

Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser

Abschlussbericht

Dübendorf, September 2010



im Auftrag des

**Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Umwelt BAFU**



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

aufgestellt

durch

EAWAG

Eidgenössische Anstalt für

Wasserversorgung, Abwasserreinigung

und Gewässerschutz

Projektbearbeitung

EAWAG

Ben Zwickenpflug

Marc Böhler

Bettina Sterkele

Adriano Joss

Hansruedi Siegrist

Jacqueline Traber

Willi Gujer

Markus Behl

Falk Dorusch (Spurenstoffanalytik)

Juliane Hollender (Spurenstoffanalytik)

BfG, Koblenz (D)

(zusätzliche Spurenstoffanalytik)

Thomas Ternes

Guido Fink

aufgestellt/Stand: B. Zwickenpflug, M.Boehler/ September 2010

Titelbild:

Konventionelle Belebungsanlage mit nachgeschaltetem

Adsorptionsreaktor und Tuchfiltration (Strasse A)

Inhalt

1. ZUSAMMENFASSUNG	12
2. PROJEKTÜBERSICHT	16
2.1 Hintergrund und Aufgabenstellung	16
2.2 Versuchsabschnitte und durchgeführte Untersuchungen	16
3. GRUNDLAGEN	18
3.1. Adsorbenz Pulveraktivkohle	18
3.1.1 Herstellung	18
3.1.2 Kennzahlen	19
3.1.3 Grundbegriffe der Adsorption	20
3.1.4 Bedeutung von Aktivkohle für die Wasseraufbereitung	21
3.1.5 PAK vs. Festbett-Adsorber	21
3.2.1 Nachgeschaltete Behandlung in separatem Adsorptionsreaktor mit anschliessender Abtrennung der PAK	23
3.2.2 Dosierung in den Flockungsraum einer Sandfiltration	25
3.2.3 Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe	26
3.3 Energetische und wirtschaftliche Aspekte der PAK-Anwendung	26
4. MATERIAL UND METHODEN	28
4.1 Aufbau und Betriebsweise der Pilotanlagen	28
4.1.1 Biologischer SBR mit nachgeschalteter Adsorption (Projektphase 1)	28
4.1.2 Konventionelle Durchlaufanlage mit nachgeschalteter Adsorption und Tuchfiltration (Projektphase 2)	30
4.1.3 Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe (Projektphase 3)	36
4.2 Batchversuche	37
4.2.1 Ermittlung von Isothermen	37
4.2.2 Batchversuche zur Beeinflussung der Nitrifikationsleistung	39
4.2.3 Batchversuche zur Untersuchung des DOC-Einflusses	41
4.2.4 Desorptionsexperimente mit Faulwasser	42

4.3	Messmethoden	42
4.3.1	Spurenanalytik	42
4.3.2	DOC-Bestimmung	43
4.3.3	LC-OCD bzw. SEC-Bestimmungen	43
4.3.4	Betriebsanalytik	44
4.4	Verwendete Betriebsmittel	45
4.4.1	PAK	45
4.4.2	Fällmittel	45

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 46

5.1	Untersuchte Einflussparameter auf die Adsorption von Spurenstoffen an PAK (Projektphase 1)	46
5.1.1	Adsorptionskinetik und erforderliches PAK-Schlammalter im Adsorptionsreaktor	46
5.1.2	Adsorptionsisothermen	51
5.1.3	Hintergrund DOC	53
5.1.4	Fällmittel	57
5.1.5	PAK-Dosiermenge	59
5.1.6	Modellierung der Sorption	60
5.1.7	Weitere Einflussfaktoren auf den Adsorptionsprozess	67
5.2	Ergebnisse zur Elimination von Spurenstoffen (Projektphase 2 und 3)	68
5.2.1	Versuche mit- und ohne Rückführung der Überschussschle aus einer nachgeschalteten Behandlungsstufe in die vorgeschaltete Biologie (Projektphase 2)	69
5.2.2	Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe (Projektphase 3)	74
5.2.3	Verhalten der PAK in der Faulung	76
5.3	Nährstoffelimination und Betriebskenngrößen der Pilotkläranlage (Projektphase 2 und 3 - Durchlaufanlage)	76
5.3.1	Nitrifikation und Stickstoffelimination	77
5.3.2	Beeinflussung der Nitrifikationsleistung durch PAK	78
5.3.3	Phosphorelimination	81
5.3.4	DOC und CSB-Elimination	82
5.3.4	Fraktionierung des DOC mittels LC-OCD bzw. SEC	83
5.3.5	Schlammproduktion - Schlammeigenschaften	85
5.3.5	PAK Rückhalt mittels Tuchfiltration	87

6. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND GESAMTBETRACHTUNG 89

7. LITERATURVERZEICHNIS 90

ANHANG

92

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Vor und Nachteile von PAK gegenüber granulierter Aktivkohle („Aktivkohlefilter“)	22
Tabelle 2: Jahreskosten in Franken bei Belastung im Vollausbau	27
Tabelle 3: Spezifische Jahreskosten einer PAK-Behandlungsstufe (Belastung 2005)	28
Tabelle 4: Typischer Betriebszyklus des Adsorptionsreaktors	29
Tabelle 5: Untersuchte Betriebszustände (BZ).	30
Tabelle 6: Eingesetzte chemische, physikalisch-chemische, biologische Untersuchungsmethoden	44
Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Pulveraktivkohlen	45
Tabelle 8: Gemessene Gleichgewichtskonzentration ($t_{eq} = 14d$) in Lösung bei den untersuchten Morphiaten	51
Tabelle 9: Gemessene Gleichgewichtskonzentration ($t_{eq} = 14d$) in Lösung bei den untersuchten Antibiotika	52
Tabelle 10: Mittelwert der Freundlichparameter und deren Standardabweichung	52
Tabelle 11: Mittlere, absolute Konzentration an den relevanten Messpunkten durch die Anlage bei der Dosierung von PAK in einen nachgeschalteten Adsorptionsreaktor mit und ohne Rückführung in die vorgeschaltete Biologie	63
Tabelle 12: Realer und anhand der Isotherme theoretisch berechneter, erforderlicher PAK- Bedarf für die unter <i>Tabelle 11</i> aufgelisteten Versuche unter Zugrundelegung der unter Laborbedingungen bestimmten Freundlich-Parameter	63
Tabelle 13: Anhand der Isotherme, theoretisch berechnete K_f -Werte unter Zugrundelegung der gemessenen Ablaufkonzentrationen und der betrachteten PAK-Dosiermenge für drei Pilotversuche	65
Tabelle 14: Anhand der Isotherme abgeschätzte, bei den Pilotversuchen theoretisch erreichte, mittlere K_f -Werte im Vergleich zu den unter Laborbedingungen mit filtriertem Abwasser bestimmten Werten	65
Tabelle 15: Vergleich der Messwerte und theoretisch berechnete Konzentrationen am Messpunkt C_1 (Ablauf Biologie mit PAK-Recycling)	66
Tabelle 16: Auflistung der durchgeführten Versuche mit wichtigen Betriebsparametern (Mittelwerte) der Biologie (A) und Adsorptionsstufe (B)	69
Tabelle 17: Auflistung der durchgeführten Versuche zur PAK-Dosierung in die Biologie mit wichtigen Betriebsparametern	74
Tabelle 18: Mittlere DOC-Konzentration und deren Elimination	82

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Auf den Ablauf der Vorklärung bezogene, erzielte Gesamtelimination von Spurenstoffen und vom DOC während der verschiedenen Versuchsabschnitte mit und ohne Rückführung und der direkten Dosierung von PAK in die biologische Stufe (Strasse A mit PAK Dosierung; Strasse B: Referenz)	13
Abbildung 2:	Drehrohrofen zur Gasaktivierung von Aktivkohle (Herzer et al. 2007)	19
Abbildung 3:	Grundbegriffe der Adsorption (Brehm, 2009)	21
Abbildung 4:	PAK-Behandlung in einem separaten Adsorptionsreaktor mit anschliessender Abtrennung der Kohle mittels Sedimentation und Filtration (A) oder Membranseparation (B)	24
Abbildung 5:	Dosierung von PAK und Flockungsmittel in den Flockungsraum des Sandfilters (Prinzip der Flockungsfiltration)	25
Abbildung 6:	Dosierung von PAK in den Belebtschlamm	26
Abbildung 7:	Verfahrensschema der Pilotanlage	28
Abbildung 8:	Vereinfachtes Verfahrensschema der CAS-PAK-Versuchsanlage. Die zur Untersuchung von Spurenstoffen herangezogenen Probenahmestellen sind in der Zeichnung rot markiert.	31
Abbildung 9:	Hydraulischer Längsquerschnitt durch die Pilotanlage Strasse A (mit PAK-Behandlung). Mit dem SBR wurden rund 90% des biologisch gereinigten Abwassers behandelt.	32
Abbildung 10:	Wichtigste Anlagenkomponenten der CAS-Anlage	33
Abbildung 11:	Schnitt durch den eingesetzten Mecana®-Polfilter	35
Abbildung 12:	Beispiel für eine Isotherme von Carbamazepin: $n = 0.26$, $K_f = 102.58 = 380 \mu\text{g/gPAK (l/\mu\text{g})}^n$	38
Abbildung 13:	Zeitliche Abnahme der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration im Schlammfiltrat des PAK-haltigen Schlammes ($c_{\text{TS}} = 6.7 \text{ g TS/l}$) sowie im Schlamm der Referenzanlage ($c_{\text{TS}} = 3.0 \text{ g TS/l}$). Die Schlammtemperaturen lagen beim gezeigten Versuch bei $18 \text{ }^\circ\text{C}$, die Sauerstoffkonzentration bei $> 4 \text{ mg/l}$	40
Abbildung 14:	Die verwendeten Batchreaktoren mit unterschiedlichen PAK-Konzentrationen. Von links nach rechts: Reaktor 1: (Referenz ohne PAK); Reaktor 2: (20 mg PAK / l Abwasserzulauf); Reaktor 3: (40 mg PAK / l Abwasserzulauf)	40
Abbildung 15:	Die fünf abtrennbaren Fraktionen des natürlichen, organischen Kohlenstoffes (NOM). Eine höhere Verweilzeit in der Chromatographiesäule korrespondiert mit einer kleineren Molekülmasse	43
Abbildung 16:	Kinetik im Batchversuch für Clarithromycin und Carbamazepin in biologisch gereinigtem Abwasser und einer PAK-Zugabe von 20 mgPAK/l [Fink and Ternes, 2008]	46
Abbildung 17:	Konzentrationsverlauf des Korrosionsschutzmittels Benzotriazol im Reaktor zu Beginn eines Zyklus. Die nicht ausgefüllten Punkte zeigen die Konzentration im Zulauf.	47

- Abbildung 18: Konzentrationsverlauf von Diclofenac und Carbamazepin im Reaktor von Zyklusbeginn bis zum Ende der Adsorptionsphase bei unterschiedlichen Betriebszuständen. Diese sind nach zunehmender PAK-Dosierung geordnet. 48
- Abbildung 19: Vergleich der nach Einmischung des Zulaufs gemessenen Konzentration mit der aus dem Mischungsverhältnis berechneten bei den untersuchten Betriebszuständen (*Tabelle 5*) 49
- Abbildung 20: Vergleich der Resultate der Batchversuche mit den Eliminationsraten im Adsorptionsreaktor bei verschiedenen PAK-Konzentrationen 50
- Abbildung 21: Wirkungsgrad der Adsorption in Abhängigkeit der DOC-Hintergrundkonzentration 53
- Abbildung 22: Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für die Röntgenkontrastmittel Iopamidol (oben) und Iopromid (unten) 54
- Abbildung 23: Erzielte Eliminationsleistung aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für Sulfamethoxazol (oben) und Benzotriazol (unten) 55
- Abbildung 24: Erzielte Eliminationsleistung aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20mgPAK/l für Oxycodon (oben) und Primidon (unten) 56
- Abbildung 25: Wirkungsgrad der Adsorption im Batchversuch mit 5,8 mgPAK/l und unterschiedlichen Fällmitteldosierungen. Die DOC-Hintergrundkonzentration des Abwassers lag bei 8,6 mgDOC/l 57
- Abbildung 26: Batchversuch: DOC-Konzentration im Gleichgewicht bei Zugabe von 5,8 mgPAK/l und unterschiedlichen Fällmitteldosierungen 58
- Abbildung 27: Wirkungsgrade bei verschiedenen PAK- und Fällmittelzugabe für die untersuchten DOC-Fraktionen in einem Batchversuch ($DOC_0=5 \text{ mg/l}$) 59
- Abbildung 28: Eliminationsleistung für die verschiedenen DOC-Fraktionen bei Zugabe von 5,8 mgPAK/l und unterschiedlicher Fällmitteldosierung in Batchversuch 3 ($DOC_0=8,6 \text{ mg/l}$) 59
- Abbildung 29: Übersicht über die in den untersuchten Betriebszuständen (*siehe Tabelle 5*) erreichten, mittleren Eliminationsleistungen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über die beprobten Betriebszyklen innerhalb der untersuchten Betriebszustände an. 60
- Abbildung 30: Im Modell betrachtete Dosierpunkte für die Abwasserbehandlung mittels PAK 61
- Abbildung 31: Stoffströme bei einstufiger PAK-Anwendung mit frischer Kohle (links) sowie bei PAK-Dosierung mit PAK-Recycling in die Biologie (B+A, rechts); m_{PAK} = dosierte PAK Menge [$g_{PAK} \text{ m}^{-3}$] und Y = Beladung der PAK [$\mu\text{g/gPAK}$]. C_0 ist die Konzentration nach Abzug der biologischen Eliminationsleistung, entspricht also der Ablaufkonzentration der Referenzstrasse ohne PAK Dosierung. 62

Abbildung 32: Einstufige PAK-Anwendung mit frischer Kohle, dosiert bei Dosierpunkt B (links) sowie nachgeschaltete PAK-Dosierung mit Recycling der teilbeladener Überschuss-PAK in die vorgeschaltete Biologie im Gegenstromprinzip (B+A, rechts)

62

Abbildung 33: Beispiel für die Ermittlung der K_f -Werte bei einstufiger PAK-Anwendung von 10 mgPAK/l mit frischer Kohle ohne PAK-Recycling bei Dosierpunkt B (links) sowie bei einer Dosiermenge von ebenfalls 10 mgPAK/l mit PAK-Recycling im Gegenstromprinzip (B+A) für den Stoff Carbamazepin

64

Abbildung 34: Absolute Konzentrationen der Stoffe Benzotriazol (linke Spalte) und Carbamazepin (rechte Spalte) an verschiedenen Messpunkten durch die Anlage für die Anwendungen bei einer PAK- Dosierkonzentration von 10 mgPAK/l ohne Rückführung (A), sowie von 10 (B) und 15 mg PAK/l mit Rückführung (C) des PAK-haltigen Überschussschlammes aus dem Adsorptionsreaktor in die vorgeschaltete Biologie Die erhöhten Ablaufwerte in den A-Diagrammen vom 26-30.08.2009 sind auf einen zeitweisen Ausfall der Kohledosierung zurückzuführen und wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

70

Abbildung 35: Mittlere Spurenstoffkonzentration über die beprobte Zeit von 2-3 Wochen. Es ist zu beachten, dass aus diesem Diagramm nicht immer auf die jeweilige Eliminationsleistung geschlossen werden kann, da diese anhand der Wochenfrachten berechnet wurde. Daher können sich bei einem Vergleich mit *Abbildung 36* Abweichungen ergeben, auch deshalb weil hier Ablaufwerte von allen Messkampagnen dargestellt werden, die sich jedoch auf unterschiedliche Zulauf- und Hintergrund DOC-Konzentrationen beziehen.

71

Abbildung 36: Auf den Zulauf (Ablauf VKB) bezogene Gesamtelimination (beinhaltet biologischen Abbau und PAK-Behandlung) verschiedener Spurenstoffe, die bei den 3 durchgeführten Experimenten erzielt wurden, sowie mittlere DOC-Konzentrationen an verschiedenen Messpunkten der Anlage. Im Diagramm nicht aufgeführte Stoffe waren entweder nicht bei allen 3 Kampagnen im Abwasser nachweisbar oder in zu geringen Konzentrationen (nahe der Bestimmungsgrenze) vorhanden, so dass hinsichtlich dieser Stoffe keine klaren Aussagen möglich waren. Detaillierte Ergebnisse finden sich im Anhang A 10

72

Abbildung 37: Gegenüberstellung der durch Adsorption erzielten Spurenstoffeliminationsleistung ohne- vs. mit Einleitung der vorbeladenen Überschusskohle in die Biologie. Die gestrichelte Linie symbolisiert gleiche Elimination wie bei einstufiger PAK-Anwendung.

73

Abbildung 38: Erzielte Eliminationsleistung bei den 2 Pilotexperimenten zur Dosierung von PAK in die biologische Stufe. Die Elimination wurde je einmal auf den Zulauf (Ablauf VKB) und einmal bezogen auf den Ablauf der Referenzbiologie (Strasse B, keine PAK- Behandlung) dargestellt.

75

Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration von Sulfamethoxazol und Benzotriazol im Faulwasser, das mit beladener PAK versetzt wurde.

76

Abbildung 40 Gesamtstickstoff im Zulauf zur Pilotanlage und Ammoniumablaufwerte der Strasse A und B (Ablauf der Nachklärungen)

77

Abbildung 41	Gesamtstickstoff im Zulauf und Ablauf der Pilotanlage sowie Nitratstickstoff im Ablauf der Strasse A und B (Ablauf der Nachklärungen)	78
Abbildung 42:	Gegenüberstellung der Nitrifikationsleistung von Pilotanlage (Strasse A) und Referenz (Strasse B) bezogen auf gTS und h. Der Temperatureinfluss wurde jeweils kompensiert.	79
Abbildung 43:	Gegenüberstellung der Nitrifikationsleistung in den drei Batchreaktoren. Der Inerte TS-Anteil wurde bei der Berechnung bereits abgezogen. Die Resultate wurden temperaturkompensiert aufgetragen	81
Abbildung 44:	Messungen von $PO_4\text{-P}$ und P_{tot} der Abläufe beider Strassen der Anlage während des Pilotbetriebs	82
Abbildung 45:	CSB-Messwerte beider Strassen während des Pilotbetriebs	83
Abbildung 46:	Exemplarische Darstellung von typischen LC-OCD Chromatogrammen	84
Abbildung 47:	Verlauf der TS-Konzentration in der Biologie der Strasse A während des Pilotbetriebs. Die verschiedenen Phasen der Dosierintervalle sind farblich hinterlegt.	85
Abbildung 48:	Verlauf des Schlammabtriebs im Ablauf der Nachklärung von Strasse A während des Pilotbetriebs	86
Abbildung 49:	Verlauf des SVI in den Biologien beider Strassen während des Pilotbetriebs	87
Abbildung 50:	Gemessener Feststoffgehalt im Zu- und Ablauf des Filters während des Pilotbetriebs	88

Abkürzungsverzeichnis

BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
C_w	In der Lösung verbleibende Restkonzentration [$\mu\text{g/l}$]
CAS	engl.: Conventional Activated Sludge, konventionelles Belebtschlammverfahren
CBZ	Carbamazepin
Clarithr.	Clarithromycin
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSB_{gel}	gelöster CSB
CSB_{tot}	Gesamt-CSB ($CSB_{\text{tot}} = CSB_{\text{partikulär}} + CSB_{\text{gelöst}}$)
DHC	Dihydrocarbamazepin
DHH	Dihydrodihydroxycarbamazepin
DOC	engl.: Dissolved Organic Carbon; gelöster, organischer Kohlenstoff
GUS	Gesamte ungelöste Stoffe
HRT	engl.: Hydraulic Residence Time, hydraulische Verweilzeit
IC	Ionenchromatographie
ISV (SVI)	Schlammvolumenindex
K_f	FREUNDLICH Reaktionskonstante [$\mu\text{g/gPAK (l/\mu\text{g})}^n$]
LOQ	engl.: Limit of Quantifikation, Bestimmungsgrenze
MP	Mikroverunreinigung
n	FREUNDLICH-Exponent [-]
N_{org}	organische gebundener Stickstoff
N-Ac-SMX	N-Acetyl-Sulfamethoxazol
m_{PAK}	PAK-Dosiermenge
PAK	Pulveraktivkohle
$\text{PO}_4, P_{\text{tot}}$	Orthophosphat, Gesamtphosphor
q	Beladung (relativ adsorbierte Menge) [$\mu\text{g/gPAK}$]
RKM	Röntgenkontrastmittel
Roxithr.	Roxithromycin
rpm	engl. Rotations per Minute; Umdrehungen pro Minute
SA	Schlammalter

SBR	engl.: Sequencing Batch Reactor; sequentiell betriebener Chargenreaktor, auch: Chargenreaktor mit Aufstaubetrieb
SF_{nit}	Sicherheitsfaktor für Nitrifikanten gegen Auswaschung
SMX	Sulfamethoxazol
t_{eq}	Adsorptionszeit
TS	Trockensubstanz, (TSS Total suspendierte Stoffe)
ÜSS	Überschussschlamm
$VB_{\text{NH}_4\text{-N}}$	Ammonium-Volumenbelastung
$\Theta_{\text{PAK}}, \Theta_h$	Aufenthaltszeit von PAK und hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor (HRT)

1. Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlussbericht des Micropoll-Teilprojektes zur Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser mittels Pulveraktivkohle (PAK) fasst die zentralen Ergebnisse der Pilotierungen und Einzelversuche aller Projektphasen der letzten drei Jahren zusammen.

Hauptziel des Projektes war es durch den Betrieb von halbtechnischen Pilotanlagen und zielgerichteten Einzeluntersuchungen weitere Klärung und Erfahrungen zum Einsatz von Aktivkohle zur Spurenstoffelimination in der kommunalen Abwasserbehandlung zu liefern. Während der ersten Projektphase wurden im Wesentlichen Grundlagen evaluiert (1. - 2. Zwischenbericht), während in den Versuchsphasen zwei und drei empirische und praxisorientierte Untersuchungen vorgenommen wurden.

In der ersten und zweiten Projektphase konnte mehrfach gezeigt werden, dass **die erzielbare Eliminationsleistung der meisten Spurenstoffe deutlich vom Hintergrund DOC des Abwassers beeinflusst wird, wobei sich die Elimination mit zunehmendem DOC-Gehalt deutlich verringerte**. Dieser Zusammenhang kam insbesondere bei Röntgenkontrastmitteln stark zur Geltung.

Untersuchungen zur Adsorptionskinetik ergaben, dass die **Gleichgewichtskonzentration im Adsorptionsreaktor bei einem entsprechenden Schlammalter der Kohle im Adsorptionsreaktor (effektives, gemischtes Schlammalter rd. 1 - 2 d) in der Regel nach 15- 30 Minuten bereits erreicht ist**. Eine weitere Erhöhung des PAK-Schlammalters im Reaktor beeinflusst die erzielbare Gleichgewichtskonzentration kaum, allerdings wird diese schneller als bei niedrigem Schlammalter erreicht.

Zur Abtrennung der eingesetzten PAK bzw. dessen Feinfraktion von gereinigtem Abwasser **bedarf es Fällmittel**, um eine ausreichende Sedimentation zu gewährleisten bzw. dem Verlust der Kohle über den Ablauf in den Vorfluter vorzubeugen. **Der Einsatz von Fällmittel hat jedoch keinen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Spurenstoffelimination**. Da Fällmittel zwar partikuläre und kolloidale Fraktionen des Abwassers stabilisieren und binden können, wirkt sich die Reduktion dieser Fraktionen dennoch nicht entscheidend auf die Adsorption bzw. Effizienz der Spurenstoffelimination aus.

Im Rahmen einer Pilotierung wurde eine 2-strassige Durchlaufanlage nach dem Belebtschlammverfahren aufgebaut, wobei der Strasse A ein Adsorptionsreaktor (Aufstaubetrieb, PAK-SBR) sowie ein Tuchfilter zur Abtrennung der PAK nachgeschaltet wurden. Die Dosierung von PAK und Fällmittel erfolgte in den Adsorptionsreaktor, wo diese mit biologisch gereinigtem Abwasser in Kontakt gebracht wurde. Die zweite Strasse (Strasse B) in der keine PAK eingesetzt wurde, diente als Referenz. Diese wurde mit den gleichen Betriebsparametern wie Schlammalter, Rücklaufverhältnis, etc. betrieben. **Mittels dieser Pilotierung wurde die Eliminationsleistung ohne (einstufiges Verfahren) und mit Einleitung der Überschusskohle aus dem Adsorptionsreaktor in die vorgeschaltete Biologie untersucht (zweistufiges Verfahren, Gegenstromprinzip). Dosierte wurden 10 bzw. 15mgPAK/l biologisch gereinigtes Abwasser**.

