

Behandlung von Abwasser aus der Rauchgaswäsche von Seeschiffen (Scrubberabwasser)

Günter H.-O.¹⁾, Silem A.¹⁾, Beining S.¹⁾,
Privatinstitut für Klärtechnik GmbH, Bad Schwartau

Einfeldt J.²⁾,
Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Hamburg

1 Einleitung

Die Firma Scandlines GmbH betreibt auf dem Fährhafen Puttgarden die sogenannte Vogelfluglinie zwischen Puttgarden (Fehmarn, Deutschland) und Rødby (Lolland, Dänemark) mit insgesamt fünf Fährschiffen. Von diesen Schiffen wurden vier mit je einer Abgasreinigungsanlage an Bord ausgerüstet. In diesen Rauchgaswäschern (Scrubber) werden die Abgase der Schiffsdieselmotoren mit Seewasser und Natronlauge in Kontakt gebracht. Neben den Schwefeloxiden (SO_x) werden die durch Verbrennung gebildeten Stickoxide (NO_x) aus dem Abgas gewaschen. Das dabei entstehende Waschwasser ist sehr stark belastet und muss entsorgt werden.

Da eine Einleitung dieser Abwässer mehr oder weniger unbehandelt in das Meer ökologisch nicht sinnvoll ist, hat sich die Firma Scandlines als Betreiber schon frühzeitig entschieden, die anfallenden Scrubberabwässer möglichst auf der betriebseigenen Kläranlage in Puttgarden zusammen mit den Schiffsabwässern und den übrigen häuslichen Abwässern an Land zu behandeln. Um die Machbarkeit und die Rahmenbedingungen zu prüfen sind zuerst im Labor der Privatinstitut für Klärtechnik GmbH (PIK) umfangreiche Untersuchungen zur Abbaubarkeit und möglichen Verfahren vorgenommen worden.

Nach positiven Laborergebnissen wurde Anfang 2015 eine großtechnische Versuchsanlage auf der Kläranlage Puttgarden errichtet und die Versuche durch das PIK wissenschaftlich begleitet.

Derzeit ist die Errichtung einer dauerhaften Anlage in der Realisierung und wird noch im Jahr 2017 abgeschlossen sein.

2 Rechtslage

Um die Meeresverschmutzung durch den Schiffsverkehr zu vermindern bzw. ganz zu unterbinden, haben die 171 Mitgliedsstaaten der International Maritime Organization (IMO) das Internationale Übereinkommen von 1973 zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe (MARPOL 73/78) beschlossen.

Das MARPOL-Abkommen ist weltweit gültig und umfasst derzeit sechs Anlagen.

2.1 MARPOL: Anlage VI – Luftverschmutzung durch Schiffe

Die Anlage VI regelt die Emissionen von Schiffen in die Luft, die durch die Verbrennung der Kraftstoffe entstehen. In der Anlage wurden neben anderen Schadstoffen hauptsächlich Grenzwerte für Stick- und Schwefeloxide festgelegt. Die Grenzwerte zur Einhaltung der Stickoxid-Emissionen richten sich nach der Antriebsleistung der Schiffsdieselmotoren sowie nach dem Betrieb der Motoren und eingesetzten Katalysatoren (SCR).

Da als Kraftstoff auf den meisten Schiffen Schweröle (HFO bzw. MFO) mit Schwefelgehalten von bis zu 6%-S verbrannt werden, liegt das besondere Augenmerk auf der Einhaltung der Schwefeloxid (SO_x) Emissionen.

Dabei gelten folgende Schwefelgrenzwerte im Brennstoff bzw. Abgas:

MARPOL Anlage VI, Regel 14 Schwefeloxide (SO _x) und Partikelmasse und Schwefelrichtlinie nach 2012/33/EU (SchwefelRL)			
Schwefelnormen	2012	2015	2020
Außerhalb (S)ECA nach SchwefelRL und Anlage VI MARPOL	3,50 % m/m	3,50 % m/m	0,50 % m/m
Innerhalb (S)ECA nach SchwefelRL und Anlage VI MARPOL	1,00 % m/m (seit 01.01.2010)	0,10 % m/m	0,10 % m/m
Spezialfall EU-weit: Fahrgastschiffe (Linienverkehr zwischen EU-Häfen) nach SchwefelRL	1,50 % m/m (in SECA 1,00 % m/m)	1,50 % m/m (in SECA 0,10 % m/m)	0,50 % m/m
Spezialfall EU-weit: EU-Häfen (mehr als zwei Stunden am Liegeplatz) nach SchwefelRL	0,10 % m/m	0,10 % m/m	0,10 % m/m
% m/m = Massenhundertteile im Schiffskraftstoff			

Bild 1: Schwefelgrenzwerte in Schiffskraftstoffen bzw. Abgas (aus BSH 2017)

Die sogenannten (S)ECA (SO_x emission control areas) stellen besonders schützenswerte Meeresgebiete dar, in denen strengere Grenzwerte für die Schwefelgehalt im Brennstoff bzw. Abgas gelten. Zu diesen Emissions-Überwachungsgebieten zählen derzeit u.a. die Ostsee, Nordsee und der Ärmelkanal.

In der Nord- und Ostsee gilt seit 01.01.2015 ein Grenzwert für den Schwefelgehalt im Schiffskraftstoff bzw. im Abgas von 0,10%. Wird zur Einhaltung dieses Grenzwertes ein Abgasreinigungssystem (Scrubber) verwendet, gilt für das Einleiten von Waschwasser in deutschen Gewässern (§ 13 Abs. 7 SeeUmwVerhV und CDNI):

- Binnenwasserstraße: **verboten!** (Ausnahme: Bodensee, Rhein oberhalb Rheinfelden).
- Seewasserstraßen: **erlaubt, wenn** Kriterien der IMO-Richtlinien für Abgasreinigungssysteme erfüllt.

3 Rauchgaswäscher (Scrubber)

Um den Grenzwert von 0,1%-S in den Emissions-Überwachungsgebieten (ECA) jederzeit einhalten zu können, müssen die bei der Verbrennung von schwefelhaltigem Schweröl entstehenden Verbrennungsgase in Rauchgaswäschern absorptiv gewaschen werden.

Bei der Verbrennung entstehen neben CO₂ und H₂O als Hauptprodukte hauptsächlich Schadstoffgase wie Stickoxide (NO_x) und Schwefeloxide (SO_x) sowie Ruß. Dieses saure Abgas wird bei den nassen Verfahren in einem Gegenstromgaswäscher (Scrubber) mit Meerwasser und Natronlauge in Kontakt gebracht und auf einen pH-Wert von pH = 7-8 neutralisiert. Dabei reagieren die Schwefeloxide mit der Natronlauge zu Natriumsulfit und Natriumsulfat.

Die im Verbrennungsgas enthaltenen Stickoxide lösen sich bei der Absorption ebenfalls im Waschwasser und bilden mit der Natronlauge Nitrate und Nitrite.

Als Folge der Gaswäsche fallen stark salzhaltige, belastete Waschwassermengen an. Auf Schiffen haben sich bei nassen Wäschersystemen die sogenannten closed-loop und die open-loop Scrubber technisch bewährt. In einem closed-loop Scrubber wird das Waschwasser bis zur vollständigen Beladung im Wäscher zirkuliert, während in einem open-loop Scrubber ständig frisches unbeladenes Waschwasser zur Gaswäsche verwendet wird.

4 Machbarkeit einer Scrubberabwasserbehandlung

Die Einleitung der mehr oder weniger unbehandelten Abwässer der Abgasreinigungssysteme in das Meer ist ökologisch nicht sinnvoll. Es können an der Einleitstelle kurzzeitige Umweltbeeinträchtigungen durch hohe Abwassertemperaturen, zeitweise schwankende pH-Werte und durch die Schadstoffbelastungen auftreten. Weiterhin ist es paradox die Schadstoffe einerseits aus der Luft herauszuholen um diese andererseits in die aquatische Umwelt insbesondere in einem nach MARPOL besonders geschütztem Gebiet wie die Ostsee wieder zurückzuführen.

Die Firma Scandlines als Betreiber der Fährverbindung Puttgarden – Rødby beschloss deshalb bewusst die Scrubberabwässer nicht in die Ostsee einzuleiten, sondern diese eventuell auf der betriebseigenen Kläranlage in Puttgarden zusammen mit den Schiffsabwässern und den übrigen häuslichen Abwässern an Land zu behandeln. Da keine Erfahrungen mit der Mitbehandlung solcher hoch konzentrierten Scrubberabwässer in kommunalen Kläranlagen vorliegen, sollten zuerst eventuelle Beeinträchtigungen der biologischen Abbauprozesse ermittelt werden. Hierbei war zu beachten, dass bei der kommunalen Kläranlage Puttgarden mit einer Ausbaugröße von lediglich 2.350 EW der Scrubberwasseranteil hydraulisch und organisch mehr als 25% der Belastung im Gesamtabwasser betragen wird. Hinzu kommen hohe Salzgehalte aus dem Seewasser, Nitrat-, Nitrit- und Sulfatgehalte sowie Ruß- und Öl-Rückstände aus der Verbrennung.

