

Spurenstoffvorkommen und -entnahme in Kläranlagen mit Aktivkohleanwendung in Baden-Württemberg

Annette Rößler und Steffen Metzger (Stuttgart)

Zusammenfassung

In Baden-Württemberg wurden in den letzten Jahren mehrere kommunale Kläranlagen um eine adsorptive Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffelimination erweitert, die tatsächliche Leistung dieser neuen Verfahrenstechnik wurde bislang aber nur für die Kläranlage Mannheim umfangreich dokumentiert. Um diese Wissenslücke zu schließen, führte das Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg auf fünf Kläranlagen mit einer adsorptiven Stufe eine mehrtägige Beprobung auf ausgewählte Spurenstoffe durch. Hierbei wurden zunächst Erkenntnisse zum dauerhaften Vorliegen dieser Substanzen in den Zulaufen kleinerer und größerer Kläranlagen gewonnen. In einem zweiten Schritt wurden anschließend die Entnahmeraten für die Spurenstoffe bestimmt und unter Berücksichtigung der jeweils gegebenen Randbedingungen der einzelnen Kläranlagen vergleichend bewertet.

Schlagwörter: Abwasserbehandlung, kommunal, weitergehende Reinigung, Spurenstoff, anthropogen, Elimination, Aktivkohle

DOI: 10.3242/kae2014.05.004

Abstract

Trace Element Incidence and Removal in Wastewater Treatment Plants using Active Carbon in Baden-Württemberg

In Baden-Württemberg, in recent years, several municipal wastewater treatment plants have been expanded by an adsorptive treatment stage for deliberate trace element removal. The actual performance of this new process technology, however, has been documented comprehensively for the Mannheim wastewater treatment plant only. In order to close this knowledge gap, the Baden-Württemberg Trace Element Competence Centre, has carried out several day testing for selected trace elements in five wastewater treatment plants with an adsorptive stage. With this, first knowledge about the steady presence of these substances in the inflows of smaller and larger wastewater treatment plants was gathered. In a second step, the types of removal for the trace elements were subsequently determined and were assessed comparatively, taking into account the respectively laid-down constraints of individual wastewater treatment plants.

Key words: wastewater treatment, municipal, advanced treatment, trace element, anthropogenic, (here) removal, active carbon

1 Einleitung

In Baden-Württemberg wird bereits seit mehr als 20 Jahren auf drei kommunalen Kläranlagen Pulveraktivkohle zur Entfärbung von Abwässern aus der Textilveredelungsindustrie eingesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass mit dem sogenannten AFF-Verfahren (= Adsorption, chemische Fällung/Flockung und Filtration) der Universität Stuttgart gleichzeitig die gelöste Restorganik des Abwassers gesenkt wird [1]. Auf Grundlage dieser Kenntnisse führte die Hochschule Biberach in Zusammenarbeit mit dem Zweckverband Klärwerk Steinhäule in Neu-Ulm von 2003 bis Anfang 2011 mehrere FuE-Vorhaben zur Pulveraktivkohleanwendung bei der kommunalen Abwasserreinigung durch. Während dieser Zeit wurde im halbtechnischen Maßstab eine zusätzliche „vierte“ Reinigungsstufe, die sogenannte Adsorptionsstufe, entwickelt, die zwischenzeitlich in Baden-

Württemberg auf fünf Kläranlagen unterschiedlicher Größenordnung umgesetzt wurde. Weitere Anlagen befinden sich aktuell im Bau bzw. in der Planung zur Nachrüstung einer solchen Verfahrensstufe. Die Umsetzung sämtlicher Maßnahmen erfolgte hierbei auf freiwilliger Basis.

Umfangreiche Spurenstoffmessungen zur Beurteilung der Leistung dieser neuen Verfahrenstechnik lagen allerdings bislang nur für die Kläranlage Mannheim vor [2]. Um diese Wissenslücke zu schließen, führte das Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg im Sommer 2013 auf mehreren Kläranlagen mit einer adsorptiven Reinigungsstufe eine mehrtägige Beprobung auf ausgewählte Spurenstoffe durch. Untersucht wurden alle vier Kläranlagen mit einer sich bereits in Betrieb befindlichen Adsorptionsstufe sowie zusätzlich eine der

drei Kläranlagen, die bereits seit vielen Jahren Pulveraktivkohle in einer AFF-Anlage einsetzen.

Ein wesentliches Ziel der Messkampagne war es, den Entnahmefumfang in der gesamten Kläranlage sowie separat in den einzelnen adsorptiven Reinigungsstufen zu bestimmen und vergleichend zu bewerten. Darüber hinaus sollten weitere Erkenntnisse zum dauerhaften Vorkommen der analysierten Substanzen in kleineren und größeren Kläranlagen gewonnen werden.

2 Verfahrenstechnik

Auf den untersuchten Kläranlagen kommen zwei unterschiedliche Pulveraktivkohleverfahren zur Anwendung: das AFF-Verfahren sowie der Einsatz von Pulveraktivkohle (PAC) in einer Adsorptionsstufe.

Bei beiden Verfahren erfolgt die Zugabe der frischen Pulveraktivkohle nach der biologischen Reinigung des Abwassers in einer separaten Reinigungsstufe. Im Gegensatz zur simultanen Dosierung von Pulveraktivkohle in die biologische Reinigungsstufe bietet diese Anwendungsform den Vorteil, dass Stoffe, die biologisch abbaubar sind, bereits entfernt wurden. Dadurch kann die Aktivkohle effizienter für die Entfernung von Spurenstoffen eingesetzt werden. Eine weitere Ausnutzung des Adsorbens erfolgt durch die Rückführung der teilbeladenen Pulveraktivkohle in die biologische Reinigungsstufe. Um feinste, mit Spurenstoffen beladene Pulverkohlepartikel nicht in das Gewässer gelangen zu lassen, ist als letzter Verfahrensschritt eine Filtereinheit zur Feinstabtrennung angeordnet. Bislang werden hierfür konventionelle Sandfilter eingesetzt, die nach den bisherigen Erfahrungen allerdings als Flockungsfiler zu betreiben sind, um einen ausreichenden Feststoffrückhalt sicherzustellen [3, 4].