Abbildung 1 gibt einen Überblick über die Eliminationsleistung des Adsorptionsreaktors ohne und mit PAK-Recycling in die Biologie im Vergleich zur Referenzstrasse, in der kein PAK eingesetzt wurde.

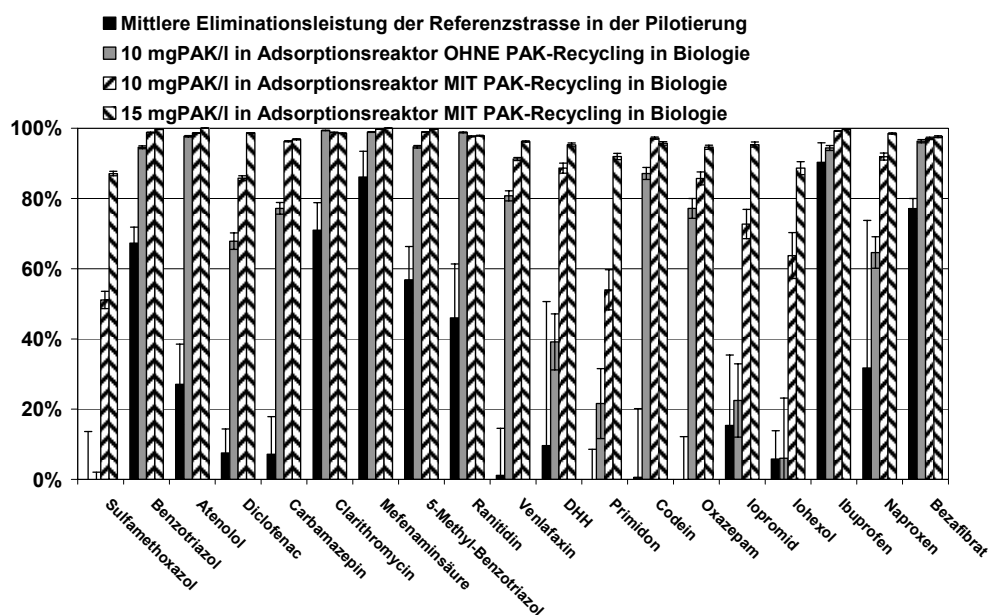


Abbildung 1: Auf den Ablauf der Vorklärung bezogene, erzielte Gesamtelimination von Spurenstoffen während der verschiedenen Versuchsabschnitte mit und ohne PAK-Rückführung (Strasse A mit PAK Dosierung bzw. Referenzstrasse B)

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde der Adsorptionsreaktor entfernt, um die direkte Dosierung von PAK in die biologische Stufe zu untersuchen (einstufiges Verfahren). Hier wurde 15 respektive 30 mgPAK/l_{Abwasser} zudosiert.

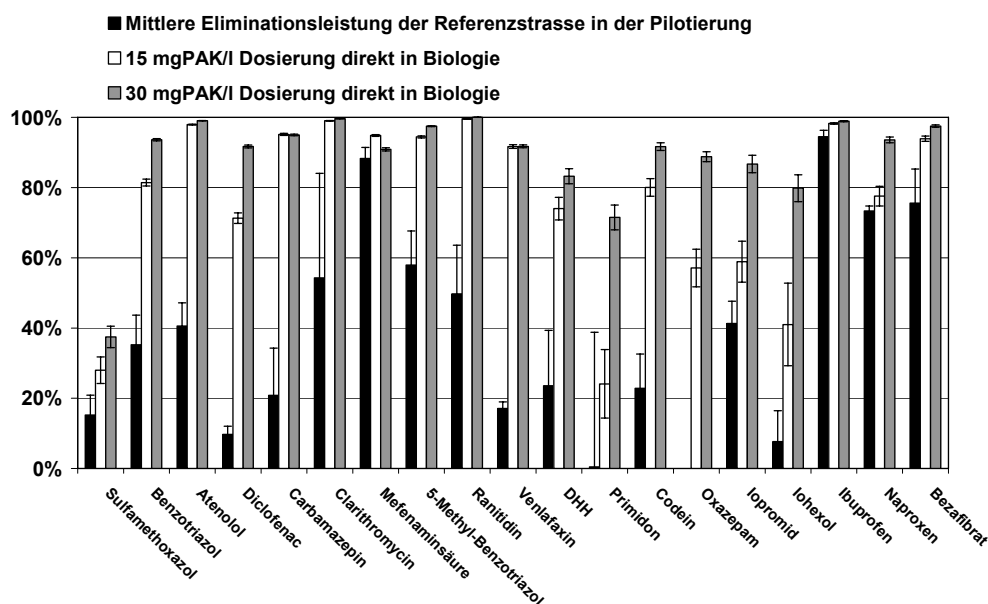


Abbildung 2: Auf den Ablauf der Vorklärung bezogene, erzielte Gesamtelimination von Spurenstoffen während der der direkten Dosierung von PAK in die biologische Stufe (Strasse A mit PAK Dosierung bzw. Referenzstrasse B)

Die Ergebnisse zeigen, dass die Eliminationsleistung von Spurenstoffen bei einer Betriebsweise mit Rückführung der vorbeladenen Überschuskkohle aus dem Adsorptionsreaktor in die vorgeschaltete Biologie im Verhältnis zur eingesetzten PAK-Dosiermenge am höchsten ist (Abbildung 1). Es wird deutlich, dass die vorhandene Adsorptionskapazität der dosierten Kohle bei dieser Betriebsweise deutlich besser als bei einer einstufigen Behandlung (Adsorptionsreaktor ohne PAK-Rückführung oder Dosierung direkt in die Biologie) ausgenutzt werden kann.

Bei einer Dosierkonzentration von 10 mgPAK/l und der Betriebsweise mit Rückführung der Überschuskkohle wurde bei einem DOC-Hintergrund vom im Mittel 8 bis 9 mgDOC/l eine Elimination von 70 bis nahezu 100 % für den überwiegenden Teil der analysierten Spurenstoffe erreicht (Ausnahmen: Primidon und Sulfamethoxazol: Beide rd. 50 %). Die Eliminationsleistung, insbesondere der verhältnismässig schlecht eliminierbaren Stoffe, lies sich durch eine Erhöhung der Dosierkonzentration auf 15 mgPAK/l und Rückführung bei nahezu allen Stoffen nochmals deutlich steigern. Zu dieser hohen Eliminationsleistung kann jedoch auch teilweise die etwas geringere mittlere DOC-Hintergrund Konzentration von 6.6 mg/l beigetragen haben. **Allein durch die Einleitung der Überschuskkohle in die Biologie und die damit verbundene zusätzliche Entnahmeleistung an DOC und Spurenstoffen, verbesserte sich die Gesamteliminationsleistung für viele Stoffe z.T sehr deutlich.**

Wie aus Abbildung 2 *zudem* ersichtlich, ist die Direktdosierung in die Biologie bei gleichem PAK-Einsatz weniger effizient als die Betriebsweise mit PAK-Rückführung. **Es wird bei gleicher Eliminationsleistung etwa doppelt so viel PAK benötigt wie bei einem zweistufigen Verfahren mit Rückführung.** Da die Kosten für Aktivkohle im Verhältnis zu den Investitionskosten für einen Adsorptionsreaktor mit Sedimentation vergleichsweise gering sind, könnte diese Betriebsweise dennoch für Anlagen mit beengten Platzverhältnissen oder geringer Ausbaugrösse eine interessante Alternative darstellen, wobei hier auch ein entsprechend höherer Schlammanfall zu berücksichtigen ist und ebenfalls eine Filtration notwendig ist.

Wie aufgezeigt reduziert die Anwendung von Pulveraktivkohle den DOC im Ablauf der Kläranlagen deutlich. Bei einer Anwendung von 10mgPAK/l_{Abwasser} ohne Rückführung verringerte sich der DOC-Ablaufwert um rd. 15%, bei Rückführung in die Biologie steigerte sich die Elimination auf im Mittel 38% bzw. bei Einsatz von 15mg/l_{Abwasser} mit Rückführung auf 48%. Bei Anwendung bzw. Dosierung von 15 bzw. 30mgPAK/l_{Abwasser} direkt in die Biologie wurden im Mittel 40 bzw. 45% des DOC aus dem Ablauf der Anlage entfernt.

Im Rahmen eines Screeningtests von unterschiedlichen PAK-Produkten von verschiedenen Herstellern auf Basis unterschiedlicher Ausgangsrohstoffe konnte aufgezeigt werden, dass auch Kohlen auf Holzkohlebasis eine effiziente Elimination erbringen können. Diese Kohlen sind im Vergleich zu z. Bsp. Steinkohleaktivkohlen deutlich nachhaltiger.

Bei einer Betriebsweise mit Einleitung der Überschuskkohle aus einer nachgeschalteten Behandlung in die Biologie ist für eine weitestgehende Elimination von Spurenstoffen aus dem Abwasser ein PAK Einsatz von rd. 10 bis 20 mg PAK/l_{Abwasser} erforderlich, wobei die Höhe des Hintergrund-DOC im biologisch gereinigten Abwasser (üblicherweise 5 - 10 mgDOC/l) massgeblich für die Dosierkonzentration ist. Die Zugabe der PAK resultiert in einer Erhöhung des spezifischen Schlammanfalls um 5 - 10 %.

Durch die Einleitung der Überschussschle aus dem Adsorptionsreaktor in die Biologie bzw. bei direkter Dosierung sind **keine negativen Auswirkungen auf die Nitrifikationsleistung** zu erwarten. Eine Hemmung der Nitrifikanten konnte während des fast einjährigen Pilotbetriebes weder in der Versuchstrasse mit PAK-Behandlung noch in separat durchgeführten Batchversuchen zu keiner Zeit beobachtet werden.

Das Einbinden der PAK in die Belebtschlammflocken beim zweistufigen Verfahren bzw. bei der direkten Dosierung in die Biologie generierte eine verbesserte Absetzeigenschaft des Belebtschlammes. In betreffenden Versuchabschnitten konnte eine sukzessive Verbesserung des Schlammindex beobachtet werden, welche sich jedoch erst ab einer Betriebszeit von über drei Schlammaltern bemerkbar machte.

Die Ergebnisse von Batchversuchen mit Faulwasser deuten darauf hin, dass **in den Faultürmen mit deutlich höheren Temperaturen und höherem pH-Wert keine Desorption der adsorbierten Spurenstoffe zu erwarten ist.** Im Gegenteil scheint es aufgrund der höheren Konzentration im Faulturm (in etwa in der Grössenordnung des Rohabwassers) zu einer weiteren Beladung der PAK mit Spurenstoffe aus dem Faulwasser zu kommen, was zu einer Reduktion der rezyklierten Fracht aus dem Faulwasser führt. Weitere Untersuchungen sollten in diesem Zusammenhang jedoch durchgeführt werden.

Im Zuge des Pilotbetriebes bewährte sich die Tuchfiltration als geeignete Alternative zur Sandfiltration zum effizienten Rückhalt der nicht sedimentierten Fein-Fraktion der PAK und es wurden TS-Ablaufkonzentrationen um 2 bis 3 mg/l erreicht. Ein grosstechnischer Einsatz der Tuchfiltration muss jedoch noch erprobt werden.

Die Ergebnisse und Betriebserfahrungen im insgesamt einjährigen Betrieb der halbtechnischen Pilotanlage zur Behandlung kommunalen Abwassers mit Pulveraktivkohle haben aufgezeigt, dass diese Verfahrensoption ein effizientes und wirtschaftliches Eliminationsverfahren für Spurenstoffe ist. Die verschiedenen Varianten lassen sich unter Berücksichtigung der spezifischen örtlichen Verhältnisse vergleichsweise einfach in bestehende kommunale Kläranlagen integrieren. Bei entsprechender Dimensionierung der Anlagen bzw. der Dosiermenge kann der überwiegende Teil der betrachteten organischen Spurenstoffe zu über 90% bzw. für viele Stoffe bis zu 100% adsorbiert werden bzw. werden die Spurenstoffe via Überschussschlammabzug mit der Pulveraktivkohle sicher aus dem System entfernt und in der nachfolgenden Klärschlammbehandlung verbrannt.

2. Projektübersicht

2.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

Da die in Siedlungsabwässern enthaltenen Mikroverunreinigungen aufgrund ihrer i.d.R. schlechten biologischen Abbaubarkeit durch die konventionelle Abwasserreinigung nur unzureichend entfernt werden können, stellen die Abläufe der Kläranlagen neben diffusen Quellen und Leckagen den Haupteintragspfad für die Oberflächengewässer dar. Zwar werden einige dieser Stoffe in den Kläranlagen durch biologische Aktivität, sowie in geringerem Masse durch Sorption an den Belebtschlammflocken abgebaut bzw. zurückgehalten. Um jedoch dauerhaft hohe Eliminationsleistungen (Grössenordnung min. >80%) für ein möglichst breites Stoffspektrum zu erzielen, ist nach heutigem Kenntnisstand eine Nachrüstung bestehender Kläranlagen z.B. durch die Integration zusätzlicher Reinigungsstufen unerlässlich.

Neben oxidativen Verfahren wie der Ozonierung des Kläranlagenablaufs ist auch eine adsorptive Behandlung mit PAK grosstechnisch machbar und wirtschaftlich vertretbar, um Spurenstoffe in derselben Grössenordnung wie bei der Ozonierung aus dem Abwasser zu eliminieren. Im Zuge dieser Behandlung werden die im Abwasser enthaltenen Mikroverunreinigungen grösstenteils an der PAK adsorbiert und so dem Abwasser entzogen. Voraussetzung für den grosstechnischen Einsatz dieses Verfahrens ist jedoch ein nahezu vollständiger Rückhalt der dosierten Kohle bzw. die sichere Abtrennung vom gereinigten Abwasser durch Sedimentation und Filtration, um einem Eintrag ins Gewässer vorzubeugen.

Am 1. Oktober 2009 gab das Bundesamt für Umwelt in seinem Synthesebericht bekannt, dass es innerhalb der Schweiz einer Nachrüstung von rund 100 vorwiegend grösseren Kläranlagen bedarf, um den Eintrag von organischen Spurenstoffen aus der Siedlungswasserwirtschaft in die Umwelt signifikant zu reduzieren. Für die künftige Umsetzung dieser Vorhaben stellen praxisorientierte Voruntersuchungen und Pilotierungen eine wichtige Entscheidungsgrundlage dar, da es bis heute nur wenige konkrete Erfahrungen mit dem Einsatz von PAK auf kommunalen Kläranlagen gibt. Der Betrieb von Pilotanlagen sollte daher neben allgemeiner Betriebserfahrung auch weitere Klärung zu den Einsatzmöglichkeiten sowie der Leistungsfähigkeit einer PAK-Behandlung von konventionell gereinigtem Abwasser liefern. Dies soll erlauben die Eignung des Verfahrens für den Einsatz in typischen kommunalen Abwasserreinigungsanlagen der Schweiz beurteilen zu können.

2.2 Versuchsabschnitte und durchgeführte Untersuchungen

Das Projekt gliederte sich in 3 Phasen:

/// Phase 1 (Januar 2008 - April 2009)

In Projektphase 1 wurde der Ablauf einer bestehenden, vorgeschalteten Belebungsanlage genutzt und ein *Sequencing Batch Reactor* (SBR) in Betrieb genommen, um das biologisch gereinigte Abwasser nachgeschaltet mit PAK zu behandeln. Dabei verblieb die PAK über mehrere Tage im Adsorptions-SBR, während das Wasser eine viel kürzere Aufenthaltszeit von 1 - 6 h hatte. Neben der Evaluierung der allgemeinen Verfahrenstechnik in Bezug auf die erforderliche Dosiermenge von PAK und Flockungsmitteln wurden unter Anwendung dieser Pilotierung auch Versuche zur

Adsorptionskinetik, sowie der Adsorptionskapazität von PAK durchgeführt. Weiterhin wurde der Einfluss der mittleren Aufenthaltszeit von PAK (Schlammalter) in Bezug auf die Eliminationsleistung von Spurenstoffen untersucht.

Zusätzlich wurden Batchexperimente durchgeführt, mit dem Ziel Adsorptionsisothermen, Adsorptionskinetik sowie den Einfluss des Hintergrund-DOC und des Fällmittels näher zu beschreiben.

/// Phase 2 (Mai 09-November 09):

Aufbauend auf die in Phase 1 gewonnen Erkenntnisse und Betriebserfahrungen wurde in Phase 2 eine 2-strassige, konventionelle Durchlaufanlage aufgebaut. Der bereits in Phase 1 eingesetzte Adsorptionsreaktor und ein zusätzlicher Filter (Tuchfilter) wurde einer nitrifizierend/denitrifizierende Pilotanlage nachgeschaltet, um zudem Untersuchungen zum effektiven Rückhalt der PAK durchführen zu können. Eine zweite konventionelle Belebungsanlage ohne PAK-Dosierung wurde als Referenz betrieben.

Zunächst wurde die Spurenstoffeliminationsleistung der Anlage ohne Rückführung der Überschussskohle aus dem Adsorptionsreaktor in die Biologie bei einer Dosierkonzentration von $10 \text{ mgPAK/l}_{\text{Abwasser}}$ getestet. Im Anschluss daran wurden vergleichbare Messkampagnen mit PAK-Rückführung in die Biologie durchgeführt, um eine bessere Ausnützung der Adsorptionskapazität der dosierten Kohle zu erreichen (Gegenstromprinzip).

Des Weiteren wurden im Rahmen von Phase 2 Batchversuche zur Spurenstoffelimination von Abwässern verschiedener Kläranlagen durchgeführt. Ziel der Versuche war es, weitere Klärung zum Einfluss des DOC-Gehaltes des gereinigten Abwassers zu erhalten, da dieser in Konkurrenz zu den Spurenstoffen bei der Adsorption steht. Die Höhe des DOC-Gehaltes im Ablauf ist u.a. eine Funktion des Reinigungsgrades der Kläranlagen (Schlammalter) und der Abwasserzusammensetzung.

/// Phase 3 (Dezember 09 - Juni 2010):

In der letzten Projektphase wurde die Dosierung von unbeladener PAK direkt in die biologische Stufe untersucht. Ziel dieser Phase war es insbesondere die Interaktion zwischen Biomasse und PAK zu charakterisieren.

Anhand des 2-strassigen Betriebs sollten u.a. Erkenntnisse über die Wirkung einer möglichen Hemmung der Nitrifikanten gewonnen werden. Daneben sollte weitere Klärung hinsichtlich einer möglichen Reduktion der Sorptionskapazität der PAK in der Biologie, aufgrund der im Vergleich zum Kläranlagenablauf höheren Hintergrund DOC sowie durch einen möglichen Bewuchs der PAK Oberfläche gewonnen werden.

Zur Untersuchung des Verhaltens der mit Mikroverunreinigungen beladenen PAK in der Faulung und bei den nachfolgenden Behandlungsschritten der Klärschlamm Entsorgung wurden Batchversuche mit Faulwasser durchgeführt. Zentral war hierbei insbesondere die Frage, ob die im Faulturn herrschenden Bedingungen (DOC, pH, T) eine etwaigen Rücklösung (Desorption) der auf der PAK adsorbierten Spurenstoffe bewirken könnten. Diese Frage ist letztlich von entscheidender Bedeutung für die Beurteilung des Verfahrens bei Anlagen mit Faulung, da die

Spurenstoffe gesetzt den Fall über das Faulwasser wieder zurück in den Zulauf zur Kläranlage gelangen würden, anstatt mit dem Klärschlamm verbrannt zu werden. In genanntem Fall müsste daher auf die Rückführung von PAK in die Biologie (und damit Schlammfäulung) verzichtet und auf Verfahren mit separater Behandlung der Überschussschle zurückgegriffen werden. Das Gleiche gilt, wenn in Zukunft der Klärschlamm wieder landwirtschaftlich verwertet werden soll.

3. Grundlagen

3.1. Adsorbenz Pulveraktivkohle

3.1.1 Herstellung

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Aktivkohle sind oft kohlenstoffreiche Substanzen, wie beispielsweise Steinkohle, Braunkohle, Anthrazit, Kokosnussschalen, Olivenkerne oder Holz, wobei das Hauptausgangsmaterial für die meisten Kohlen, die später in der Abwasserreinigung eingesetzt werden, aus Kohle, Holz und Kokosnussschalen besteht. Die zugrunde liegende Zusammensetzung der Rohstoffe beeinflusst die späteren Charakteristika und die Leistungsfähigkeit der Aktivkohle maßgeblich. Häufig wird das Ausgangsmaterial, i.d.R. in stark zerkleinerter Form, einer zweistufigen Pyrolyse ausgesetzt. Wobei in der ersten Stufe bei Temperaturen von $>300^{\circ}\text{C}$ die Abspaltung von Wasser erfolgt und ein Teil der unerwünschten flüchtigen Bestandteile ausgetrieben wird, wodurch erste Hohlräume und poröse Strukturen entstehen. Im zweiten Schritt wird das Material in Gegenwart von inerten Gasen bei Temperaturen von $600 - 900^{\circ}\text{C}$ zu graphitähnlicher Struktur gebracht.

In einem letzten Schritt erfolgt die sog. *Aktivierung* der so entstandenen Rohkohle, häufig in Drehrohr- oder Wirbelschichtöfen. Die Art und Weise der Aktivierung bestimmt ebenfalls entscheidend die spezifischen Charakteristika des Endproduktes. Bei PAK für den Einsatz im Bereich der weiterführenden Abwasserbehandlung wird in der Regel das Verfahren der Gasaktivierung (Dampfaktivierung) angewandt. Hierbei wird das bereits verkockte Material bei Temperaturen von $700 - 1000^{\circ}\text{C}$ dem oxidierenden Einfluss eines Gasstromes (z.B. Wasserdampf, CO_2 , Luft, etc.) ausgesetzt. Als Folge entstehen zusätzliche kleine Porenöffnungen am Kohlekorn, wodurch sich die spezifische innere Oberfläche auf bis zu $1500\text{m}^2/\text{g}$ PAK vergrößert. Somit entspricht die innere Oberfläche von lediglich 5g PAK in etwa der Fläche eines Fußballfeldes.

Neben der Dampfaktivierung ist auch eine Aktivierung mit Phosphorsäure möglich. Diese Aktivkohlen sind jedoch nicht für den Einsatz in der kommunalen Abwasserreinigung geeignet, da diese Kohlen Rückstände bzw. Phosphor der Säureaktivierung in das gereinigte Abwasser abgeben.

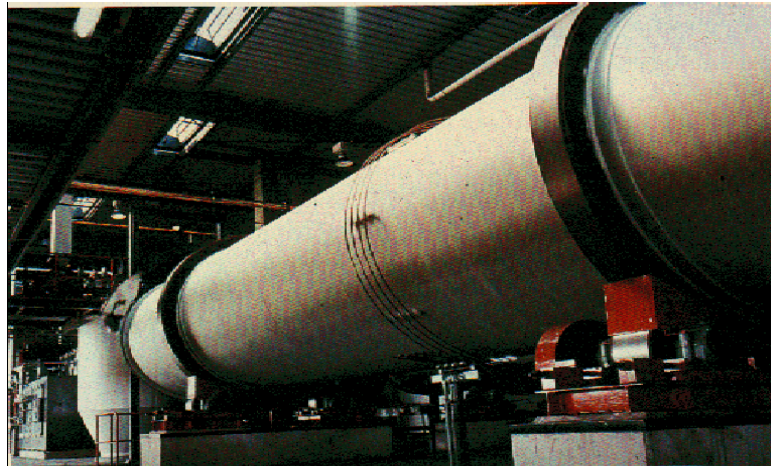


Abbildung 3: Drehrohrofen zur Gasaktivierung von Aktivkohle (Herzer et al. 2007)

Derartige kleine Porenöffnungen mit einem mittleren Porendurchmesser von <1 nm bezeichnet man als Mikroporen. Sie sind von entscheidender Bedeutung für den Adsorptionsprozess und machen mit einem Anteil von ca. 95% den Grossteil der inneren Oberfläche der PAK aus. Das Aufnahmevermögen von Pulveraktivkohle liegt nicht selten in derselben Größenordnung wie deren Eigengewicht. Somit gilt Aktivkohle nach wie vor als das Material mit den stärksten adsorptiven Eigenschaften und der größten inneren, adsorptiv wirksamen Oberfläche.