Um die Machbarkeit und die Rahmenbedingungen einer Mitbehandlung zu prüfen sind zuerst im Labor der Privatinstitut für Klärtechnik GmbH (PIK) umfangreiche Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit und zu weiteren möglichen Vorbehandlungsverfahren durchgeführt worden.

4.1 Abwassercharakterisierung

Das Scrubberabwasser enthält neben hohen organischen Belastungen auch hohe Salzfrachten. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die wesentlichen Inhaltstoffe von 2 Scrubberabwasserproben während der Vorversuche im Labor des PIK dargestellt:

Tabelle 1: Analysen der Abwasservoruntersuchungen

Probe Parameter	Einheit	Scrubber-Abwasser Probe vom 24.09.2014	Scrubber-Abwasser Probe vom 03.11.2014
pH-Wert	[-]	7,69	7,85
Leitfähigkeit	[mS/cm]	111	71,6
Absetzbare Stoffe	[ml/l]		< 0,1
Abfiltrierbare Stoffe	[mg/l]		97
Redox-Potential	[mV]		-138
Säurekapazität	[mmol/l]	24,3	67,5
Anionen			
NH ₄ -N	[mg/l]	7,00	< 0,1
NO ₂ -N	[mg/l]	169	49
NO ₃ -N	[mg/l]	< 0,10	1,33
N _{ges,anorg.}	[mg/l]	176	50,33
Cl	[mg/l]	7.160	11.990
S	[mg/l]	< 0,1	
SO ₄	[mg/l]	42.000	36.065
PO ₄ -P	[mg/l]	< 1,0	
P _{ges}	[mg/l]		1,88
Metalle und Schwermetalle			
Na	[mg/l]	23.600	
K	[mg/l]	245	
Ca	[mg/l]	184	
Mg	[mg/l]	445	
Fe _{ges}	[mg/l]	1,37	
Mn _{ges}	[mg/l]	1,76	
As	[mg/l]	0,057	
Pb	[mg/l]	< 0,02	
Cd	[mg/l]	< 0,002	
Cr _{ges}	[mg/l]	0,079	
Cu	[mg/l]	0,372	
Ni	[mg/l]	1,86	
Hg	[mg/l]	0,0001	
Zn	[mg/l]	1,21	
organische Parameter			
CSB	[mg/l]	4.077	3.395
TOC	[mg/l]	1.452	1.158
Σ PAK	[µg/l]	1,81	

4.2 Laborversuche zur biologischen Behandlung

Infolge des Fährschiffbetriebs in Puttgarden fallen täglich ca. 220 m³ Abwässer an, die einen häuslichen Charakter aufweisen. Die Behandlung dieser Abwässer erfolgt vor Ort in Puttgarden in einer firmeneigenen Kläranlage durch eine mechanische Reinigungsstufe (Rechen, Sandfang, Vorklärung), eine biologische Behandlungsstufe (Denitrifikation, Nitrifikation und C-Abbau,) und einer Nachklärung.

Bei der Ermittlung einer Entsorgungsschiene für das Scrubberabwasser wurde die Möglichkeit einer biologischen Behandlung zusammen mit den Fährschiffabwässern auf der vorhandenen Kläranlage untersucht. Da die Rauchgasabwässer extrem salzhaltig sind, wurden zuerst die zu erwartenden Auswirkungen solcher Abwässer auf die biologischen Abbauprozesse einer Kläranlage untersucht. Auf Grund einer hohen biologischen Empfindlichkeit der Nitrifikanten ist hier die eventuelle Nitrifikationshemmung zu nennen.

Die Durchführung gezielter Biotestverfahren sollte in dieser Hinsicht Klarheit verschaffen. Die Anwendung anderer Biotestverfahren sowohl unter anoxischen als auch unter aeroben Bedingungen sollte außerdem eventuelle Auswirkungen auf den Kohlenstoff- und Stickstoffabbau deutlich machen. Anhand dieser Versuche, die insgesamt positiv verliefen, konnten neben der biologischen Abbaubarkeit der organischen Inhaltsstoffe auch wertvolle Erkenntnisse über eine gemeinsame biologische Behandlung von Fährschiffs- und Scrubberabwasser gewonnen werden. Insbesondere ist mit einer Erhöhung des inerten refraktären Rest-CSB zu rechnen.

4.3 Laborversuche zur Machbarkeit einer Nachbehandlung

Die derzeitigen Anforderungen an die Abwassereinleitung der Kläranlage Puttgarden sind wie folgt:

$$\text{CSB} = 110 \text{ mg/l}$$

$$\text{BSB}_5 = 25 \text{ mg/l}$$

$$\text{N}_{\text{ges}} = 60 \text{ mg/l}$$

$$\text{P}_{\text{ges}} = 10 \text{ mg/l}$$

Da bei der Mitbehandlung des Scrubberabwassers aufgrund der Laborversuche zur biologischen Behandlung mit einem inerten refraktären Rest-CSB zu rechnen ist, erweist sich eine Nachbehandlung zur weiteren Reduzierung der CSB-Konzentration im biologisch behandelten Abwasser als notwendig. Zur Nachbehandlung wurde das Adsorptionsverfahren untersucht. Organische Schadstoffe lassen sich auf der inneren Oberfläche eines Adsorptionsmittels anlagern und eliminieren. Als Adsorptionsmittel für solche Schadstoffe hat sich in der Praxis Aktivkohle bewährt. Die Adsorption erfolgt jedoch nicht selektiv. Je nach Aktivkohleprodukt können unterschiedliche organische Bestandteile bevorzugt adsorbiert werden. Im Labor des PIK wurde

hierzu eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um zunächst eine Aktivkohle zu finden, die für die Adsorption der spezifischen organischen Abwasserinhaltsstoffe geeignet ist. Für die Versuche wurde der Ablauf einer mit Mischabwasser (Scrubberabwasser und Zulauf KA Puttgarden) betriebenen Laborkläranlage verwendet. Der CSB lag in diesem biologisch behandelten Abwasser bei rd. 300 mg/l.

Mit den drei jeweils am besten geeigneten Aktivkohlen wurden dann Adsorptionskurven in Laboransätzen erstellt um die Adsorptionskapazität der gewählten Aktivkohlen zu bestimmen. Anschließend wurde die Adsorptionskinetik dieser Aktivkohlen untersucht. Ziel dabei war es, die für die Auslegung einer Nachbehandlungsstufe benötigten Parameter zu bestimmen.

Ergebnisse

Zunächst wurde die Machbarkeit einer Rest-CSB-Elimination durch Adsorption mit Aktivkohle geprüft. Adsorptionsversuche mit unterschiedlichen Aktivkohlemustern und gleichen Zugabemengen zeigten zufriedenstellende Ergebnisse bei der Verwendung sowohl einer pulverförmigen Aktivkohle (PAC) als auch bei zwei granulierten Aktivkohlen (GAC).

Die weiteren Versuche zur Kapazität und Kinetik ließen Vorteile für die Verwendung der PAC erkennen: Bei der Adsorptionskinetik benötigte die Adsorption mit PAC deutlich geringere Kontaktzeiten von ca. 10-15 min als mit GAC. Die einzusetzende Menge zur Erreichung des Reinigungsziels von CSB < 110 mg/l ist ebenfalls geringer als mit granulierter Aktivkohle. Die benötigte Menge betrug in den Laborversuchen rd. 1 g/l. Nachteil der Verwendung einer pulverförmigen Aktivkohle ist deren Dosierung als Feststoff direkt in das Abwasser. Bei einer Nachbehandlung müssen die eingesetzten Aktivkohlemengen vor der Abwassereinleitung beseitigt werden.

4.4 Laborversuche zur Machbarkeit einer Vorbehandlung

Es wurden Laborversuche zur Vorbehandlung des Scrubberabwassers durch physikalisch-chemische Verfahren durchgeführt. Durch die Vorbehandlung des Rohabwassers mit einem Adsorptionsmittel (z.B. Aktivkohle) sollte eine teilweise Adsorption der organischen Abwasserinhaltsstoffe und eine Reduktion deren organischer Belastung erreicht werden. Ziel dabei war die Höhe des Rest-CSB im Abwasser nach biologischer Behandlung bereits im Vorfeld zu senken.

Hier wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um zuerst ein Adsorptionsmittel zu finden, das für die Adsorption der spezifischen organischen Abwasserinhaltsstoffe geeignet ist. Nachdem eine geeignete Aktivkohle gefunden wurde, wurden die Adsorptionskapazitäten und die Adsorptionskinetik in Laborversuchen untersucht. In einem Test zur biologischen Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen wurde abschließend die Auswirkung einer Voradsorptionsstufe auf den biologischen Abbau ermittelt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde auch die Machbarkeit einer Vorbehandlung durch UV-Strahlung geprüft. Nach den Versuchen zur Oxidation mit UV-Strahlung und teilweise Zugabe von Wasserstoffperoxid wurde wieder ein Test zur biologischen Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen durchgeführt.

