60,6	60,8	63,5
B*	Montag, 17.2.	59,2	60,9	62,8

Tabelle 3-7 zeigt die Ergebnisse der Methanmessung anhand des Infrarot-Sensors. Grundlage ist ein gleich langer Betrachtungszeitraum, allerdings um eine Woche versetzt. Der Mittelwert des Methananteils ist unter Verwendung aller Messwerte im genannten Zeitraum in beiden Versuchsbehältern bei 60,8 Prozent. Direkt nach dem Beschickungsvorgang sinkt der Methan-Anteil in beiden Behältern ab. Dieser Effekt ist in Faulbehälter\_A deutlich stärker ausgeprägt und länger andauernd als in Behälter\_B. Dies ist in Abbildung 3-9 exemplarisch anhand der Ganglinien eines Tages dargestellt.

Eliminiert man diesen Effekt aus beiden Messreihen, so ergibt sich in Faulbehälter\_A im Mittel ein Methananteil von 62,8 Prozent und in Behälter\_B von 60,9 Prozent. Diese Messwerte sind in Tabelle 3-7 mit „\*“ gekennzeichnet.

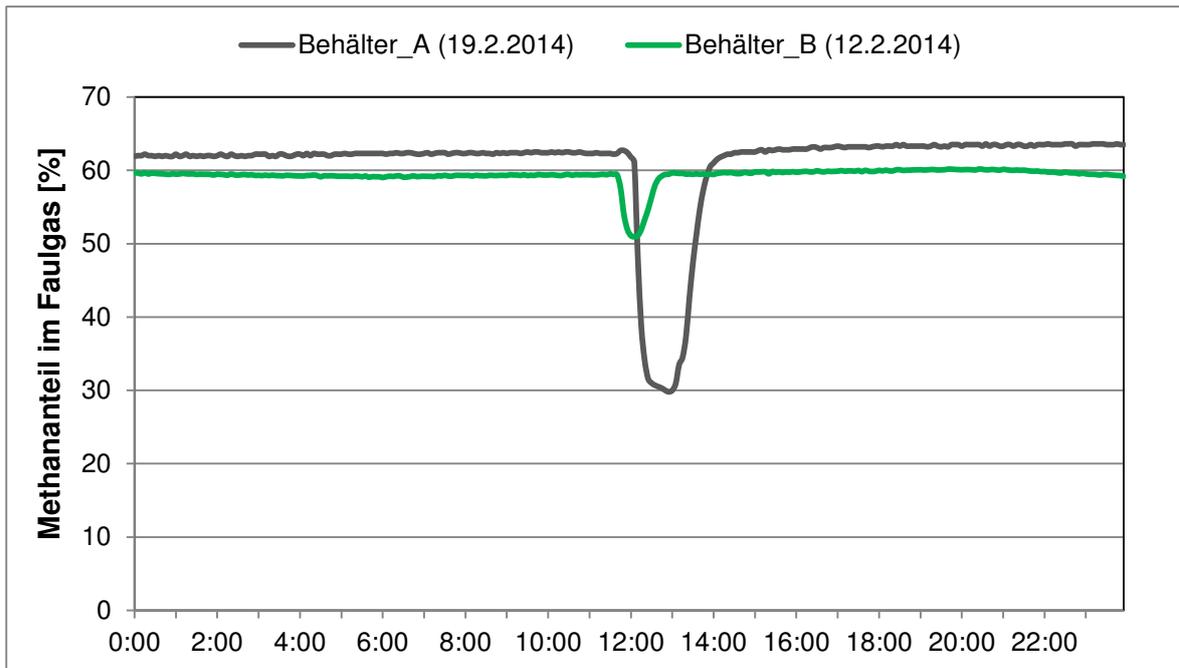


Abbildung 3-9: Exemplarische Tagesganglinie des Methangehalts

Bei der Gasprobenahme für die Laboranalyse wurde Luft in die Probe gesogen. Aus diesem Grund wurde zur Berechnung des tatsächlichen Methananteils die Summe von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  zu 99 Prozent gesetzt. Hiermit ergibt sich für das Faulgas des Behälters\_A ein Methananteil von 63,3 Prozent. Für Behälter\_B ergibt sich der Methananteil zu lediglich 55 Prozent.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Mittelwerten der Vor-Ort-Messung aus Tabelle 3-7, so zeigt sich bei den Werten mit Elimination des Absinkens des Methananteils nach dem Beschickungsvorgang die gleiche Tendenz wie bei den Laboranalysen. Der Methananteil im Faulgas des Behälters\_A ist etwas größer als in Behälter\_B. Die Differenz der korrigierten Mittelwerte der Methananteile liegt bei circa 1,5 Prozentpunkten. Ein geringfügig höherer Methananteil im Faulgas\_A lässt sich aufgrund des geringeren Gehalts an organischen Säuren durchaus nachvollziehen.

### 3.6 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus der Auswertung der Betriebsdaten

Aufgrund der analysierten Betriebsdaten können im Wesentlichen die folgenden Erkenntnisse zusammengefasst werden:

- Der anaerobe Abbau der organischen Trockensubstanz wird durch die Pulveraktivkohle nicht gehemmt.
- In Versuchsbehälter\_A ist der Abbaugrad um 8 bis 11 Prozent geringer als in Versuchsbehälter\_B. Diese Differenz zeigt sich in einer um circa 11 Prozent geringeren spezifischen Gasproduktion bezogen auf die zugeführte organische Trockensubstanz.

Diese Unterschiede beruhen auf einem größeren Anteil an nicht-abbaubaren organischen Stoffen in Rohschlamm\_A gegenüber Rohschlamm\_B. Es handelt sich hierbei um die adsorptiv an die Pulveraktivkohle gebundenen organischen Stoffe.

- Die abgebaute organische Trockensubstanz in Versuchsbehälter\_A erbringt spezifisch eine ähnlich große Gasproduktion wie in Versuchsbehälter\_B. In Versuchsbehälter\_A werden circa 800 NL/kg  $\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$  produziert, in Versuchsbehälter\_B circa 820 NL/kg  $\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$ .  
In beiden Behältern wird also die zur Verfügung stehende abbaubare organische Trockensubstanz gleichermaßen abgebaut.
- Die geringere spezifische Gasproduktion je Kilogramm zugeführter organischer Trockensubstanz in Versuchsbehälter\_A wird durch den Mehrschlammanfall, welcher durch die Adsorptionsstufe entsteht, ausgeglichen. Bezogen auf den gesamten Schlammanfall (Primär- und Überschussschlamm) ist bei Einsatz von 10 mg/L Pulveraktivkohle eine um etwa 4 bis 5 Prozent erhöhte Schlammproduktion zu erwarten.

## 4 Heizwert und Entwässerbarkeit der Faulschlämme der Versuchsanlagen

Die Ausführungen in diesem Kapitel beziehen sich auf die Untersuchungen der „Kläranlagenberatung Kopp“, die vom Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL) beauftragt wurden. Weitere Details können dem entsprechenden Untersuchungsbericht entnommen werden.

Es wurden jeweils drei Proben von Faulschlamm\_A und Faulschlamm\_B vergleichend hinsichtlich der Entwässerbarkeit und des Heizwertes analysiert. Zusätzlich fand eine Beurteilung der Flockenstruktur statt. Die Probenahme erfolgte parallel zu den Probenahmen für die Spurenstoffanalysen im November 2013, Dezember 2013 und Februar 2014 (siehe Anhang A1).

### 4.1 Entwässerbarkeit

Das im Klärschlamm enthaltene Wasser kann aufgrund seiner physikalischen Bindung an die Schlammpartikel folgendermaßen unterteilt werden [Kopp, 2014]:

- freies Wasser, das keine Bindung an die Schlammpartikel besitzt,
- Zwischenraumwasser, das durch Kapillarkräfte zwischen den Klärschlammpartikeln in der Flocke gehalten wird,
- Oberflächenwasser, das durch Adhäsionskräfte gebunden ist,
- Zellinnenwasser.

Für die Bestimmung der maximal erreichbaren Entwässerung ist der freie Wasseranteil maßgebend. Dieser kann in einem Laborversuch aus der Veränderung des Trocknungsverhaltens über die Zeit ermittelt werden. Ist sämtliches freies Wasser in der Suspension im Versuch verdunstet, verringert sich die Trocknungsrate, da ab diesem Zeitpunkt nur noch das stärker gebundene Wasser verdunsten kann. Vor Erreichen dieses Punkts, verläuft die Trocknungsrate linear. Aus dem Feuchtegehalt der Probe bei Erreichen dieses Punkts, kann der Feststoffgehalt TR(A) errechnet werden [Kopp, 2014].

Der Kennwert TR(A) ist in Abbildung 4-1 für beide Faulschlämme und die Pulveraktivkohle angegeben. Die Untersuchung zeigt, dass Faulschlamm\_A einen leicht höheren TR(A) aufweist, als Faulschlamm\_B. Die Entwässerbarkeit von Faulschlamm\_A ist also geringfügig besser als die Entwässerbarkeit von Faulschlamm\_B. Im Mittel kann in Faulschlamm\_A ein um 1,4 Prozentpunkte größerer Trockenrückstand [%] erreicht werden, als in Faulschlamm\_B.

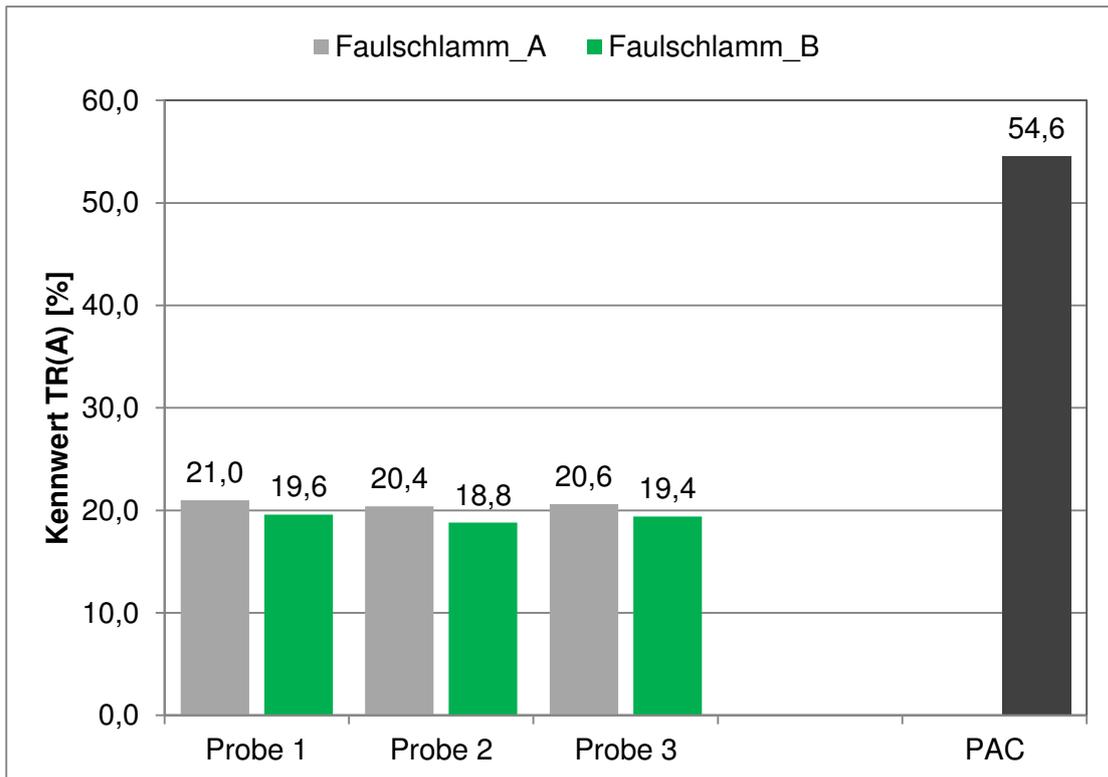


Abbildung 4-1: Kennwert TR(A) der untersuchten Faulschlamme\_A und \_B

## 4.2 Heizwert

Der Heizwert wurde im Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC) bestimmt. In Abbildung 4-2 sind die Ergebnisse der Heizwert-Bestimmung dargestellt.