Da Aktivkohlen bedingt durch die Art und Zusammensetzung der jeweils eingesetzten Rohmaterialien und durch die Art und Weise des Aktivierungsverfahrens zum Teil erhebliche Unterschiede hinsichtlich ihrer qualitativen und adsorptiven Eigenschaften aufweisen, sind zur näheren Charakterisierung derer bestimmte Kennzahlen erforderlich.

3.1.2 Kennzahlen

Zu den typischen Kennzahlen, die einerseits dazu dienen, die Adsorptionseigenschaften der PAK zu charakterisieren und somit erste Hinweise im Hinblick auf die Eignung der Aktivkohle für einen bestimmten Anwendungsfall geben, gleichzeitig aber auch dem Hersteller als Qualitätskontrolle dienen, zählen u.a.:

/// Jodzahl (Jodadsorptionszahl)

Die Jodzahl gilt als einer der gängigsten und wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der Adsorptionsleistung von Aktivkohlen. Diese gibt an, welche Menge an Jod bei einer definierten Jod-Restkonzentration in Lösung ($c_{\text{end}} = 0,02$ mol/l Jod) pro g PAK adsorbiert werden kann. Da bei Jod davon auszugehen ist, dass eine monomolekulare Bedeckung auf der Oberfläche erreicht wird (d. h. genau ein Jodatome auf einem Adsorptionsplatz), erhält man deshalb mit dieser Methode Zahlenwerte, die sowohl hinsichtlich Tendenz als auch hinsichtlich ihrer Größe mit der spezifischen oder aktiven Oberfläche der Aktivkohle (m^2/g) in etwa übereinstimmen (Wistuba et al. 2004). Aktivkohlen die in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden, weisen üblicherweise Jodzahlen von 600 bis 1000 mg/g auf (Langbein et al. 2009).

/// Innere Oberfläche

Die massenbezogene spezifische Oberfläche wird aus experimentellen Daten mittels der sog. BET-Methode (Analyseverfahren zur Grössenbestimmung von Oberflächen mittels Gasadsorption) errechnet. Sie wird in der Einheit $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ angegeben.

/// Molassezahl (Molasse-Entfärbeleistung)

Diese gilt als Mass für den Grad der Entfärbung einer standardisierten Melassenlösung. Die Molassezahl nimmt mit zunehmender Adsorptionskapazität ab, da weniger PAK benötigt wird, um die tiefblaue Lösung zu entfärben. Molassezahlen verschiedener Aktivkohlen variieren stark. Bei guten Aktivkohlen liegen die Werte $<300 \text{ mg}$ (Wistruba et al., 2004). Da Molasse in erster Linie aus verhältnismässig grossen Molekülen besteht, gilt dieser Parameter als Mass für den Gehalt an Makroporen.

/// Methylenblau-Adsorption

Diese beschreibt das Volumen einer 0.15%igen Methylenblaulösung, das durch 100 mgPAK (Trockensubstanz) innerhalb einer vorgegebenen Zeit von 5 min entfärbt wird. Da die Methylenblau-Adsorption genau wie die Molassezahl jedoch nur bestimmte Porengrössen beschreibt, lassen sich hierbei allenfalls grobe Tendenzen hinsichtlich des Einsatzes in kommunalem Abwasser ableiten.

/// Korngrössenverteilung

Diese wird durch Siebanalyse bestimmt. In der Regel ist eine Kohle mit hohem Feinanteil (z.B. $<45 \mu\text{m}$) für den Prozess wünschenswert.

/// Dichte

Die Dichte von Aktivkohle wird durch das Porenvolumen und die Partikelgrössenverteilung bestimmt. Idealerweise ist die Dichte daher möglichst gering.

3.1.3 Grundbegriffe der Adsorption

Als *Adsorption* bezeichnet man den Prozess der Anlagerung flüssiger oder gasförmiger Substanzen an der Oberfläche von Festkörpern respektive an der Grenzfläche zweier Phasen. Das Adsorptionsmittel wird als *Adsorbens* und der zu adsorbierende Stoff vor der Adsorption als *Adsorptiv* respektive im adsorbierten Zustand als *Adsorbat* bezeichnet. Der Umkehrprozess der Adsorption, d. h. die Freisetzung eines Stoffes von der Oberfläche des Adsorptionsmittels in die flüssige Phase, bezeichnet man *Desorption*. Adsorption und Desorption sind miteinander in Konkurrenz stehende Prozesse, d. h. sie finden gleichzeitig statt.

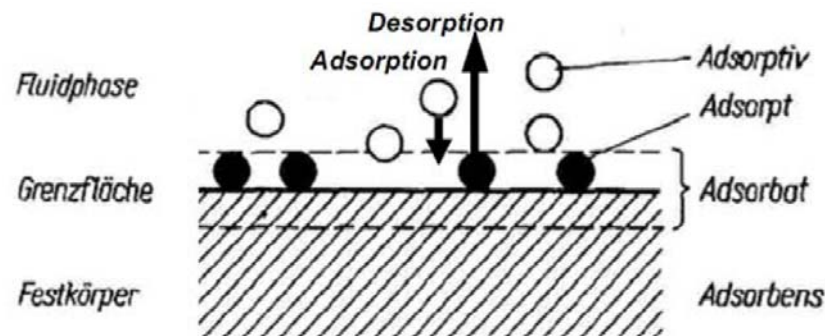


Abbildung 4: Grundbegriffe der Adsorption (Brehm, 2009)

Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen physikalischer (*Physiosorption*) und chemischer (*Chemisorption*) Adsorption.

Die physikalische Adsorption wird in erster Linie durch elektrostatische Anziehungs- und Van-der-Waals-Kräfte verursacht. Das sind schwache elektrostatische Kräfte, die daher rühren, dass die Atome an der Oberfläche, im Gegensatz zur Situation im Innern eines Festkörpers, nicht nach allen Seiten hin gebunden sind und daher Wechselwirkungen mit Fremdstoffen eingehen können. Da es sich hierbei um vergleichsweise schwache Kräfte handelt, ist der Vorgang reversibel. Der adsorbierte Stoff bleibt in seiner chemischen Natur unverändert. Im Gegensatz hierzu wirken bei der chemischen Adsorption Valenzkräfte, d. h. es kommt zu einer chemischen Bindung, wodurch der adsorbierte Stoff in seiner chemischen Natur verändert wird.

Im Bereich der Spurenstoffelimination aus dem Abwasser spielen in erster Linie physikalische Adsorptionsvorgänge eine Rolle.

3.1.4 Bedeutung von Aktivkohle für die Wasseraufbereitung

Der Prozess der Aktivkohleadsorption ist seit Jahren ein etabliertes Verfahren der Trinkwasseraufbereitung und wird in den meisten modernen Wasserwerken zur Behandlung von Oberflächenwasser eingesetzt. Auch in der Abwasseraufbereitung kommen Adsorptionsverfahren - wie beispielsweise zur Reinigung und Entfärbung von Industrieabwässern - bereits seit Jahrzehnten zum Einsatz, wobei Aktivkohle das am häufigsten eingesetzte Adsorbens ist.

Bei der Behandlung von Industrieabwasser bzw. von kommunalem Abwasser mit hohem Industrieabwasseranteil lag der Schwerpunkt der Anwendung bisher bei der Abtrennung von schwer oder biologisch nicht abbaubaren Substanzen, halogenorganischen Verbindungen (AOX) oder Farbstoffen. Insbesondere im Hinblick auf die Elimination von Spurenstoffen könnten neben der Ozonierung auch Verfahren der Aktivkohleadsorption im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung künftig deutlich an Bedeutung gewinnen.

3.1.5 PAK vs. Festbett-Adsorber

Festbett-Adsorber, häufig auch als *Aktivkohlefilter* oder *Adsorptionsfilter* bezeichnet, sind eine einfache Ausführung des Flüssigphasenadsorbers. Das Festbett das i.d.R. aus gekörnte Kohlen auch „granulierte Aktivkohlen (GAK)“ besteht, wird von der zu reinigenden Flüssigkeit

durchströmt, wobei die Adsorptivmoleküle adsorbieren. Charakteristisch für diesen Prozess ist eine durch das Festbett wandernde Adsorptionszone. Ist die Kapazitätsgrenze des Filterbettes erschöpft, muss der Adsorber außer Betrieb genommen werden, um das Adsorbens zu regenerieren oder auszutauschen. Wesentliche Vor- und Nachteile der Abwasserbehandlung mittels PAK gegenüber der Anwendung mit Festbett-Adsorbentien sind in *Tabelle 1* stichpunktartig aufgelistet:

Tabelle 1: Vor und Nachteile von PAK gegenüber granulierter Aktivkohle („Aktivkohlefilter“)

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Deutlich geringere Kohlemenge für die gleiche Eliminationsleistung erforderlich, da Aktivkohlefilter durch DOC-Vorbelegung an Sorptionskapazität verliert (Boller et al., 2008) 	<ul style="list-style-type: none"> • Regenerierung der Pulverkohle bislang unwirtschaftlich, Entsorgungsproblematik
<ul style="list-style-type: none"> • Schnellere Adsorptionskinetik aufgrund kürzerer Diffusionswege 	<ul style="list-style-type: none"> • Belastung des Wassers durch Feststoffe macht i.d.R eine nachgeschaltete Filtration erforderlich
<ul style="list-style-type: none"> • Dosiermenge je nach Bedarf variierbar. Möglichkeit der zeitlich begrenzten Anwendung nach Bedarf. 	<ul style="list-style-type: none"> • Keine Zusätzliche Abscheidung von Trübstoffen
<ul style="list-style-type: none"> • Kein Konzentrationsanstieg über den Zulaufwert durch Durchbucheffekte 	<ul style="list-style-type: none"> • Unter Umständen: Gefahr der Staubentwicklung
<ul style="list-style-type: none"> • Bei Mehrstufiger Anwendung: Gute Ausnutzung der Adsorptionskapazität 	<ul style="list-style-type: none"> • Bei einstufiger Anwendung: Schlechte Ausnutzung der Adsorptionskapazität aufgrund tiefer Ablaufkonzentration

In der Regel ist für den Einsatz von Aktivkohle im Abwasserbereich die Anwendung von PAK gegenüber einem Festbett-Adsorber vorzuziehen, da hier bei geschickt gewählter Dosierweise der Verbrauch an Kohle für die gleiche Eliminationsleistung i.d.R. deutlich geringer ausfällt. Bei einstufig betriebenen Festbett-Adsorbentien wird durch eine vorgängige Belegung durch Hintergrund DOC die Adsorptionskapazität für Spurenstoffe vermindert. Durch eine zweistufige Betriebsweise kann die Kapazität der Aktivkohlefilter besser ausgenutzt werden.

3.2 Verfahrensoptionen zur PAK-Anwendung in ARA

Allgemeines Hauptziel jeder PAK-Anwendung bildet i.d.R. eine möglichst hohe und schnelle Beladung der Aktivkohle, verbunden mit einer ebenso schnellen Reduktion der zu adsorbierenden Stoffe (Adsorbat) in der gelösten Phase des Abwassers, um selbst bei geringen Kontaktzeiten hohe Wirkungsgrade zu erzielen. Hierbei beeinflusst insbesondere der Zugabort in der Kläranlage die Adsorptionskapazität der eingesetzten PAK in entscheidendem Masse.

Die häufigsten Verfahren zur weitergehenden Abwasserbehandlung mittels Aktivkohle stellen nachgeschaltete Behandlungsverfahren dar. Hierbei wird der Kläranlagenablauf zunächst mit der PAK in Kontakt gebracht und Selbige, nach einer vorgegebenen Adsorptionszeit, in einer nachfolgenden Trennstufe (i.d.R. Sedimentation/Filtration oder Membranseparation) wieder vom gereinigten Abwasser abgetrennt. Derartige nachgeschaltete Verfahren bieten insbesondere den Vorteil, dass die Konzentration an gut adsorbierbarem DOC, der mit den Mikroverunreinigungen in Konkurrenz um die vorhandenen Adsorptionsplätze der PAK steht, im biologisch gereinigten Abwasser verhältnismässig gering ist. Bei allen nachgeschalteten PAK Anwendungen ist prinzipiell statt einer einstufigen - auch eine zwei oder mehrstufige PAK-Anwendung denkbar, hierbei wird die in der nachgeschalteten Adsorptionsstufe zudosierte und bereits beladene Überschusskohle zur besseren Ausnutzung der Restadsorptionskapazität in die vorgeschaltete biologische Stufe eingeleitet (Gegenstromführung).

Eine weitere, ausschliesslich einstufig anwendbare, verfahrenstechnische Option stellt die Direktdosierung von unbeladener PAK in die biologische Stufe dar. In diesem Fall steht dem höheren Konzentrationsgradienten zwischen Adsorbat und wässriger Phase eine höhere Konzentration an DOC-Matrix gegenüber, die sich hinderlich auf die Adsorption von Spurenstoffe auswirkt.

Die folgenden Kapitel geben eine Übersicht über möglichen Verfahrenskonzepte bzw. Varianten zur Abwasserbehandlung mittels PAK.

3.2.1 Nachgeschaltete Behandlung in separatem Adsorptionsreaktor mit anschliessender Abtrennung der PAK

Die Dosierung der PAK erfolgt in einen separaten Adsorptionsreaktor, wo sie mit dem biologisch gereinigten Abwasser in Kontakt gebracht wird. Nach einer vorgegebenen Kontaktzeit (15 - 30 min) wird die beladene Kohle vom gereinigten Abwasser abgetrennt und zum Zweck der weiteren Beladung in den Adsorptionsreaktor rezykliert. Zur Abtrennung kann wahlweise eine Sedimentation in Kombination mit einer Filtration (*siehe Abbildung 5, A*) oder eine Membranseparation (*Abbildung 5, B*) zum Einsatz kommen. Im ersten Fall wird dem Adsorptionsreaktor in der Regel auch Flockungsmittel zudosiert, um die Effizienz der Abtrennung durch Sedimentation der PAK zu erhöhen.

Dennoch kann zum Schutz der Vorfluter in der Regel nicht auf die Filtration im Anschluss an die Sedimentation verzichtet werden, insbesondere unter Berücksichtigung des Umstandes, dass ein Feinanteil der PAK trotz Flockung nach wie vor teilweise schlecht sedimentiert. Für die Ausgestaltung der Filtrationseinheit kommt neben einer Sandfiltration auch eine Tuchfiltration in Frage. Allerdings bietet der Einsatz der Sandfiltration zusätzlich den Vorteil, eines biologischen

Teilabbau einiger Spurenstoffe durch biologische Prozesse innerhalb des Filterbetts, die bei der hinsichtlich Investitionskosten kostengünstigerer Tuchfiltration nicht gegeben ist. Das bei der Rückspülung der Filtrationseinheit anfallende, kohlehaltige Spülwasser wird in den Zulauf der Kläranlage oder vorzugsweise zur Ausnutzung des Gegenstromprinzips in die Biologie zurückgeführt.

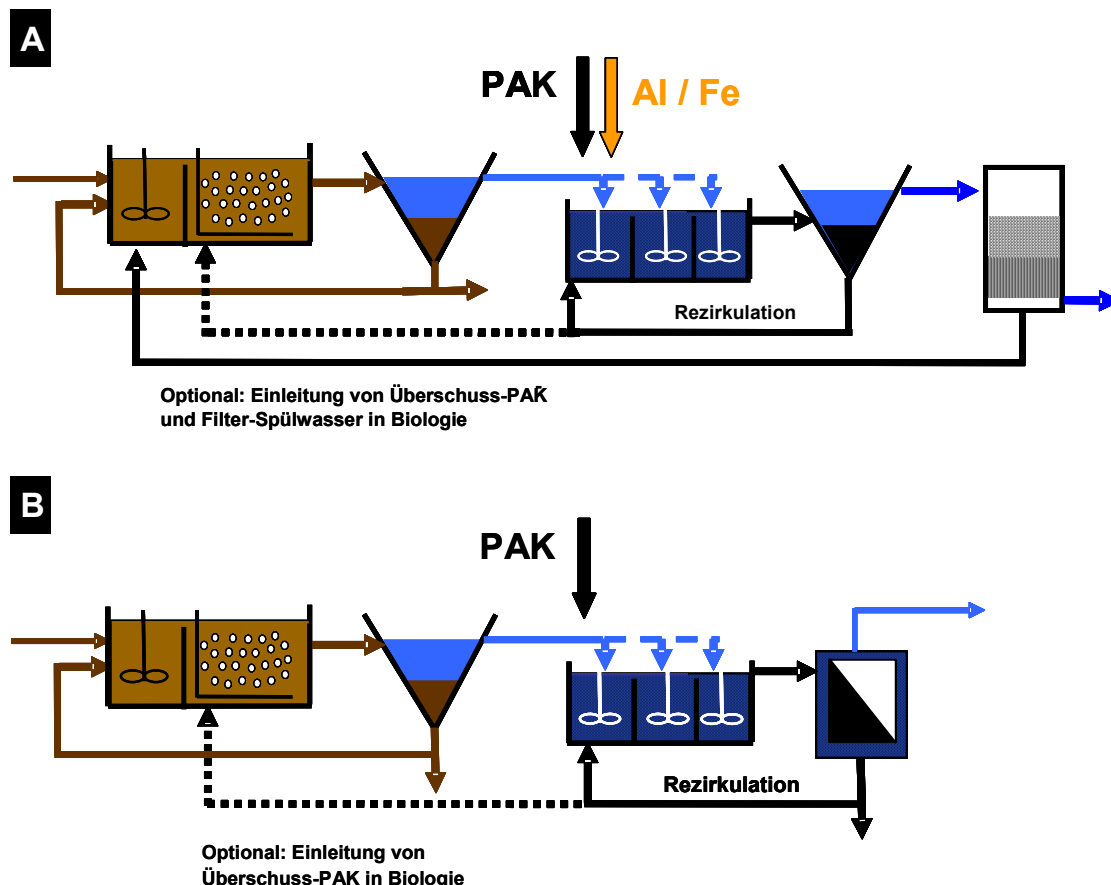


Abbildung 5: PAK-Behandlung in einem separaten Adsorptionsreaktor mit anschließender Abtrennung der Kohle mittels Sedimentation und Filtration (A) oder Membranseparation (B)

Durch die Sedimentation und die Rezirkulation der PAK in den Adsorptionsreaktor ist die Kontaktzeit von Abwasser und PAK von der hydraulischen Aufenthaltszeit des Abwassers entkoppelt, die Verweilzeit der PAK im System (Schlammalter) durch mehrmaliges Sedimentieren/Rezirkulieren beliebig variiert werden kann.

Wie bereits erwähnt, beinhaltet die Behandlung des Kläranlagenablaufs mit Aktivkohle den Vorteil, dass die Konzentration an konkurrierenden DOC-Verbindungen durch die vorherige biologische Reinigung des Abwassers vergleichsweise gering ist (DOC-Konzentration rd. 5-10 mg/l), wodurch eine bessere Anlagerung der Spurenstoffe an die PAK-Oberfläche ermöglicht wird.

Bei beiden in *Abbildung 5* aufgezeigten Verfahren kann die dem Adsorptionsreaktor entnommene Überschuss-PAK zusammen mit dem Rückspülwassers der Filtrationseinheit in die Biologie

zurückgeführt werden, um so die PAK aufgrund der dort höheren Konzentrationsgradienten bzw. höheren Spurenstoffkonzentration zusätzlich zu beladen und so die Effizienz und Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. In diesem Fall verlässt die PAK das System via Überschussschlammabzug aus der Biologie und gelangt in die Behandlungsschritte der Klärschlammentsorgung. Zu berücksichtigen bleibt allerdings, dass eine landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm in diesem Fall nicht weiter in Frage kommt und der Schlamm folglich verbrannt werden muss, um die enthaltene Organik bei hohen Temperaturen zu zerstören.

3.2.2 Dosierung in den Flockungsraum einer Sandfiltration

Eine weiter verfahrenstechnische Option stellt die Zugabe von PAK und Flockungsmittel in einen vorgeschalteten Flockungsraum mit anschliessender Sandfiltration (Raumfilter) dar. Die zusätzliche Sedimentation nach einem Adsorptionsreaktor entfällt und der Kontaktreaktor (Flockungsraum) ist vergleichsweise klein (HRT 15 - 30min). Dieses Verfahren bietet sich besonders bei Kläranlagen an, die bereits mit einer Flockungsfiltration ausgestattet sind, da so bis auf die Infrastruktur für die PAK- und Fällmitteldosierung und Lagerung keine weiteren Investitionen erforderlich wären.

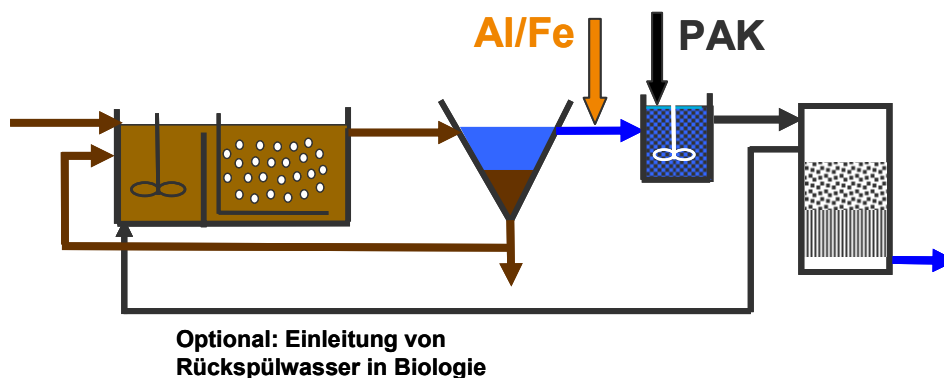


Abbildung 6: Dosierung von PAK und Flockungsmittel in den Flockungsraum des Sandfilters (Prinzip der Flockungsfiltration)

Die im Sandfilter zurückgehaltene PAK adsorbiert die Spurenstoffe aus dem vorbeifliessenden Abwasser. Die hohe Beladung des Filters mit Feststoffen resultiert in einer zunehmenden Erhöhung des Filtrationswiderstandes, so dass der Filter in bestimmten Intervallen (rd. 1 - 0.5x/d) rückgespült werden muss, wobei die beladene PAK von der Filtereinrichtung weggeführt wird. Da eine Sedimentationsstufe zur Abtrennung und Rückführung der PAK in den Flockungsraum (vgl. Abbildung 5, A) fehlt, ist das Schlammalter der PAK abhängig vom zeitlichen Rückspülintervall der Filtrationseinrichtung. Die mittlere Verweilzeit der PAK im Filter entspricht folglich der Hälfte des zeitlichen Rückspülintervalls und übersteigt daher kaum 24 h und ist damit deutlich geringer als in den anderen verfahrenstechnischen Varianten. Mit der Einleitung des Spülwassers in die Biologie zur besseren Ausnutzung der PAK (Gegenstromprinzips, zweistufiges Verfahren) wird das Schlammalter der PAK im Gesamtsystem um das des Biologieschlammes erhöht.

Die aufgezeigte Verfahrensvariante wurde zwischen 2008 und 2010 durch die Eawag erprobt und schrittweise optimiert. In 2010 konnte in einem zweiten grosstechnischen Versuch auf der Kläranlage Kloten/Opfikon der sichere Rückhalt der PAK verbunden mit einer hohen Spurenstoffelimination gezeigt werden (Böhler et al., 2010). Somit stellt diese verfahrenstechnische Option eine mögliche und kostengünstige Alternative dar.

3.2.3 Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe

Eine weitere verfahrenstechnische Option der PAK-Anwendung stellt die Dosierung von unbeladener PAK direkt in die biologische Stufe dar. Grosstechnisch gesehen liessen sich so die Investitionskosten für zusätzliche Reaktoren einsparen und der erforderliche Platzbedarf erheblich reduzieren, da in diesem Fall lediglich eine Dosiereinrichtung nachzurüsten und Platz für die Lagerung vorzusehen ist. Andererseits ist zu erwarten, dass sich die Menge an einzusetzender Kohle deutlich erhöhen wird, da der Hintergrund-DOC dort - im Vergleich zum Ablauf der Nachklärung - in höherer Konzentration vorliegt. Ausserdem ist die Zugänglichkeit der Kohlepartikel durch deren Einbindung in die Schlammmatrix und die Belegung mit extrazellulärer polymerer Substanz (EPS) möglicherweise eingeschränkt (Baumgarten, 2007). Auch bedarf es bei dieser Variante einer Filtration.