Ergebnisse

Durch eine Vorbehandlung des Rohabwassers mit Adsorptionsmitteln (Aktivkohle) lässt sich eine beachtliche Adsorption der organischen Abwasserinhaltsstoffe und eine Reduktion deren organischer Belastung erzielen. Die Elimination der organischen Belastung betrug dabei rd. 30-45 %. Auch hier waren wieder die Vorteile der Verwendung einer pulverförmigen Aktivkohle aufgrund der geringeren Kontaktzeit und niedrigeren Dosierung gegeben.

Die Prüfung der biologischen Abbaubarkeit einer mit Aktivkohle behandelten Abwasserprobe zeigte außerdem einen leicht verbesserten biologischen Abbau.

Hinsichtlich der Versuche zur Machbarkeit einer Oxidation der organischen Inhaltstoffe durch UV-Strahlung unter gleichzeitiger Zugabe des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid wurde nur eine geringfügige CSB-Elimination von rd. 20% festgestellt. Die Versuche zeigten keine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit.

5 Behandlungskonzept

An der Scrubberabwasser-Zusammensetzung wird ersichtlich, dass bei einer Einleitung in die Kläranlage die Schmutzfrachten im Zulauf der Anlage erhöht werden. Andererseits werden die Salzkonzentrationen des Rohabwassers durch Vermischung erheblich gesenkt. Bei ausreichender Verdünnung haben Laborversuche zur Machbarkeit einer Scrubberabwasserbehandlung gezeigt, dass ein Großteil der Inhaltstoffe biologisch abbaubar ist. Gemäß Abschnitt 4.2 war allerdings auch ein refraktärer Rest-CSB zu beobachten. Dies macht eine zusätzliche Behandlungsstufe notwendig, um eine Mitbehandlung auf der Kläranlage Puttgarden zu ermöglichen.

Die biologische Mitbehandlung von Scrubberabwasser in Mischproben hat außerdem gezeigt, dass keine Beeinträchtigung der Nitrifikanten zu erwarten ist, auch bei Stoßbelastungen mit erhöhten Scrubberabwasser-Anteilen von 25%. Um die oben erwähnte Restbelastung zu senken, hat die Vorbehandlung des Rohscrubberabwassers mit Aktivkohle vor der Vermischung mit häuslichem Abwasser gemäß Abschnitt 4.4 gute Ergebnisse gezeigt.

Anhand der Laborversuche sowie des anschließenden großtechnischen Versuchsbetriebs (siehe Abschnitt 6) auf der Kläranlage Puttgarden ergibt sich im Ergebnis folgendes Konzept zur Mitbehandlung der hochbelasteten Scrubberabwässer auf der KA Puttgarden:

5.1 Vorbehandlung

Um eine Mitbehandlung der Scrubberabwässer auf der Kläranlage Puttgarden zu ermöglichen, wird neben der vorhandenen Verfahrenstechnik eine separate Behandlung des Scrubberabwassers benötigt. Da das Scrubberabwasser stoßweise anfällt, ist zunächst ein Speicherbehälter zur Vergleichmäßigung der Einleitung notwendig. Aus diesem Vorlagebehälter (VL) wird das Scrubberabwasser mit konstantem Durchfluss in einen mit Rührwerk ausgestatteten 2-Kammer-Kontaktreaktor (KR1) gefördert. Parallel wird hier pulverförmige Aktivkohle (PAC) zugegeben. Durch Kontakt zwischen PAC und Rohabwasser aus den Scrubbern wird eine Teilelimination der initialen organischen Belastung erzielt.

Zur Bildung von absetzbaren Flocken wird in der 2. Kammer des Kontaktreaktors KR1 eine Zugabe polymerer Flockungsmittel (pFM) vorgenommen. Die anschließende Abtrennung der Aktivkohleschlämme erfolgt durch Sedimentation in einem Schrägklärer (SK1). Das so vorbehandelte Scrubberabwasser wird in das Misch- und Ausgleichsbecken der Kläranlage geleitet und vermischt sich dort mit den übrigen Kläranlagen-Zuläufen. Die abgetrennten Aktivkohleschlämme werden in einen Voreindicker (VE) bzw. Schlammstapelbehälter (SStB) gepumpt und gespeichert. Das Überstandswasser des SStB wird in das vorhandene Misch- und Ausgleichsbecken geleitet. Die eingedickten Aktivkohleschlämme können nicht landwirtschaftlich verwertet werden und müssen für eine anderweitige Entsorgung (z.B. Verbrennung) abgefahren werden.

5.2 Biologische Behandlungsstufe

Zum Kohlenstoff- und Stickstoffabbau durchläuft das im Misch- und Ausgleichsbecken der KA gespeicherte Mischabwasser die vorhandene Biologie (Denitrifikation, Nitrifikation). Unter zunächst anoxischen und anschließend aeroben Bedingungen erfolgt die biologische Mitbehandlung des vorbehandelten Scrubberabwassers.

Der inerte Rest-CSB nach biologischer Behandlung des Scrubberabwassers macht in Abhängigkeit des geforderten CSB-Überwachungswertes der Kläranlage eine ergänzende chemisch-physikalische Nachbehandlung mit Aktivkohle als weitere Reinigungsstufe erforderlich.

5.3 Nachbehandlung

Die Nachbehandlung des Kläranlagenablaufs dient vorwiegend der Adsorption des inerten CSB aus der biologischen Mitbehandlung des Scrubberabwassers, kommt allerdings auch dem kommunalen Rest-CSB zu Gute.

Nach der Belebtschlammabtrennung in der vorhandenen Nachklärung wird der weitgehend feststofffreie Ablauf in die neu aufgestellte Nachbehandlungsstufe geleitet. Diese besteht aus einem mit Rührwerk ausgestatteten 3-Kammer-Kontaktreaktor (KR2), in dem es nach Zugabe von pulverförmiger Aktivkohle (PAC) zur Adsorption des organischen Rest-CSB kommt. Die Zugabe der PAC erfolgt über eine Bigpack-Dosierstation direkt in die Kammer 1. In dieser Behandlungsstufe wurde außerdem die Phosphatfällung von der Belebung (Simultanfällung) auf eine Nachfällung umgestellt. Durch Reduzierung der Fällschlammengen und Erhöhung des aktiven Biomasseanteils in der Belebung soll das Schlammalter erhöht werden (Absicherung der Nitrifikation und der Schlammstabilisierung). Die Zugabe von Eisen oder Polyaluminiumchlorid erfolgt in Kammer 2 des KR2.

Zur Bildung von absetzbaren Flocken wird in der 3. Kammer des Kontaktreaktors eine Zugabe polymerer Flockungsmittel (pFM) vorgenommen. Die anschließende Abtrennung des gebildeten Aktivkohleschlammes erfolgt durch Sedimentation in einem Schrägklärer (SK2). Das nahezu feststofffreie, behandelte Abwasser wird wie derzeit praktiziert in die Ostsee eingeleitet.

Die sedimentierten Aktivkohleschlämme werden zur Vorbehandlung des Rohscrubberabwassers in den Kontaktreaktor KR1 zurückgeführt. Da die Adsorption konzentrationsabhängig ist, fällt die Beladung der Aktivkohle bei der Nachbehandlung geringer aus. Die Beladungskapazität

der hier verwendeten Aktivkohle (PAC) ist daher nicht vollständig ausgeschöpft und ist bei Kontakt mit höher belasteten Abwässern zur Vorbehandlung des Scrubberabwassers noch aufnahmefähig.

5.4 Fließschema

Die Mitbehandlung des Scrubberabwassers wurde folgendermaßen in den Verfahrensablauf der KA Puttgarden integriert:

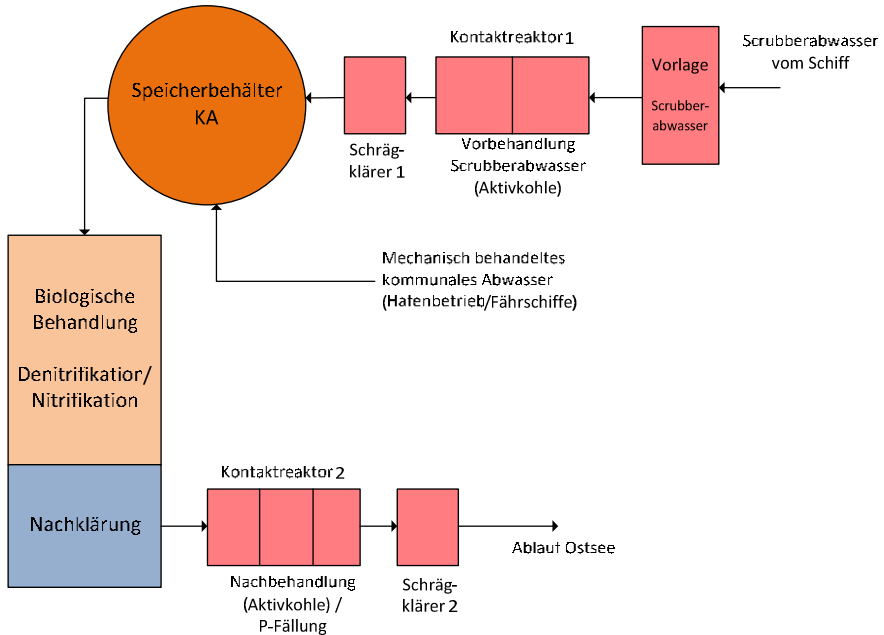


Bild 2: Fließschema zum Behandlungskonzept

6 Großtechnischer Versuchsbetrieb

Nach positiven Laborergebnissen wurde Anfang 2015 die Genehmigung einer großtechnischen Versuchsanlage gemäß dem Behandlungskonzept in Abschnitt 5 beantragt und nach Erhalt der wasserrechtlichen Genehmigung auf der Kläranlage Puttgarden errichtet. Der Versuchsbetrieb wurde durch das PIK wissenschaftlich begleitet.