2.1 Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe

Aus Abbildung 1 geht das Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe hervor, das auf der Entkopplung der Aufenthaltszeit des Abwassers von der Aufenthaltszeit der Pulveraktivkohle im System basiert, wodurch eine Mehrfachbeladung der Aktivkohle ermöglicht wird: Hierzu wird die Pulveraktivkohle zunächst dem biologisch gereinigten Abwasser im Zulaufbereich

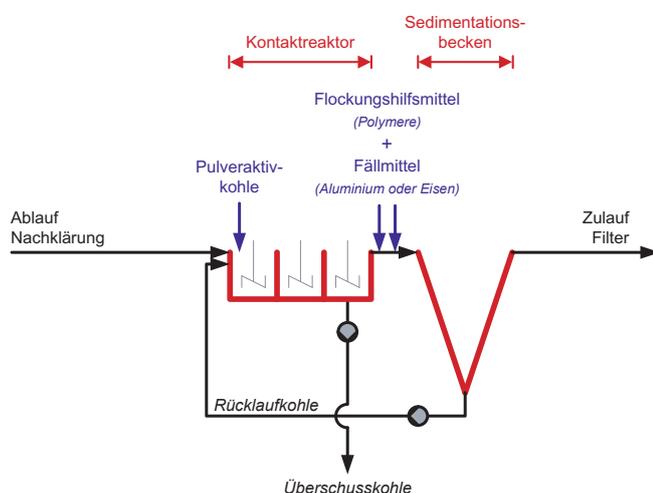


Abb. 1: Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe

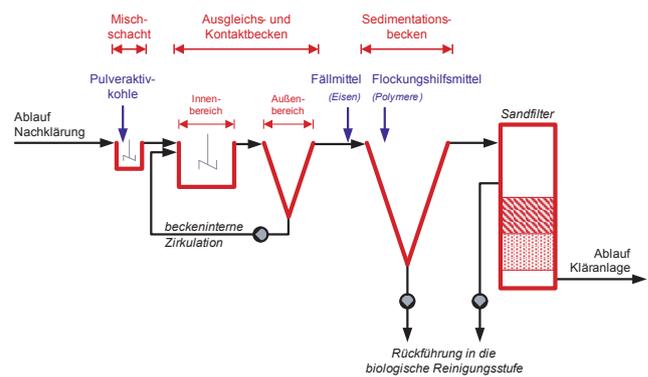


Abb. 2: Verfahrensprinzip der AFF-Anlage

des Kontaktreaktors zugegeben. Um die Kohle im anschließenden Sedimentationsbecken abtrennen zu können, müssen dem Abwasser zusätzlich Fällmittel zum Aufbau einer absetzbaren Flocke als auch Polymere (= Flockungshilfsmittel) zudosiert werden. Der im Sedimentationsbecken abgesetzte „Kohleschlamm“ wird zur besseren Ausnutzung der Aktivkohle als „Rücklaufkohle“ wieder in den Kontaktreaktor zurückgeführt, sodass dort bei Trockenwetterbedingungen ein Feststoffgehalt von rund 3 bis 4 g/L vorliegt. Zu beachten ist jedoch, dass hiervon nur etwa ein Drittel, d. h. 1,0 bis 1,3 g/L, Pulveraktivkohle ist.

Während die Aufenthaltszeit des Abwassers im Kontaktreaktor für den Bemessungsfall minimal etwa 30 Minuten beträgt, verbleibt die Pulveraktivkohle durch die ständige Kreislaufführung mehrere Tage im System der Adsorptionsstufe. Die Entnahme des „Kohleschlamm“ aus der Adsorptionsstufe erfolgt in Form der „Überschusskohle“, welche zur weiteren Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Pulveraktivkohle in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt wird. Zusammen mit dem biologischen Überschussschlamm wird die Pulveraktivkohle letztlich aus dem Reinigungsprozess entfernt.

2.2 Verfahrensprinzip der AFF-Anlage

Das Verfahrensprinzip der AFF-Anlage zeigt Abbildung 2. Bei diesem Verfahren wird dem aus der Nachklärung abfließenden Abwasser in einem Mischschacht ebenfalls zunächst frische Pulveraktivkohle zudosiert. Anschließend gelangt das Abwasser in ein Ausgleichs- und Kontaktbecken, bestehend aus einem Innen- und einem Außenbereich. Der Innenbereich des Beckens dient zunächst als „Kontakttraum“ für die Adsorptionsvorgänge, bevor das Abwasser in den äußeren Bereich fließt. Von diesem Bereich aus besteht die Möglichkeit, einen Teilstrom in den inneren Bereich zurückzuführen (= beckeninterne Zirkulation), bevor das Abwasser in das Sedimentationsbecken fließt. Unter Zugabe von Fällmittel und Polymeren wird ein Großteil der Pulveraktivkohle in diesem Becken abgetrennt und für eine Weiterbeladung in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt.