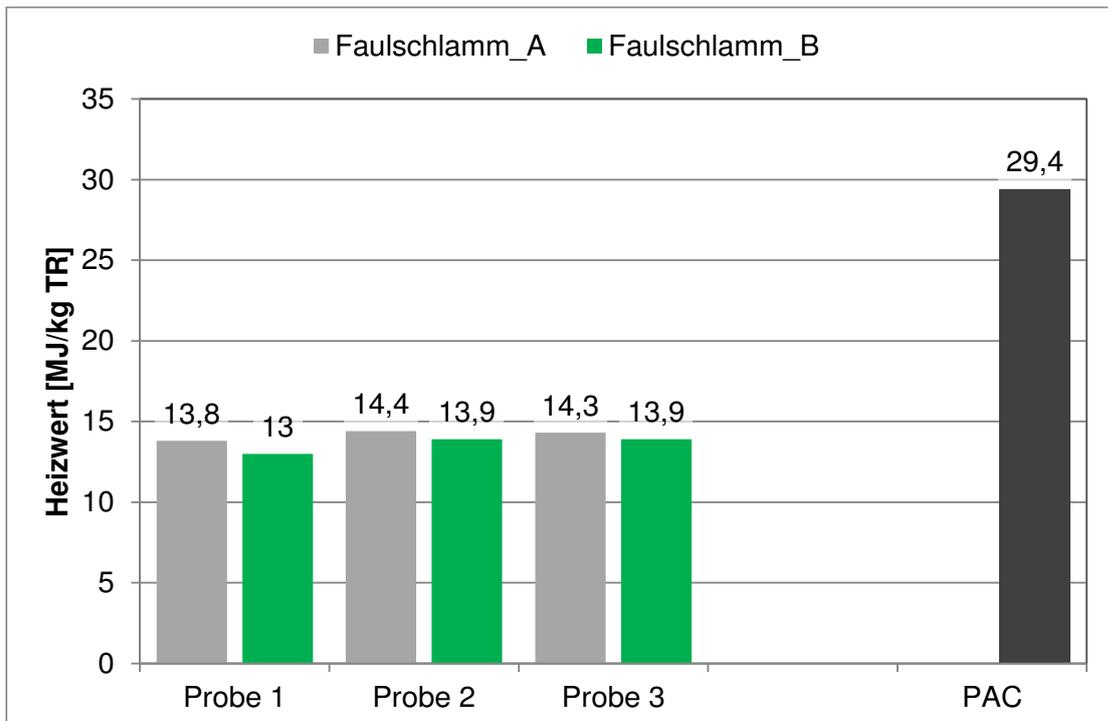


Abbildung 4-2: Heizwert der untersuchten Faulschlamme\_A und \_B

Der Heizwert des Faulschlamms\_A ist bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt geringfügig höher als der Heizwert des Faulschlamms\_B. Im Mittel beträgt die Erhöhung 0,6 MJ/kg TR, was bezogen auf Faulschlamm\_B einer relativen Erhöhung von 4,4 Prozent entspricht. Abbildung 4-3 stellt die gemessenen Heizwerte bezogen auf die organische Trockensubstanz in den Schlämmen dar. Bei dieser Bezugsgröße sind die Heizwerte von Faulschlamm\_A und Faulschlamm\_B annähernd gleich groß.

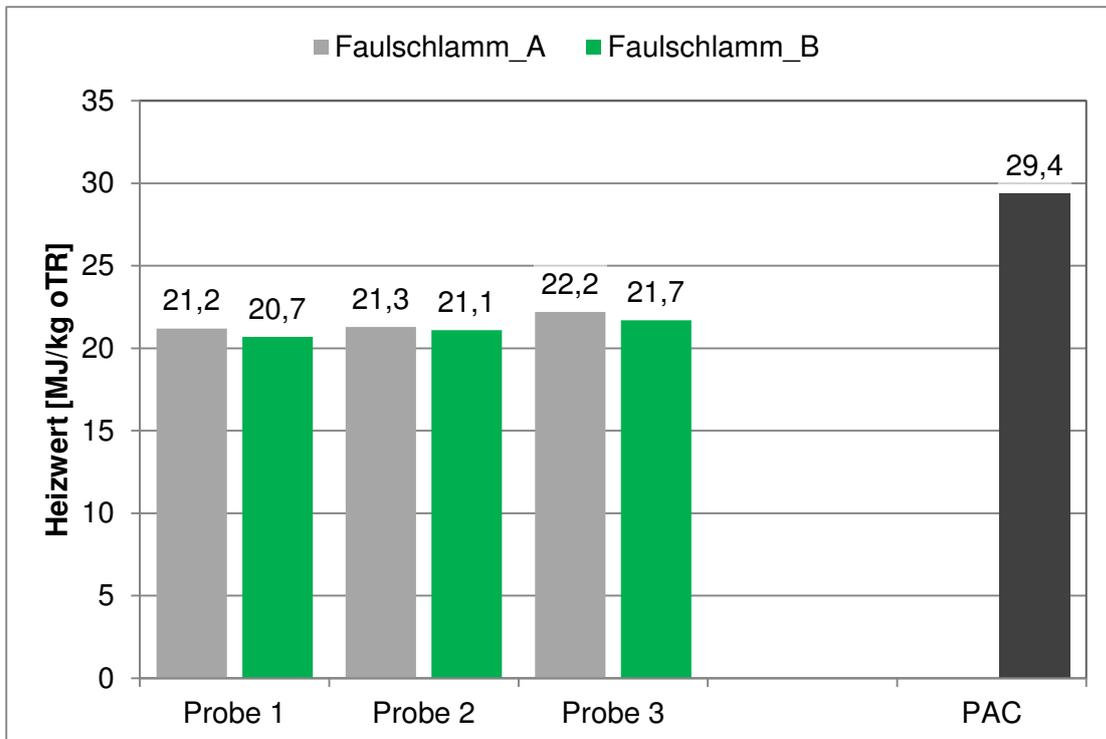


Abbildung 4-3: Heizwert der untersuchten Faulschlämme bezogen auf die organische Trockensubstanz

### 4.3 Beurteilung der Messergebnisse

Anhand des höheren Heizwertes in Faulschlamm\_A, und des Heizwertes der Pulveraktivkohle selbst, kann der Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen des Faulschlamms\_A errechnet werden. Demnach müsste der Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen bei 1,91 Prozent liegen. In Abschnitt 6.1.2 (→ Seite 41) wird der PAC-Anteil in Rohschlamm\_A anhand der dosierten Aktivkohle und dem Schlammalter im Belebungsbecken der Straße A auf 3,65 Prozent errechnet. Bei dem mittleren TR-Gehalt und Glühverlust in Faulschlamm\_A entspricht dies einem Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen im Faulschlamm von 5 Prozent.

Die mikroskopische Beurteilung der Flockenstruktur ergab keine signifikante Veränderung durch den Pulveraktivkohle-Anteil in Faulschlamm\_A.

Da sich die Versuchsergebnisse nur auf ausgefaulten Überschussschlamm beziehen, sind in der Praxis keine signifikanten Veränderungen in der Entwässerbarkeit des gesamten Schlammes zu erwarten. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann für den gesamten Schlamm eine Erhöhung des Heizwertes von circa 2 Prozent in Rechnung gestellt werden.

## 5 Darstellung der Spurenstoffanalysen

Durch den Einsatz der Pulveraktivkohle sollen gelöste organische Stoffe, die nach der konventionellen Abwasserreinigung noch verblieben sind, adsorbiert werden (Restorganik). Einen Teil dieser Restorganik stellen die Spurenstoffe dar. Durch die Adsorption werden gelöste Substanzen partikulär an die Pulveraktivkohle gebunden. In konventionellen biologischen Reinigungsstufen finden in geringerem Umfang ähnliche Prozesse statt, da bestimmte Spurenstoffe sich auch an Belebtschlammflocken anlagern (sorbieren). Die partikuläre Bindung von gelösten Spurenstoffen an Belebtschlammflocken und Pulveraktivkohle ist reversibel, sodass unter bestimmten Randbedingungen adsorbierte Stoffe zurückgelöst (desorbiert) werden können. Durch die Versuchsanordnung mit zwei getrennten Faulbehältern mit und ohne Pulveraktivkohle im Rohschlamm, konnten etwaige Desorptionsvorgänge vergleichend untersucht und dargestellt werden. Hierzu wurden von beiden Faulbehältern jeweils fünf Proben des Rohschlammes und Faulschlammes auf Spurenstoffe untersucht.

### 5.1 Analyseinstitut und Messumfang

Die Abwasserproben wurden im Labor der Landeswasserversorgung in Langenau auf Spurenstoffe analysiert. Die Analytik wurde im Filtrat des Roh- und Faulschlammes jeweils von Versuchsbehälter\_A, Versuchsbehälter\_B und der eigentlichen Faulungsanlage des Klärwerks Mannheim durchgeführt. Die Analytik bezieht sich somit auf die gelöste Phase des Schlammes. Die Proben wurden auf die 10 Indikatorsubstanzen in Tabelle 5-1 untersucht.

Tabelle 5-1: Analysenprogramm

Substanz	Gruppe	
Ibuprofen	Pharmaka	nichtsteroidal Antirheumatika
Carbamazepin		Antiepileptika
Diclofenac		Nichtopioid-Analgetika
Metoprolol		Betablocker
Sulfamethoxazol		Antibiotika
Benzotriazol	Industriechemikalie	Korrosionsschutzmittel
Amidotrizoesäure	Röntgenkontrastmittel	ionisch
Iohexol		nicht-ionisch
Iomeprol		
Iopamidol		
Iopromid		

Die Analyseergebnisse der einzelnen Proben sind im Anhang A2 dokumentiert.

### 5.2 Probenahme und Aufbereitung

Bei den analysierten Proben von Rohschlamm\_A und Rohschlamm\_B handelt es sich um Mischproben. Es wurde jeweils membranfiltrierter Rohschlamm von drei aufeinanderfolgenden Werktagen zu gleichen Volumenanteilen gemischt. Die Proben wurden während des Eindickvorgangs direkt aus dem überschüssigen Wasser der „Abtrennsäcke“ entnommen.

Die Proben des Faulschlammes wurden am zweiten oder dritten Tag der entsprechenden Rohschlamm-Probenahme genommen. Aufgrund der Konsistenz des Faulschlammes wurden die Proben zunächst zentrifugiert. Der Überstand wurde dann mehrere Male mit einem Glasfaserfilter filtriert. Erst dann war eine Membranfiltration möglich. Aufgrund der Faulzeit im Versuchsbehälter handelt es sich ohne weitere Mischung mit verdrängtem Faulschlamm anderer Tage bereits um eine Mischprobe.