Nach mehr als 2,5 Jahren Versuchsbetrieb sind zwischenzeitlich über 30.000 m³ organisch und anorganisch hoch belastetes Scrubberabwasser unter Einhaltung der erhöhten Einleitungsanforderung der Kläranlage Puttgarden behandelt worden. Die eingeleiteten Scrubberabwassermengen und Anteile am kommunalen Abwasser waren dabei teilweise deutlich höher als in den Laborversuchen. Auch die notwendige einzusetzende Aktivkohlemenge in der Nachbehandlung lag unter realen Bedingungen mit rd. 0,1-0,3 g/l deutlich niedriger als wie in den Laborversuchen mit 1,0 g/l.

6.1 Erweiterung der Versuchsanlage

Infolge der Abwasserbehandlung fallen auf der Kläranlage Puttgarden Klärschlämme an, die derzeit landwirtschaftlich verwertet werden. Dies wird auch zukünftig angestrebt, solange die rechtlichen Rahmenbedingungen und die Schlammzusammensetzung es zulassen. Bei der Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) wurde u.A. der Grenzwert für die Zulassung von Klärschlamm als Düngemittel für das Schwermetall Nickel von 200 mgNi/kgTR auf 80 mgNi/kgTR verschärft. Durchgeführte Klärschlammuntersuchungen während des Versuchsbetriebes ergaben erhöhte Nickelkonzentrationen im Klärschlamm, die auf die Mitbehandlung von nickelhaltigem Scrubberabwasser zurückzuführen waren.

Stoffbilanzierungen auf der Kläranlage ergaben, dass das vorbehandelte Scrubberabwasser eine Rest-Nickelkonzentration $<0,5$ mg/l aufweisen muss, um die Belastung im Klärschlamm ausreichend zu verringern und so den Entsorgungsweg „landwirtschaftliche Klärschlammverwertung“ auch zukünftig offen zu halten. Das Konzept zur Scrubberabwasser-Behandlung beinhaltet zwar auch eine Vorbehandlung mit Aktivkohle, diese wurde allerdings für eine CSB-Elimination optimiert. Hinsichtlich der Nickel-Elimination reicht die Leistung der Scrubberabwasser-Vorbehandlung mit Aktivkohle nicht aus. Im Labor des Privatinstitut für Klärtechnik wurden daher Laborversuche zur Verbesserung der Nickelelimination bei der Vorbehandlung durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Höhe der Nickelbelastung im Scrubberabwasser pH-Wert abhängig ist. Die Nickelbelastung kann durch die pH-Wert Einstellungen im basischen Bereich (pH >9) nahezu vollständig bis auf Rest-Nickelkonzentrationen $<0,5$ mg/l gesenkt werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde der Kontaktreaktor KR1 zur Vorbehandlung des Scrubberabwassers mit einer hierfür notwendigen pH-Regelung und einer Dosierstation zur Zugabe von Natronlauge ausgerüstet. Die ausgefällten Nickelschlämme können vor der Einleitung des behandelten Scrubberabwassers in das Speicherbecken der KA durch Sedimentation zusammen mit den Aktivkohleschlämmen abgetrennt werden. Ziel ist es, die Rest-Nickelkonzentration so zu senken, dass die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes der KA Puttgarden möglich bleibt. Um die Bilanzierung der Nickel-Frachten zu vervollständigen, wurde die Nickelbelastung in den verschiedenen Kläranlagenströmen im laufenden Versuchsbetrieb regelmäßig überwacht.

6.2 Fließschema aktueller Probebetrieb

Infolge der Nickelproblematik wurde die Vorbehandlungsstufe der Versuchsanlage erweitert. Diese besteht nun aus zwei Kontaktreaktoren, zwei Schrägklärern sowie zwei Dosierstationen zur Zugabe von Lauge und Flockungshilfsmitteln. Es wurde auch eine pH-Regelung installiert, um die Chemikaliendosierung besser zu steuern.

6.3 Probebetrieb 2017

Die aktuellen Ergebnisse der intensiven Überwachung des Kläranlagenbetriebes während der Versuchsphasen werden fortlaufend ausgewertet und sind nachfolgend graphisch dargestellt (Zeitraum 01/2017 bis 08/2017). Zur Bewertung einiger Parameter wurden die mitbehandelten Scrubberabwasser-Mengen dargestellt. Um die Lesart dieser Darstellungen zu erleichtern wurden die Mengen teilweise aufsummiert (kumuliert). Wichtige betriebliche Ereignisse wurden gekennzeichnet, um deren Einfluss zu veranschaulichen.