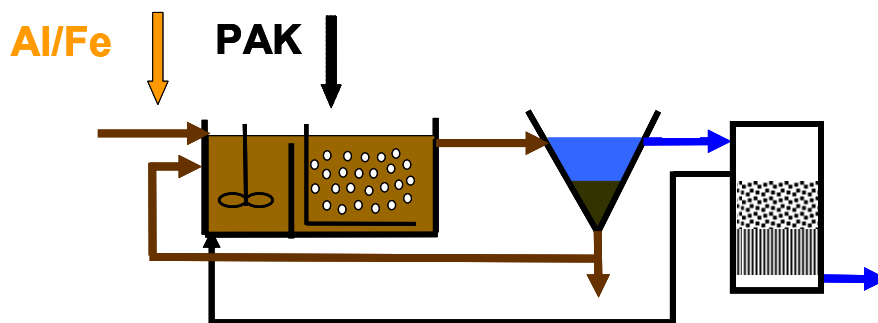


Abbildung 7: Dosierung von PAK in den Belebtschlamm

3.3 Energetische und wirtschaftliche Aspekte der PAK-Anwendung

Nachfolgende Ausführungen und Kalkulationen sollen eine grobe Abschätzung der Investitionskosten für weitergehende bauliche Massnahmen und Betriebskosten für eine Spurenstoffelimination mittels Aktivkohle aufzeigen.

Die Grundlegenden Daten zu dieser Kostenbetrachtung entstammen der Kostenstudie des Ingenieurbüro Hunziker (Winterthur), welche ebenfalls im Rahmen des laufenden Forschungsprojektes „Strategie MicroPoll“ durchgeführt wurde (BAFU, 2008).

In einem ersten Schritt wurden sechs Kläranlagen unterschiedlicher Grösse ausgewählt (Tabelle 2). Für diese Anlagen wurden eine PAK-Behandlungsstufe zur weitergehenden Abwasserreinigung dimensioniert und anhand von Richtofferten deren Investitionskosten abgeschätzt (Genauigkeit $\pm 25\%$). Da bei einem Versagen eines weitergehenden Verfahrens keine unmittelbare Gefahr für das Gewässer besteht, wurden die Anlagen nicht redundant ausgelegt. Aus diesen Schätzungen wurden dann über Regressionskurven die Kosten für Kläranlagen anderer Grössen hochgerechnet.

Die Kostenberechnungen beinhalten die eigentliche Behandlungsstufe, sowie die dadurch notwendigen weiteren Verfahrensschritte und Zwischenhebwerke. Dabei wurde von dem in *Abbildung 5 A* dargestellten Verfahrensschemata ausgegangen (Adsorptionsreaktor mit Sedimentation und anschliessender Sandfiltration). Es wurde unterschieden in Investitions-, Kapital- und Betriebskosten.

Im Zuge der Berechnung der Kapitalkosten wurden die baulichen Investitionen über 30 Jahre, die Anlagentechnik über 12 Jahre bei einem Zinssatz von 4.5% abgeschrieben.

Tabelle 2: Jahreskosten in 1000 Franken bei Belastung im Vollausbau (Kontaktreaktor und zweite Nachklärung und Sandfiltration), niedrige Dosierung: 10 gPAK/m³, hohe Dosierung: 20PAKg/m³ (aus C. Abegglen et al. (2009))

aktuelle Belastung in 2005 / Vollausbau in EW	Ara Untersee (5600 / 6100)	Ara Aadorf (14400 / 18000)	Ara Furt (29500 / 37700)	Ara Au (66000 / 66000)	Ara Region Luzern (225000 / 250000)	Ara Werdhölzli (590000 / 600000)
Jahreswassermenge in 2005 in Mio m ³ /a	Berlingen	Aadorf	Stadt Bülach	Stadt St. Gallen		Stadt Zürich
	0.66	2.54	3.34	8.05	31.52	72.66
niedrige Dosierung						
Betriebskosten (kFr)	116	302	422	679	2'465	5'176
Jahreskosten (kFr)	535	1'059	1'482	1'863	5'003	10'907
hohe Dosierung						
Betriebskosten (kFr)	152	447	625	1'062	4'212	8'660
Jahreskosten (kFr)	571	1'204	1'685	2'246	6'750	14'390

Die Kosten für die weitergehenden Verfahrensstufen sowie die relativen Anteile der Investitions- und Betriebskosten unterscheiden sich erwartungsgemäss deutlich nach Anlagengrösse. Die höhere Dosierung verursacht bei kleinen Anlagen Mehrkosten von unter 20%, während es bei grossen Anlagen knapp 50% ausmacht. Die spezifischen Kosten für die PAK-Behandlung belaufen sich auf 0.15 - 0.47 sFr./m³ in Abhängigkeit der Anlagengrösse und Dosierhöhe. Kostenschätzungen aus anderen Studien kommen zu ähnlichen oder leicht tieferen spezifischen Kosten: Ternes und Joss, (2006) schätzen die Kosten auf 0.09 - 0.35 €/m³ für PAK. Metzger und Kapp (2008) berechneten die Kosten für eine PAK-Behandlung im Klärwerk Steinhäule, Ulm, und kamen auf Kosten von 0.03 - 0.05 €/m³ für Anlagen >50'000 EW (ohne Filtration).

Tabelle 3: Spezifische Jahreskosten einer PAK-Behandlungsstufe (Belastung 2005)

	[SFr./m ³ Abwasser]		[SFr./EW*a]	
	14'400 EW	590'000 EW	14'400 EW	590'000 EW
niedrige Dosierung: 10gPAK/m ³	0.42	0.15	74	18
hohe Dosierung: 20gPAK/m ³	0.47	0.20	84	24

Die effektiven Kosten für die Abwasserentsorgung in der Schweiz werden im Durchschnitt auf rund 1.8 sFr./m³ (inklusive Kanalisation, 350 l/E*d) geschätzt (Maurer und Herlyn, 2006). Demzufolge würden die Gebühren beim Einbau einer PAK-Behandlung bei kleineren ARA mit 10'000 EW um 15 – 25 % und bei grösseren ARA um 5 - 10 % ansteigen (Tabelle 3). Nur eine Kostenschätzung für den Einzelfall der zu erweiternden Kläranlage kann die jeweiligen tatsächlichen örtlich anfallenden Kosten genauer evaluieren.

4. Material und Methoden

4.1 Aufbau und Betriebsweise der Pilotanlagen

4.1.1 Biologischer SBR mit nachgeschalteter Adsorption (Projektphase 1)

Die Pilotanlage bestand aus zwei SBR-Anlagen. Das Verfahrensschema ist in *Abbildung 8* dargestellt. Im ersten SBR wurde mechanisch vorgeklärtes Abwasser biologisch gereinigt. Die genaue Funktionsweise und die Leistung dieses Reaktors sind im 1. Zwischenbericht auf S. 8ff beschrieben, hier wird nicht näher auf dessen Leistung eingegangen, da er lediglich dazu diente, das biologisch gereinigte Abwasser für die nachgeschaltete PAK-Stufe bereit zu stellen. Diesem Reaktor wurden z.T. gezielt Spurenstoffe zudosiert. Auf diese Weise war es möglich, die Zulaufkonzentrationen zur PAK-Stufe zumindest für einige Mikroverunreinigungen zu kontrollieren, sie beispielsweise konstant zu halten.

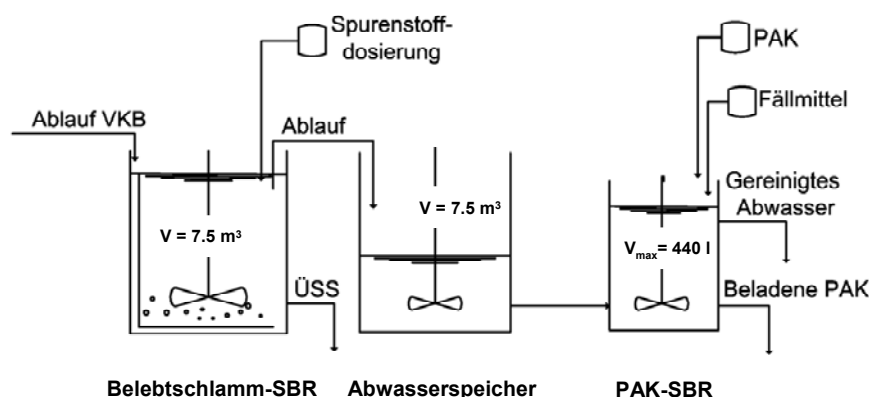


Abbildung 8: Verfahrensschema der Pilotanlage

Der PAK-Adsorptionsreaktor war ebenfalls als SBR ausgebildet, da mit diesem Reaktortyp im Gegensatz zu einem kontinuierlich beschickten Reaktor die Kinetik der Adsorption einfacher untersucht werden kann.

Beide SBR waren über einen Zwischenspeicher miteinander verbunden, so dass ihre Betriebszyklen unabhängig voneinander variiert werden konnten. Die gesamte Anlage war so ausgelegt, dass der Ablauf von zwei Chargen des biologischen Reaktors ausreichte, um den Adsorptionsreaktor während eines ganzen Tages zu betreiben. Überschüssiges, biologisch gereinigtes Abwasser wurde verworfen. Der Betriebszyklus des Adsorptionsreaktors ist in *Tabelle 4* beschrieben. Ein Zyklus dauerte insgesamt 3 h. Während dieser Zeit wurde jeweils die Hälfte des Reaktorinhalts von 312 l ausgetauscht. Die **hydraulische Aufenthaltszeit** im Adsorptionsreaktor betrug somit **6 h**. Bei einem kontinuierlich betriebenen Reaktor wird bei der Bestimmung der Aufenthaltszeit üblicherweise nur das Volumen des durchmischten Beckens berücksichtigt, während die Reaktion im Sedimentationsbecken vernachlässigt wird. Entsprechend verkürzt sich die effektive Aufenthaltszeit in der durchmischten Zyklusphase des Abwassers auf 1.8 h.

Tabelle 4: Typischer Betriebszyklus des Adsorptionsreaktors

Zyklusschritt	Dauer (min)
Start/ Aufrühren	5
Zulaufphase	10
PAK-Dosierung	1
Rühren	1
Fällmittel dosierung	1.7
Schnell rühren	1.5
Adsorptionsphase	35
Überschussschlammabzug	4
Absetzphase	92
Klarwasserabzugsphase	25

Die untersuchten Betriebszustände wurden so gewählt, dass der Einfluss der dosierten PAK-Konzentration und der Aufenthaltszeit der Aktivkohle im Reaktor auf die Spurenstoffelimination untersucht werden konnten. Die Betriebsparameter wurden wie in *Tabelle 5* angegeben variiert. Die PAK-Dosiermenge wurde zwischen 4.2 und 16.2 mgPAK/l variiert, die Aufenthaltszeit der PAK betrug je nach Betriebszustand das 8 bis zu 28-fache der hydraulischen Aufenthaltszeit im durchmischten Zustand von 1.8 h.

Tabelle 5: Untersuchte Betriebszustände (BZ).

Betriebszustand	PAK-Dosierung [mgPAK/l]	Fällmittel-Dosierung [mgAl,Fe/l]	θ_{PAK} [d]	Verhältnis der Aufenthaltszeiten von PAK und Abwasser	DOC Konz. des Abwassers [mgDOC/l]
BZ A	4.4	6.0 Al	2.1	8.6	8.5
BZ B	4.4	23.0 Fe	2.4	9.6	9.0
BZ C	4.2	23.1 Fe	7	28.1	6.0
BZ D	10.5	6.6 Al	2.4	9.7	6.3
BZ E	10.5	6.6 Al	2.4	9.5	6.3
BZ F	16.2	8.6 Al	2.3	9.4	6.2

4.1.2 Konventionelle Durchlaufanlage mit nachgeschalteter Adsorption und Tuchfiltration (Projektphase 2)

4.1.2.1 Prinzipielle Funktionsweise des Verfahrens

Mitte April 2009 wurde mit der Planung und dem Aufbau der Anlage begonnen. Neu aufgebaut wurde eine **Strasse A** (siehe *Abbildung 9*). Diese Strasse bestand aus einer konventionellen biologischen Abwasserbehandlung (CAS), einem Adsorptionsreaktor (SBR) und einer Filtration. Diese Anlagen wurden auf einer Fläche von ca. 20 m² in der Versuchshalle der Eawag installiert.

Strasse B bestand aus einer biologischen Reinigungsstufe mit konventioneller Nachklärung und fungierte als Referenzanlage. Hierzu diente die bestehende halbtechnische Versuchskläranlage der Eawag, die ebenfalls in der Versuchshalle installiert war und bei vergleichbaren Betriebsbedingungen (Schlammalter, Rücklaufverhältnis) wie **Strasse A** betrieben wurde.

Das verwendete Abwasser wurde dem Hauptsammler der Gemeinde Dübendorf entnommen und zunächst mechanisch gereinigt und vorgeklärt, bevor es den biologischen Stufen beider Strassen (A und B) zufluss. Die Beschickung der beiden Biologien erfolgte jeweils kontinuierlich und bei **konstantem Zulauf** mittels Excenterschneckenpumpen. Somit unterlag der Zulauf der Variation der Zulaufkonzentrationen. Die hydraulische Belastung der Anlage war konstant. Pulveraktivkohle kam ausschließlich in Strasse A zum Einsatz.

Folgende Abbildung soll einen Gesamtüberblick über den prinzipiellen Aufbau der Anlage liefern.

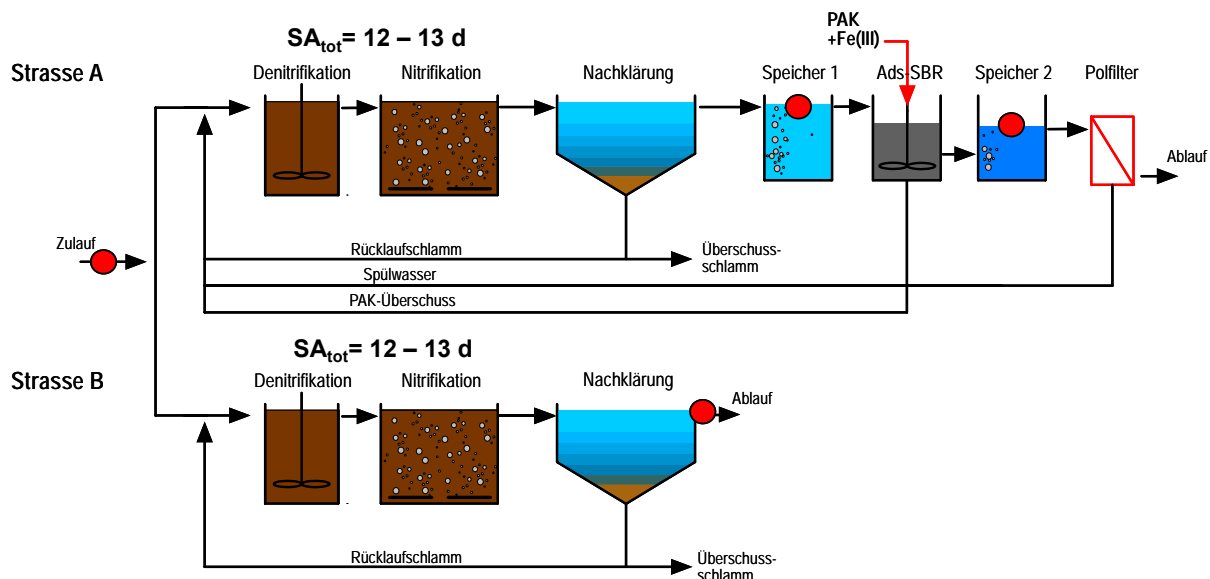


Abbildung 9: Vereinfachtes Verfahrensschema der CAS-PAK-Versuchsanlage. Die zur Untersuchung von Spurenstoffen herangezogenen Probenahmestellen sind in der Zeichnung rot markiert.

Die biologischen Reinigungsstufen der Strasse A und B setzten sich jeweils aus einer Belebung und einem Nachklärbecken zusammen. Die Belebung wiederum bestand aus einem vorgeschalteten, unbelüfteten und gerührten Denitrifikations- sowie einem nachgeschalteten, belüfteten Nitrifikationsbehälter. Zur Denitrifikation wurde der in den Nachklärbecken aussedimentierte Schlamm bei einem Rücklaufverhältnis von 3 kontinuierlich in den Denitrifikationsbehälter der beiden Belebungen rezykliert.

4.1.2.2 Aufbau und Betriebsweise der Anlage

In **Strasse A** wurde im Durchlaufbetrieb mechanisch vorgeklärtes, kommunales Abwasser biologisch behandelt und zunächst in einem Speicherbehälter („Speicher 1“) zwischengespeichert. Der Speicher diente der hydraulischen Entkopplung der kontinuierlich beschickten biologischen Stufe, da der Adsorptionsreaktors (Ads-SBR) batchweise betrieben wurde. In einem 2. Schritt wurde das biologisch gereinigte Abwasser im Adsorptionsreaktor mit PAK in Kontakt gebracht. Um die Sedimentation der i.d.R. schlecht sedimentierbaren PAK-Feinfraktion zu verbessern, wurde dem behandelten Abwasser Fe^{III} -Lösung zur Flockung zudosiert ($0.4gFe/gPAK$) und das dekantierte Abwasser anschliessend über einen Polstoff-Tuchfilter gefiltert.

Zum besseren Verständnis der Funktionsweise der **Strasse A** und um einen Überblick über die Dimension der einzelnen Anlagenkomponenten zu erhalten, nachfolgend ein hydraulischer Längsquerschnitt.

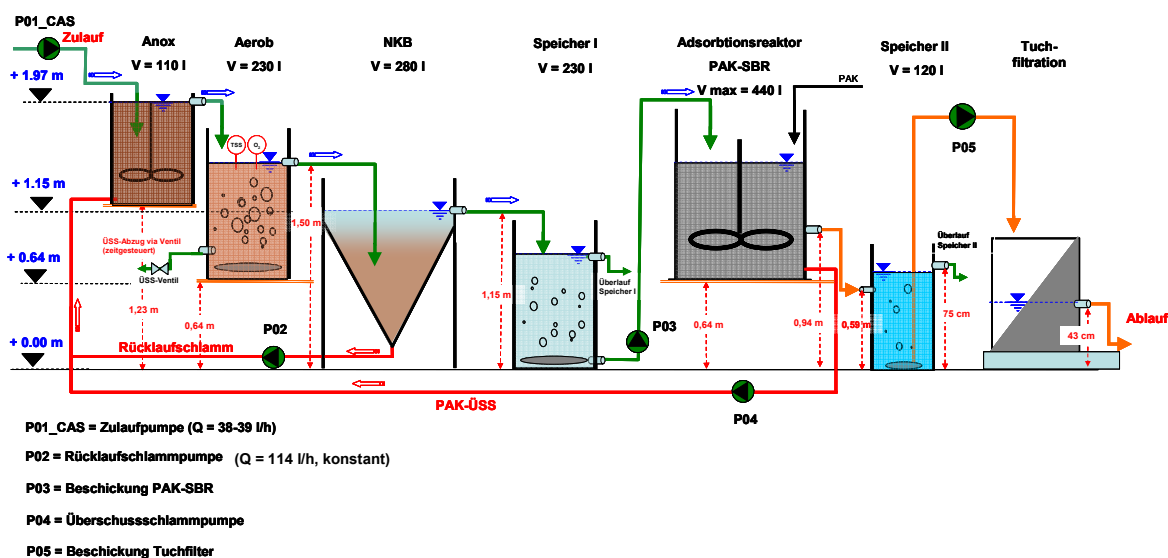


Abbildung 10: Hydraulischer Längserschnitt durch die Pilotanlage Strasse A (mit PAK-Behandlung). Mit dem SBR wurden rund 90% des biologisch gereinigten Abwassers behandelt.

⚡ Konventioneller Teil von Strasse A

Der Zulauf des mechanisch vorgeklärten Rohabwassers ($Q_{zu} = 38 \text{ l/h}$) erfolgte konstant in den **Denitrifikationsbehälter**. Der kontinuierliche gerührte und nicht belüftete Behälter wurde darüber hinaus mit dem im Sedimentationsbecken aussedimentierten Rücklaufschlamm beaufschlagt ($Q_R = 114 \text{ l/h}$), wobei ein Rücklaufverhältnis von 3 eingestellt wurde.

In der Versuchsphase 3 mit direkter PAK-Dosierung in die Biologie erfolgte kurz vor Zulauf des Abwassers in das Denitrifikationsbecken die Zugabe von Fällmittel zur Simultanfällung des Phosphates und Flockung der Feinfraktion der PAK. Gesamthaft wurden dem Zulauf $7 - 8 \text{ mgFe}^{3+}/\text{l}$ hochturbulent zudosiert (vgl. auch Abschnitt zur Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe).

Das Abwasser-Schlammgemisch floss dann im Freigefälle dem **Nitrifikationsbehälter** zu, wo es kontinuierlich mit ausreichend Sauerstoff ($\geq 4 \text{ mgO}_2/\text{l}$) versorgt wurde. Zur Überwachung der gelösten O_2 -Konzentration wurde im Behälter ein Online-Sensor installiert. Die Entnahme des Überschussschlammes ($Q_{ÜSS} \approx 22 \text{ l/d}$) erfolgte über ein Magnetventil aus dem belüfteten und voll durchmischten Nitrifikationsbehälter. Die ÜS-Menge wurde konstant gehalten und fortlaufend mittels Auslitern kontrolliert.

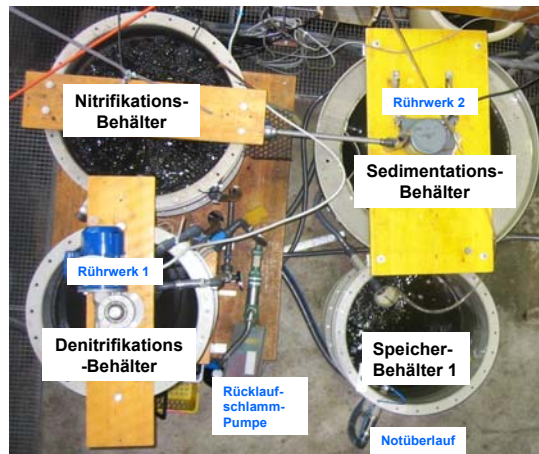


Abbildung 11: Wichtigste Anlagenkomponenten der CAS-Anlage

Das Wasser-Schlammgemisch floss anschliessend im Freigefälle der **Nachklärung** zu, die letztendlich der Abtrennung der Schlammflocken von der Klarwasserphase diente. Das Sedimentationsbecken war als Trichterbecken ausgeführt, wobei der eingedickte Rücklaufschlamm zentral an der tiefsten Stelle des Beckens abgezogen wurde. Um einer Ablagerung von Belebtschlamm an den Wandungen des Behälters vorzubeugen, wurde das Becken mit einem Bürstenräumer ausgestattet, der kontinuierlich bei niedriger Drehzahl (ca.1 rpm) betrieben wurde. Dennoch war die Räumgeschwindigkeit tendenziell leicht zu hoch, was zeitweise zu Aufwirbelungen des sedimentierten Schlammes führte und zeitweise mit einer Verschlechterung der Ablaufwerte einherging.

Das Sedimentationsbecken war mit einer Tauchwand ausgestattet, um den Feststoffabtrieb möglichst gering zu halten. Der Klarlauf floss im oberen Bereich des Beckens über ein Zackenwehr dem nachgeschalteten **Speicherbehälter** zu. Dieser war mit einer grobblasigen Belüftung versehen, welche in bestimmten zeitlichen Abständen intervallweise angesteuert wurde. Auf diese Weise konnte eine vollständige Durchmischung des Reaktors gewährleistet werden, so dass der Zulauf zum PAK-SBR homogen ausfiel. Der Behälter verfügte bei einem Füllstand von 230 l über einen Notüberlauf („Spill over“) um überschüssiges Abwasser abzuführen. Der konventionelle Teil der Strasse A wurde bei einem **Schlammalter** von rd. **12-13 d** betrieben, so dass sich in der Biologie vor der Rückführung der Überschusskohle ein TS-Gehalte von rd. **4 gTS/l** einstellte. In Phasen mit Rückführung der Überschuss-PAK aus dem SBR bzw. in Phasen der direkten PAK-Dosierung erhöhte sich die TS-Konzentration in der Belebung. Das Schlammalter blieb aufgrund der unveränderten Abzugsmenge an ÜSS jedoch weitgehend unverändert bei rd. 12 - 13 d.