Zusätzlich zu den Schlämmen der beiden Versuchsbehälter wurden der Roh- und der Faulschlamm der Kläranlage Mannheim beprobt. Die Rohschlammprobe besteht aus einem Volumenanteil Primärschlamm und zwei Volumenanteilen Überschussschlamm. Diese Mischung wurde an drei aufeinanderfolgenden Werktagen im Labor durchgeführt. Die drei Proben der einzelnen Tage wurden dann zu gleichen Volumenanteilen gemischt und entsprechend den Faulschlammproben membranfiltriert.

Die Probe des Faulschlammes der Großanlage setzt sich ebenfalls aus Faulschlamm von drei aufeinanderfolgenden Werktagen zusammen, die zu gleichen Volumenanteilen gemischt wurden. Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass in der Faulschlammprobe ausgefaulte Co-Substrate enthalten sind, die in der Probe des Rohschlammes nicht enthalten sind.

Die oben beschriebene Beprobung der Versuchsbehälter und der Großanlage wurde fünf Mal durchgeführt. Die einzelnen Tage der Probenahme sind in Anhang A1 dokumentiert.

### 5.3 Spurenstoffkonzentrationen im Rohschlamm der Versuchsbehälter

Die Abbildungen 5-1 und 5-2 zeigen die Minimal-, Maximal- und Mittelwerte der gemessenen Spurenstoffkonzentrationen aus den fünf Rohschlammproben der Versuchsbehälter, sowie Analysewerte aus einer vergangenen Messkampagne [Metzger et al., 2012]. Es wurde hierbei zwischen Konzentrationen größer 1 µg/L und kleiner 1 µg/L unterschieden.

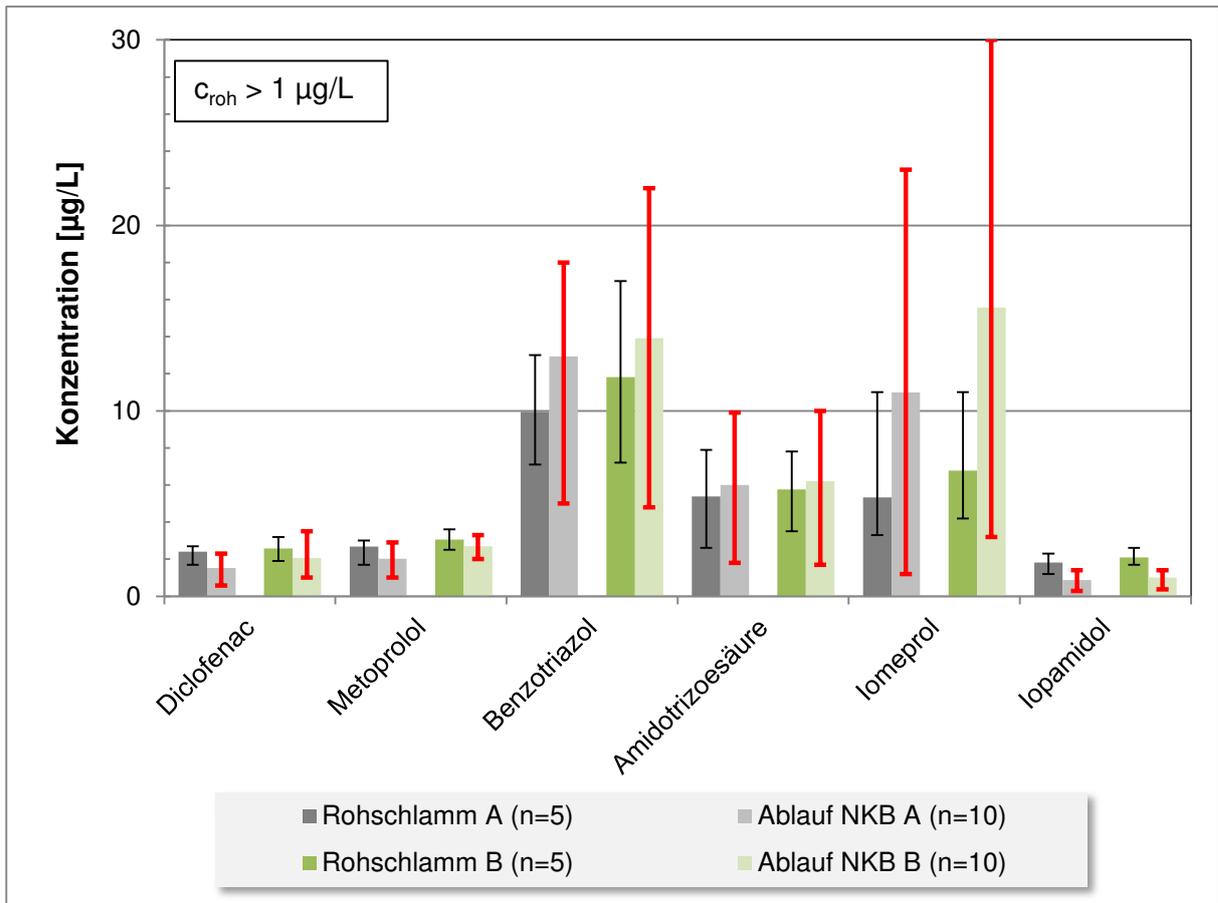


Abbildung 5-1: Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen > 1 µg/L

Die Bestimmungsgrenze der einzelnen Stoffe lag bei den Analysen bei 0,1 µg/L. Die Konzentration von Ibuprofen lag im Rohschlamm beider Versuchsbehälter in jeder Probe unter der Bestimmungsgrenze. Bei allen anderen analysierten Stoffen waren die Konzentrationen größer als die Bestimmungsgrenze.

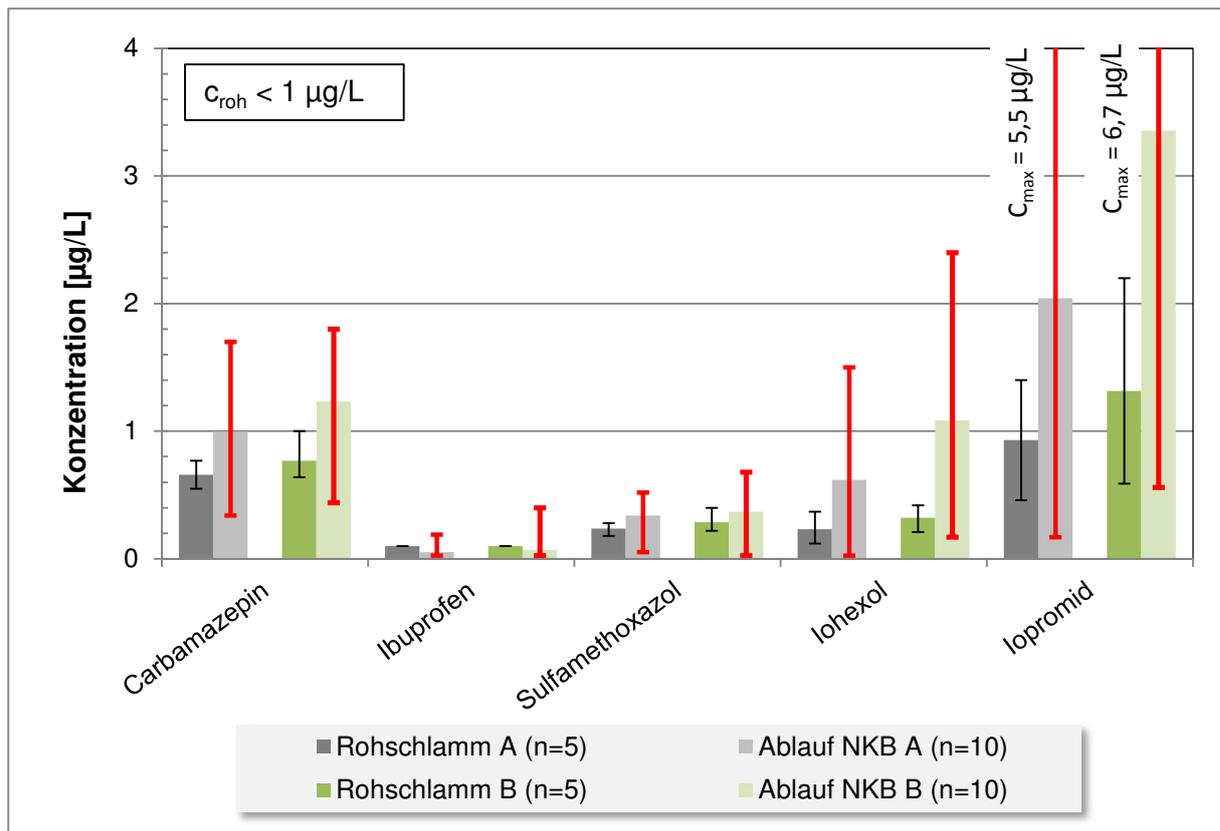


Abbildung 5-2: Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen  $< 1 \mu\text{g/L}$

Bei den Rohschlämmen handelt es sich um biologischen Überschussschlamm. Die flüssige Phase ist also identisch mit dem Ablauf des entsprechenden Nachklärbeckens. Zur ersten Einordnung und Plausibilitätskontrolle wurden die gemessenen Spurenstoffkonzentrationen mit Daten aus der vergangenen Messkampagne, die im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung [Metzger et al., 2012] des Gesamtprojekts durchgeführt wurde, verglichen. Für diesen Vergleich wurden die Messwerte aus dem Ablauf der Nachklärung der Straße A und der Straße B aus der vergangenen Messkampagne verwendet. Sämtliche Mittelwerte der Stoffkonzentrationen im Rohschlamm der beiden Faulbehälter liegen zwischen den Maximal- und Minimalwerten aus der vergangenen Messkampagne. Der Vergleich der mittleren Spurenstoffkonzentrationen aus dem vergangenen Projekt mit den Werten aus der vorliegenden Untersuchung zeigt, dass besonders die Konzentrationen der nicht-ionischen Röntgenkontrastmittel, die in der vorliegenden Untersuchung ermittelt wurden, geringer sind, als die Konzentrationen aus dem vergangenen Projekt. Die Konzentrationen der weiteren Substanzen sind in beiden Projekten auf einem ähnlichen Niveau.