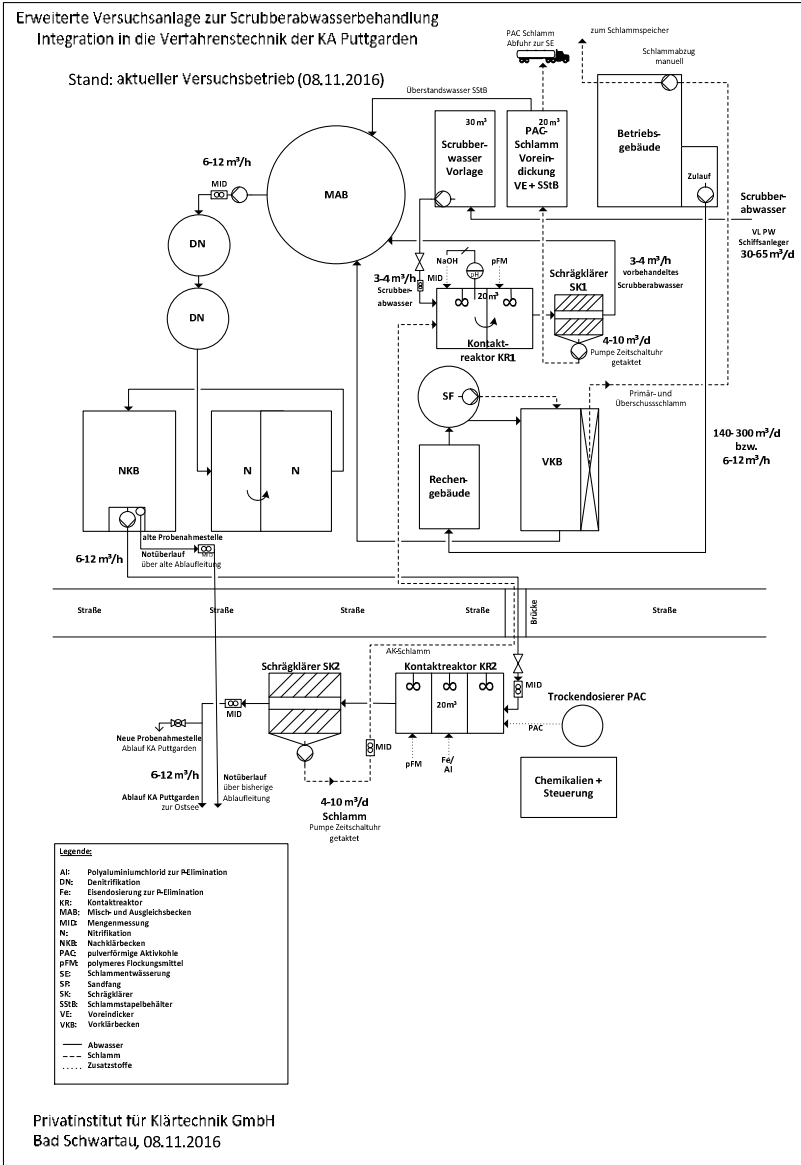


Bild 3: Fließschema aktueller Probetrieb

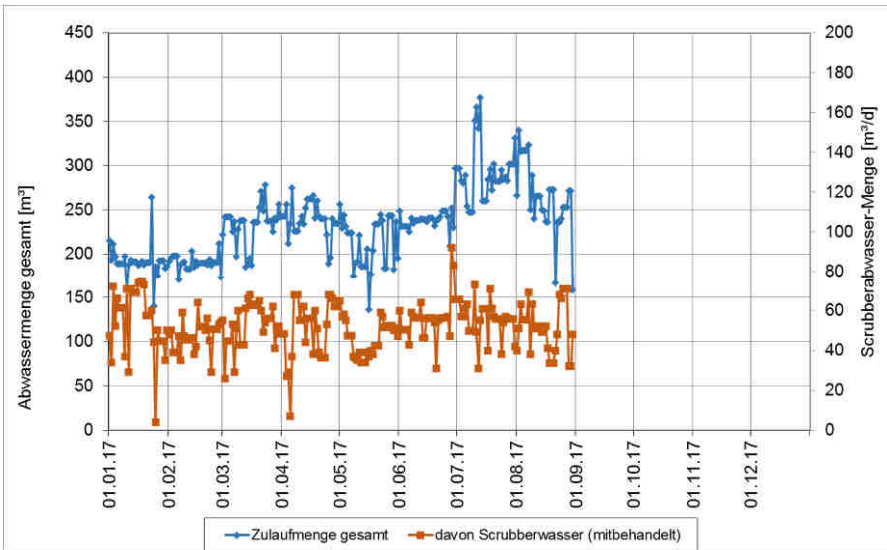


Bild 4: KA Puttgarden: Abwassermengen, Zeitraum 01-08/2017

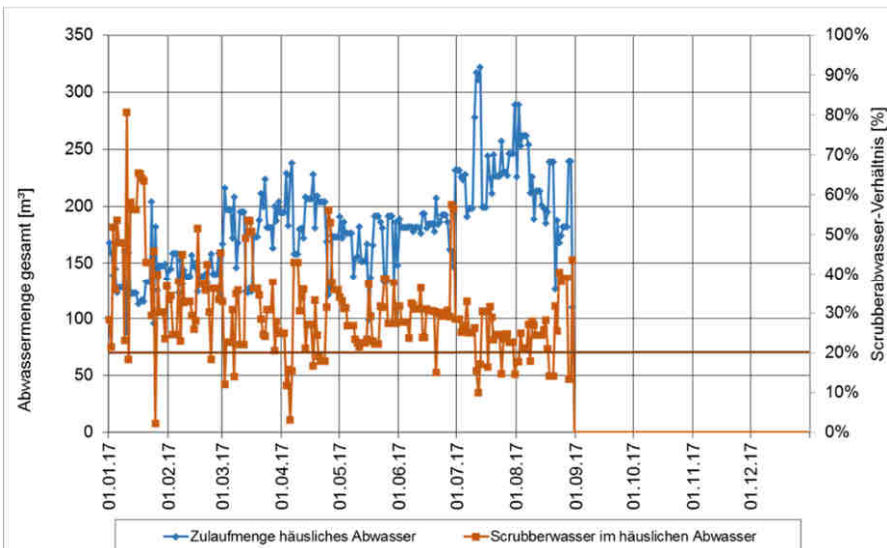


Bild 5: KA Puttgarden: Abwassermengen und Anteil Scrubberabwasser, Zeitraum 01-08/2017

Die im Betriebsjahr 2017 bis jetzt aufgezeichneten Abwassermengen zeigen erhebliche Schwankungen, große Regenereignisse führen trotz Trennkanalisation auf dem Hafengelände zu hohen Zuläufen.

Hinsichtlich der mitbehandelten Scrubberabwassermengen ist im Laufe des Betriebsjahres 2017 eine gewisse Kontinuität zu beobachten. Die mitbehandelte Scrubberabwassermenge betrug bis 08/2017 im Mittel 52 m³/d, bei Anteilen am Zulauf der KA Puttgarden von leicht >20%, siehe Bild 5. Teilweise lagen die Mengen über mehrere Tage bei ≥ 70 m³/d was einem Anteil von über 35% am Zulauf der KA Puttgarden entspricht.

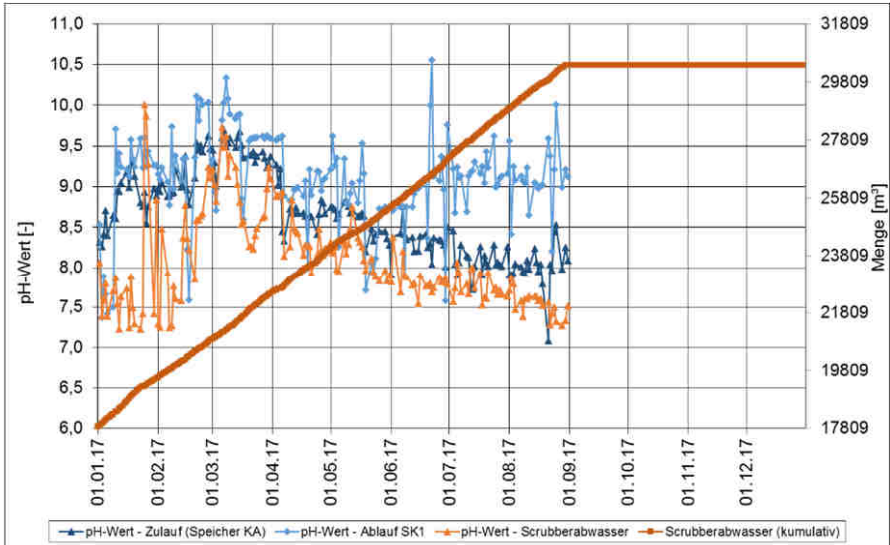


Bild 6: KA Puttgarden: pH-Werte (Zulauf Speicher, Ablauf SK1 Vorbehandlung und Scrubberabwasser), Zeitraum 01-08/2017

Es wurde empfohlen, die Gaswäsche auf den Fährschiffen so zu betreiben, dass leicht basische pH-Werte im Scrubberabwasser herrschen. Ziel dabei war die Vermeidung von Kristallisationsvorgängen an Bord der Schiffe und auf der Kläranlage. Basische pH-Werte kommen auch der biologischen Mitbehandlung auf der KA Puttgarden zu Gute (erhöhte Säurekapazität durch höhere Carbonatgehalte im Scrubberabwasser). Wie aus Bild 6 zu entnehmen ist, sinkt der pH-Wert im Scrubberabwasser seit März 2017 jedoch kontinuierlich von pH >9 auf mittlerweile pH <7,5. Die Gründe hierfür sind laut Betreiberangaben ein stark erhöhter Reinigungsaufwand an Bord der Schiffe durch Carbonat-Ablagerungen.

Seit November 2016 wurde die Natronlauge-Zugabe bei der Vorbehandlung zur Verbesserung der Nickelelimination in Betrieb genommen. Wie in Bild 6 zu erkennen ist, liegen die pH-Werte im Ablauf des Schrägklärers SK1 seither bei pH >9,0. Die niedrigen pH-Werte im Rohscrubberabwasser werden dadurch ausgeglichen. Die Schwankungen der pH-Werte im Ablauf Schrägklärer SK1 liegen an der zunehmend häufiger verschmutzten pH-Messsonde durch Carbonat-Ablagerungen. Der eingesparte Reinigungsaufwand an Bord hat sich auf die Kläranlage verlagert. Betrieblich muss hier die Sonde jede Woche gereinigt und ggf. kalibriert werden. Auch kommt es in unregelmäßigen Abständen zu einem sogenannten Natriumfehler. Bedingt durch

zeitweise hohe basische pH-Werte und die sehr hohe Konzentration an Natriumionen im Scrubberabwasser kommt es auf der Membrane der pH-Glaselektrode zu Natriumeinlagerungen und Messabweichungen. Die polarisierte pH-Elektrode muss dann regeneriert und vorübergehend durch eine andere ersetzt werden.

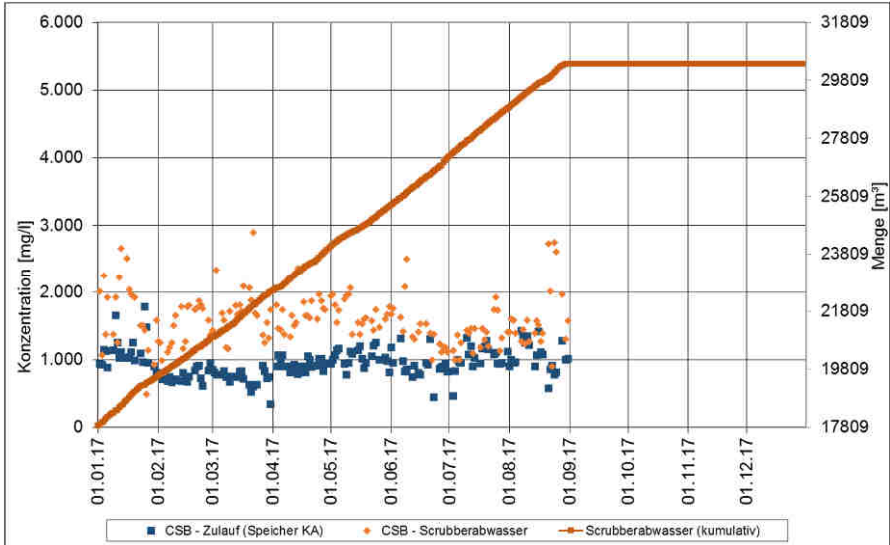


Bild 7: KA Puttgarden: CSB im Zulauf und Scrubberabwasser, Zeitraum 01-08/2017

Die CSB-Belastungen im Zulauf der Kläranlage (Speicher KA) sind im Allgemeinen als erhöht zu bezeichnen und liegen i.M bei 944 mg/l CSB. Eine zunehmende Tendenz ist außerdem zu verzeichnen.