Da Pulveraktivkohle ohne die Zugabe von Fäll- und/oder Flockungshilfsmitteln nur sehr schlecht sedimentiert, kann durch die im Ausgleichs- und Kontaktbecken optional durchgeführte interne Zirkulation nur ein sehr geringer Teil an Pulveraktivkohle vom äußeren in den inneren Bereich des Beckens zurückgeführt werden. Dadurch ergibt sich direkt in der adsorptiven Reinigungsstufe nur eine sehr geringfügige

	Kläranlage				
	A	B	C	D	E
Allgemeine Angaben					
Ausbaugröße	24 000 E	43 000 E	250 000 E	725 000 E	125 000 E
Einwohnerwert ¹⁾	25 600 E	56 300 E	141 200 E	517 700 E	58 100 E
maximaler Zufluss Q _m	252 L/s	450 L/s	2000 L/s	4000 L/s	980 L/s
biologisches Verfahren	einstufiges Belebungsverfahren		Tropfkörper mit nachgeschalteter Denitrifikation	einstufiges Belebungsverfahren	
Adsorptive Reinigungsstufe					
eingesetztes Verfahren	Adsorptionsstufe				AFF-Anlage
maximaler Durchsatz Q _{max, ads.}	265 L/s	250 L/s	1000 L/s	300 L/s ²⁾	980 L/s
minimale Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor bzw. im Kontakt- und Ausgleichsbecken	35 min	57 min	30 min	39 min	79 min
Betriebsbedingungen im Untersuchungszeitraum					
CSB _{gelöst} im Zulauf (= Ablauf NKB)	12–16 mg/L	14–18 mg/L	21–25 mg/L	18–31 mg/L	10–14 mg/L
Pulveraktivkohleprodukt	SAE Super (Fa. Norit)				
PAC-Dosiermenge im Tagesmittel	11–12 mg/L	5–9 mg/L	10 mg/L	10 mg/L	14–28 mg/L
Feststoffgehalt im Kontaktreaktor bzw. im Kontakt- und Ausgleichsbecken im Tagesmittel	4,1–4,4 g/L	3,2–3,9 g/L	2,6–3,3 g/L	2,0–3,1 g/L	13–33 mg/L

¹⁾ Mittelwert der Jahre 2010 bis 2012, Ermittlung über den mittleren CSB-Wert im Zulauf und die Jahresabwassermenge [6]

²⁾ Es ist geplant, den maximalen Durchsatz auf 1500 L/s zu erhöhen.

Tabelle 1: Kenndaten der untersuchten Kläranlagen

Anreicherung und somit Mehrfachbeladung der Aktivkohle. Gleichzeitig steht aber in der biologischen Reinigungsstufe, durch die Rückführung von gering beladener Aktivkohle, eine noch vergleichsweise hohe Adsorptionskapazität zur Verfügung. Im Vergleich dazu wird die Pulveraktivkohle bei der Anwendung in einer Adsorptionsstufe bereits in der adsorptiven Reinigungsstufe deutlich höher beladen, sodass die in der Biologie noch zur Verfügung stehende Adsorptionskapazität geringer ist.

3 Randbedingungen

Bei den untersuchten Kläranlagen handelt es sich um Anlagen der Größenklassen 4 und 5 mit Ausbaugrößen zwischen 24 000 E und 725 000 E. Als biologisches Verfahren findet in der Regel das einstufige Belebungsverfahren Anwendung. Lediglich auf der Kläranlage C erfolgt die biologische Reinigung über Tropfkörper.

Weitere Unterschiede bestehen in der gewählten adsorptiven Verfahrenstechnik und deren Umsetzung. Während auf den Kläranlagen A bis D die Pulveraktivkohle in einer Adsorptionsstufe eingesetzt wird, findet auf der Kläranlage E das AFF-Verfahren Anwendung. Da mit der Nachrüstung einer Kläranlage um eine zusätzliche Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffentnahme das Ziel verfolgt wird, den Frachteintrag dieser Substanzen in ein Gewässer zu reduzieren, genügt es, diese Stufe als Teilstrombehandlung auszulegen. Auswertungen von Jahresdaten mehrerer Kläranlagen in Baden-Württemberg haben gezeigt, dass mit einer Ausbaugröße der zusätzlichen Reinigungsstufe für einen Teilstrom von etwa 50 Prozent des maximal behandelbaren Mischwasserzuflusses etwa 90 Prozent

der jährlich biologisch gereinigten Abwassermenge gezielt behandelt werden kann [5]. Während auf den Kläranlagen B und C bereits die gesamte vorgesehene Ausbaugröße zur Teilstrombehandlung umgesetzt wurde, ist auf der Kläranlage D bislang nur ein Fünftel der geplanten Ausbaugröße realisiert, was einem Zufluss von maximal 300 L/s entspricht. Im Zeitraum der durchgeführten Messkampagne wurde die Adsorptionsstufe allerdings mit einer konstanten Abwassermenge von 200 L/s beschickt.

Die wesentlichen Kenngrößen zur Beschreibung der Kläranlagen sowie zum Betrieb der adsorptiven Reinigungsstufen während der Untersuchungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Untersuchungen auf den verschiedenen Kläranlagen erfolgten im Juni und Juli 2013 jeweils über einen zusammenhängenden Zeitraum, welcher zwischen acht und zehn Tage betrug. Eine zeitliche Parallelität der entsprechenden Beprobungen war allerdings nicht gegeben. Obwohl beabsichtigt war, die Beprobungen bei Trockenwetter durchzuführen, kam es bei einer der Kläranlagen mit Teilstrombehandlung an drei Tagen zur zeitweisen Bypassführung. Entsprechende Tage wurden bei den Auswertungen nicht berücksichtigt.

Um die einzelnen Reinigungsleistungen der adsorptiven Stufen miteinander vergleichen zu können, wurde für den Beprobungszeitraum eine Dosiermenge von 10 mg/L PAC vorgegeben. Aufgrund einer Lieferverzögerung konnte diese Vorgabe auf der Kläranlage B allerdings nicht durchgehend erfüllt werden. Da auf der Kläranlage E die Zugabe an Pulveraktivkohle in Abhängigkeit der im Abwasser vorliegenden Farbstofffracht erfolgen muss, wurden im Untersuchungszeitraum, aufgrund täglich schwankender Frachten, zwischen 14 und 28 mg/L PAC dosiert.