#### 5.4 Zusätzliche Entnahme in der biologischen Reinigungsstufe

Die Differenzen zwischen den Spurenstoffkonzentrationen im Filtrat von Rohschlamm\_B ( $C_{\text{Roh}_B}$ ) und Rohschlamm\_A ( $C_{\text{Roh}_A}$ ) resultieren aus der Rückführung der Überschussschle aus der Adsorptionsstufe in das Belebungsbecken A. Diese zusätzliche Entnahme ( $C_{\text{Roh}_B} - C_{\text{Roh}_A}$ ) ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

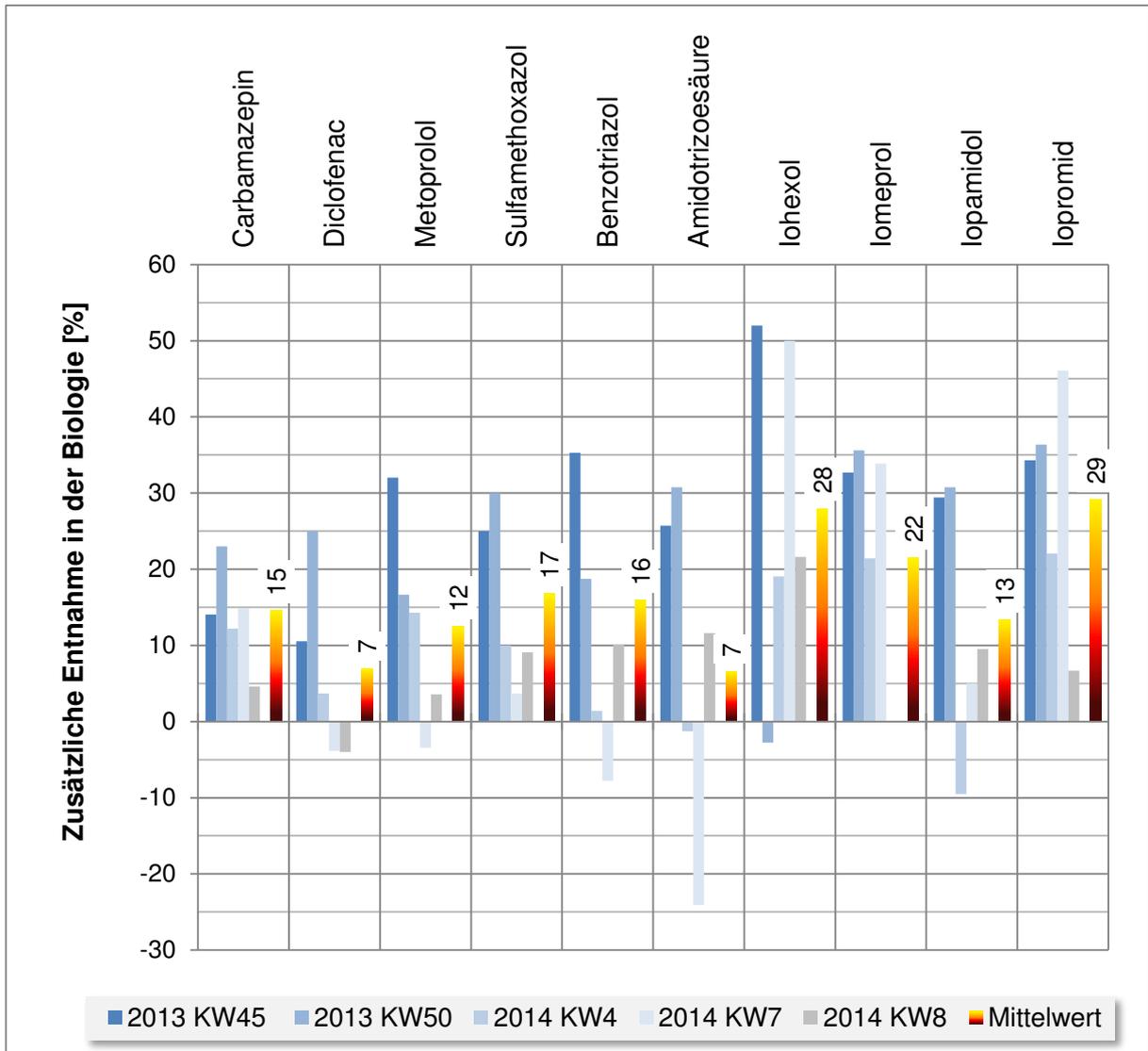


Abbildung 5-3: Zusätzliche Entnahme in Belebungsbecken A

Es ist erkennbar, dass die zusätzliche Entnahme in der biologischen Reinigungsstufe zwischen den einzelnen Messungen stark schwankt, jedoch deutlich nachweisbar ist. Für 8 der dargestellten 50 Differenzen in Abbildung 5-3 ergibt sich eine negative Entnahme, für die übrigen 42 Werte ist die Entnahme positiv. Für die Berechnungen der Kohlebeladung in Abschnitt 6.1.1 wurden die gerundeten Mittelwerte verwendet. Da die Konzentration von Ibuprofen in beiden Rohschlämmen stets kleiner als die Bestimmungsgrenze war, wurde keine zusätzliche Entnahme berücksichtigt.

## 5.5 Spurenstoffkonzentrationen im Rohschlamm der Faulungsanlage Mannheim

Die Rohschlammproben der Faulungsanlage der Kläranlage Mannheim (Rohschlamm\_Ma) wurden im Labor aus zwei Volumenteilen Überschussschlamm der Straße B und einem Volumenteil Primärschlamm zusammengestellt. In Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 sind die Minimal-, Mittel- und Maximalwerte der Spurenstoffkonzentrationen in der flüssigen Phase in Rohschlamm\_Ma und den Rohschlämmen der beiden Versuchsanlagen dargestellt.

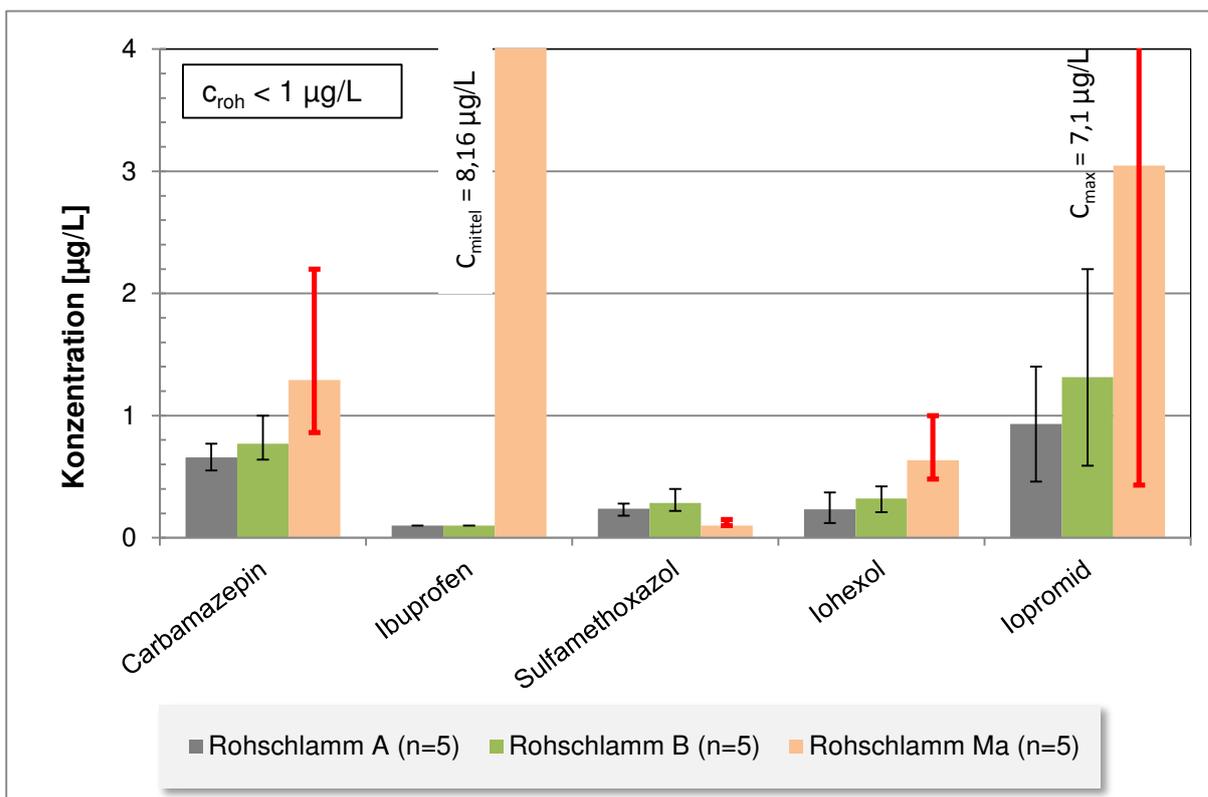


Abbildung 5-4: Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen < 1 µg/L

Es ist erkennbar, dass durch den Primärschlammanteil in Rohschlamm\_Ma die Konzentrationen von Carbamazepin, Ibuprofen, Iohexol, Iopromid, Metoprolol, Benzotriazol, und lomeprol deutlich höher sind, als in den Rohschlämmen der beiden Versuchsanlagen. Besonders bei den Stoffen Benzotriazol, Ibuprofen und Iopromid sind die Differenzen signifikant. Dies bedeutet, dass in der flüssigen Phase des Primärschlammes deutlich höhere Konzentrationen vorliegen, als in der flüssigen Phase des Überschussschlammes.

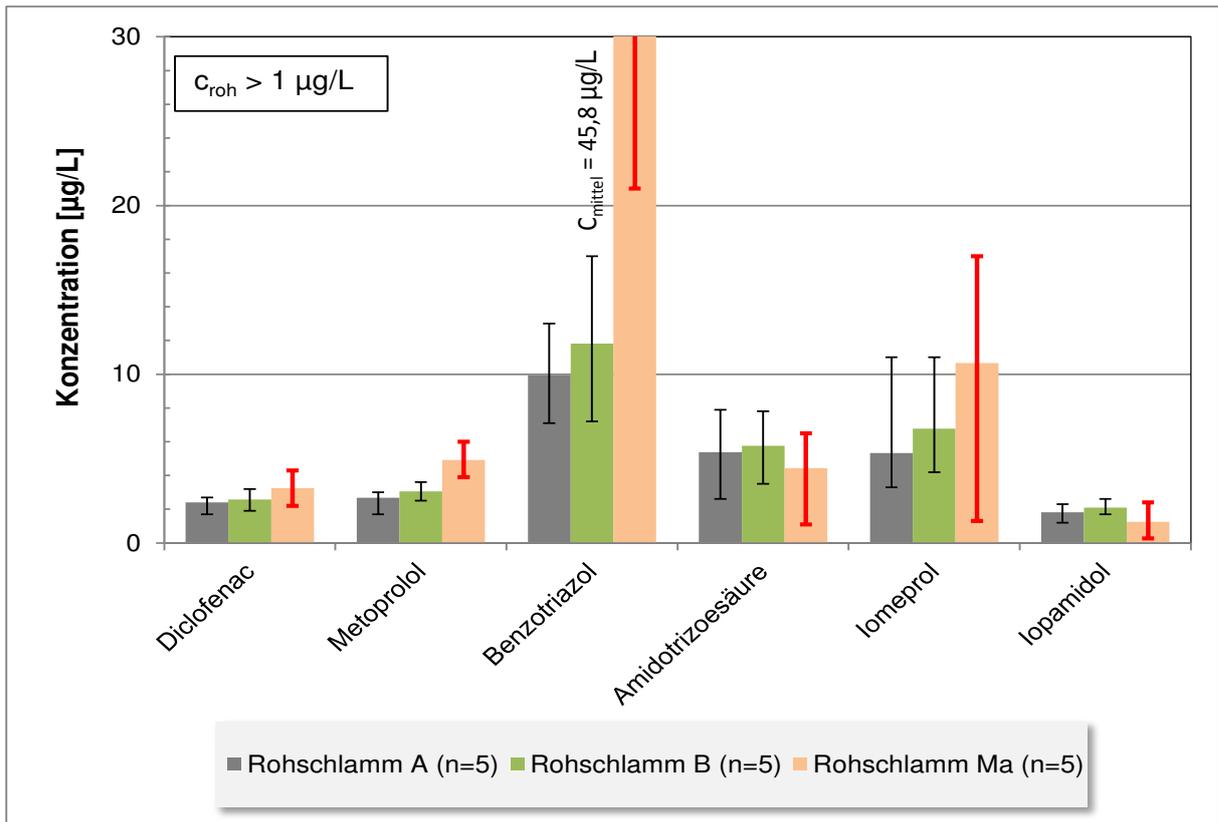


Abbildung 5-5: Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Rohschlämmen > 1 µg/L

In Tabelle 5-2 wurden die Konzentrationen in der flüssigen Phase des Primärschlammes unter Berücksichtigung des volumetrischen Mischungsverhältnisses zwischen Primär- und Überschussschlamm errechnet. Die Spurenstoffkonzentrationen im Überschussschlammanteil der Rohschlammprobe\_Ma wurden dabei den Konzentrationen in Rohschlamm\_B gleichgesetzt.