/// Adsorptionsreaktor

Im Kontaktreaktor wurde das biologisch gereinigte Abwasser neben PAK auch mit dem Flockungsmittel *Eisen(III)-chlorid* behandelt, um einen möglichst hohen Abtrenngrad der beladenen Kohle vom Klarlauf des Reaktors während der Sedimentationsphase des SBR-Zyklus zu erreichen. Auf diese Weise wurde eine im Vergleich zum Abwasser deutlich höhere Aufenthaltszeit der PAK im Reaktor erreicht. Damit wurde sichergestellt, dass die PAK mehrmals in Kontakt mit frischem Abwasser gebracht wurde und sich eine bestimmte

Altersverteilung der im Reaktor angereicherten PAK einstellte. Entsprechend dem eingestellten PAK-Überschussschlammabzug ergab sich ein mittleres **Schlammalter** von rd. **4 d**. Der Adsorptionsreaktor wurde bei einem Reaktorvolumen von 300 l betrieben. In jedem dreistündigem Zyklus wurden 100 l gereinigtes Abwasser mit PAK behandelt, so dass sich eine hydraulische Verweilzeit von 9 h ergab. Bei einer Dosierkonzentration von 10 mgPAK/l stellten sich im Reaktor TS-Gehalte zwischen **380-430 mgTS/l** ein.

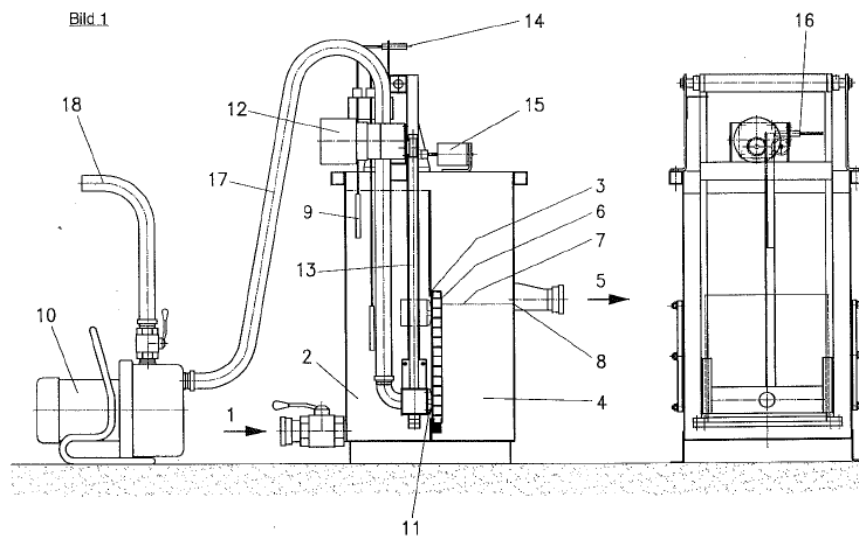
Während bei vorangegangenen Tests in Projektphase 1 noch 6 - 24 mgFe/l_{Abwasserzulauf} dosiert wurden, wurde die Eisenmenge in Phase 2 auf ein in der Praxis umsetzbares Mass von 0.4 mgFe/mgPAK reduziert (dieser Wert ergab sich aus umfangreichen Jar-Tests). Durch die Verringerung des Flockungsmittelinsatzes sollten möglichst praxisnahe Verhältnisse generiert werden, da mit hohen Dosiermengen zwar ein hoher Rückhalt der Kohle erreicht wird, der jedoch einerseits mit hohen Chemikalienkosten andererseits auch mit einem hohen Inertschlammanteil erkauft wird, der im Fall der Rückführung der Überschussschlammkohle als biologisch inaktiver „Ballast“ durch die Anlage geschleust werden muss. Zudem erhöht sich massgeblich der Schlammfall und die damit verbundenen Betriebs- und Entsorgungskosten.

Der Abzug der beladenen Überschussschlammkohle ($Q_{\text{ÜSS}} = 10 \text{ l/Zyklus}$) aus dem Adsorptions-SBR erfolgte über eine volumengesteuerte Membrankolbenpumpe. Durch das Umschalten eines Drei-Wege-Ventils konnte der PAK-ÜSS alternativ verworfen oder zur weiteren Nutzung in das Denitrifikationsbecken der Biologie rückgeführt werden. Über den Vergleich mit der ohne Aktivkohle betriebenen Referenzstrasse konnten so Effekte, die mit der Rückführung der PAK in Zusammenhang stehen, näher beobachtet werden. Im Fall der PAK-Rückführung verliess die beladene Kohle das System über den Überschussschlammabzug aus der Biologie.

Aufgrund der schlechten Sedimentierbarkeit der PAK-Feinfraktion war die erzielte Trennleistung durch die Dosierung von Metallsalzen in Kombination mit anschliessenden Sedimentationsphasen oft zu wenig effektiv, zumal ein nahezu vollständiger Rückhalt der mit Spurenstoffen beladenen Kohle erwünscht ist und somit vor dem Vorfluter zurückgehalten wird. Somit wurde eine Filtrationsstufe nachgeschaltet.

/// **Tuchfilter**

Ziel der Integration dieses speziellen Filtertyps war es, die Leistungsfähigkeit in diesem Anwendungsbereich im Hinblick auf den Rückhalt der schwer sedimentierbaren PAK-Feinfraktion zu evaluieren. Da der Polstoff-Tuchfilter im kontinuierlichen Modus betrieben wurde, ist zur hydraulischen Entkopplung zwischen dem Adsorptions-SBR und der Filtrationseinheit ein weiterer Speicherbehälter („Speicher 2“) zwischengeschaltet (vgl. *Abbildung 12*).



Legende:

- | | | |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 1 Zulauf | 2 Rohwasserkammer | 3 Filtertuch |
| 4 Reinwasserkammer | 5 Ablauf | 6 Gitterplatte |
| 7 min. Wasserspiegel | 8 Überfallkante | 9 Niveausonde |
| 10 Absaugpumpe | 11 Saugleiste | 12 Antrieb Saugleiste |
| 13 Zahnstange | 14 Näherungsschalter „Leiste oben“ | 15 Hubmagnet |
| 16 „Saugleiste unten“ | 17 Saugleitung | 18 Spülwasserleitung |

Abbildung 12: Schnitt durch den eingesetzten Mecana®-Polfilter

Der „Mecana-Mini-Filter“ bestand im Wesentlichen aus einem Stahlbehälter, der in zwei Kammern unterteilt war, wovon die erste das zu reinigende Rohwasser (Rohwasserkammer (2)) aufnahm. Das Wasser floss durch ein Filtertuch (3), das die Feststoffe in der Schmutzwasserkammer zurückhielt, in die zweite Kammer (Reinwasserkammer (4)) und von dort über eine Überlaufkante in den Ablauf (5). Triebkraft für den Filtrationsprozess ist die durch den Zulauf in die Rohwasserkammer entstehende hydraulische Druckdifferenz zwischen beiden Kammern. Das Filtertuch war auf einer Gitterplatte (6) aufgespannt und vollständig im Wasser eingetaucht. Das Reinwasser durchströmte das Filtertuch, wobei die Feststoffe auf dem Tuch zurückgehalten wurden. Je nach Charakteristik der Feststoffe und gewünschter Qualität des Filtrats können Filtertücher unterschiedlicher Materialien und Porenweite eingesetzt werden.

Der minimale Wasserspiegel (7) im Filterbehälter wurde durch die Überfallkante (8) auf Höhe des Ablaufs bestimmt. Setzte sich das Filtertuch im Laufe der Betriebszeit zu, erhöhte sich der Filtrationswiderstand und der Wasserspiegel in der Schmutzwasserkammer stieg langsam an. Stieg der Füllstand über ein bestimmtes Mass hinaus, wurde durch einen Näherungsschalter ein Rückspülmechanismus ausgelöst. Hierbei wurde der am Flies anhaftende Filterkuchen mittels einer Saugleiste abgesaugt, wodurch der Filtrationswiderstand wieder sank und der Durchsatz erhöht wurde. Der Filtrationsprozess wurde bei der Rückspülung nicht unterbrochen. Das abgesaugte Wasser (18) mit den abgelösten Feststoffen (Spülabwasser) konnte wahlweise

abgeführt oder zur besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität der darin enthaltenen Restkohle ebenfalls in die Biologie zurückgeleitet werden.

Der Filter wurde aufgrund der Zulaufbedingungen der Strasse A mit einer vergleichsweise niedrigen Filtergeschwindigkeit von nur rd. knapp 4 m/h betrieben. In einer separaten Diplomarbeit wurde jedoch auch die Tauglichkeit und Leistungsfähigkeit der Tuchfiltration bei hohen Filtergeschwindigkeiten und Feststofffrachten bei Einsatz von PAK evaluiert (Behl et al., 2010). Um dem verstärkten Aussedimentieren von Material bei diesen niedrigen Filtergeschwindigkeiten vorzubeugen, wurde eine grobblasige Belüftungseinrichtung installiert, die in der Schmutzwasserkammer für vollturbulente Verhältnisse sorgte.

/// Referenzstrasse B

Für die Referenzstrasse B (siehe *Abbildung 9*) wurden bereits in der Versuchshalle der Eawag fest installierte, vorhandene Reaktoren verwendet. Die Anlage bestand prinzipiell aus einem Vorklärbecken, aus dem auch das Abwasser für Strasse A bezogen wurde, aus einem vorgeschalteten Denitrifikations-, einem Nitrifikationsbecken sowie aus einem Nachklärbecken. Der Reaktorinhalt sowohl des Denitrifikations- als auch das Nitrifikationsbeckens betrug ca. 7 m³, der des Vorklärbeckens 4.9 m³ (HRT = 4.5 h). Das Nachklärbecken war mit einem Fassungsvermögen von 10.6 m³ (HRT = 10 h) für den gleichzeitigen Betrieb von zwei Strassen ausgelegt und erfuhr daher bei der gewählten Betriebsweise eine vergleichsweise geringe hydraulische Belastung, wodurch sich die sehr niedrigen TS-Gehalte im Ablauf von durchschnittlich 6 mg_{TS}/l erklären lassen. Der Abzug des Überschussschlammes erfolgte gravimetrisch über die intervallweise Öffnung eines Ventils über dem Behälterboden.

Die Referenzstrasse B wurde kontinuierlich mit rd. 1 m³_{Rohabwasser}/h aus der Vorklärung beschickt. Das Rücklaufverhältnis betrug 3. Die Belebung wurde bei einem **Schlammalter** von rd. **12 Tagen** betrieben, worauf sich **TS-Gehalte** in der Biologie zwischen **2.9** und **3,5 g_{TS}/l** einstellten.

4.1.3 Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe (Projektphase 3)

In Projektphase 3 wurde die Strasse A der in *Kapitel 4.1.2.1* beschriebenen Pilotanlagen zum Zweck der Direktdosierung von PAK in den Nitrifikationsbehälter leicht modifiziert.

Zum einen wurde ab dem 10.02.2010 (*Betriebstag 211*) eine Dosiereinrichtung für Fällmittel - ausgeführt als Simultanfällung - installiert. Die Dosierung von Eisen(III)-chlorid erfolgte hierbei in einen stark gerührten Überlaufbehälter, wo Rohabwasser (Ablauf VKB) und Fällmittel in Kontakt gebracht wurden, bevor das Gemisch dem Denitrifikations-Behälter zufluss.

Zum anderen wurde der nachgeschaltete Adsorptionsreaktor bei der Dosierung in die Biologie überflüssig. So dass dieser aus Strasse A entfernt und der Ablauf der Nachklärung direkt auf den nachgeschalteten Tuchfilter geleitet wurde.

4.2 Batchversuche

Ergänzend zu den unter 4.1 beschriebenen Pilotierungen wurden spezifische Batchversuche durchgeführt. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der Ermittlung von Freundlich-Parameter sowie Untersuchungen zur möglichen Beeinflussung der Nitrifikationsleistung im Zuge der Einleitung von Überschussskohle aus einer nachgeschalteten Anwendung in die Biologie.

Darüber hinaus wurde auch zum Verhalten von beladener PAK in Faulwasser entsprechende Batchversuche durchgeführt. Das Ziel war die Untersuchung einer möglichen Rücklösung der Spurenstoffe unter den im Faulturn herrschenden Bedingungen (hohe DOC-Konzentrationen, pH, T).

Einfache Batchversuche wurden auch während Projektphase 1 durchgeführt, wo filtriertes, biologisch gereinigtes Abwasser mit verschiedenen PAK und Fällmittelmengen versetzt und ins Gleichgewicht gebracht wurde. Nach 24-stündigem Schütteln mittels Überkopfschüttler wurde sodann die Gleichgewichtskonzentration in Lösung bestimmt (*Ergebnisse hierzu siehe unter 5.1.4*)

4.2.1 Ermittlung von Isothermen

Aktivkohle ist aufgrund der durch ihre poröse Struktur bedingten grossen spezifischen Oberfläche und ihrer Eigenschaften in der Lage, grosse Mengen von gelösten Substanzen zu adsorbieren. Die maximal aufgenommene Stoffmenge wird als *Adsorptionskapazität* bezeichnet und muss als Gleichgewicht zwischen der Konzentration des gelösten Stoffes (Restkonzentration) und der auf der Aktivkohleoberfläche adsorbierten verstanden werden. Diese Gleichgewichtskonzentration beschreibt somit einen stationären Zustand, der durch eine Restkonzentration in Lösung und durch eine dieser zugeordneten Beladung der PAK gekennzeichnet ist. Die Lage dieses Gleichgewichts ist abhängig von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Verbindung, der in der gelösten Phase enthalten Matrix sowie der Struktur der Aktivkohleoberfläche und sonstigen Eigenschaften des eingesetzten Aktivkohleprodukts.

Bei gleich bleibendem Abwasservolumen und gleicher Ausgangskonzentration ergibt sich für jede PAK-Dosierkonzentration ein bestimmtes Adsorptionsgleichgewicht. Die Lage der unterschiedlichen Gleichgewichte wird üblicherweise durch Adsorptionsisothermen (siehe Sontheimer et al., 1985) beschrieben. Diese geben an, mit welcher Restkonzentration in Lösung die jeweilige Beladung der Kohle im Gleichgewicht steht (Detter et al.1996). Die Bestimmung von Isothermen, deren zuverlässige Quantifizierung nur empirisch mittels Laborversuchen möglich ist, dient der Abschätzung der Adsorptionskapazität der eingesetzten PAK für einen bestimmten Stoff in einem bestimmten Medium. Des Weiteren ermöglichen Adsorptionsisothermen den Vergleich verschiedener Kohlen hinsichtlich ihrer Affinität bezüglich eines oder mehrerer Stoffe.

Für die Darstellung wässriger Lösungen (wie Abwasser) konnte mit der empirischen Gleichung nach FREUNDLICH in vielen Fällen gute Übereinstimmungen erzielt werden.

$$q = K_f \cdot C_w^n$$

q = Beladung [$\mu\text{g/gPAK}$]
 K_f = Reaktionskonstante [$\mu\text{g/gPAK (l/\mu\text{g})}^n$]
 n = Reaktionskonstante (Freundlich-Exponent) [-]
 C_w = Restkonzentration in Lösung [$\mu\text{g/l}$]

Zur Bestimmung einer Isotherme nach FREUNDLICH wird Abwasser mit verschiedenen Aktivkohlekonzentrationen versetzt. Die Ansätze werden mit einem Überkopfschüttler solange geschüttelt, bis die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist (z.B. nach 14 Tagen). Über die Konzentrationsabnahme in der Lösung kann dann die Beladung der Aktivkohle berechnet werden. In der üblichen Darstellung wird die Beladung über die zugehörige Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase logarithmisch aufgetragen (*Abbildung 13*), wobei jeder Ansatz einem Punkt im Diagramm entspricht. Die Freundlich-Parameter können sodann aus dem Diagramm ermittelt werden, wobei der Wert von $\log(K_f)$ dem y-Achsenabschnitt und n der Steigung der Geraden entspricht.

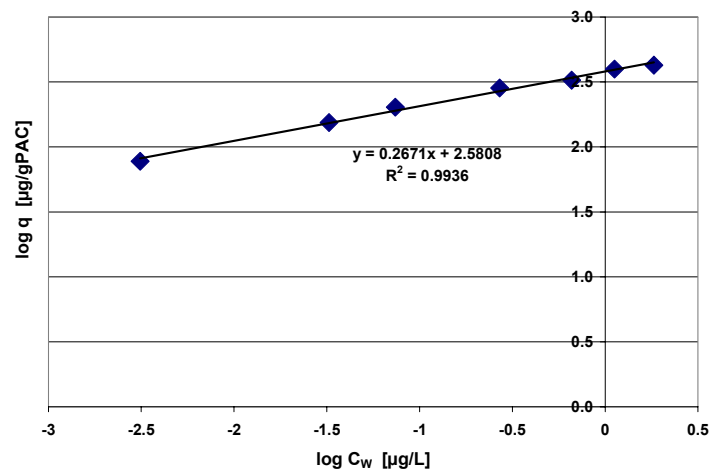


Abbildung 13: Beispiel für eine Isotherme von Carbamazepin: $n = 0,26$, $K_f = 102,58 = 380 \mu\text{g/gPAK} (l/\mu\text{g})^n$

Ein Erhöhung des K_f -Wertes gegenüber einem Ausgangszustand (Parallelverschiebung der Isothermen-Geraden in *Abbildung 13* nach oben) bedeutet eine höhere Beladung der Kohle bei gleich bleibender Restkonzentration, so dass pro Mengeneinheit an Aktivkohle mehr Spurenstoffe aus dem Abwasser entfernt werden können. Erhöht sich der n -Wert gegenüber dem dargestellten Wert, wird die Gerade steiler (gleichbedeutend mit einer Drehung der Isotherme gegen den Uhrzeigersinn). Somit ergibt sich eine gegenüber dem Ausgangszustand höhere Beladung bei hohen - jedoch eine geringere Beladung bei niedrigen Adsorptivrestkonzentrationen. Eine derartige Aktivkohle wäre in erster Linie bei hohen Konzentrationen vorteilhaft und daher eher ungeeignet zur Elimination von Spurenstoffen im unteren ng/l-Bereich.

Bei der Durchführung der Batchversuche zur Bestimmung der Isothermen sind folgende Punkte zu beachten, um die Aussagekraft der Resultate zu sichern:

- Alle Gleichgewichtskonzentrationen in der gelösten Phase sollten im Bereich 10-90% der Anfangskonzentration liegen, da ansonsten die Bestimmung für die Gleichgewichtskonzentration und/ oder die Beladung sehr ungenau wird.
- Die Dosierung der PAK aus Suspensionen ist mit grösster Sorgfalt durchzuführen, um den Fehler zu minimieren. Die Suspension muss in einer Weise gerührt werden, dass die PAK nicht sedimentiert und sich nicht infolge der Zentrifugalkraft am Rand des Gefässes

aufkonzentriert. Dazu ist ein Rührer mit im Vergleich zum Gefäss grossen Rührquerschnitt (z.B. ein Reihenrührgerät) besser geeignet als ein Magnetrührer.

- Bei den notwendigen, langen Kontaktzeiten muss im Abwasser mit biologischem Wachstum gerechnet werden. Dies kann durch die Zugabe von 100 mg/l Natriumazid verhindert werden.

Eine detaillierte Versuchsanleitung zur Bestimmung von Isothermen findet sich im 1. Zwischenbericht des MicroPoll-Projektes auf S.25

4.2.2 Batchversuche zur Beeinflussung der Nitrifikationsleistung

Derzeit gibt es widersprüchliche Aussagen zum Einfluss von PAK auf die biologischen Prozesse im Belebtschlamm. Einerseits wird von einer möglichen Hemmung der Nitrifikanten gesprochen, welche zu Verringerung der spezifischen Nitrifikationsleistung führen kann und andererseits, dass die PAK zu einer Entgiftung des Abwassers führe und so die biologischen Prozesse begünstigen würde. Aus diesem Grund wurden während der Betriebszeit der Pilotanlage fortlaufend vergleichende Batchversuche zur Nitrifikationsleistung der Belebtschlämme beider Strassen durchgeführt. Ziel war es bei einer Rückführung der Überschussschlämme aus dem Adsorptionsreaktor in die Biologie oder bei direkter Dosierung der PAK in die Biologie eine mögliche Hemmung der Nitrifikation zu untersuchen.

Durch die Rückführung der Überschussschlämme bzw. direkte Dosierung nehmen die Schlammproduktion respektive der TS-Gehalt bei gleich bleibendem Überschussschlammabzug aus der Biologie zu. Die PAK und der Fällschlamm im Belebtschlamm sind jedoch nicht an den biologischen Prozessen bzw. der Nitrifikation beteiligt, da diese inert sind. Hingegen erhöht sich der spezifische CSB_{tot}-Gehalt im Belebtschlamm, da PAK selbst einen hohen CSB-Gehalt aufweist, jedoch keinen BSB.

Um eine spezifische Nitrifikationsleistung definieren zu können, bedarf es einer Bezugsgrösse. In diesem Fall wurden hierzu die Parameter TS- und CSB_{tot}-Gehalt gewählt. Im Folgenden werden die durchgeführten Untersuchungen und der Versuchsaufbau näher beschrieben.

Es wurden zwei unterschiedliche Batchtests durchgeführt:

⚡ **Batchversuche mit Belebtschlamm aus Strasse A (PAK-Strasse) und Strasse B (Referenzstrasse)**

Zunächst wurden den Belebungen (Referenzbiologie und Biologie mit PAK-Rückführung) je 6 Liter Belebtschlamm entnommen und in je einen belüfteten Batchreaktor abgefüllt. Beide Schlämme wurden auf pH-Wert, Temperatur CSB_{tot}- und TS-Gehalt hin untersucht.

Beiden Behältern wurde sodann jeweils eine genau definierte Menge an NH₄HCO₃ bzw. NH₄Cl-Lösung als Substrat zudosiert, so dass sich eine Startkonzentration von ca. 10 - 20 g NH₄-N/l in den Reaktoren einstellte. Während der gesamten ca. 3.5- stündigen Versuchszeit wurden die Behälter durchgehend belüftet. Beide Reaktoren wurden in zeitlichen Abständen von 15- 30 Minuten beprobt. Anschliessend wurde das Filtrat mittels Ionenchromatographie (IC) hinsichtlich NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N untersucht. Die Nitrifikationsrate wurde über die zeitliche Abnahme der NH₄-N-Konzentration bestimmt (*siehe als Beispiel Abbildung 14*).

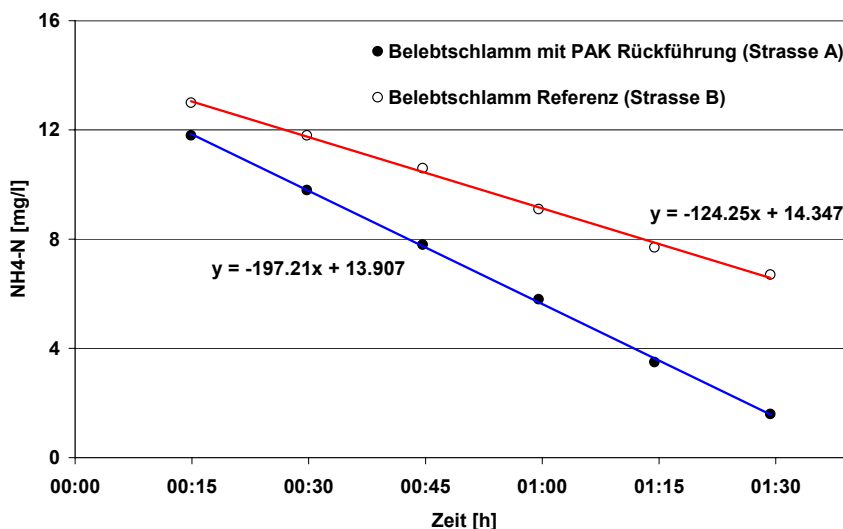


Abbildung 14: Zeitliche Abnahme der NH₄-N-Konzentration im Schlammfiltrat des PAK-haltigen Schlammes ($c_{TS} = 6.7 \text{ g TS/l}$) sowie im Schlamm der Referenzanlage ($c_{TS} = 3.0 \text{ g TS/l}$). Die Schlammtemperaturen lagen beim gezeigten Versuch bei 18 °C, die Sauerstoffkonzentration bei > 4mg/l

/// **Parallelversuche mit Belebtschlamm aus Strasse B (Referenzstrasse)**

Um die durch die PAK-Dosierung verursachte Einflussnahme auf die Nitrifikationsleistung genau dokumentieren zu können, wurden auch Parallelversuche mit Belebtschlamm aus der Referenzstrasse durchgeführt, wobei drei Batchreaktoren parallel betrieben wurden (Siehe Abbildung 15).