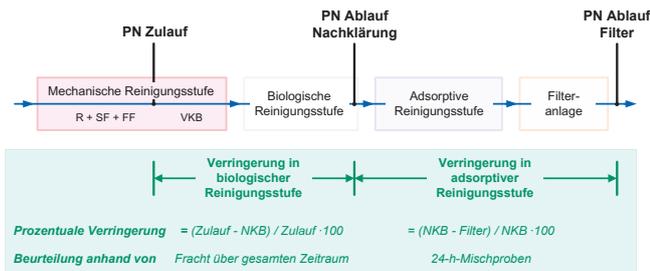


Abb. 3: Bilanzierung der Reinigungsleistung

Die Feststoffgehalte in den Kontaktreaktoren der Adsorptionsstufen lagen zwischen 2,0 und 4,4 g/L, wohingegen die Feststoffgehalte im Kontakt- und Ausgleichsbecken der Kläranlage E mit Werten zwischen 15 und 30 mg/L ungefähr den zudosierten Mengen an Pulveraktivkohle entsprachen.

4 Beurteilungskonzept

Um sowohl Erkenntnisse über die Spurenstoffsituation in den Zuläufen der Kläranlagen zu gewinnen als auch für die Beurteilung der Reinigungsleistung innerhalb der Kläranlage, wurden im Zulauf, im Ablauf der Nachklärung und im Ablauf der Filteranlage mengenproportionale 24-h-Mischproben gezogen. Vor der Spurenstoffanalyse wurden sämtliche Proben membranfiltriert, da ausschließlich die Verbesserung der gelösten Abwasserfraktion bewertet werden sollte. Zudem ist ein Vergleich zwischen den Leistungen verschiedener adsorptiver Reinigungsstufen nur auf Basis der gelösten Phase möglich.

Die Standorte der Probennehmer im Zulauf befinden sich je nach untersuchter Kläranlage entweder vor dem Sand- und Fettfang oder, wie in Abbildung 3 dargestellt, vor der Vorklämung. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass die im Rahmen dieser Messkampagne analysierten Spurenstoffe in der mechanischen Reinigungsstufe in keinem nennenswerten Umfang entfernt werden [7], wird mit der „Zulauf“-Probe sowohl der Eintrag in die Kläranlage als auch in die biologische Reinigungsstufe hinreichend genau erfasst.

Die Beurteilung der Verringerung in der biologischen Stufe erfolgt anhand der Gegenüberstellung der Zu- und Ablauffracht über den gesamten auswertbaren Zeitraum. Hierdurch wird der Einfluss eines individuellen Zeitversatzes weitgehend umgangen, der bei einer Beurteilung anhand von 24-h-Mischproben in Ansatz gebracht werden müsste [8]. Für die Kläranlage D kann eine Entnahme in der Biologie nicht berechnet werden, da die Probenahme im Ablauf der Nachklärung aufgrund der konstanten Beschickung der Adsorptionsstufe mit 200 L/s zeitproportional erfolgte.

Durch die beiden Probenahmestellen „Ablauf Nachklärung“ und „Ablauf Filter“ wird die Verbesserung der Abwasserqualität durch das „adsorptive Gesamtsystem“ erfasst, das sich aus der adsorptiven Reinigungsstufe und dem Filter zusammensetzt. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die überwiegende Entnahme der Spurenstoffe in der adsorptiven Stufe und nicht im Filter erfolgt. Dies bestätigen Spurenstoffmessungen, die auf der Kläranlage Mannheim sowohl im Ablauf des Sedimentationsbeckens als auch im Ablauf des Filters durchgeführt wurden [9]. Zudem kann mit der Probenahme-

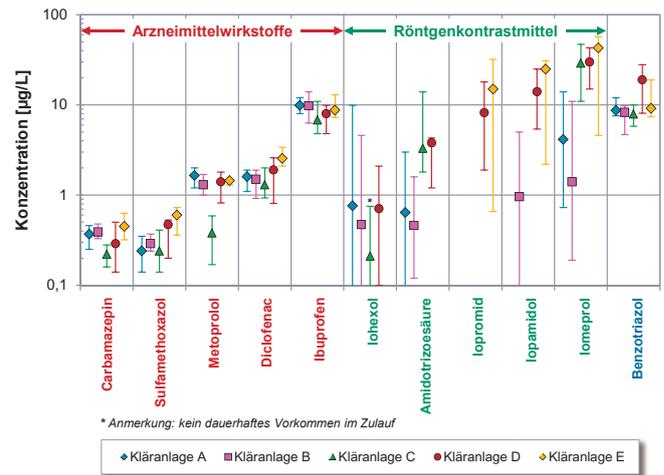


Abb. 4: Mediankonzentrationen der analysierten Substanzen in den Zuläufen der Kläranlagen

stelle „Ablauf Filter“ annähernd die Ablaufqualität der Kläranlage bestimmt werden, sofern im Filter ein weitestgehender Partikelrückhalt gegeben ist.

5 Spurenstoffvorkommen in den Zuläufen der Kläranlagen

In Abbildung 4 sind die Mediankonzentrationen der analysierten Substanzen in den Zuläufen der Kläranlagen dargestellt. Mediankonzentrationen von unter 100 ng/L wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, zumal sich gezeigt hat, dass in diesen Fällen die Substanzen nicht dauerhaft im Zulauf vorliegen. Als „dauerhaft“ wird hierbei das Vorkommen oberhalb der Bestimmungsgrenze in über 80 Prozent aller Messungen je Kläranlage definiert.