Tabelle 5-2: Mittlere gelöste Spurenstoffkonzentrationen in Rohschlamm\_Ma, Rohschlamm\_B und errechnete Konzentration im Primärschlamm

Stoff	Rohschlamm_Ma	Rohschlamm_B (Überschussschlamm)	Primärschlamm (rechnerisch)	Verhältnis
	µg/L	µg/L	µg/L	-
	[1]	[2]	[3] = 3 x [1] - 2 x [2]	[4] = [3] / [2]
Ibuprofen	8,16	0,10	24,28	243
Carbamazepin	1,29	0,77	2,34	3
Diclofenac	3,24	2,58	4,56	2
Metoprolol	4,92	3,06	8,64	3
Sulfamethoxazol	0,10	0,29	0,27	1
Benzotriazol	45,80	11,82	113,76	10
Amidotrizoesäure	4,44	5,76	1,80	0,3
Iohexol	0,63	0,32	1,26	4
lomeprol	10,66	6,78	18,42	3
lopamidol	1,25	2,10	0,44	0,2
lopromid	3,05	1,32	6,51	5

Insbesondere für Ibuprofen und Benzotriazol ergeben sich sehr große Verhältnisse zwischen den Konzentrationen in der wässrigen Phase des Primärschlammes und den Konzentrationen in der wässrigen Phase des Überschussschlammes. Dies deutet auf relativ große Sorptionsvorgänge dieser Stoffe an den biologischen Schlamm im Belebungsbecken hin. Diese Stoffe müssten demnach also ein gewisses „Desorptionspotenzial“ aufweisen.

Für Amidotrizesäure und Iopamidol ergeben sich in der flüssigen Phase des Primärschlammes geringere Konzentrationen als in der flüssigen Phase des Überschussschlammes.

## 5.6 Spurenstoffkonzentrationen im Faulschlamm der Versuchsbehälter

Abbildung 5-6 zeigt die Minimal-, Mittel- und Maximalkonzentrationen der analysierten Spurenstoffe in Faulschlamm\_A und Faulschlamm\_B. Auf eine Darstellung der Konzentration von Sulfamethoxazol und Iohexol wurde verzichtet, da diese in allen fünf Analysen unter der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L liegen. In Rohschlamm\_A und Rohschlamm\_B lag die Konzentration von Sulfamethoxazol und Iohexol noch oberhalb der Bestimmungsgrenze. Die Verringerung der Konzentration in der flüssigen Phase fand also im Faulbehälter statt.

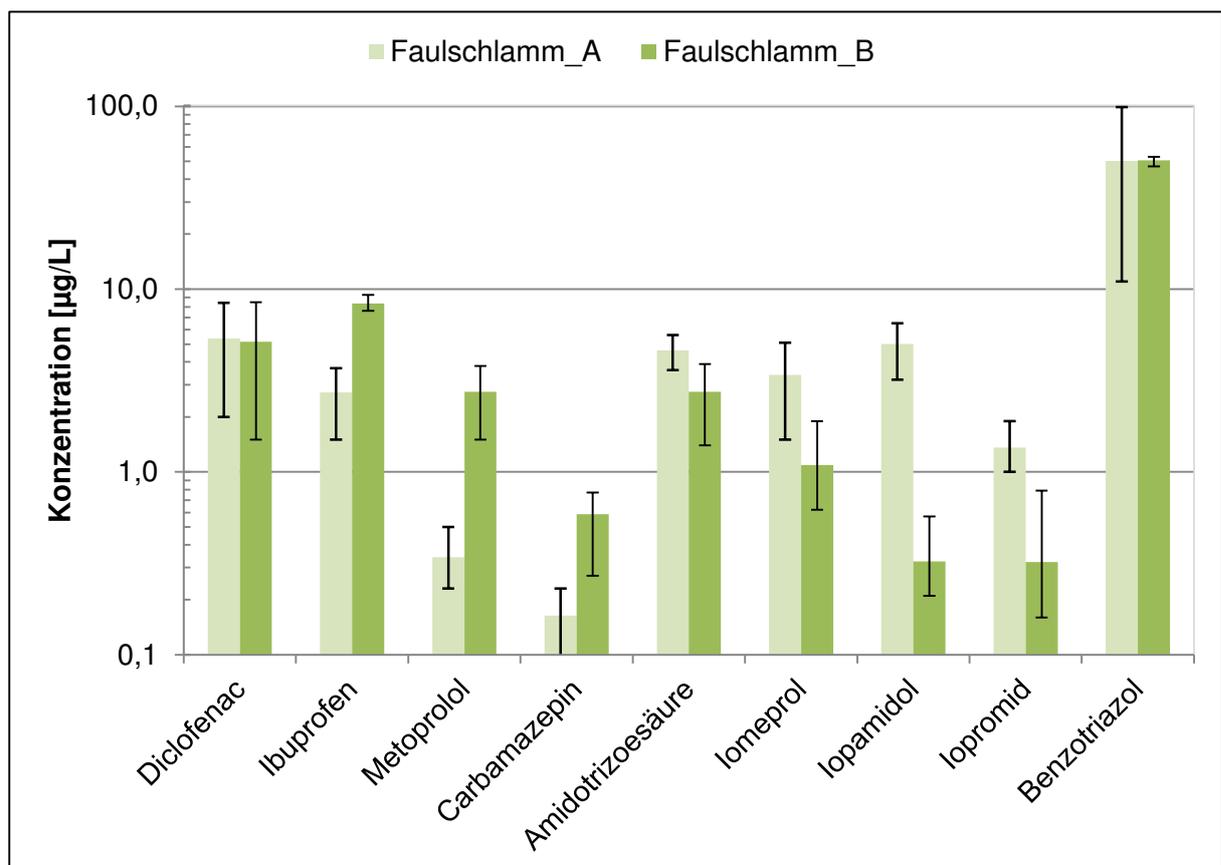


Abbildung 5-6: Mittlere Spurenstoffkonzentrationen in den Faulschlämmen

Der Vergleich der Konzentrationen in Faulschlamm\_A und Faulschlamm\_B zeigt, dass keine pauschale Tendenz zu höheren oder geringeren Spurenstoffkonzentrationen in einem der

beiden Faulschlämme vorhanden ist. So sind für die Substanzen Diclofenac, Iohexol, Sulfamethoxazol und Benzotriazol kaum Unterschiede in den mittleren Konzentrationen erkennbar. Die Konzentrationen von Amidotrizoessäure, Iomeprol, Iopamidol und Iopromid sind in Faulschlamm\_A größer als in Faulschlamm\_B, was sich nicht nur im Mittelwert, sondern in jeder einzelnen Beprobung gezeigt hat. Bei den genannten Substanzen handelt es sich sämtlich um Röntgenkontrastmittel. Die Konzentrationen von Metoprolol, Carbamazepin, und Ibuprofen sind in Faulschlamm\_B größer als in Faulschlamm\_A, was sich ebenfalls in jeder Beprobung und im Mittelwert zeigt.

## 6 Darstellung des Desorptionsverhaltens

### 6.1 Berechnung der Rücklösung

Für eine quantitative Beurteilung der Desorption von Spurenstoffen während des Faulprozesses ist der Eintrag an adsorptiv gebundenen Spurenstoffen in Faulbehälter\_A zu berücksichtigen. Es wird also nicht nur die Veränderung der gelösten Spurenstoffkonzentrationen im Faulschlamm gegenüber dem Rohschlamm bewertet, sondern diese Veränderung wird zusätzlich auf den partikulären Eintrag an Spurenstoffen bezogen. Der partikuläre Eintrag ist durch die in Rohschlamm\_A enthaltene beladene Pulveraktivkohle in Behälter\_A deutlich größer als in Behälter\_B.

Der Eintrag von partikulär an die Pulveraktivkohle gebundenen Spurenstoffen in Faulbehälter\_A wurde rechnerisch anhand der Beladung der Pulveraktivkohle und dem Anteil der Pulveraktivkohle an den Feststoffen in Rohschlamm\_A ermittelt.

#### 6.1.1 Berechnung der Aktivkohlebeladung

Die Spurenstoffelimination in der Verfahrensstraße A gegenüber Straße B ergibt sich aufgrund der dosierten Pulveraktivkohle. Bezieht man die in Straße A zusätzlich eliminierte Spurenstofffracht auf die Masse an eingesetzter Pulveraktivkohle, ergibt sich die Beladung der Pulveraktivkohle mit dem entsprechenden Stoff. Die Gesamtelimination findet zum größten Teil in der Adsorptionsstufe statt. Sie ergibt sich dort aus der Differenz der Konzentration im Zulauf zur Adsorptionsstufe und der Konzentration im Ablauf des Filters\_A ( $C_{NKB} - C_{Filter\_a}$ ). Eine weitere Elimination findet im Belebungsbecken\_A durch den dort eingebrachten Überschussschlamm aus dem Kontaktreaktor statt.

Tabelle 6-1 stellt die errechnete Beladung der Pulveraktivkohle aufgrund der Entnahme in der Adsorptionsstufe dar. Der Volumenstrom im Zulauf zur Adsorptionsstufe setzt sich derzeit aus 4/5 des Ablaufs der Nachklärbecken der Straße\_B und 1/5 des Ablaufs des Nachklärbeckens der Straße\_A zusammen. Die Konzentration an gelösten Spurenstoffen im Ablauf der Nachklärbecken entspricht der Konzentration in der flüssigen Phase des jeweiligen Belebungsbeckens. Unter Berücksichtigung des genannten Mischungsverhältnisses konnten die Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zur Adsorptionsstufe somit anhand der Analysedaten der Überschussschlämme\_A und B errechnet werden. Es wurden jeweils die Mittelwerte der fünf Analysen verwendet.

Die angesetzten Eliminationsraten entsprechen den mittleren Spurenstoffentnahmeraten in der Adsorptionsstufe der Kläranlage Mannheim im Jahr 2013. Die absolute Entnahme in g/d wurde mit einem Zufluss von 200 L/s zur Adsorptionsstufe errechnet. Bei diesem Zufluss werden täglich 172,8 kg Pulveraktivkohle dosiert.