Die CSB-Konzentrationen im Scrubberabwasser lagen von 01-08/2017 im Mittel bei 1.600 mg/l. Auffällig dabei sind die großen Schwankungen der einzelnen Werte in einem Bereich zwischen 900 und 2.900 mg/l. Im Vergleich mit den Werten der Versuchsperiode 2016 hat sich die CSB-Belastung im Scrubberabwasser deutlich stabilisiert. Einzelne Stoßbelastungen sind jedoch noch zu verzeichnen, die vor Allem Anfang Dezember 2016 zu einer massiven Erhöhung der CSB-Ablaufwerte der KA Puttgarden führte, siehe auch Bild 10. Da die biologische Leistung der Kläranlage Puttgarden durch Ihre Größe begrenzt ist, können derartige Stoßbelastungen nicht vollständig abgebaut werden. Sie sind stets von Erhöhungen der CSB-Werte im Ablauf begleitet.

Bei der Vorbehandlung des Rohscrubberabwassers auf der Kläranlage (Kontaktreaktor KR1) ist eine deutliche Elimination der organischen Belastung durch AktivkohleadSORPTION festzustellen, siehe Bild 8

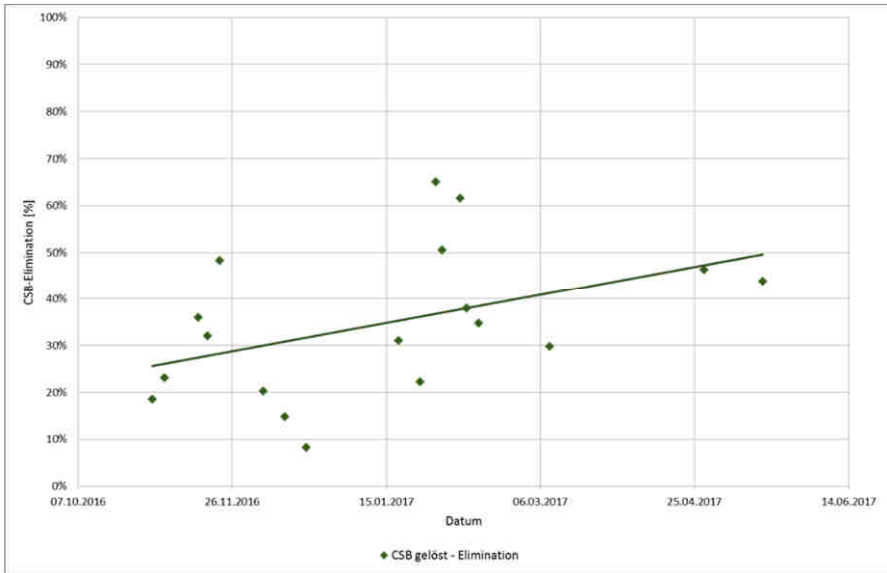


Bild 8: KA Puttgarden: CSB-Elimination bei der Vorbehandlung des Scrubberabwassers in Kontaktreaktor KR1

Bei der Vorbehandlung des Scrubberabwassers ist festzustellen, dass die CSB-Konzentration des Scrubberabwassers um rd. 500-1000 mg/l gesenkt wird. Die CSB-Elimination liegt zwischen 20-40%. Als Ursache für die Schwankungen ist hier der häufig diskontinuierliche Durchfluss in Kontaktreaktor KR1 zu vermuten. Da die Schlammrückführung und die Scrubberabwasserzu-
 leitung in der Versuchsanlage entkoppelt sind, führt dies zeitweise zu stark schwankenden Aktivkohle zu Scrubberabwasser-Verhältnissen sowie zu variablen Kontaktzeiten im Kontaktreaktor. Im zukünftigen Regelbetrieb sollen durch eine verbesserte Steuer- und Regelungstechnik diese Betriebszustände weitestgehend vermieden werden.

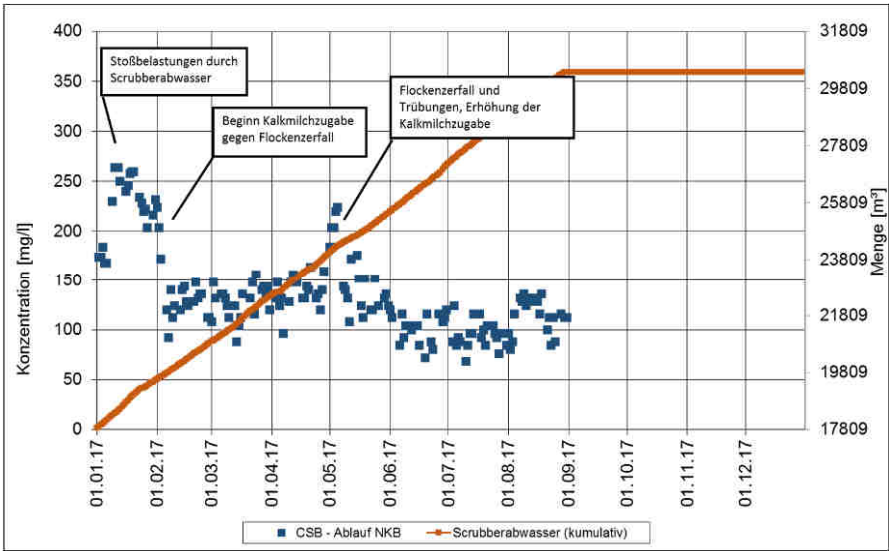


Bild 9: KA Puttgarden: CSB im Ablauf des Nachklärbeckens (nach biologischer Behandlung), Zeitraum 01-08/2017

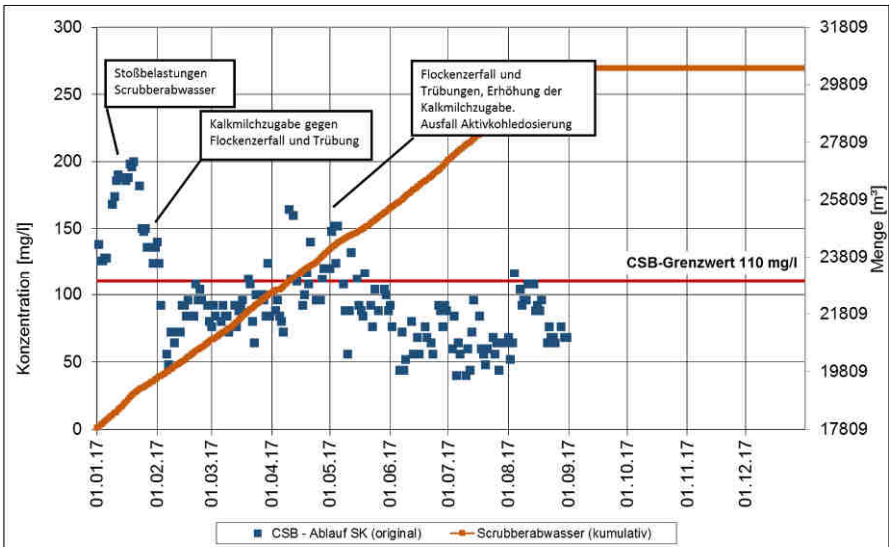


Bild 10: KA Puttgarden: CSB im Ablauf des Schrägglärs (original) nach AktivkohleadSORption in KR2, Zeitraum 01-08/2017

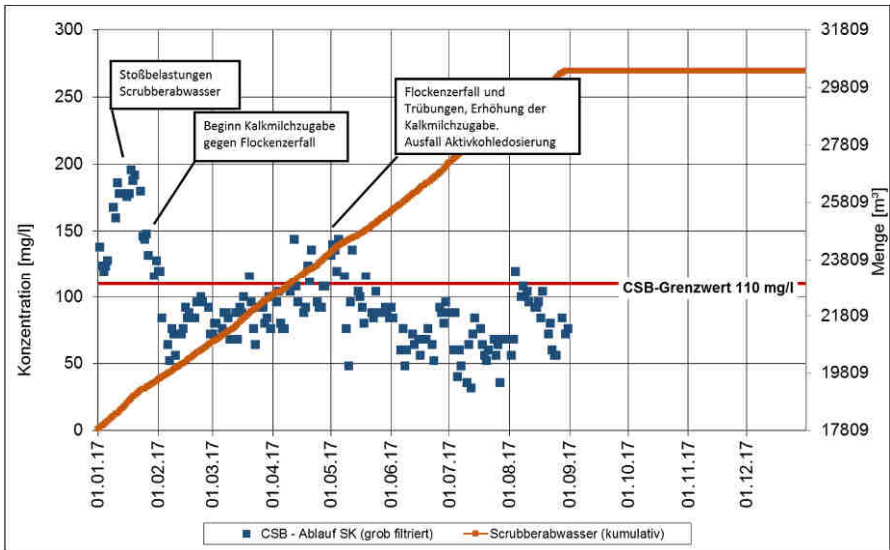


Bild 11: KA Puttgarden: CSB im Ablauf des Schrägklärers (filtriert) nach Aktivkohledosorption in KR2, Zeitraum 01-08/2017

An den CSB-Werten im Ablauf der Nachklärung (Bild 9) wird ersichtlich, dass mit einem Rest-CSB von 150-250 mg/l zu rechnen ist. Anfang des Jahres war der Rest-CSB im Ablauf der biologischen Behandlung deutlich erhöht. Durch stark gestiegene, zeitweise stoßartige Scrubberabwassereinleitungen und Trübwassereinleitungen wurde die Biologie der KA Puttgarden erheblich gestört. Starke Trübungen im Ablauf der Nachklärung waren die Folge. Die Nachbehandlung war unter diesen Bedingungen überlastet. Um die Leistung der Feststoffelimination zu unterstützen wurde als Sofortmaßnahme die Fällmittelzugabe (Polyaluminiumchlorid) zur Trübstoffbindung in Kontaktreaktor KR2 sowie im Zulauf zur Nachklärung stark erhöht.