Auffallend ist zunächst, dass sämtliche Arzneimittelwirkstoffe sowie Benzotriazol in den Zuläufen aller Kläranlagen dauerhaft vorliegen. Gleichzeitig zeigt sich, dass je betrachteter Substanz die Konzentrationen in den einzelnen Kläranlagen in der Regel ähnlich hoch sind, wobei Carbamazepin und Sulfamethoxazol in vergleichsweise geringen Konzentrationen ($c_{\text{Median}} < 1 \mu\text{g/L}$) nachgewiesen werden, während Metoprolol, Diclofenac und Ibuprofen in Konzentrationen zwischen 1 und 10 $\mu\text{g/L}$ in die Kläranlagen gelangen. Ein wesentlich uneinheitlicheres Bild ergibt sich für die untersuchten Röntgenkontrastmittel, sowohl in Bezug auf deren generelles Vorkommen als auch hinsichtlich der jeweiligen Konzentrationen: Von insgesamt fünf Röntgenkontrastmitteln werden je Kläranlage meist nur zwei bis vier Vertreter dieser Substanzklasse dauerhaft oberhalb deren Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Iomeprol ist hierbei das einzige Röntgenkontrastmittel, das zwar auf allen fünf Kläranlagen dauerhaft im Zulauf vorliegt, dies jedoch, wie auch die übrigen Röntgenkontrastmittel, in sehr unterschiedlichen Konzentrationen. Der Faktor zwischen der minimal und der maximal ermittelten Mediankonzentration liegt für Iomeprol bei rund 30. Darüber hinaus kann Abbildung 4 entnommen werden, dass bei den Zulaufkonzentrationen der Röntgenkontrastmittel größere Schwankungen vorliegen als bei denjenigen der Arzneimittelwirkstoffe. Dies ist hauptsächlich auf das deutlich verminderte Vorkommen von Röntgenkontrastmitteln im Kläranlagenzulauf am Wochenende zurückzuführen [8].

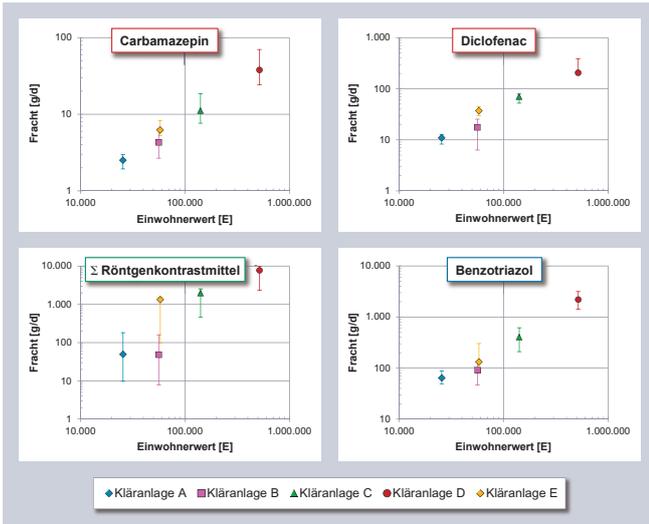


Abb. 5: Zulauffrachten ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit des Einwohnerwerts der Kläranlage (Medianwerte)

Anhand gemessener Konzentrationen kann allerdings keine Aussage über das absolute Vorkommen von Substanzen in den Kläranlagenzuläufen getroffen werden, da es sich hierbei um eine Gehaltsangabe handelt, die auf das Volumen bezogen ist. Ein und dieselbe Fracht kann sich demnach in einer niedrigen oder in einer hohen Konzentration darstellen. Ausschlaggebend ist lediglich die vorliegende Abwassermenge, die wiederum von der Höhe des Fremdwasseranteils oder von Regenereignissen beeinflusst werden kann. Daher sind in Abbildung 5 zusätzlich die Zulauffrachten für ausgewählte Substanzen in Abhängigkeit der tatsächlichen Belastung der Kläranlage, ausgedrückt durch deren Einwohnerwert, dargestellt. Für Carbamazepin und Diclofenac, welche stellvertretend für die übrigen drei Arzneimittelwirkstoffe abgebildet sind, sowie für Benzotriazol ergibt sich jeweils ein näherungsweise linearer Zusammenhang. Bei den Röntgenkontrastmitteln erscheint es sinnvoll, diese in Summe zu betrachten, da die einzelnen Vertreter in jeweils unterschiedlichen Mengen, aber letztlich zum selben Zweck, eingesetzt werden. Es ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den „kleineren“ und den „größeren“ Kläranlagen: Für die beiden Kläranlagen A und B beträgt die Zulauffracht an Röntgenkontrastmitteln im Median jeweils rund 50 g/d, wohingegen die Zulauffrachten der übrigen Anlagen sowohl absolut als auch insbesondere auf die Einwohnerwerte bezogen deutlich höher liegen. Für die Kläranlage E beispielsweise, die vergleichbare Einwohnerwerte aufweist wie die Kläranlage B, liegt die Zulauffracht im Median bei rund 1300 g/d und damit um den Faktor 25 höher als diejenige der Kläranlage B.

6 Gesamtentnahme von Spurenstoffen in den Kläranlagen

Die Gesamtentnahme von Spurenstoffen innerhalb der Kläranlage setzt sich aus der Entnahme in der biologischen Stufe und derjenigen in der adsorptiven Stufe zusammen. In diesem Zusammenhang gilt es allerdings nochmals darauf hinzuweisen, dass der biologische Schlamm die zurückgeführte Überschussschlammkohle beinhaltet und somit eine mögliche, adsorptive Entnahme impliziert. Auswertungen zu dieser Gesamtentnahme zeigt