## 6 Darstellung des Desorptionsverhaltens

Tabelle 6-1: PAC-Beladung durch Elimination in der Adsorptionsstufe

Stoff	Rohschlamm_A	Rohschlamm_B	Konzentration Zulauf Adsorptionsstufe	Entnahme Adsorptionsstufe		PAC-Beladung
	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[%]	[g/d]	[µg/g]
	[1]	[2]	[3] = 1/5 x [1] + 4/5 x [2]	[4]	[5] = [3] x [4]	[6] = [5] / 172,8 kg
Ibuprofen	0,10*	0,10*	0,10	85	1,5	8,5
Carbamazepin	0,66	0,77	0,75	80	10,3	59,8
Diclofenac	2,40	2,58	2,54	80	35,2	203,5
Metoprolol	2,68	3,06	2,98	85	43,8	253,6
Sulfamethoxazol	0,24	0,29	0,28	30	1,4	8,3
Benzotriazol	9,94	11,82	11,44	70	138,4	801,1
Amidotrizoesäure	5,38	5,76	5,68	-	-	-
Iohexol	0,23	0,32	0,30	50	2,6	15,2
Iomeprol	5,32	6,78	6,49	50	56,1	324,4
Iopamidol	1,82	2,10	2,04	45	15,9	92,0
Iopromid	0,93	1,32	1,24	60	12,8	74,4

Die größte Pulveraktivkohle-Beladung ergibt sich für die Substanzen mit einer vergleichsweise hohen Zulaufkonzentration und hohen Entnahmeraten. Eine hohe Entnahmerate eines Stoffes führt nicht zwangsläufig zu einer hohen Beladung der Pulveraktivkohle, da die Konzentration im Zulauf niedrig sein kann (Ibuprofen, Carbamazepin).

Durch die Rückführung der Pulveraktivkohle in das Belebungsbecken der Straße A ergibt sich die zusätzliche Entnahme in der biologischen Stufe nach Abschnitt 5.4. Die hieraus entstehende Pulveraktivkohle-Beladung ist in Tabelle 6-2 dargestellt. Die Entnahme in der biologischen Stufe in g/d wurde mit einem Zufluss von 14.000 m<sup>3</sup>/d (162 L/s) zum Belebungsbecken A errechnet. Dies entspricht dem mittleren Trockenwetterzufluss.

Tabelle 6-2: PAC-Beladung durch die zusätzlichen Elimination in der biologischen Stufe

Stoff	Konzentration im BB_B	Konzentration im BB_A	Zusätzliche Entnahme in der biologischen Stufe		PAC- Beladung
	[µg/L]	[µg/L]	[%]	[g/d]	[µg/g]
Ibuprofen	0,10	0,10	-	-	-
Carbamazepin	0,77	0,66	15	1,6	9,26
Diclofenac	2,58	2,40	7	2,5	14,47
Metoprolol	3,06	2,68	12	5,3	30,67
Sulfamethoxazol	0,29	0,24	17	0,7	4,05
Benzotriazol	11,82	9,94	16	26,3	152,20
Amidotrizoesäure	5,76	5,38	7	5,3	30,67
Iohexol	0,32	0,23	28	1,3	7,52
Iomeprol	6,78	5,32	22	20,4	118,06
Iopamidol	2,10	1,82	13	3,9	22,57
Iopromid	1,32	0,93	29	5,4	31,25

Die Addition der entnommenen Spurenstofffracht in der biologischen Stufe und der Adsorptionsstufe ergibt die Gesamtentnahme aufgrund der Pulveraktivkohle-Dosierung von 10 mg/L. Die Gesamtentnahme sowie die Beladung der Pulveraktivkohle sind in Tabelle 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: PAC-Beladung aufgrund der Gesamtelimination

Stoff	Entnahme Adsorptionsstufe	Zusätzliche Entnahme in der biologischen Stufe	Gesamtentnahme	PAC-Beladung
	[g/d]	[g/d]	[g/d]	[g/kg]
Ibuprofen	1,5	-	1,5	0,009
Carbamazepin	10,3	1,6	11,9	0,069
Diclofenac	35,2	2,5	37,7	0,218
Metoprolol	43,8	5,3	49,1	0,284
Sulfamethoxazol	1,4	0,7	2,1	0,012
Benzotriazol	138,4	26,3	164,7	0,953
Amidotrizoesäure	-	5,3	5,3	0,031
Iohexol	2,6	1,3	3,9	0,023
Iomeprol	56,1	20,4	76,5	0,443
Iopamidol	15,9	3,9	19,8	0,115
Iopromid	12,8	5,4	18,2	0,105

Unter den geschilderten Randbedingungen werden täglich beispielsweise circa 38 g Diclofenac aus dem Abwasser entnommen. Diese Menge würde ohne die Adsorptionsstufe täglich in das Gewässer gelangen.

### 6.1.2 Berechnung des Pulveraktivkohle-Anteils im Überschussschlamm

Um die Spurenstofffracht zu berechnen, die mit der Pulveraktivkohle in Faulbehälter\_A eingebracht wurde, muss der Pulveraktivkohle-Anteil an den Feststoffen von Rohschlamm\_A bekannt sein. Hierzu wurde zunächst das Schlammalter im Belebungsbecken der Straße A bestimmt. Folgende Mittelwerte aus dem Jahr 2013 wurden für die Berechnung verwendet:

- Feststoffgehalt im Belebungsbecken: 4,1 g/L
- Mittlerer Zufluss pro Belebungsbecken 22.555 m<sup>3</sup>/d
- Mittlere Rücklaufschlammförderung 21.394 m<sup>3</sup>/d
- Überschussschlammabzug 573 m<sup>3</sup>/d

Das Rücklaufverhältnis beträgt in Mannheim circa 100 Prozent. Teilt sich der gemessene Gesamtzufluss zur biologischen Stufe gleichmäßig auf die 5 Belebungsbecken auf, so ergibt sich ein mittlerer Tageszufluss von 22.555 m<sup>3</sup> je Becken. Rechnerisch ergibt sich mit diesen Werten ein Feststoffgehalt im Überschussschlamm von 8,4 g/L.

$$TS_{RS} = TS_{BB} + \frac{TS_{BB} \times Q_{zu}}{Q_{RS}} = 4,1 \text{ g/L} + \frac{22.555 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \times 4,1 \text{ g/L}}{21.394 \text{ m}^3/\text{d}} = 8,4 \text{ g/L}$$

Mit dem errechneten Feststoffgehalt von 8,4 g/L ergibt sich ein Schlammalter von 14 Tagen.

$$t_{ts} = \frac{16.500 \text{ m}^3 \times 4,1 \text{ g/L}}{573 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \times 8,4 \text{ g/L}} = 14,1 \text{ d}$$

### 6.1.2.1 Errechnen des Anteils der Pulveraktivkohle an den Feststoffen im Belebungsbecken

In den Volumenstrom zum Kontaktreaktor werden 10 mg/L Pulveraktivkohle dosiert. Es wird angenommen, dass die im Kontaktreaktor täglich dosierte Kohlemenge am gleichen Tag vom Kontaktreaktor mit der Überschussskohle in das Belebungsbecken der Straße A gefördert wird. Im Belebungsbecken wird bei konstanten Bedingungen in gleichem Betrachtungszeitraum die gleiche Masse Überschussskohle mit dem Überschussschlamm entnommen, wie vom Kontaktreaktor in das Belebungsbecken gefördert wurde.

In diesem Gleichgewichtszustand ergibt sich die Gesamtmasse an Pulveraktivkohle im Belebungsbecken durch Multiplikation des Schlammalters mit der täglich dosierten Kohlemenge. Bei einer täglichen Dosierung von 172,8 kg Pulveraktivkohle (=200 L/s x 10 mg/L) und einem Schlammalter von 14 Tagen stellt sich im Belebungsbecken eine Gesamtmasse von 2.420 kg Pulveraktivkohle ein.

Mit einer Feststoffmenge im Belebungsbecken\_A von 67.650 kg (=16.500 m<sup>3</sup> x 4,1 g/L) ergibt sich ein PAC-Anteil an den Feststoffen im Überschussschlamm von 3,6 Prozent. Der Zufluss zum Kontaktreaktor war jedoch über den Versuchszeitraum nicht immer konstant (siehe Abbildung 6-1). Hierdurch ergeben sich zeitweise geringere Anteile der Pulveraktivkohle an der gesamten Feststoffmasse. Da nur eine Spurenstoffanalyse in einem Bereich mit geringerem Gehalt an Aktivkohle stattgefunden hat, wird dieser Umstand nicht näher betrachtet. Außerdem ist aufgrund des hohen Schlammalters in den Versuchsbehältern eine Pufferung gegeben.

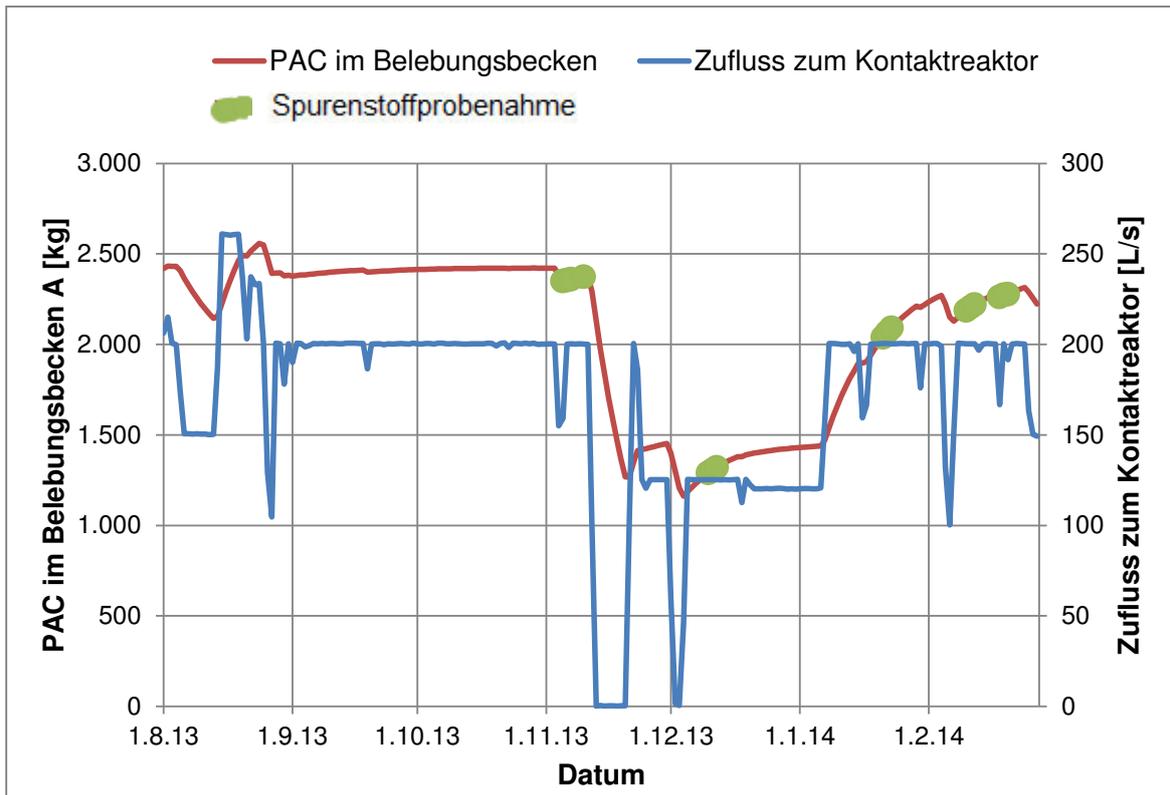


Abbildung 6-1: Veränderung des PAC-Anteils an den Feststoffen im Belebungsbecken A

### 6.1.3 Bilanzierung der Rücklösung

Die Spurenstofffracht, die mit den Rohschlamm in die Faulbehälter eingebracht wurde, setzt sich aus einem gelösten und einem partikulären Anteil zusammen. Der gelöste Anteil ( $c_{gel}$ ) wurde analytisch direkt bestimmt. Der partikuläre Spurenstoffgehalt in Rohschlamm\_B resultiert aus Sorptionseffekten von Spurenstoffen an den biologischen Schlamm ( $c_{part, bio}$ ). Diese wurden im Rahmen der Untersuchungen nicht bestimmt. In Rohschlamm\_A addiert sich zu  $c_{part, bio}$  die gezielte Adsorption von Spurenstoffen an die Pulveraktivkohle ( $c_{part, PAC}$ ). Abbildung 6-2 zeigt schematisch die in die Faulbehälter eingetragene Spurenstofffracht.