Anhand von mikroskopischen Untersuchungen wurde ein Flockenzerfall als Trübungsursache festgestellt. Als Maßnahmen wurden zum einen Flockungshilfsmittel zur Verbesserung der Flockung und zum anderen Kalkmilch direkt in die Belebung dosiert. Nach der Bildung eines ausreichenden Depots, wurde schnell eine deutliche Verbesserung der CSB-Ablaufwerte <110 mg/l erzielt, siehe Bild 10 und 11.

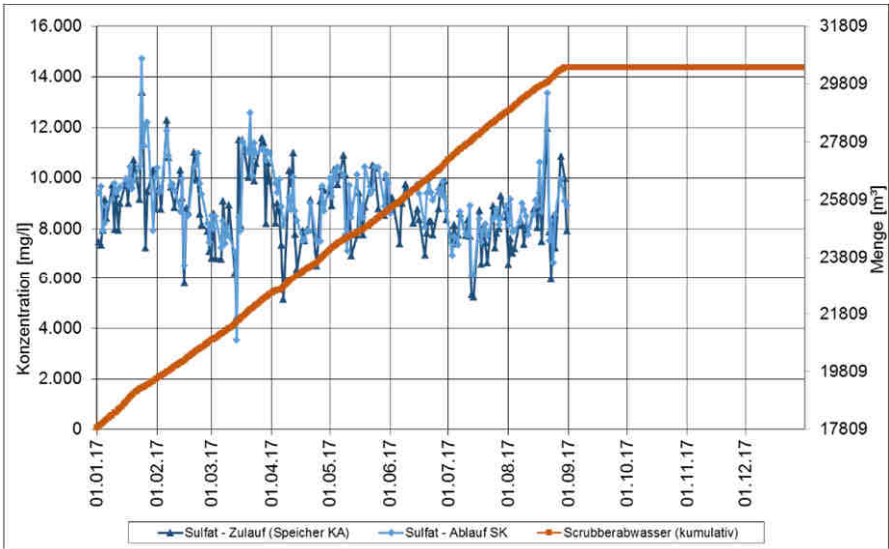


Bild 12: KA Puttgarden: Sulfatkonzentration im Zulauf und Ablauf, Zeitraum 01-08/2017

Hinsichtlich der Sulfatkonzentrationen bewirken die hohen Scrubberabwassereinleitungen eine Zunahme der Sulfatgehalte im Kläranlagenabwasser auf 7.000 - 12.000 mg/l, siehe Bild 12. Neben Beeinträchtigungen der biologischen Abbauleistung in der Kläranlage führen zu hohe Sulfatgehalte zu verstärkter Betonkorrosion. Hier sind Maßnahmen zum Schutz der Bauwerke erforderlich.

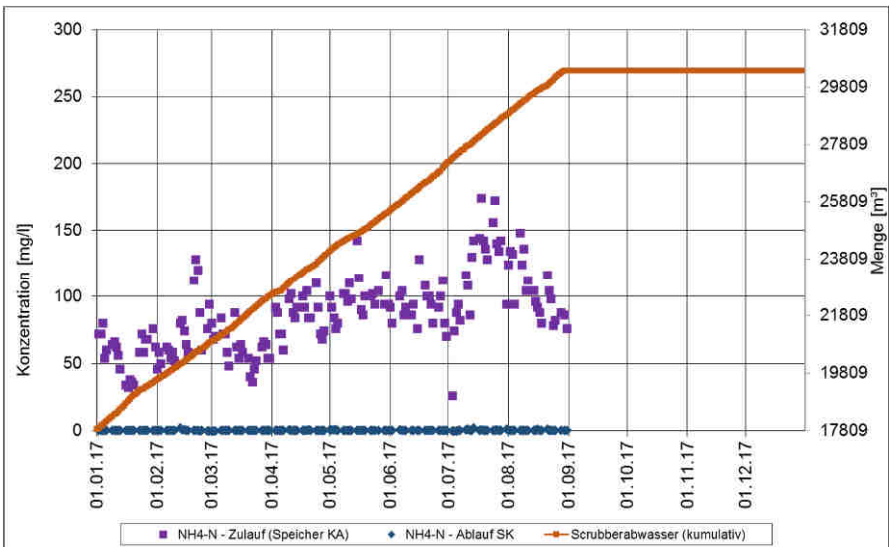


Bild 13: KA Puttgarden: NH₄-N-Konzentrationen im Zulauf und im Ablauf, Zeitraum 01-08/2017

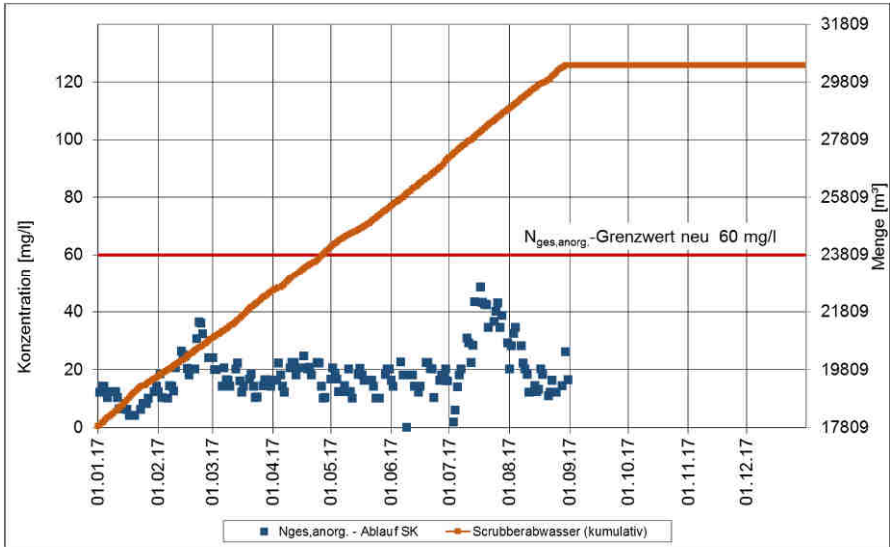


Bild 14: KA Puttgarden: N_{ges,anorg.}-Konzentrationen im Ablauf, Zeitraum 01-08/2017

Die Stickstoffwerte lassen eine vollständige Nitrifikation und stabile Stickstoffelimination erkennen, siehe Bild 13 und 14. Die im Zulauf gemessenen Ammonium-Konzentrationen waren vor Allem in der Sommersaison mit bis zu 170 mg/l NH₄-N als sehr hoch zu bezeichnen. Der seit dem 01.01.2017 geltende neue Überwachungswert von 60 mg/l N_{ges,anorg.} wurde im Jahr 2017 auch in der Hauptsaison eingehalten.

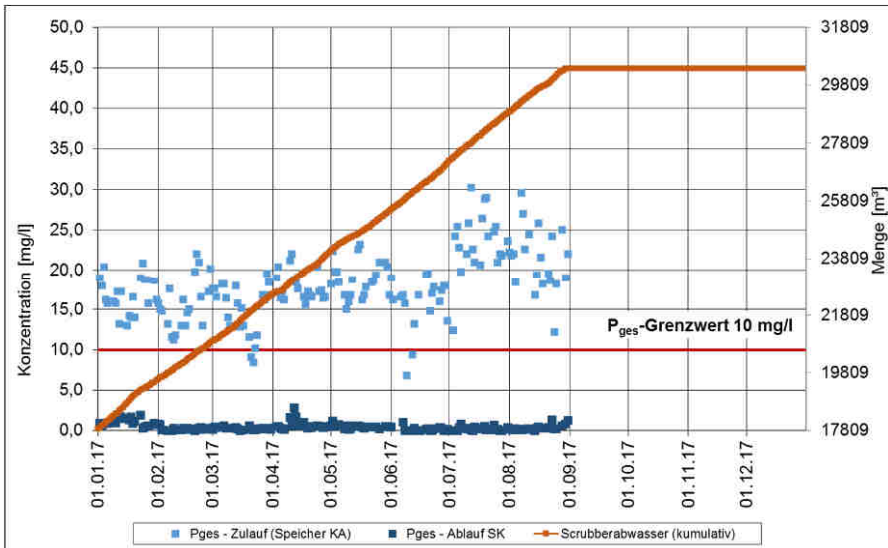


Bild 17: KA Puttgarden: P_{ges} Konzentrationen im Zulauf und Ablauf, Zeitraum 01-08/2017

Die Phosphorbelastungen im Zulauf der KA Puttgarden unterliegen ebenfalls großen Schwankungen. Deutlich erkennbar ist die Zunahme der P-Werte in der Hauptsaison von Juli bis August. Trotz der hohen Belastung im Mischwasser ist eine stabile Phosphornachfällung zu verzeichnen.