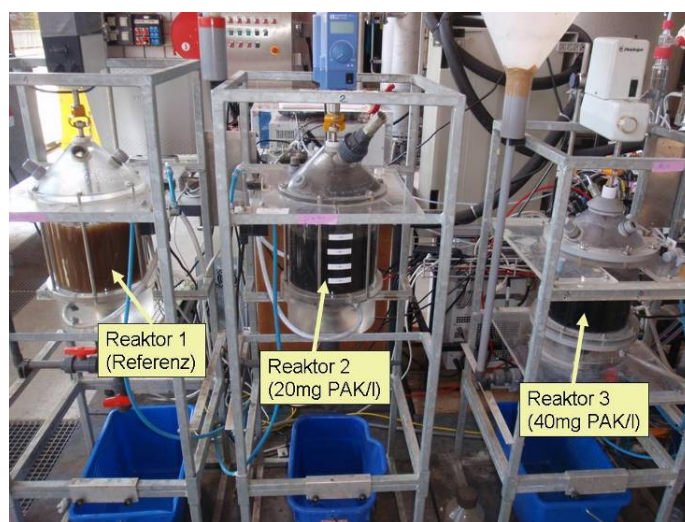


Abbildung 15: Die verwendeten Batchreaktoren mit unterschiedlichen PAK- Konzentrationen. Von links nach rechts: Reaktor 1: (Referenz ohne PAK); Reaktor 2: (20 mg PAK / l Abwasserzulauf); Reaktor 3: (40 mg PAK / l Abwasserzulauf)

In allen drei Reaktoren wurde zunächst Belebtschlamm aus Strasse B eingefüllt. Reaktor 1 wurde als Referenz ohne Zugabe von PAK belassen, während in Reaktor 2 und 3 eine genau definierte Menge an Aktivkohle zudosiert wurde um ein Schlamm-Kohlegemisch zu erhalten, wie es sich bei einer Dosierung von $PAK_{dos} = 20$ bzw. $40 \text{ mg PAK/l Abwasserzulauf}$ einstellen würde. Die

zudosierte Menge an PAK wurde proportional zur Schlammproduktion im Belebungsbecken wie folgt berechnet:

$$PAK_{Batch} = \frac{X_{BB}}{SP} \cdot PAK_{dos} \text{ [g PAK/l Batch]}$$

$$SP = \text{Schlammproduktion} = Y_{netto} \cdot CSB_{tot, zu} = 0.40 \cdot 0.3 = 0.12 \text{ [gTS/l Zulauf]}$$

$$X_{BB} = \text{Belebtschlammkonzentration [gTS/l BB]} = SP \cdot SA \cdot Q_{zu}/V_{BB} = 3 \text{ gTS/l}$$

$$Y_{netto} = \text{Netto Schlammproduktion} = 0.40 \pm 0.05 \text{ [gTS/gCSB]} \text{ (nach ATV-A 131)}$$

Für die Batchtests wurden jeweils 6 l Belebtschlamm (ohne PAK) mit einem TS von rund 3 g/l verwendet, was einer Gesamtbiomasse pro Batch von 18 g entspricht. Bei einer Dosierung von 20 mg PAK / l Abwasserzulauf beträgt die PAK-Dosiermenge pro Batchreaktor somit rund $18 \text{ g} \cdot 0.02 / 0.12 = 3 \text{ g PAK}$. Bei Reaktor 3 (40 mg PAK / l) wurden dementsprechend 6 g PAK zudosiert.

Mit diesen Schlämmen wurde direkt nach Zugabe bzw. nach 24 h ein Nitrifikationstest wie beschrieben durchgeführt. Zwischen den Abbauprobungen wurde der Schlamm nur einmal kurz stossbelüftet bzw. vor Versuchsbeginn am nächsten Tag etwa 30 min ausgezehrt.

4.2.3 Batchversuche zur Untersuchung des DOC-Einflusses

Des Weiteren wurde innerhalb der Projektphase 2 Batchversuche zur Spurenstoff-Elimination mit biologisch gereinigten Abwässern verschiedener Kläranlagen durchgeführt. Die Auswahl der Kläranlagen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, ein möglichst breites DOC-Spektrum abzudecken. Der DOC steht in Konkurrenz zu den Spurenstoffen bei der Sorption auf der Kohle. Die Höhe der DOC-Konzentration im Ablauf der Nachklärung ist u.a. eine Funktion des Reinigungsgrades der Kläranlagen (unterschiedliche Schlammalter) und der zeitlichen Variation der organischen Stoffe im Zulauf (Tagesdynamik), so dass bei der Wahl der Abwasserproben für die Batchtests dies berücksichtigt wurde (Kläranlagen mit verschiedenen Schlammaltern bzw. unterschiedliche Zeitpunkte der Probenahme).

Ziel der Versuche war es, weitere Klärung zur Beeinflussung der PAK-Adsorptionsleistung durch die Höhe der DOC-Restkonzentration im Abwasser zu erhalten.

Hierbei wurden die biologisch gereinigten Abwässer mit definierter PAK-Konzentration von 10- und 20 mgPAK/l versetzt und die Suspension anschliessend im Überkopfschüttler für 24h geschüttelt. Die Elimination der Spurenstoffe wurde aus der Differenz der Anfangs- und Endkonzentration berechnet. Die Analytik wurde ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem BfG (Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, D) durchgeführt. Hierbei erweisen sich viele Stoffe als nicht oder nur in sehr geringer Konzentration im Abwasser nachweisbar, so dass diese selbst bei hohen DOC-Gehalten und niedrigen PAK-Dosierkonzentrationen von 10 mgPAK/l meist unter, bzw. knapp über die Bestimmungsgrenze eliminiert wurden. Für diese Stoffe war daher keine eindeutige Aussage hinsichtlich des DOC-Einflusses auf die Adsorptionsleistung der PAK möglich.

4.2.4 Desorptionsexperimente mit Faulwasser

Bei Anwendung von PAK zur Spurenstoffelimination in einem zweistufigen Verfahren zur Ausnutzung des Gegenstromprinzips (Rückführung der PAK in die Biologie) oder bei einer Dosierung direkt in die Biologie, gelangt die beladene PAK in die Schlammbehandlung der ARA.

Zentral ist in diesem Zusammenhang die Frage nach einer möglichen Rücklösung der Spurenstoffe bzw. der Einfluss der PAK auf nachfolgende Behandlungsschritte. Insbesondere die im Faulturm herrschenden hohen Temperaturen und DOC-Gehalte könnten durch Gleichgewichtsverschiebungen möglicherweise zu einer Desorption der auf der PAK adsorbierten Spurenstoffe führen, so dass diese teilweise über das Faulwasser wieder zurück in die Kläranlage gelangen würden, anstatt mit dem entwässerten und getrockneten Schlamm verbrannt zu werden.

Um hier eine Abschätzung zum Verhalten der PAK in der anaeroben Klärschlammbehandlung vornehmen zu können, wurden vereinfachte Batchtests mit Faulwasser durchgeführt. Hierzu wurde beladene PAK der Adsorptionsstufe mit Faulwasser der Ara Werdhölzli in Kontakt gebracht und fortlaufend belüftet (aerobe Stabilisierung). Die Batchreaktoren wurden zudem konstant auf 30°C temperiert. In Abständen wurden Faulwasserproben entnommen, filtriert und der Spurenstoffanalytik zugeführt.

4.3 Messmethoden

4.3.1 Spurenanalytik

Die Leistung des Verfahrens wurde am Beispiel einiger ausgewählter Mikroverunreinigungen beschrieben. Die Auswahl deckt ein breites Spektrum unterschiedlicher Stoffeigenschaften ab wie Wasserlöslichkeit, Polarität, Ladung und Molekülgrösse. Der Grossteil der untersuchten Spurenstoffe sind üblicherweise im Abwasser in höheren Konzentrationen vorhanden (z.B. Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Atenolol, Diclofenac, Carbamazepin und Clarithromycin). Während der Projektphase I wurden auch einige Stoffe (Sulfadiazin, Phenazon, Diazepam) zudosiert, die im kommunalen Abwasser üblicherweise nicht vorkommen, um so die Zulaufkonzentration gezielt beeinflussen zu können.

Zur Quantifizierung der Spurenstoffe wurde ein online SPE-HPLC-MS/MS-System (Solid Phase Extraction - High Pressure Liquid Chromatographie - Tandem Mass Spectrometrie) mit Elektrospray-Ionisation an der Eawag eingesetzt. Die in 20 ml einer zuvor filtrierten Probe enthaltenen Stoffe werden mittels automatisierter Festphasenextraktion angereichert, anschliessend chromatographisch getrennt und im Massenspektrometer detektiert. Durch Selektion einzelner Molekülmassen im MS und Detektion charakteristischer Molekülfragmente im SRM (*Selected Reaction Monitoring*) können die Spurenstoffe sehr stoffspezifisch nachgewiesen werden. Alle Messungen erfolgten als Doppelbestimmung. Matrixabhängige Einflüsse auf die chromatographische Anreicherung, Auftrennung und Detektion der Stoffe wurden durch Verwendung isopenmarkierter Stoffe als interner Standard minimiert.

Um ein möglichst breites Spurenstoffspektrum abzudecken, welches dann die Untersuchungen besser mit anderen internationalen Studien vergleichbar macht, wurde in Arbeitsteilung zwischen Eawag und dem BfG (Koblenz, D) die Spurenstoffanalytik aufgeteilt.

Für den Teil der Analytik, der am BfG durchgeführt wurde, wurden die Proben mittels SPE (Solid Phase Extraction) aufbereitet und dann per Post nach Deutschland gesendet.

4.3.2 DOC-Bestimmung

Die DOC-Messung der Proben wurde vom Ausbildungslabor der Eawag (AuA-Labor) mit einem Gerät der Firma *Shimadzu* durchgeführt. Nach Ansäuern der Probe mit Kaliumperoxodisulfat und anschliessendem Ausblasen des anorganischen Kohlenstoffs, wird die organische Fraktion verbrannt und als CO₂ mittels Infrarotspektroskopie quantitativ erfasst.

4.3.3 LC-OCD bzw. SEC-Bestimmungen

Diese Methode erlaubt es eine qualitative und quantitative Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen des DOC anhand der Molekulargrösse durchzuführen (vgl. *Abbildung 16, Huber et al., 1991*). LC-OCD steht für Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection.

Size Exclusion Chromatography (SEC) benutzt die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten grosser und kleiner Kohlenstoffverbindungen in einer Chromatographiesäule, um den DOC in Fraktionen unterschiedlicher Grössen aufzutrennen (*Abbildung 16*). Die unterschiedlichen Fraktionen werden mit der Flüssigchromatographie (LC) detektiert.

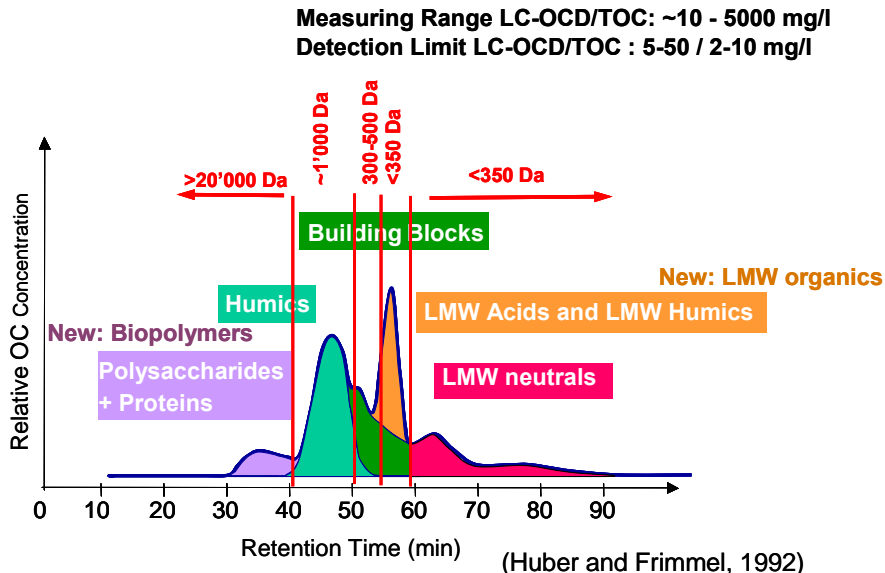


Abbildung 16. Die fünf abtrennbaren Fraktionen des natürlichen, organischen Kohlenstoffes (NOM). Eine höhere Verweilzeit in der Chromatographiesäule korrespondiert mit einer kleineren Molekülmasse

Der natürliche, organische Kohlenstoff (NOM) ist in 10 verschiedene Fraktionen aufgeschlüsselt (*Abbildung 16*). Die vorgestellte Analytik bedarf keiner speziellen Probenaufbereitung und ist sehr sensitiv. Da ein Teil des DOC beim Einsatz von PAK eliminiert wird, soll in diesen

Untersuchungen eine mögliche spezifische Affinität der PAK zu einer bestimmten Kohlenstofffraktion ermittelt werden.

Die Proben, welche in dieser Untersuchung mittels LC-OCD analysiert wurden, beschränken sich auf die Versuchsphase 1 (biologischer SBR mit nachgeschalteter Adsorption im SBR) und 3 (direkte Dosierung der PAK in die Biologie).

4.3.4 Betriebsanalytik

Im Rahmen der Beprobung der Versuchsanlagen bzw. der großtechnischen Anlagen wurden umfangreiche analytische Untersuchungen durchgeführt.

Tabelle 6: Eingesetzte chemische, physikalisch-chemische, biologische Untersuchungsmethoden

Parameter	Abkürzung	Angewendetes Verfahren
Abfiltrierbare Stoffe	AFS	Standardarbeitsanweisung Eawag
Gesamter Phosphorgehalt	P _{tot}	Küvetten-Test <i>Dr. Lange</i>
ortho-Phosphat-P	PO ₄ -P	Küvetten-Test <i>Dr. Lange</i>
Ammonium-Stickstoff	NH ₄ -N	Küvetten-Test <i>Dr. Lange</i>
Nitrat-Stickstoff	NO ₃ -N	Küvetten-Test <i>Dr. Lange</i>
Nitrit-Stickstoff	NO ₂ -N	Küvetten-Test <i>Dr. Lange</i>
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	Küvetten-Test <i>Dr. Lange</i>
Trockensubstanz	TS	EN 12880 : 2000 D, S 2a
Schlammvolumenindex	ISV	Standardarbeitsanweisung Eawag

4.4 Verwendete Betriebsmittel

4.4.1 PAK

Alle Untersuchungen wurden mit einem Produkt der Firma *Norit* durchgeführt. Im Wesentlichen kam das Produkt „SAE Super“ zum Einsatz. Diese Aktivkohle wurde speziell für den Einsatz im Abwasser entwickelt und erwies sich als geeignet, ein breites Spektrum organischer Spurenstoffverbindungen zu adsorbieren.

Lediglich bei einem Batchversuch kam neben der „SAE Super“ auch das Produkt „SAE 2“ zum Einsatz, welches sich jedoch im Hinblick auf die Adsorption der untersuchten Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser als weniger effizient erwies, obwohl dieser PAK-Typ vom Hersteller besonders für diesen Zweck favorisiert wird (siehe 2. Zwischenbericht S. 11 - 12).

Im Rahmen des Projektes zur Dosierung von Aktivkohle in die Flockungsfiltration wurden in Vortest verschiedene Kohle als Alternative zum Produkt „SAE Super“ getestet. Diese Kohlen basieren auf unterschiedlichen Ausgangsrohstoffen wie zum Beispiel Holzkohle. Kriterien beim Test waren die Effizienz der Spurenstoffelimination sowie die Effizienz bezüglich DOC-Entfernung. PAK auf Basis von Holzkohle weisen eine deutlich höhere Nachhaltigkeit gegenüber Steinkohlen auf. Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich im Schlussbericht der genannten Projektierung (Böhler et al., 2010).

Die Eigenschaften der genannten Norit - Aktivkohlen sind in *Tabelle 7* zusammengefasst.

Tabelle 7: Eigenschaften der verwendeten Pulveraktivkohlen; ¹Herstellerangaben; ²eigene Messung

		Norit SAE Super	Norit SAE 2
Jodzahl ¹	[-]	1050	850
Methylenblauadsorption ¹	[g/100g]	28	12
Gesamtoberfläche (B.E.T.) ¹	[m ² /g]	1150	925
Median Partikeldurchmesser ¹	[µm]	15	22
Volumenfraktion <0.7µm	[-]	0%	<0.2%
Feuchte ²	[-]	6%	6%

4.4.2 Fällmittel

Als Fällmittel wurde Aluminium- oder Eisen(III)-chlorid verwendet, welches üblicherweise auf Kläranlagen eingesetzt wird.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Untersuchte Einflussparameter auf die Adsorption von Spurenstoffen an PAK (Projektphase 1)

Um Erfahrungen mit dem Betrieb einer PAK-Stufe zu sammeln, wurde die Ablaufbehandlung mit Pulveraktivkohle in einer Pilotanlage der Eawag getestet.

Ziel des Versuchsbetriebes war es, durch die Charakterisierung des Verhaltens von Spurenstoffen mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften einen Überblick über die Leistungsfähigkeit und Grenzen des Verfahrens zu erhalten. Im Zuge des Pilotbetriebs der Projektphase 1 wurde die Dosiermenge an Fällmittel und PAK sowie die Aufenthaltszeit der PAK im Adsorptionsreaktor (Schlammalter) variiert, um so massgebliche Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu evaluieren. Daneben wurde auch die Adsorptionskinetik näher untersucht, um Erkenntnisse über die erforderliche Aufenthaltszeit der PAK zu erhalten. Wie bereits erwähnt wurden begleitend zu diesen Untersuchungen auch Batchversuche zur näheren Charakterisierung des DOC-Einflusses sowie zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen durchgeführt.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der hauptsächlich während Projektphase 1 durchgeführten Untersuchungen zusammenfassend dargestellt.

5.1.1 Adsorptionskinetik und erforderliches PAK-Schlammalter im Adsorptionsreaktor

Im Vergleich zu einer PAK-Anwendung im Trinkwasserbereich zeichnet sich der PAK-Einsatz mit kommunalem Abwasser durch eine deutlich langsamere Adsorptionskinetik aus und wird im Batchversuch erst 12-24 Stunden erreicht (*Abbildung 17*). Diese wird im Abwasser vorwiegend durch die verhältnismässig hohe Konzentration an Hintergrund-DOC und damit einem hohen Konkurrenzdruck um die freien Adsorptionsplätze auf der PAK-Oberfläche, sowie durch die Anlagerung von Kolloiden und Partikeln verlangsamt (Verstopfen der Poren).

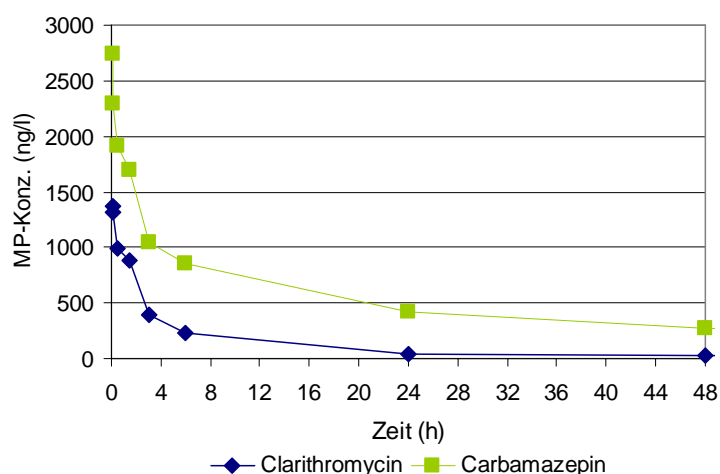
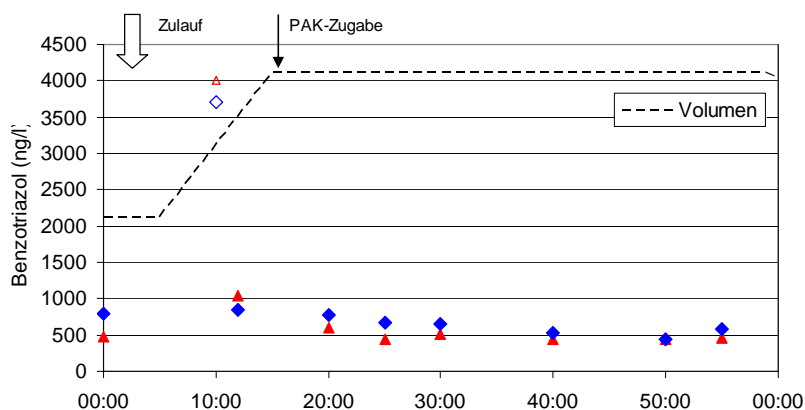


Abbildung 17: Kinetik im Batchversuch für Clarithromycin und Carbamazepin in biologisch gereinigtem Abwasser und einer PAK-Zugabe von 20 mgPAK/l [*Fink and Ternes, 2008*]

Die Kinetik der Adsorption wurde vorwiegend innerhalb der „Projektphase 1“ unter Anwendung der unter 4.1.1 beschriebenen Pilotierung untersucht. Hierzu wurden dem Adsorptionsreaktor (SBR) in kurzen zeitlichen Abständen Proben entnommen, um den Verlauf der Spurenstoffkonzentration im Reaktor verfolgen zu können.

Exemplarisch zeigt *Abbildung 18* den Konzentrationsverlauf des Stoffes **Benzotriazol** zu Beginn eines Zyklus für Betriebszustand D und E. Der erste Punkt zeigt die Konzentration vor Zyklusbeginn, die nicht ausgefüllten Symbole stellen die Zulaufkonzentration dar. Die nächsten beiden Punkte zeigen die Konzentration nach der Einmischung des Zulaufs bzw. der PAK- und Fällmittelzugabe.

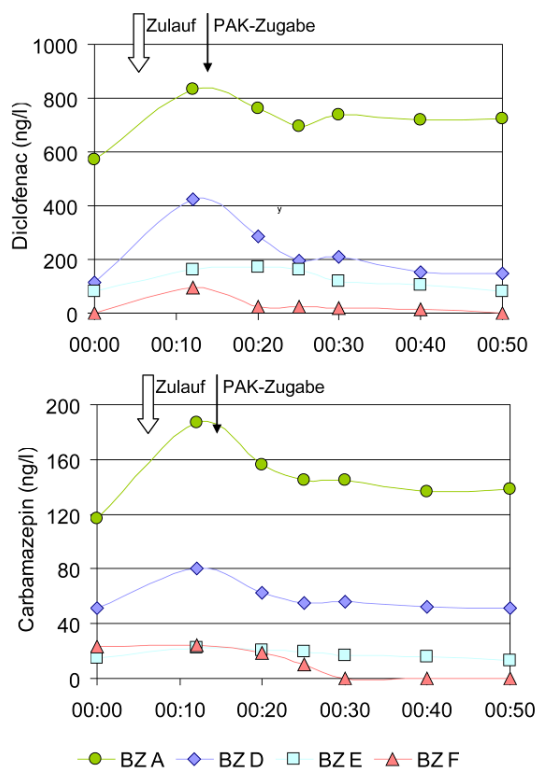


	BZ	PAK-Zugabe	PAK-Aufenthaltszeit (ohne Absetzphase)	Fällmittel- dosierung	DOC-Konz. des Abwassers
▲	D	10.5 mgPAK/l	0.7 d	6.6 mgAl/l	6.3 mgDOC/l
◆	E	10.5 mgPAK/l	0.7 d	6.6 mgAl/l	6.3 mgDOC/l

Abbildung 18: Konzentrationsverlauf des Korrosionsschutzmittels Benzotriazol im Reaktor zu Beginn eines Zyklus. Die nicht ausgefüllten Punkte zeigen die Konzentration im Zulauf.