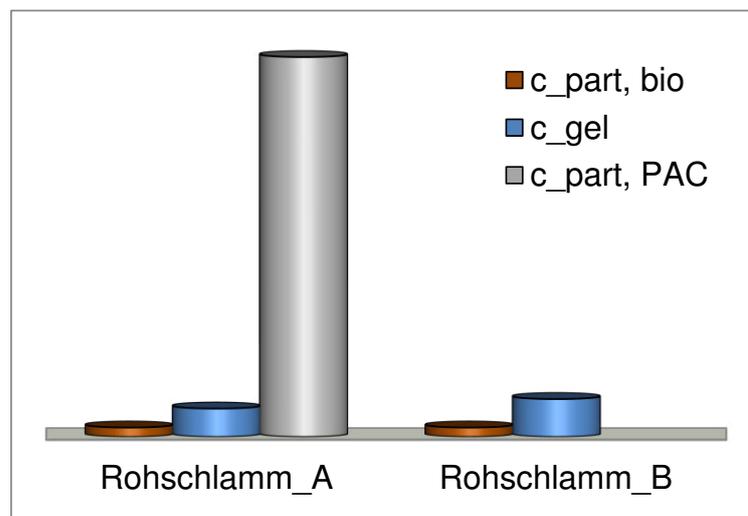


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Spurenstofffracht in den Rohschlämmen

Tabelle 6-4 zeigt die adsorptiv an die Pulveraktivkohle gebundene Spurenstofffracht, die mit Rohschlamm\_A täglich in den Faulbehälter\_A eingebracht wurde. Die Berechnung basiert auf folgenden Grundlagen:

- 16 kg Rohschlammzufuhr/Tag
- 43 g/L Feststoffgehalt im Rohschlamm
- 3,6 % Pulveraktivkohle-Anteil im Überschussschlamm
- rechnerische Pulveraktivkohle-Beladung nach Tabelle 6-3

Die so berechnete Fracht stellt nicht den gesamten Eintrag an Spurenstoffen in Faulbehälter\_A dar, da die Fracht aus  $c_{\text{part, bio}}$  unbekannt ist und nicht berücksichtigt wurde. Es handelt sich bei der Angabe des partikulären Eintrags in Tabelle 6-4 also um einen zusätzlichen Eintrag an Spurenstoffen in den Faulbehälter\_A gegenüber dem Eintrag in Faulbehälter\_B. Es kann allerdings angenommen werden, dass der Eintrag durch  $c_{\text{part, bio}}$  gegenüber der Adsorption an die Pulveraktivkohle im Allgemeinen gering ist.

Tabelle 6-4: Eintrag, Austrag und Rücklösung von Spurenstoffen in Behälter\_A

Stoff	Eintrag			Austrag	Differenz in der gelösten Phase		Rücklösung
	partikulär (PAC)	gelöst	Summe	gelöst			
	[µg/d]	[µg/d]	[µg/d]	[µg/d]	[µg/d]	[%]	[%]
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5] = [4] - [2]	[6] = [5] / [2]	[7] = [5] / [1]
Ibuprofen	223	1,60	225	43,52	41,92	2.620,0	18,8
Carbamazepin	1.709	10,53	1.720	2,62	- 7,90	- 75,1	- 0,5
Diclofenac	5.399	38,40	5.437	85,76	47,36	123,3	0,9
Metoprolol	7.034	42,88	7.077	5,47	- 37,41	- 87,2	- 0,5
Sulfamethoxazol	297	3,81	301	1,60	- 2,21	- 58,0	- 0,7
Benzotriazol	23.604	159,04	23.763	803,20	644,16	405,0	2,7
Amidotrizoesäure	768	86,08	854	73,92	- 12,16	- 14,1	- 1,6
Iohexol	570	3,71	574	1,60	- 2,11	- 56,9	- 0,4
Iomeprol	10.972	85,12	11.057	54,40	- 30,72	- 36,1	- 0,3
Iopamidol	2.848	29,12	2.877	80,32	51,20	175,8	1,8
Iopromid	2.601	14,91	2.616	21,76	6,85	45,9	0,3

Tabelle 6-4 zeigt auch den Austrag an Spurenstoffen mit der flüssigen Phase des Faulschlammes. Ist die Spurenstofffracht hier höher als im Filtrat des Rohschlammes, so hat eine Rücklösung stattgefunden. Diese Differenz zwischen Austrag und Eintrag mit der gelösten Phase wurde auf den Eintrag an gelösten Spurenstoffen, sowie auf den Eintrag an partikulären Spurenstoffen bezogen. Beispielsweise erhöht sich die Fracht von Benzotriazol in der flüssigen Phase des Rohschlammes von 159 µg/d auf 803 µg/d im Faulschlamm. Dies entspricht einer Erhöhung um 405 Prozent. Bezogen auf den partikulären Eintrag mit der Pulveraktivkohle entspricht dies jedoch lediglich 2,7 Prozent.

Lediglich bei Ibuprofen zeigt sich eine prozentuale Rücklösung im zweistelligen Bereich. Der absolute Austrag ist mit 43,52 µg/d jedoch deutlich geringer als bei Benzotriazol. Bei Benzotriazol und Iopamidol ist die prozentuale Rücklösung größer als 1 Prozent. Für

Diclofenac und Iopromid ergibt sich eine prozentuale Rücklösung von weniger als 1 Prozent. Bei allen weiteren Stoffen ist die Konzentration im Faulschlamm geringer als im Rohschlamm. Dies kann durch weitergehende Adsorption oder anaeroben Abbau der Substanz erklärt werden.

Tabelle 6-5: Eintrag und Austrag von Spurenstoffen in Behälter\_B

Stoff	Eintrag		Austrag		Differenz in der gelösten Phase	
	gelöst	gelöst				
	[µg/d]	[µg/d]	[µg/d]	[µg/d]	[3] = [2] - [1]	[4] = [3]/[1]
	[1]	[2]	[3]	[4]		
Ibuprofen	1,60	133,44	131,84	8.240,0		
Carbamazepin	12,32	9,41	- 2,91	- 23,6		
Diclofenac	41,28	82,56	41,28	100,0		
Metoprolol	48,96	43,84	- 5,12	- 10,5		
Sulfamethoxazol	4,58	1,60	- 2,98	- 65,0		
Benzotriazol	189,12	809,60	620,48	328,1		
Amidotrizoesäure	92,16	43,84	- 48,32	- 52,4		
Iohexol	5,15	1,60	- 3,55	- 68,9		
Iomeprol	108,48	17,41	- 91,07	- 84,0		
Iopamidol	33,60	5,18	- 28,42	- 84,6		
Iopromid	21,06	5,15	- 15,90	- 75,5		

In Tabelle 6-5 sind die absoluten und prozentualen Differenzen zwischen den Frachten der untersuchten Substanzen in Roh- und Faulschlamm für Versuchsbehälter\_B angegeben.

In Versuchsbehälter\_B können sich nur Stoffe zurücklösen, die zuvor an den biologischen Schlamm angelagert worden sind. Bereits biologisch abgebaute Substanzen können sich nicht zurücklösen (mit Ausnahme von Transformationsvorgängen). Dies lässt den Schluss zu, dass bei Substanzen mit hohen Rücklöseraten im Vorfeld eine Sorption an den belebten Schlamm stattgefunden hat. Offensichtlich wird also Diclofenac, Ibuprofen und Benzotriazol zu einem unbestimmten Teil auch an den belebten Schlamm sorbiert.

Mit Ausnahme von Iopamidol ergeben sich gerade für diese drei Substanzen auch in Behälter\_A die größten Rücklösungsraten. Besonders anzumerken ist, dass die Differenzen zwischen Roh- und Faulschlamm bei Diclofenac und Benzotriazol absolut betrachtet in beiden Behältern sehr ähnlich sind. So werden in Behälter\_A 644 µg/d Benzotriazol und in Behälter\_B 620 µg/d zurückgelöst. Die Rücklösung von Diclofenac beträgt in Behälter\_A 47 µg/d und in Behälter\_B 41 µg/d. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die in Behälter\_A nachgewiesenen Rücklösungserscheinungen bei Diclofenac und Benzotriazol hauptsächlich auf eine Rücklösung des an den biologischen Schlamm sorbierten Anteils zurückzuführen sind.

Die größte Erhöhung der Spurenstofffracht stellt sich in Behälter\_B bei Ibuprofen ein. Das sorptiv an den biologischen Schlamm gebundene Ibuprofen wird also im Faulbehälter zumindest teilweise zurückgelöst. Diese Rücklösung vom biologischen Schlamm findet

vermutlich gleichermaßen auch in Behälter\_A statt, jedoch wird hier ein Teil des zurückgelösten Ibuprofens an die im Faulbehälter befindliche Aktivkohle adsorbiert. In Faulschlamm\_A ergibt sich deshalb eine um 67 Prozent geringere Ibuprofen-Fracht als in Faulschlamm\_B  $((133,44 \mu\text{g} - 43,52 \mu\text{g}) / 133,44 \mu\text{g})$ .

Für Ibuprofen, Diclofenac und Benzotriazol ergibt sich also in beiden Versuchsbehältern eine Rücklösung. Einzig für die beiden nicht-ionischen Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iopromid zeigt sich in Behälter\_A eine Rücklösung, die sich in Behälter\_B nicht darstellt. In Behälter\_A erhöht sich die Fracht an Iopamidol in der gelösten Phase des Faulschlammes gegenüber der gelösten Phase des Rohschlammes um circa 176 Prozent. In Behälter\_B verringert sich diese Fracht dagegen um 85 Prozent. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Erhöhung um 176 Prozent in Faulbehälter\_A lediglich einer Rücklösung von 1,8 Prozent der an die Pulveraktivkohle-gebundenen Fracht entspricht.

### 6.2 Rückbelastung

Für die Berechnung der Rückbelastung werden die Spurenstoffkonzentrationen in der flüssigen Phase von Faulschlamm\_A und Faulschlamm\_B fiktiv auf die Volumenströme einer Straße der biologischen Stufe übertragen. Die auf diese Weise ermittelten Spurenstofffrachten aus der Faulschlammwässerung werden dann auf die Spurenstofffracht im Zulauf zur Kläranlage bezogen. Aufgrund der Eindickung wird das Volumen des im Belebungsbecken der Straße A täglich anfallenden Überschussschlammes entsprechend dem Feststoffgehalt in Versuchsbehälter\_A verringert:

- Überschussschlammfall 573 m<sup>3</sup>/d in der biologischen Stufe der Straße A
- 8,4 g/L Feststoffgehalt im Überschussschlamm des Belebungsbeckens der Straße A
- 43 g/L Feststoffgehalt im Rohschlamm

$$V_{roh} = 573 \text{ m}^3/\text{d} \times \frac{8,4 \text{ g/L}}{43 \text{ g/L}} = 112 \text{ m}^3/\text{d}$$

Bei der Berechnung der Rückbelastung wird demnach von einer täglichen Beschickung des Faulbehälters mit 112 m<sup>3</sup> Rohschlamm ausgegangen. Das Volumen des verdrängten Faulschlammes entspricht etwa dem Volumen des eingebrachten Rohschlammes. Mit steigendem Entwässerungsgrad in der Nacheindickung und Trocknung gelangt mehr Wasser zurück in den Reinigungsprozess. Die Spurenstoffkonzentration in diesem Wasser entspricht der Konzentration in der flüssigen Phase des Faulschlammes.