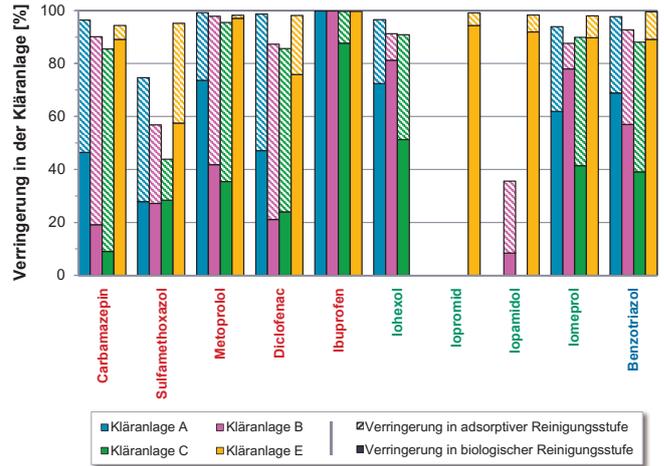


Abb. 6: Zusammensetzung der Gesamtentnahme von Spurenstoffen in den Kläranlagen

Abbildung 6. Dargestellt ist die Entnahmerate für die entsprechende Substanz allerdings nur dann, wenn die Mediankonzentration im Zulauf der betrachteten Kläranlage bei über 100 ng/L liegt. Da Amidotrizoesäure auf allen Kläranlagen in keinem nennenswerten Umfang entfernt wird, ist dieses Röntgenkontrastmittel in der Abbildung nicht berücksichtigt.

Es zeigt sich, dass die untersuchten Stoffe großteils zu über 80 Prozent in den Kläranlagen eliminiert werden. Die Zusammensetzung der Gesamtentnahme ist allerdings je nach Substanz und Kläranlage unterschiedlich. Beispielweise wird Carbamazepin in der Kläranlage A bereits etwa zur Hälfte in der biologischen Stufe entfernt, wohingegen für diese Substanz auf der Kläranlage B der Anteil der Entnahme in der biologischen Stufe nur etwa 20 Prozent an der Gesamtentnahme ausmacht. Ibuprofen ist die einzige der untersuchten Substanzen, die als vergleichsweise gut biologisch entfernbar gilt und deren Analyse daher eine allgemeingültige Aussage über den Eliminationsumfang von Spurenstoffen in der biologischen Stufe erlaubt. In den Kläranlagen A, B und E, allesamt Kläranlagen mit einer Belebungsanlage, weist Ibuprofen bereits in der Biologie eine nahezu vollständige Entnahme auf. Auf der Kläranlage C hingegen, bei der die biologische Reinigung über Tropfkörper

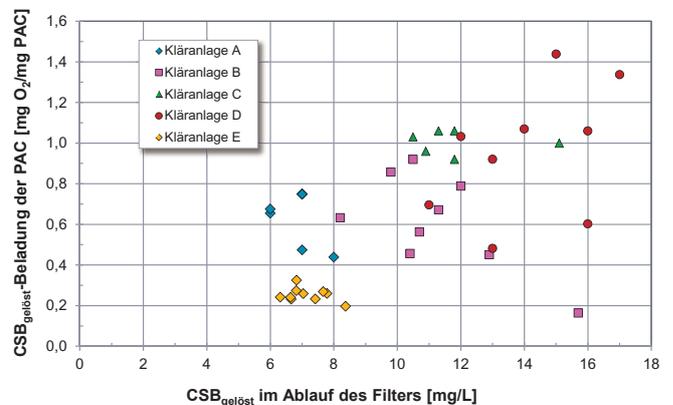


Abb. 7: Rechnerische $CSB_{gelöst}$ -Beladung der Pulveraktivkohle in den adsorptiven Reinigungsstufen unter der Annahme, dass die gesamte Entnahme an gelöster Restorganik der Pulveraktivkohle zuzuschreiben ist

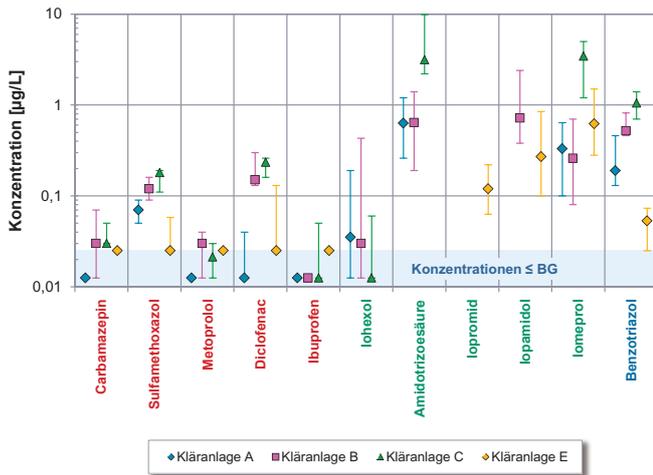


Abb. 8: Mediankonzentrationen der analysierten Substanzen in den Abläufen der Kläranlagen

erfolgt, beträgt die Verringerung in dieser Stufe rund 10 Prozentpunkte weniger.

Auffallend ist zudem, dass auf der Kläranlage E, im Vergleich zu den anderen Kläranlagen, bei fast allen Substanzen der überwiegende Teil der Spurenstoffelimination bereits in der biologischen Stufe erfolgt. Da auf dieser Kläranlage während der Beprobung im Mittel etwa 20 mg/L PAC und damit doppelt so viel wie auf den anderen Kläranlagen dosiert wurde, erklärt dies möglicherweise die starke Verlagerung der Spurenstoffentnahme in Richtung Biologie, zumal die Aktivkohle in der AFF-Anlage mit rund 0,25 mg O₂/mg PAC am geringsten beladen war (vgl. Abbildung 7).

In den Abläufen der Kläranlagen liegen die analysierten Substanzen, je nach Konzentration im Zulauf der Kläranlage und deren Verringerung während des Reinigungsprozesses, in unterschiedlich hohen Konzentrationen vor. Meist liegen die Konzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe unter 100 ng/L, teilweise sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze, die je nach Analyseninstitut 25 bzw. 50 ng/L beträgt. Bei einer Unterschreitung der Konzentration der Bestimmungsgrenze ist in Abbildung 8 die halbe Konzentration der Bestimmungsgrenze dargestellt. Die Röntgenkontrastmittel sowie Benzotriazol kommen hingegen in rund 10-fach höheren Konzentrationen vor.