Der Konzentrationsverlauf deutet darauf hin, dass das Adsorptiongleichgewicht nach ca. 20 - 30 Minuten erreicht ist, da danach die Reaktorkonzentration konstant bleibt.

Dieser Trend bestätigte sich im Wesentlichen für alle untersuchten Stoffe - auch bei einer Veränderung der Betriebszustände, wie in *Abbildung 19* exemplarisch an den Konzentrationsverläufen von *Diclofenac* und *Carbamazepin* dargestellt.



	BZ	PAK-Zugabe	PAK-Aufenthaltszeit (ohne Absetzphase)	Fällmittel-dosierung	DOC-Konz. des Abwassers
	A	4.4 mgPAK/l	0.6 d	6.0 mgAl/l	8.5 mgDOC/l
	D	10.5 mgPAK/l	0.7 d	6.6 mgAl/l	6.3 mgDOC/l
	E	10.5 mgPAK/l	0.7 d	6.6 mgAl/l	6.3 mgDOC/l
	F	16.2 mgPAK/l	0.7 d	8.6 mgAl/l	6.2 mgDOC/l

Abbildung 19: Konzentrationsverlauf von Diclofenac und Carbamazepin im Reaktor von Zyklusbeginn bis zum Ende der Adsorptionsphase bei unterschiedlichen Betriebszuständen. Diese sind nach zunehmender PAK-Dosierung geordnet.

Eine ausführliche Auflistung aller untersuchten Stoffe ist im Anhang A 3 dargestellt.

Es ist zu beachten, dass während eines Zyklus nur jeweils die Hälfte des Reaktorinhalts ausgetauscht wurde, so dass die eigentliche Zulaufkonzentration wesentlich höher ist als die in *Abbildung 19* dargestellte Spitzenkonzentration.

Die erwartete Konzentration nach der Einmischung des Zulaufs kann auch aus dem Mittelwert der Konzentration bei Zyklusbeginn und im Zulauf geschätzt werden. Wie in *Abbildung 20* zu sehen, war die gemessene Konzentration nach der Einmischung des Zulaufs in den meisten Fällen jedoch deutlich tiefer als die zu erwartende Mischkonzentration. Da die PAK-Zugabe erst später erfolgte, ist diese Konzentrationsabnahme auf die Adsorption an der bereits im Reaktor vorhandenen PAK zurückzuführen.

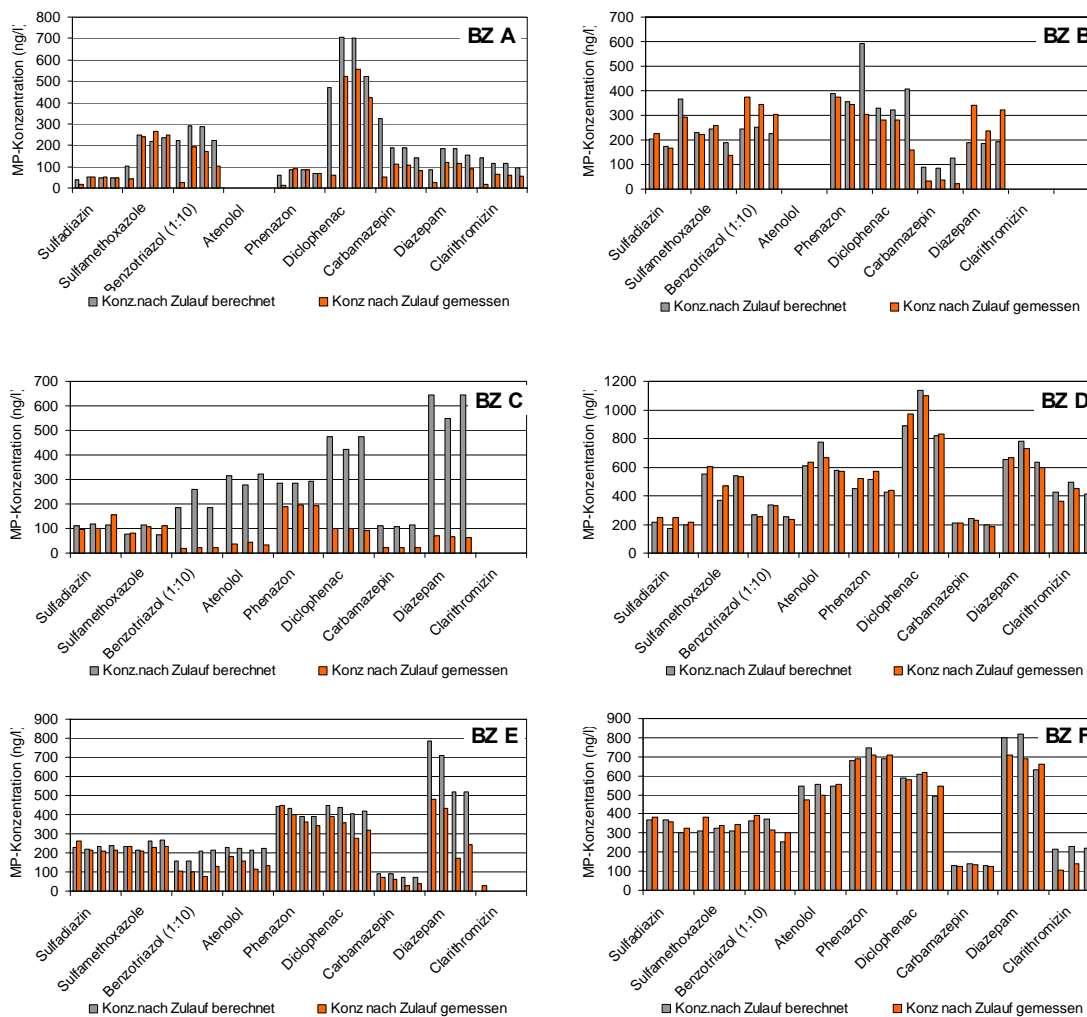


Abbildung 20: Vergleich der nach Einmischung des Zulaufs gemessen Konzentration mit der aus dem Mischungsverhältnis berechneten bei den untersuchten Betriebszuständen (Tabelle 5)

Der Einfluss der vorbeladenen PAK machte sich am deutlichsten während Betriebszustand C (BZ C) bemerkbar. Hier wurde infolge der erhöhten PAK-Dosierung von 16.2 mg PAK/l und der gewählten Betriebsparameter mehr PAK im Reaktor angereichert. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass Schwankungen der Zulaufkonzentration ebenfalls Einfluss auf diese Daten haben.

Vergleicht man die bei den Batchversuchen erzielten Spurenstoffeliminationsleistung mit denen in der SBR-Pilotanlage gemessenen (siehe Abbildung 21), wird deutlich, dass sich diese in den meisten Fällen stark ähneln.

Die zudosierte PAK erreicht also über mehrere Beladungszyklen ebenfalls nahezu das Sorptionsgleichgewicht wie im Batchversuch nach mehreren Stunden (Abbildung 17).

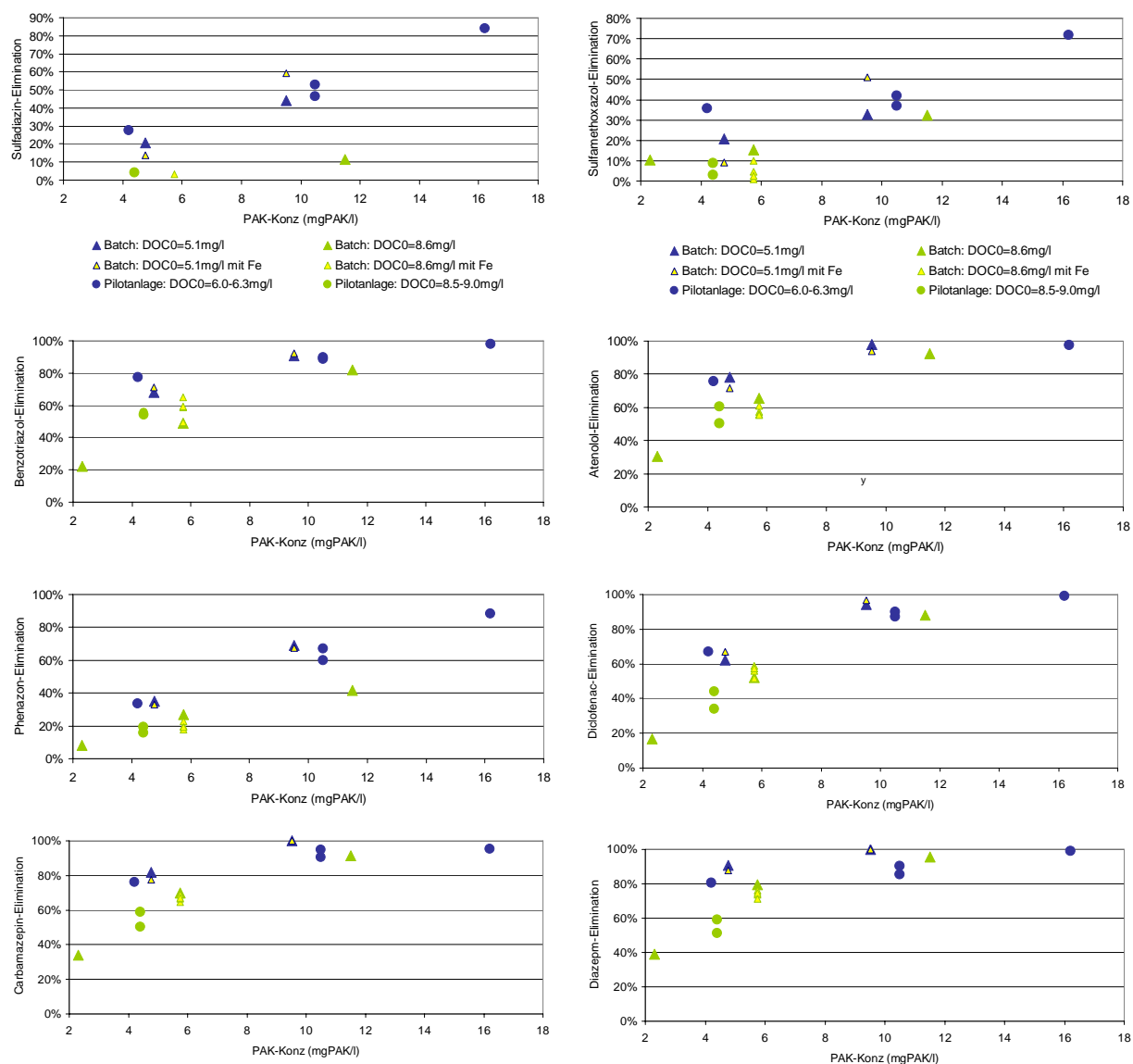


Abbildung 21: Vergleich der Resultate der Batchversuche mit den Eliminationsraten im Adsorptionsreaktor bei verschiedenen PAK-Konzentrationen

Für Atenolol, Phenazon, Diclofenac, Carbamazepin und Diazepam wurde eine klare Abhängigkeit der Eliminationsleistung von der DOC-Konzentration des Abwassers festgestellt und zwar unabhängig davon, ob diese in einem Batchversuch oder auf der Pilotanlage erhoben wurden.

Zusammenfassend verdeutlichen die unter den gewählten Betriebsbedingungen durchgeführten Kinetikversuche, dass es in der Praxis einer bestimmten Kontaktzeit (ca 20 - 30 min) und eines PAK-Schlammalters von 1-2 Tagen bedarf, damit der grösste Teil des Adsorptionsprozesses nahezu abgeschlossen ist.

5.1.2 Adsorptionsisothermen

Die Experimente zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden von der *Bundesanstalt für Gewässerkunde(BfG)* in Koblenz (D) durchgeführt. Ziel der Versuche war es, in einem ersten Schritt die Freundlichparameter (K_f und n) für einige Spurenstoffe im biologisch gereinigten Abwasser zu bestimmen. Diese stellen wichtige Bemessungsgrößen dar, um die Leistungsfähigkeit des Verfahrens bzw. die für eine bestimmte Eliminationsleistung erforderliche Menge an PAK abschätzen zu können.

Das in den Batchversuchen zur Bestimmung der Isothermen eingesetzte Abwasser wies einen leicht höheren DOC Wert auf, wie das Abwasser in der Eawag Versuchshalle. Da das eingesetzte Aktivkohleprodukt „Norit SAE Super“ jedoch auch bei den Pilotierungen der Eawag Anwendung fand, war zumindest ansatzweise gute Vergleichbarkeit gegeben, weshalb die gewonnenen Daten auch als Ausgangsbasis für die unter 5.1.6 beschriebene Modellierung der Sorption herangezogen wurden.

Da einige der untersuchten Stoffe von Natur aus nicht in ausreichend hoher Konzentration im Abwasser vorlagen und einem zu häufigen Unterschreiten der Bestimmungsgrenze (LOQ, Limit of Quantification) vorzubeugen, wurden dem Abwasser einige Spurenstoffe zugegeben, um so die Konzentration künstlich zu erhöhen. Die DOC-Hintergrundkonzentration lag bei 11 mgDOC/l. Das Abwasser wurde über $< 1\mu\text{m}$ Glasfaserfilter filtriert. Bei den untersuchten Morphiaten und Antibiotika wurden in je zwei Ansätzen (Doppelbestimmung) nach dem Einhalten einer Adsorptionszeit von $t_{eq} = 14\text{ d}$ bei den angegebenen PAK-Zugabemengen folgende Spurenstoffrestkonzentrationen in der gelösten Phase gemessen:

Tabelle 8: Gemessene Gleichgewichtskonzentration ($t_{eq}=14\text{d}$) in Lösung bei den untersuchten Morphiaten

PAK [mg]	Ansatz 1 [ng/L]					Ansatz 2 [ng/L]				
	DHH	Primidone	Oxazepam	CBZ	DHC	DHH	Primidone	Oxazepam	CBZ	DHC
C_0	3465	1628	1264	3110	1043	3465	1628	1264	3110	1043
3	2200	1238	461	1832	502	2173	1200	496	1835	551
5	2200	1070	351	1122	392	2358	1045	353	1509	399
7.5	1856	1032	201	660	236	2135	1039	223	661	258
10	1694	1014	100	270	113	1710	948	117	320	144
15	1162	838	26	74	32	1050	811	35	87	41
20	718	694	12	33	13	925	763	32	95	47
40	96	168	< BG	3.1	< BG	197	266	3.3	10	5.0
60	20	51	< BG	< BG	< BG	51	103	< BG	3.7	< BG
80	5.9	19	< BG	< BG	< BG	17	49	< BG	< BG	< BG
100	3.4	8.7	< BG	< BG	< BG	10	23	< BG	< BG	< BG

DHH = Dihydrodihydroxycarbamazepin; CBZ = Carbamazepin; DHC = Dihydrocarbamazepin

Tabelle 9: Gemessene Gleichgewichtskonzentration (teq= 14d) in Lösung bei den untersuchten-Antibiotika

PAC [mg]	Ansatz 1 [ng/L]					Ansatz 2 [ng/L]				
	Clarithr.	N-Ac-SMX	Roxithr.	SMX	Benzotriazol	Clarithr.	N-Ac-SMX	Roxithr.	SMX	Benzotriazol
C ₀	786	696	622	1925	7400	783	680	633	1788	7675
3	481	641	320	1614	4920	444	586	364	1473	4963
5	210	565	164	1501	3630	237	648	184	1405	4038
7.5	90	588	58	1478	2620	104	615	77	1350	2925
10	32	515	16	1321	1682	34	513	19	1311	1840
15	6.7	426	2.7	1130	784	8.6	380	3.7	1119	939
20	2.1	257	< BG	895	465	18	244	20	309	610
40	< BG	29	< BG	193	69	2.4	9.1	2.2	20	98
60	< BG	6.2	< BG	55	23	< BG	2.2	< BG	11	45
80	< BG	2.4	< BG	19	11	< BG	< BG	< BG	6.6	35
100	< BG	< BG	< BG	8.0	9.1	< BG	< BG	< BG	2.6	22

SMX = Sulfamethoxazol; N-Ac-SMX = N-Acetyl-Sulfamethoxazol; Clarithr. = Clarithromycin; Roxithr. = Roxithromycin;

Anhand dieser Rohdaten wurden die Freundlichkonstanten für die ausgewählten Spurenstoffe mittels Regressionsrechnung bestimmt. Hierbei ergab sich folgendes Bild:

Tabelle 10: Mittelwert der Freundlichparameter und deren Standardabweichung

	K _f [µg/gPAK (l/µg) ⁿ]	n [-]
Clarithromycin	157 ± 25	0,26 ± 0,09
N-Ac-SMX	18 ± 4	0,07 ± 0,08
Roxithromycin	133 ± 8	0,24 ± 0,07
SMX	64 ± 1	0,22 ± 0,05
Benzotriazol	452 ± 22	0,4 ± 0,04
DHH	176 ± 14	0,33 ± 0,04
Primidon	77 ± 1	0,4 ± 0,08
Oxazepam	283 ± 0,4	0,37 ± 0,03
CBZ	366 ± 21	0,29 ± 0,04
DHC	186 ± 0,5	0,34 ± 0,05

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich, unterscheiden sich die K_f-Werte der untersuchten Stoffe teilweise sehr stark, wobei sich diese in den meisten Fällen zwischen 150 und 400 [µg/gPAK·(L/µg)ⁿ] bewegen, lediglich der Stoff *Benzotriazol* weist mit ca. 450 einen besonders hohen und *Sulfamethoxazol* und *Primidon* mit Werten zwischen 60-80 µg/gPAK (l/µg)ⁿ einen deutlich niedrigeren Wert auf. Der niedrigste Wert von rd. 18 µg/gPAK (l/µg)ⁿ] wurde für den Sulfamethoxazol-Methaboliten N-Acetyl-Sulfamethoxazol bestimmt. Auch die n-Werte der untersuchten Stoffe variieren mit Ausnahme von Sulfamethoxazol (0.07) beträchtlich zwischen 0.22 und 0.40. Derartige unter Laborbedingungen bestimmte Werte können nur als grobe Richtwerte verstanden werden, die sich immer genau auf das jeweils eingesetzte (filtrierte) Abwasser mit dem jeweils vorhandenen Hintergrund DOC beziehen, so dass die in der Literatur aufgeführten Werte starke Unterschiede zueinander aufweisen können. Wie in *Kapitel 5.1.6* beschrieben, waren die unter Praxisbedingungen aus den Zu- und Ablaufkonzentrationen berechneten K_f-Werte (unter Annahme des gleichen n-Faktors) 2-8 mal kleiner als die mittels Batchversuchen bestimmten Werte. Dies kann vermutlich - zumindest zum Teil - auf die Filtration des Abwassers und die deutlich längere Kontaktzeit bei den Batchversuchen zurückzuführen sein.

5.1.3 Hintergrund DOC

Bereits in Projektphase 1 wurden erste Batchversuche mit biologisch gereinigtem Abwasser durchgeführt. Hier wurden Ablaufproben, die zu verschiedenen Tageszeiten genommen wurden, um so den DOC-Tagesgang abzudecken mit unterschiedlichen Aktivkohlekonzentrationen versetzt. Nach einer 24-stündigen Adsorptionszeit wurde sodann die Eliminationsleistung verschiedener Spurenstoffe berechnet. Hierbei ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von der Hintergrundkonzentration (*siehe Abbildung 22*). So wird der Wirkungsgrad der Adsorption bei höherem Hintergrund-DOC von 8.6 mgDOC/l im Vergleich zum Ansatz mit der tiefen DOC-Konzentration von 5.1 mgDOC/l um 10-20% vermindert. In *Abbildung 22* sind exemplarisch die Resultate für Diclofenac und Carbamazepin dargestellt, die Reduktion wurde jedoch für alle untersuchten Verbindungen beobachtet. Die DOC-Konzentrationen der beiden Batchversuche decken den während eines Tages im Ablauf des biologischen Reaktors gemessenen Schwankungsbereich des DOC sehr gut ab.

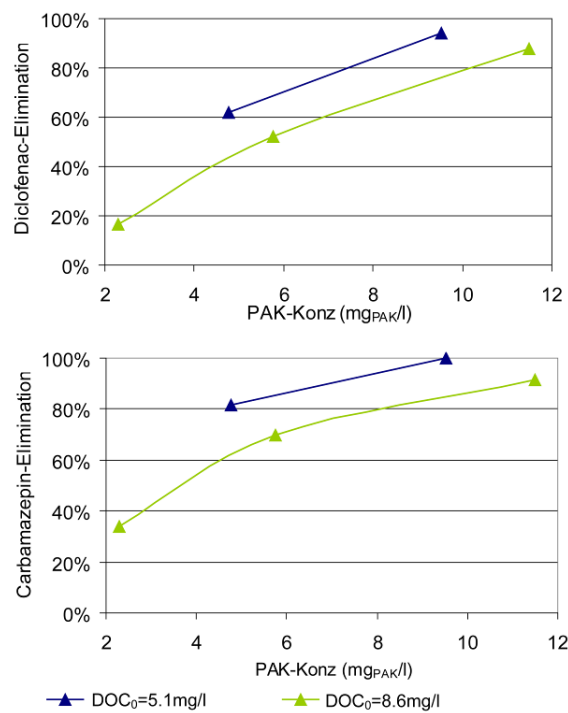


Abbildung 22: Wirkungsgrad der Adsorption in Abhängigkeit der DOC-Hintergrundkonzentration

Um den Einfluss des DOC-Gehaltes auf die Spurenstoff-Elimination weitergehend zu untersuchen, wurden während der Projektphase 2 dieselben Batchversuche mit dem Abwasser vier verschiedener Kläranlagen durchgeführt. Die Auswahl der Kläranlagen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, ein möglichst breites DOC-Spektrum abzudecken. Hierbei wurden die Abwässer mit definierter PAK-Konzentration von 10- und 20mgPAK/l versetzt und die Suspension anschliessend im Überkopfschüttler für 24h geschüttelt. Die Eliminationsrate wurde aus der Differenz der Anfangs- und Endkonzentration berechnet. Die Analytik wurde bei diesen Versuchen in Zusammenarbeit mit dem BfG Koblenz (D) durchgeführt. Hierbei erweisen sich viele Stoffe als nicht oder nur in sehr geringer Konzentration im Abwasser nachweisbar, so dass

diese selbst bei hohen DOC-Gehalten und niedrigen PAK-Dosierkonzentrationen von 10mgPAK/l meist unter, bzw. knapp über die Bestimmungsgrenze eliminiert wurden. Für diese Stoffe war daher keine eindeutige Aussage hinsichtlich des DOC-Einflusses auf die Adsorptionsleistung der PAK möglich. Für den Grossteil der Stoffe, die in ausreichend hoher Konzentration im Abwasser enthalten waren, ergab sich jedoch ein klarer Trend hin zur Abnahme der Eliminationsleistung mit zunehmender DOC-Hintergrundkonzentration.