Da die vorliegende Berechnung der Rückbelastung eine Maximalbetrachtung ist, wird davon ausgegangen, dass eine Faulschlammwässerung von 100 Prozent stattfindet. Somit wird bei der Berechnung der volle Volumenstrom von 112 m<sup>3</sup>/d in den Zulauf zurückgeführt.

Mit diesen Angaben wurden die Spurenstofffrachten aus der Faulschlammwässerung in Tabelle 6-6 für Faulbehälter\_A und B errechnet. Die Fracht wurde mit den mittleren Stoffkonzentrationen aus den analysierten Faulschlammproben errechnet.

Tabelle 6-6: Spurenstofffracht aus der Faulschlammwässerung

Stoff	Versuchsbehälter_A		Versuchsbehälter_B	
	C <sub>Faul_A, mittel</sub>	Fracht	C <sub>Faul_B, mittel</sub>	Fracht
	[µg/L]	g/d	[µg/L]	g/d
Ibuprofen	2,72	0,30	8,34	0,93
Carbamazepin	0,16	0,02	0,59	0,07
Diclofenac	5,36	0,60	5,16	0,58
Metoprolol	0,34	0,04	2,74	0,31
Sulfamethoxazol	0,10	0,01	0,10	0,01
Benzotriazol	50,20	5,62	50,60	5,67
Amidotrizoesäure	4,62	0,52	2,74	0,31
Iohexol	0,10	0,01	0,10	0,01
Iomeprol	3,40	0,38	1,09	0,12
Iopamidol	5,02	0,56	0,32	0,04
Iopromid	1,36	0,15	0,32	0,04

Im nächsten Schritt wurden die ermittelten Frachten aus der Faulschlammwässerung auf die Frachten im Zulauf zur Kläranlage bezogen. Dies ist in Tabelle 6-7 dargestellt. Die Spurenstofffracht im Zulauf wurde im Rahmen dieser Untersuchung nicht ermittelt. Aus diesem Grund wurden hierfür Konzentrationen aus vergangenen Messkampagnen herangezogen. Die Fracht im Zulauf wurde mit den Abwassermengen im Zeitraum der entsprechenden Probenahme berechnet (siehe Anhang B).

Tabelle 6-7: Prozentuale Rückbelastung mit Spurenstoffen im Vergleich

Stoff	Fracht im Zulauf je Belebungsstraße [g/d]	Versuchsbehälter_A		Versuchsbehälter_B	
		Fracht	Rückbelastung	Fracht	Rückbelastung
		[g/d]	[%]	[g/d]	[%]
Ibuprofen	221,4	0,30	0,14	0,93	0,42
Carbamazepin	9,9	0,02	0,20	0,07	0,71
Diclofenac	41,6	0,60	1,44	0,58	1,39
Metoprolol	44,2	0,04	0,09	0,31	0,70
Sulfamethoxazol	12,6	0,01	0,08	0,01	0,08
Benzotriazol	438,1	5,62	1,28	5,67	1,29
Amidotrizoesäure	87,7	0,52	0,59	0,31	0,35
Iohexol	30,1	0,01	0,03	0,01	0,03
Iomeprol	655,0	0,38	0,06	0,12	0,02
Iopamidol	329,8	0,56	0,17	0,04	0,01
Iopromid	239,7	0,15	0,06	0,04	0,02

Die größte Rückbelastung findet bei Diclofenac statt, sie liegt mit den Konzentrationen in Faulschlamm\_A und Faulschlamm\_B bei circa 1,4 Prozent. Für Benzotriazol ergibt sich mit 1,3 Prozent die zweitgrößte Rückbelastung. Sie ist ebenfalls in Faulschlamm\_A und Faulschlamm\_B gleich groß. Einzig für die Röntgenkontrastmittel lässt sich für Faulschlamm\_A eine größere Rückbelastung als für Faulschlamm\_B feststellen. Für

Amidotrizesäure ist die absolute Differenz zwischen der Rückbelastung in Faulschlamm\_A zur Rückbelastung in Faulschlamm\_B mit 0,24 Prozentpunkten am größten. Die größere Rückbelastung durch Faulschlamm\_A bei den Röntgenkontrastmitteln ist somit sehr gering.

Bei Ibuprofen, Carbamazepin und Metoprolol ist die Rückbelastung durch den Faulschlamm\_A geringer als durch Faulschlamm\_B. Insgesamt betrachtet, sind Desorptionseffekte während des Faulprozesses nicht relevant.

## 7 Zusammenfassung und Fazit

### 7.1 Auswirkungen der Pulveraktivkohle auf den Faulungsprozess

Sämtliche Betriebsparameter beider Versuchsbehälter liegen in einem für die Faulung von Überschussschlamm üblichen Bereich. Hieraus lässt sich schließen, dass der Faulprozess in beiden Anlagen stabil ablief. Die Pulveraktivkohle hat keine hemmende Auswirkung auf den Faulprozess. Die Beurteilung von Desorptionseffekten findet also unter den Randbedingungen einer funktionierenden anaeroben Schlammbehandlung statt.

Beide Versuchsbehälter wurden in gleicher Weise betrieben. Die sich darstellenden Differenzen im Abbaugrad und der spezifischen Gasproduktion sind also lediglich auf den in Rohschlamm\_A enthaltenen Überschussschlamm aus der Adsorptionsstufe, und die heraus resultierende unterschiedliche Schlammzusammensetzung zurückzuführen.

Über den gesamten Versuchszeitraum war der Abbaugrad der organischen Trockensubstanz in Behälter\_A um 11 Prozent geringer als in Behälter\_B. Zu berücksichtigen ist jedoch die Veränderung des Glühverlusts durch den Aktivkohlegehalt, sowie der Mehrschlammfall durch die zusätzliche adsorptive Abwasserreinigung in Straße A. Die Summe des produzierten Faulgases wird durch den Aktivkohleinsatz somit nicht abnehmen. Der vor Ort gemessene Methananteil im Faulgas lag in beiden Behältern zwischen 59 und 64 Prozent (10%- Quantil und 90%- Quantil). Es wurde festgestellt, dass der Methananteil im Faulgas des Behälters\_A etwas (circa 1,5 Prozentpunkte) größer ist, als in Faulgas\_B.

Da in der Praxis Primärschlamm zusammen mit Überschussschlamm ausgefault wird, sind die beschriebenen geringen Differenzen zwischen den Schlämmen in Behälter\_A und Behälter\_B nochmals geringer.

Die Untersuchungen des AWEL durch die „Kläranlagen Beratung Kopp“ haben ergeben, dass der TR(A) in Faulschlamm\_A um circa 1,4 Prozentpunkte größer ist, als in Faulschlamm\_B. Der Heizwert von Faulschlamm\_A ist im Mittel um 0,6 MJ/kg TR größer als in Faulschlamm\_B. Dies entspricht einer relativen Erhöhung des Heizwerts um 4,4 Prozent gegenüber Faulschlamm\_B. Bei Ausfaltung von Primär- und Überschussschlamm kann von einer Erhöhung des Heizwertes um circa 2 Prozent ausgegangen werden.

### 7.2 Desorptionsvorgänge im Faulungsprozess

In Kapitel 6 wurden die Desorptionsvorgänge und die resultierenden Differenzen der Spurenstofffrachten in Roh- und Faulschlamm in den beiden Versuchsbehältern dargestellt. In beiden Versuchsbehältern konnten Desorptionsvorgänge für die Stoffe Ibuprofen, Diclofenac und Benzotriazol festgestellt werden. Bei Diclofenac und Benzotriazol ist die Rücklösung bei Betrachtung der absoluten Werte in beiden Behältern gleich groß. Bei Ibuprofen ist die Rücklösung in Behälter\_A geringer als in Behälter\_B.

Zusätzlich zu den drei genannten Stoffen, für die sich qualitativ in beiden Versuchsbehältern Rücklösungen darstellen, können für Iopromid und Iopamidol nur in Behälter\_A Desorptionsvorgänge festgestellt werden. Diese betragen bei Iopamidol circa 1,8 % der an die Pulveraktivkohle adsorbierten Fracht. Bei Iopromid sind dies circa 0,3 Prozent.

Der Vergleich der Rückbelastung des Kläranlagenzulaufs mit den untersuchten Spurenstoffen aus der Faulschlammwässerung zeigt, dass zwischen den Röntgenkontrastmitteln und den weiteren Stoffen unterschieden werden kann. Während die Frachten in Faulschlamm\_A bei den Röntgenkontrastmitteln größer sind als in Faulschlamm\_B, sind die Frachten von Ibuprofen, Carbamazepin und Metoprolol im Faulschlamm\_A geringer wie in Faulschlamm\_B. Bei den restlichen untersuchten Substanzen Diclofenac, Sulfamethoxazol und Benzotriazol ist kein Unterschied erkennbar. Bei dem Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure ist die Rückbelastung durch Faulschlamm\_A um 0,24 Prozentpunkten größer als durch Faulschlamm\_B. Bei Betrachtung der absoluten Differenzen ist dies die größte Mehrbelastung durch Faulschlamm\_A. Die größte Mehrbelastung durch Faulschlamm\_B gegenüber Faulschlamm\_A stellt sich absolut betrachtet bei Metoprolol mit 0,61 Prozentpunkten dar.

Es ist somit keine praxisrelevanten Veränderungen der Rückbelastung des Abwasserreinigungssystems mit Spurenstoffen bei der Anwendung von Pulveraktivkohle erkennbar.

Biberach, den 30. Juni 2014

---

*M. Eng. J. Meckes*  
- Sachbearbeiter -

---

*Dr.-Ing. S. Metzger*  
- Sachbearbeiter -

---

*Prof. Dr.-Ing. H. Kapp*

## Literaturverzeichnis

**Broschüre Klärwerk Mannheim (2000):**

*Klärwerk Mannheim, Ausbau 2000. Stadt Mannheim, Dezernat IV; Stadtentwässerung + Eigenbetrieb.*

**Kapp, H. (1984):**

*Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 86 (1984), R. Oldenbourg Verlag, München.*

**Kopp, J. (2014)**

*Untersuchung des Entwässerungsverhaltens von sechs ausgefaulten ÜS-Schlammproben der KA Mannheim aus einer Versuchsanlage. Abschlussbericht zu den Untersuchungen im Auftrag des Amtes für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL). Kläranlagen Beratung Kopp.*

**Metzger, S.; Röbler, A.; Kapp, H. (2012)**

*Erweiterung des Klärwerks Mannheim um eine Adsorptionsstufe zur Verbesserung der Abwasserreinigung - Spurenstoffbericht. Abschlussbericht zur Untersuchung. Hochschule Biberach.*

**Röbler, A. (2007):**

*Betriebsbedingungen und Leistung einer Sandfilteranlage nach Aktivkohlebehandlung von Abwasser. Diplomarbeit an der Hochschule Biberach, Fachbereich Bauingenieurwesen.*

Der Anhang ist in dieser Version  
des Berichts nicht enthalten.