6.4 Betriebskosten Scrubberabwasserbehandlung

Auf Grundlage der im Betriebsjahr 2016 angefallenen Chemikalien- und Entsorgungskosten wurde eine Kostenschätzung (aktuelle Betriebskosten ohne Investitionskosten) für die Mitbehandlung des Scrubberabwassers durchgeführt. Diese ergab, bezogen auf die behandelte Scrubberabwassermenge:

- 6,51 €/m³ Scrubberabwasser

Bezogen auf die Gesamtabwassermenge der KA Puttgarden betragen diese:

- 2,05 €/m³ Gesamtabwasser KA Puttgarden

Bei den Personalkosten und Energiekosten wurde unterstellt, dass diese gleich sind. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurden die Kosten der intensiven betrieblichen Kontrolle (Analytik) und die wissenschaftliche Begleitung. Da es sich derzeit noch um eine Versuchsanlage mit vielen provisorischen Einrichtungen handelt, wurden keine Investitionskosten betrachtet.

Die Hauptkosten der KA Puttgarden werden durch die Klärschlamm- und Aktivkohleschlammabfuhr verursacht, die zurzeit nass bzw. durch ein Lohnunternehmen entwässert und

entsorgt werden. Bei der Anschaffung und Betrieb einer eigenen Entwässerungsmaschine (z.B. Schneckenpresse) ließen sich die Kosten für die Schlammentsorgung noch deutlich senken.

7 Großtechnischer Regelbetrieb

Aufgrund der positiven Ergebnisse des Versuchsbetriebes hat sich die Firma Scandlines zwischenzeitlich entschieden im Jahr 2017 eine dauerhafte Anlage zur Mitbehandlung der Scrubberabwässer auf der Kläranlage Puttgarden zu errichten.

Bei der zuständigen Wasserbehörde des Kreises Ostholstein wurde die wasserrechtliche Genehmigung zur Mitbehandlung von Scrubberabwasser durch eine Aktivkohlestufe zur Vor- und Nachbehandlung beantragt. Nach dem Vorliegen der Genehmigung sollte der derzeitige Versuchsbetrieb in einen Regelbetrieb übergehen.

Die Angebotsphase und Ausführungsplanung für das geplante Vorhaben ist abgeschlossen und das Bauvorhaben derzeit in vollem Gange. Ursprünglich war der Bau einer Halle für die benötigten Anlagenteile vorgesehen. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde auf den Bau einer Halle verzichtet. Auf dem Gelände des Fährhafens der Scandlines Deutschland GmbH wurde in unmittelbarer Nähe zur Kläranlage eine bestehende Halle verfügbar und sollte für die Unterbringung der Anlage zur Scrubberabwasserbehandlung genutzt werden.

Das Behandlungskonzept hat sich im laufenden Versuchsbetrieb bewährt und wird für die zukünftige Behandlungsanlage übernommen. Die Förderung des Abwassers vom Ablauf des Nachklärbeckens der Kläranlage Puttgarden zum Kontaktreaktor 2 (KR2) in der vorhandenen Halle muss hydraulisch entkoppelt werden. Hierfür wurde nach der vorhandenen Mengenmessung ein neuer Pumpenschacht vor dem Ablaufschacht - letzterer dient zukünftig als Probenahmeschacht (PN) - errichtet. Das neue Pumpwerk soll zur kontinuierlichen, höhenstandsgeregelten Förderung des anfallenden Abwassers dienen. Zur Außerbetriebnahme von Kontaktreaktor KR2 und im Schadensfalle soll über eine Rohrverbindung ein freier Ablauf über den PN-Schacht in die Ostsee möglich sein (Not-Überlauf). Die Reaktoren und die anschließende Sedimentationsstufen sollen, im Unterschied zur Versuchsanlage, im Freigefälle durchflossen werden.

Nachfolgend ist eine Lageplanskizze (ohne Maßstab) für eine Aufstellung und Einbindung der Aktivkohlestufe zur Scrubberabwasserbehandlung in der vorhandenen Halle dargestellt:

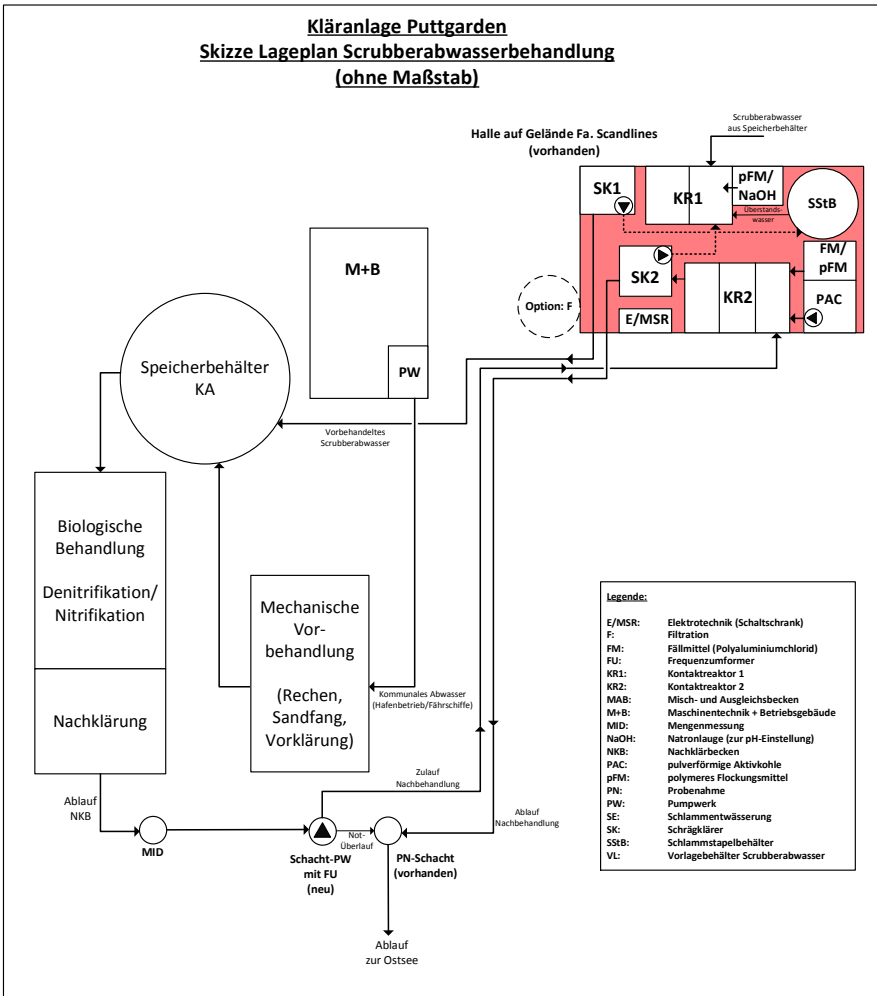


Bild 18: Lageplanskizze zur Aufstellung und Einbindung der Aktivkohlestufe in der vorhandenen Halle auf der Kläranlage Puttgarden (ohne Maßstab)

Die Investitionskosten der Anlage standen zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch nicht fest.

8 Literatur

AEC MARITIME (2016), SOx Scrubbing Made Simple, AEC-Brochure 2016, Niederlande

BSH Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (2017), MARPOL Anlage VI, Regel 14, abgerufen am 02.10.2017 von http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Umweltschutz/MARPOL_Uebereinkommen/index.jsp

BSH Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (2009), IMO-Richtlinien für Abgasreinigungssysteme 2009, abgerufen am 02.10.2017 von http://www.bsh.de/de/Schifffahrt/Sportschifffahrt/Berichtigungsservice_NfS/Schiffahrtsvorschriften/2010/37-2010.pdf

Danish Ministry of the Environment (2012), Assessment of possible impacts of scrubber water discharges on the marine environment, Kopenhagen

Lloyd's Register (2012), Understanding exhaust gas treatment systems, Guidance for ship-owners and operators, 1. Auflage, London

MARPOL (1973), Internationales Übereinkommen von 1973 zur Verhütung von Meeresverschmutzung durch Schiffe und Protokoll von 1978 zu diesem Übereinkommen, abgerufen am 02.10.2017 von https://www.jurion.de/gesetze/marpol_uebk/

Umweltbundesamt (2014), Auswirkungen von Abgasnachbehandlungsanlagen (Scrubbern) auf die Umweltsituation in Häfen und Küstengewässern, Juni 2014, Dessau-Roßlau

Anschrift des Verfassers:

- 1) Privatinstitut für Klärtechnik GmbH (PIK)
Botterstieg 1
23611 Bad Schwartau
guenter@pik-net.de
www.pik-net.de
- 2) Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW Hamburg)
Fakultät Life Sciences – Department Umwelttechnik
Ulmenliet 20
21033 Hamburg
joern.einfeldt@haw-hamburg.de
www.haw-hamburg.de/joern-einfeldt