7 Entnahme von Spurenstoffen in den adsorptiven Reinigungsstufen

Während im vorangegangenen Abschnitt die Spurenstoffentnahme in Bezug auf die gesamte Kläranlage dargestellt wurde, zeigt Abbildung 9 die Entnahme in den adsorptiven Stufen. Im Diagramm sind die jeweiligen Entnahmeraten nur dann dargestellt, wenn die entsprechende Substanz in über 80 Prozent der Beprobungsdauer im Ablauf der Nachklärung oberhalb deren Bestimmungsgrenze vorlag. Adsorptiv sehr gut entfernbare Substanzen wie beispielsweise Carbamazepin oder Metoprolol werden bei einer Dosiermenge von etwa 10 mg/L PAC auf allen Kläranlagen in einem hohen Umfang, d. h. zu mindestens 80 Prozent, entfernt. Auf der Kläranlage E hingegen liegen die Konzentrationen im Zulauf der AFF-Anlage für diese beiden Substanzen aufgrund der fast vollständigen Entnahme in der Biologie meist bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze. Deutlichere Unterschiede in Bezug auf die

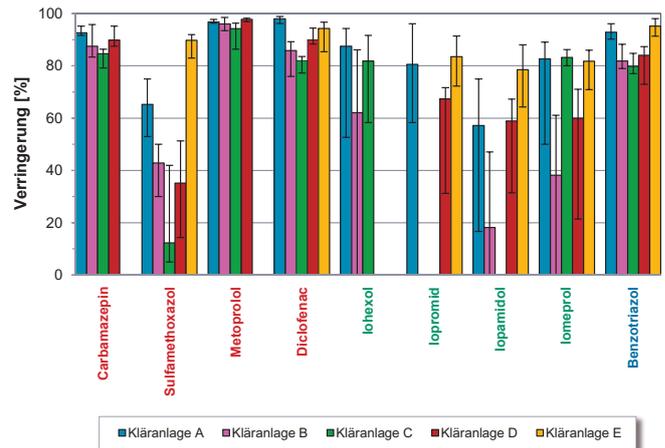


Abb. 9: Entnahme von Spurenstoffen im System „adsorptive Stufe + Filter“ (Medianwerte)

Reinigungsleistung der einzelnen adsorptiven Verfahrensstufen ergeben sich erst bei Betrachtung der schlechter entfernbaren Substanzen wie beispielsweise Sulfamethoxazol oder Iopamidol. Hier zeigt sich, dass die AFF-Anlage der Kläranlage E generell eine eher hohe Reinigungsleistung aufweist. Dies ist in erster Linie auf die vergleichsweise hohen Dosiermengen an frischer Pulveraktivkohle zurückzuführen. Ebenfalls ist davon auszugehen, dass der sehr niedrige Gehalt an gelöster Restorganik im Zulauf der adsorptiven Stufe ($CSB_{gelöst} < 14$ mg/L) die Spurenstoffentnahme generell begünstigt, da somit weniger Konkurrenz um die Sorptionsplätze auf der Aktivkohle herrscht. Für die Kläranlage A liegen die $CSB_{gelöst}$ -Werte im Zulauf der Adsorptionsstufe in einem ähnlichen Bereich, allerdings wurden hier im Mittel nur etwa 11 mg/L PAC zudosiert. Generell schlecht adsorbierbare Substanzen werden zwar in einem geringeren Umfang entfernt als auf der Kläranlage E, im Vergleich zu den übrigen Kläranlagen ist die Reinigungsleistung aber etwas höher.

Weiterhin zeigt Abbildung 9, dass die Reinigungsleistung für einzelne Substanzen umso stabiler ist, je besser die Substanzen adsorptiv entfernbare sind. Mit „stabil“ ist hierbei eine möglichst geringe Abweichung zwischen der im Untersuchungszeitraum minimal und maximal ermittelten Eliminationsleistung gemeint. Während diese Spannweite für sehr gut entfernbare Stoffe maximal etwa 15 Prozentpunkte beträgt, erreicht sie bei schlecht eliminierbaren Stoffen teilweise 60 Prozentpunkte oder mehr.

8 Fazit

Die Messungen in den Zuläufen der Kläranlagen zeigen, dass sowohl die analysierten Arzneimittelwirkstoffe als auch Benzotriazol unabhängig von der Größenklasse einer Kläranlage dauerhaft in Konzentrationen von über 100 ng/L im Abwasser auftreten. Anhand der stoffspezifischen Frachteinträge können folglich die Zulaufbelastungen anderer Kläranlagen mit diesen Stoffen prognostiziert werden. Von den fünf untersuchten Röntgenkontrastmitteln lassen sich hingegen im Kläranlagenzulauf meist jeweils nur zwei bis vier Vertreter dieser Substanzklasse dauerhaft in Konzentrationen von über 100 ng/L nachweisen, wobei der generelle Eintrag je Kläranlage meist von einer Substanz dominiert wird. Dies verdeutlicht, dass je nach Region unterschiedliche Röntgenkontrastmittel bevorzugt eingesetzt werden.

Anhand der Ergebnisse der durchgeführten Messkampagne kann weiterhin gezeigt werden, dass sich der bislang überwiegend aus halbertechnischen Untersuchungen bekannte Eliminationsumfang für Spurenstoffe bei der Anwendung von Pulveraktivkohle in entsprechendem Maße auch im technischen Betrieb dauerhaft darstellt [10]. Bei allen Kläranlagen, unabhängig der jeweiligen Größenklasse, werden die untersuchten Substanzen bei einer Dosierung von rund 10 mg/L PAC innerhalb der Kläranlage großteils zu über 80 Prozent entfernt. Individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen Reinigungsleistungen der fünf untersuchten Kläranlagen lassen sich primär für adsorptiv schlechter entfernbare Substanzen wie beispielsweise Sulfamethoxazol oder Iopamidol feststellen. Ein direkter Vergleich zwischen den Eliminationsleistungen gestaltet sich allerdings schwierig, da jeweils andere Randbedingungen gegeben sind. So ist bei einer Bewertung grundsätzlich der Gehalt an gelöster Restorganik als auch die Dosiermenge an Pulveraktivkohle zu berücksichtigen.

Die Gesamtentnahme innerhalb der Kläranlage lässt sich wiederum untergliedern in die Verringerung in der biologischen Stufe und die Verringerung in der nachgeschalteten adsorptiven Stufe. Es hat sich gezeigt, dass die Substanzen zum Teil bereits in erheblichem Umfang in der biologischen Reinigungsstufe aus dem Abwasser entfernt werden. Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass die Entnahme in der biologischen Stufe die Wirkung der zurückgeführten Überschusskohle mit beinhaltet. Um demnach eine Aussage über die zusätzliche Reinigungsleistung durch die Anwendung der Pulveraktivkohle machen zu können, bedarf es Kenndaten zum Eliminationsumfang der untersuchten Spurenstoffe durch die bislang erfolgte biologische Abwasserbehandlung. Zukünftig sollte daher vor dem Ausbau einer Kläranlage der „Ist-Zustand“ der Spurenstoffelimination aufgenommen werden. In der adsorptiven Reinigungsstufe werden die meisten der analysierten Substanzen, gegenüber deren Eintrag in diese Stufe, ebenfalls zu über 80 Prozent eliminiert. Berücksichtigt man, dass die Rückführung der Aktivkohle in die biologische Stufe bereits zu einer Entnahme in dieser Stufe führt, kann durch die Anwendung von Pulveraktivkohle die bislang nach rein biologischer Behandlung vorliegende Ablaufqualität in einem tendenziell noch höheren Umfang verbessert werden.

Wenngleich die Untersuchungen belegen, dass mit dieser neuen Verfahrenstechnik keine „Null-Emission“ hinsichtlich der Spurenstoffe möglich ist, so zeigen sie doch, dass mit der Anwendung von Aktivkohle auf Kläranlagen ein Beitrag zur Verringerung von anthropogen bedingten Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt geleistet werden kann.

Dank

Die Autoren danken dem Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg für die finanzielle För-

derung des Vorhabens 351/2013. Darüber hinaus gilt der Dank Herrn Müller (Kläranlage Kressbronn-Langenargen), Herrn Bucksch (Kläranlage Stockacher Aach), Herrn Krause (Kläranlage Albstadt-Ebingen), Herrn Schwentner (Kläranlage Böblingen-Sindelfingen) und Herrn Hein (Kläranlage Mannheim) sowie ihren jeweiligen Mitarbeitern, welche die Durchführung der Messkampagne tatkräftig unterstützt haben.

Literatur

- [1] Menzel, U.: *Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen*, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 143, 1997
- [2] Metzger, S., Röbller, A., Kapp, H.: *Spurenstoffbericht*, Abschlussbericht zu dem im Auftrag des Regierungspräsidiums Karlsruhe durchgeführten Forschungsvorhaben zu Untersuchungen der Elimination von Spurenschadstoffen in der PAC-Anlage der Kläranlage Mannheim, Dezember 2012, www.koms-bw.de/pulsepro/data/img/uploads/Adsorptionsstufe_Spurenstoffbericht.pdf (Stand: 18. Februar 2014)
- [3] Röbller, A.: *Betriebsbedingungen und Leistung einer Sandfilteranlage nach Aktivkohlebehandlung von Abwasser*, Diplomarbeit am Institut für GEO und UMWELT der Hochschule Biberach, 2007
- [4] Metzger, S., Röbller, A., Kapp, H.: *Machbarkeitsstudie zur Erweiterung des Klärwerks Mannheim um eine Adsorptionsstufe zur Verbesserung der Abwasserreinigung*, Februar 2013 (unveröffentlicht)
- [5] Metzger, S., Kapp, H.: *Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen*, Vortrag bei der VSA-Fachtagung „Technische Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser“ am 28. Oktober 2008 in Regensdorf/Schweiz, veröffentlicht in den Tagungsunterlagen
- [6] Schwentner, G. (Kläranlage Böblingen-Sindelfingen): persönliche E-Mail, 27. September 2013
- [7] DWA: *DWA-Themenband „Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen“*, in Vorbereitung
- [8] Röbller, A., Metzger, S.: *Bestimmung der Spurenstoffelimination in Kläranlagen mit Aktivkohleeinsatz*, Abschlussbericht im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, Dezember 2013 (unveröffentlicht)
- [9] Schönung, J. (Kläranlage Mannheim): persönliche E-Mail, 27. November 2012
- [10] Neifer, H.: *Technische Möglichkeiten bei der Abwasserbeseitigung*, Vortrag beim Kongress „Arzneimittel – Spurenschadstoffe im Wasserkreislauf und Boden“ am 17. Mai 2006 in Stuttgart, veranstaltet vom Umweltministerium Baden-Württemberg, www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/104613/Dokumentation_Arzneimittelkongress.pdf?command=downloadContent&filename=Dokumentation_Arzneimittelkongress.pdf (Stand: 20. Februar 2014)

Autoren

Dipl.-Ing. (FH) Annette Röbller

Dr.-Ing. Steffen Metzger

Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg

c/o Universität Stuttgart

Bandtäle 2, 70569 Stuttgart

E-Mail: annette.roessler@koms-bw.de