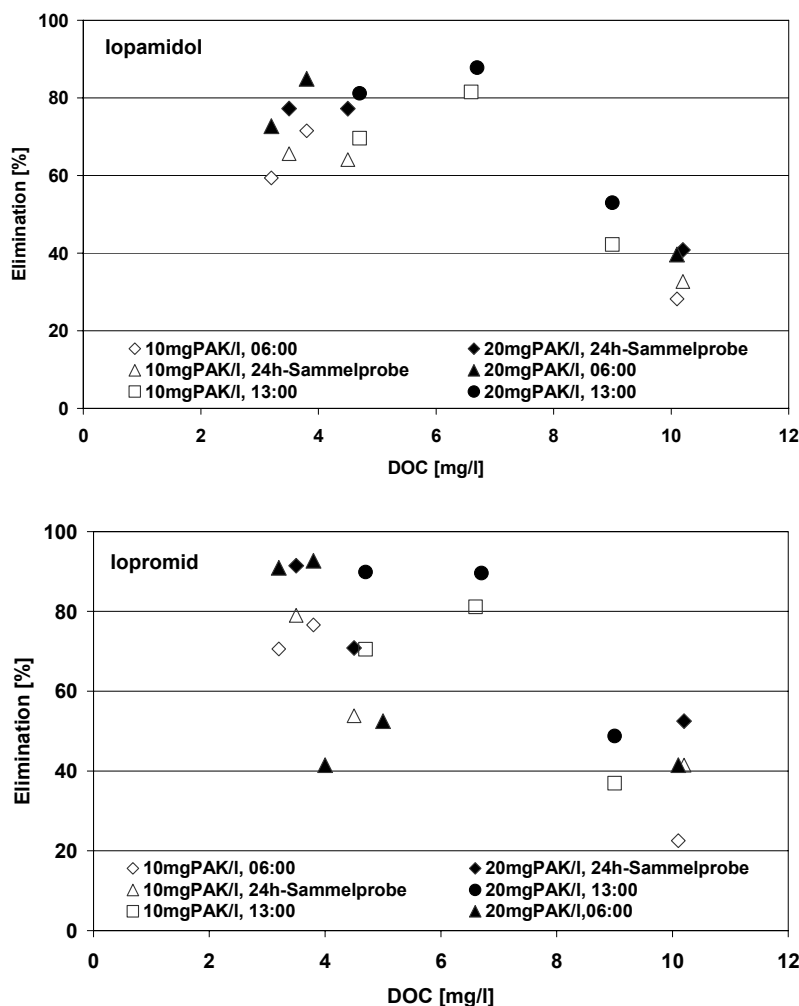


Abbildung 23: Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für die Röntgenkontrastmittel Iopamidol (oben) und Iopromid (unten)

Insbesondere für die Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Iopromid, Iohexol, Iomeprol sowie für einige Antibiotika (Sulfamethoxazol, N-Acetyl-Sulfamethoxazol, Benzotriazol) war ein deutlicher Zusammenhang zwischen der DOC-Konzentration im Abwasser und der erzielbaren Eliminationsleistung bei gleichbleibender PAK-Konzentration zu erkennen. Wobei der Rückgang der Eliminationsleistung mit steigender DOC-Konzentration auch durch eine Verdopplung der PAK-Konzentration von 10- auf 20 mgPAK/l nicht wesentlich verringert werden konnte.

Wie aus *Abbildung 23* ersichtlich, ergaben sich an einigen Stellen Abweichungen (beispielsweise bei DOC-Gehalten zwischen 6 und 8 mg/l). Dennoch ist für die Stoffe Iopamidol und Iopromid eine deutliche Abnahme der Leistung mit steigender DOC-Konzentration zu erkennen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Stoffe Iohexol und Iomeprol. Für Diatrizoat konnte aufgrund der unzureichenden Datenlage kein eindeutiger Zusammenhang hergestellt werden. Die Diagramme zu den genannten Stoffen sind im Anhang A1 des 3. Zwischenberichts zu finden.

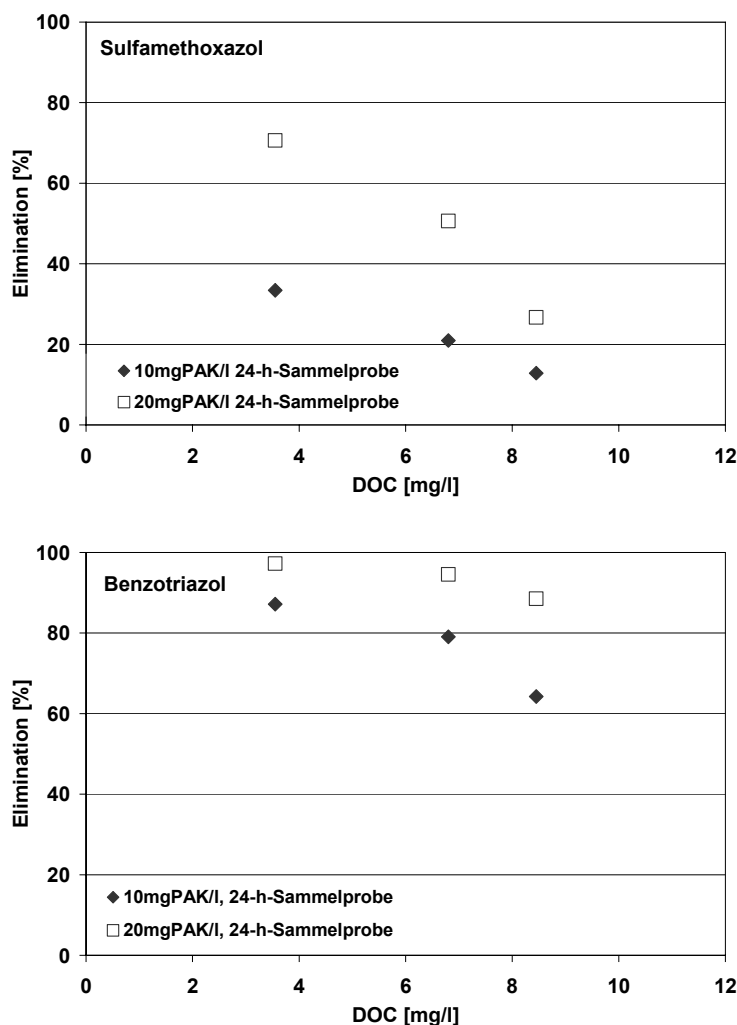


Abbildung 24: Erzielte Eliminationsleistung aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für Sulfamethoxazol (oben) und Benzotriazol (unten)

Auch für Sulfamethoxazol und Benzotriazol (*siehe Abbildung 24*) sowie für N-Acetyl-Sulfamethoxazol (*siehe Anhang A1*) wurde ein ähnlich abwärtsgerichteter Trend festgestellt. Jedoch sind hier, aufgrund der geringen Zahl der Messungen, weitere Untersuchungen nötig, um diese Tendenzen zu bestätigen.

Des Weiteren wurden auch Biozide untersucht. Diese wurden jedoch selbst bei hohen DOC-Gehalten und niedrigen PAK-Konzentrationen von 10mgPAK/l meist unter, bzw. knapp

über die Bestimmungsgrenze eliminiert, so dass hier keine eindeutige Aussage bezüglich des Einflusses des Hintergrund DOC möglich ist. Auch für die untersuchten Morphiate ist es nicht möglich, eine allgemeingültige Aussage zu treffen, da unter den gegebenen Testbedingungen durchgehend hohe Eliminationsraten von rd. 80-100% erzielt wurden.

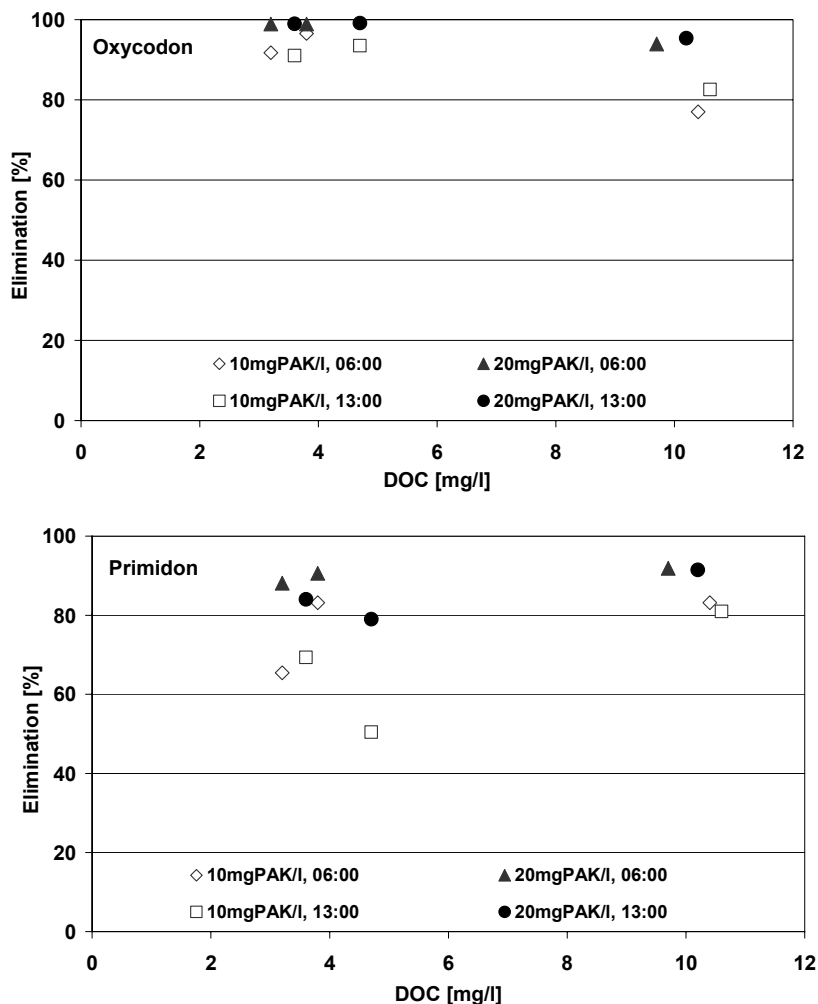


Abbildung 25: Erzielte Eliminationsleistung aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20mgPAK/l für Oxycodon (oben) und Primidon (unten)

Abbildung 25 zeigt die Eliminationsraten des Opioids Oxycodon sowie des Psychopharmakons Primidon. Während sich für Oxycodon noch ansatzweise sehr leichte Trends nach unten ableiten liessen, konnte bei Primidon keinerlei Zusammenhang zwischen der Höhe der DOC-Konzentration im Abwasser und der Adsorptionsleistung der PAK hergestellt werden. Das die Adsorptionskapazität - wie bei diesem Stoff - derart robust auf eine Zunahme der DOC-Matrix reagiert, dürfte jedoch eher eine Ausnahme darstellen. Die Ursachen für dieses Verhalten sind derzeit noch unklar.

5.1.4 Fällmittel

Wie bereits erwähnt, ist bei Anwendung von Pulveraktivkohle in Abwasserreinigungsanlagen i.d.R. eine Fällmittelzugabe notwendig. Da ein Teil des DOC durch das Fällmittel gebunden wird, wäre es denkbar, dass durch die reduzierte Konkurrenz um Adsorptionsplätze eine höhere Spurenstoffbelastung der PAK erreicht werden könnte. Im Gegensatz dazu wäre prinzipiell auch denkbar, dass die Fällmittelzugabe dazu führt, dass sich eine Metallhydroxidschicht auf der PAK-Oberfläche bildet und den Zugang der Spurenstoffe zur Aktivkohleoberfläche erschwert. Dies dürfte vor allem die Adsorptionskinetik verlangsamen, eine Auswirkung auf das Adsorptionsgleichgewicht wird dadurch aber nicht erwartet.

Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass die Zugabe von Fällmittel nur einen äusserst geringen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der Spurenstoffe zu haben scheint. Obwohl die angewendeten Fällmitteldosierungen mit 6, 12, 18 und 24 mgFe/l für den Einsatz in der Praxis eher hoch gewählt wurden, blieb der Wirkungsgrad der Adsorption bei einer PAK-Dosierung von 5.8 mgPAK/l durch die Fällmittelbeigaben in unterschiedlicher Höhe nahezu unverändert (siehe Abbildung 26).

Auch die Reihenfolge der Zugabe scheint keinen zentralen Einfluss auf die Effizienz der eingesetzten PAK zu haben.

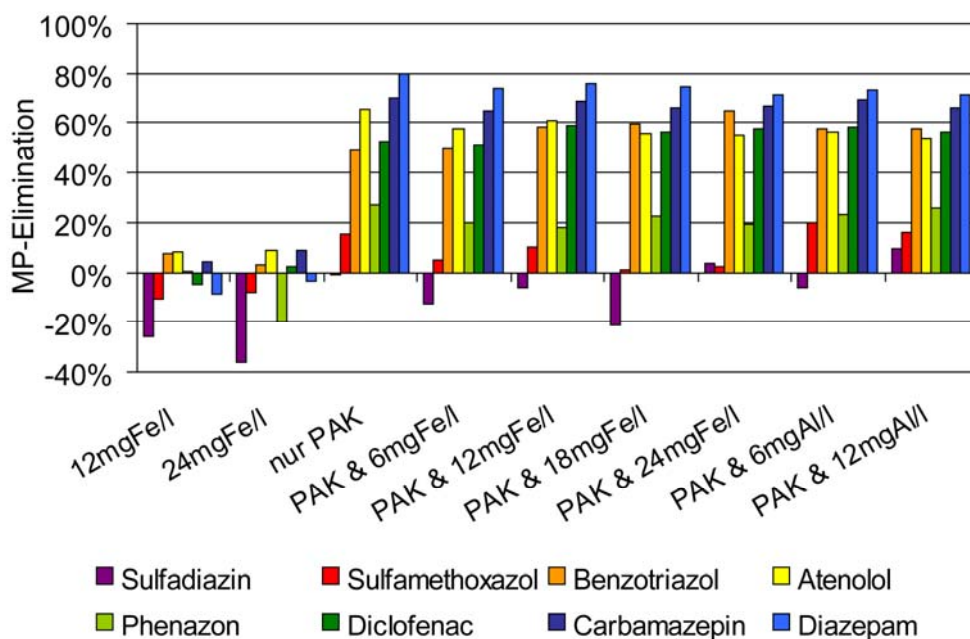


Abbildung 26: Wirkungsgrad der Adsorption im Batchversuch mit 5.8 mgPAK/l und unterschiedlichen Fällmitteldosierungen. Die DOC-Hintergrundkonzentration des Abwassers lag bei 8.6 mgDOC/l

Ausserdem wurde durch die alleinige Zugabe von Eisenchlorid keine signifikante Elimination von Spurenstoffen erzielt (siehe Abbildung 26).

Da Sulfadiazin und Sulfamethoxazol durch die angewendete PAK-Dosis nicht signifikant eliminiert wurden, ist bezüglich dieser Stoffe keine gesicherte Aussage möglich. Ein eindeutiger

und systematischer Einfluss des Fällmittels konnte auch bei diesen Stoffen nicht festgestellt werden.

Betriebszustand A und B in *Abbildung 30* unterschieden sich lediglich durch unterschiedliche Fällmittelzugaben. Während in „BZ A“ die PAK mit 6 mgAl/l geflockt wurde, wurden in „BZ B“ 23 mgFe/l verwendet. Die Abweichung der gemessenen Wirkungsgrade der beiden Betriebszustände voneinander kann mit der Streuung der Messwerte erklärt werden und muss nicht auf die unterschiedliche Fällmitteldosierung zurückgeführt werden. So dass es sich als unwesentlich erwies, ob Eisen oder Aluminium als Fällmittel verwendet wurde.

/// Fällmittel und DOC

Neben der Aktivkohle wird auch durch das Fällmittel ein Teil des Hintergrund-DOC dem zu reinigenden Abwasser entzogen. Batchversuche (*siehe Abbildung 27*) zeigen, dass die Reduktionen durch die PAK und durch das Fällmittel in der gleichen Grössenordnung liegen.

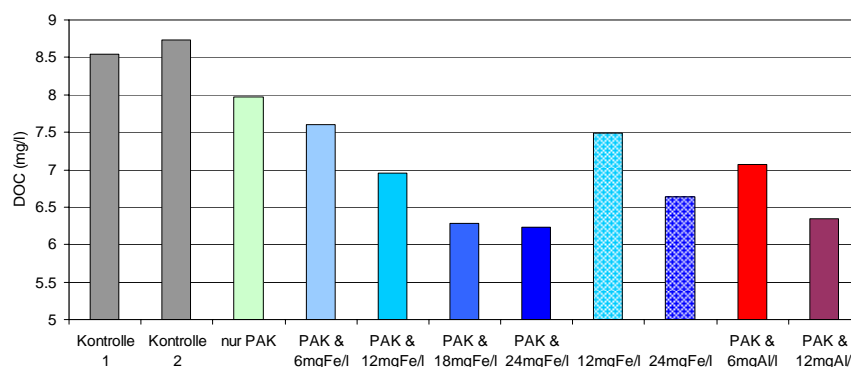


Abbildung 27: Batchversuch: DOC-Konzentration im Gleichgewicht bei Zugabe von 5,8 mgPAK/l und unterschiedlichen Fällmitteldosierungen

Mittels Grössenausschlusschromatographie kann der Hintergrund-DOC nach der Molekülgrösse fraktioniert werden (zur Analytik siehe Kaptitel 4.3.3). Die Eliminationsraten für die verschiedenen DOC-Fractionen in den Batchversuchen sind in *Abbildung 28 und Abbildung 29* dargestellt.

PAK und Fällmittel sind beide in der Lage alle Fraktionen teilweise zu eliminieren. Das Fällmittel entfernt präferenziell die grösseren Molekülfraktionen, während die Pulveraktivkohle bei diesen Fraktionen eher geringere Eliminationsraten erreicht - Polysacharide werden durch Aktivkohle nur zu einem geringen Teil eliminiert. Auf der Pulveraktivkohle adsorbieren dafür verstärkt eher kleine Moleküle wie niedermolekulare Huminstoffe und „Neutrale“. Es ist jedoch nicht möglich aufgrund dieser Grössenfraktionierung auf das Verhalten des Hintergrund-DOC bei PAK- oder Fällmittelzugabe zu schliessen.

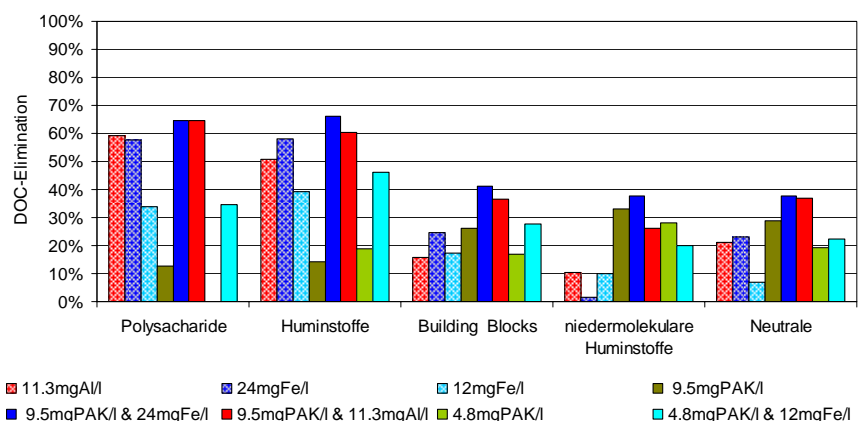


Abbildung 28: Wirkungsgrade bei verschiedenen PAK- und Fällmittelzugabe für die untersuchten DOC-Fractionen in einem Batchversuch ($DOC_0=5 \text{ mg/l}$)

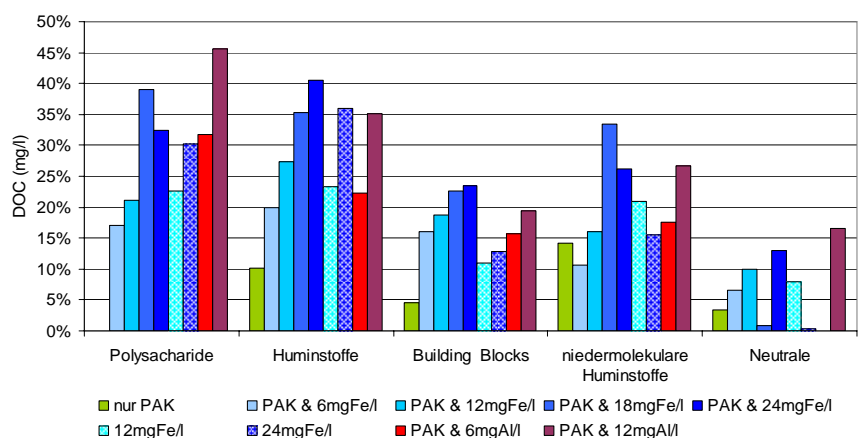


Abbildung 29: Eliminationsleistung für die verschiedenen DOC-Fractionen bei Zugabe von 5.8 mgPAK/l und unterschiedlicher Fällmitteldosierung in Batchversuch 3 ($DOC_0=8.6 \text{ mg/l}$)

Insgesamt lassen jedoch die Ergebnisse der Batchversuche mit unterschiedlichen Fällmitteldosiermengen (Abbildung 26) vermuten, dass das Fällmittel - wenn überhaupt - im Hinblick auf die Spurenstoffadsorption eher nicht-kompetitive DOC-Verbindungen aus dem Abwasser zu eliminieren scheint.

5.1.5 PAK-Dosiermenge

Der Einfluss unterschiedlicher PAK-Dosiermengen auf den Adsorptionsprozess lässt sich an der Eliminationsleistung verschiedener Spurenstoffe ablesen. Weitere Ergebnisse zur Spurenstoffelimination werden in Kapitel 5.2 ausführlicher dargestellt. In Abbildung 30 sind die erreichten Wirkungsgrade der in Projektphase 1 (Einstufige nachgeschaltete Behandlung mittels Adsorptionsreaktor, siehe 4.1.1) untersuchten Betriebszustände dargestellt. Die Daten sind nach steigender PAK-Dosierung geordnet. Es ist klar ersichtlich, dass die Eliminationsleistung erwartungsgemäss mit steigender PAK-Dosiermenge zumindest bis zu einem gewissen Grad stark zunimmt

Ein Vergleich der Resultate für die Betriebszustände A, B und C, die trotz annähernd gleicher PAK-Dosierung unterschiedliche Wirkungsgrade aufweisen, zeigt, dass wie bereits erwähnt, auch andere wichtige Faktoren, insbesondere der Gehalt an Hintergrund-DOC, die Adsorptionsleistung beeinflussen.

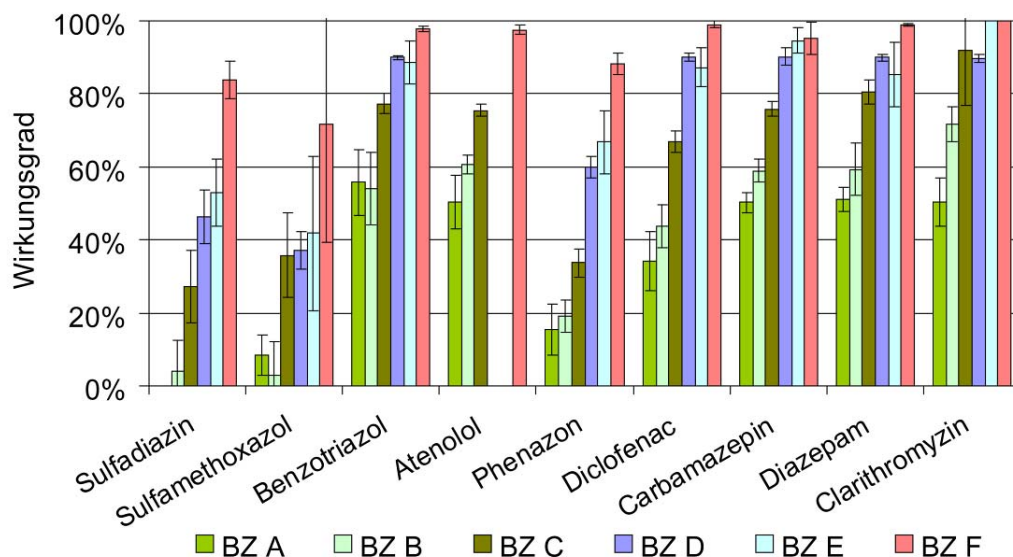


Abbildung 30: Übersicht über die in den untersuchten Betriebszuständen (siehe Tabelle 5) erreichten, mittleren Eliminationsleistungen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über die beprobten Betriebszyklen innerhalb der untersuchten Betriebszustände an.

5.1.6 Modellierung der Sorption

Ziel der Modellierungsversuche war es, die Übertragbarkeit der im Labor mittels Batchversuchen bestimmten Freundlich-Parameter (siehe Tabelle 10) auf die Praxis zu testen. In einem ersten Schritt wurde die für eine gemessene Elimination (siehe Tabelle 11) theoretisch erforderliche Menge an PAK anhand der Isotherme bestimmt. Dies erfolgte unter Verwendung der mittels Batchversuchen bestimmten Freundlich-Parameter. Dann wurde in einem zweiten Schritt die unter Betriebsbedingungen erzielten K_f -Werte bei der gegebenen, real dosierten PAK-Konzentration bestimmt, unter der Annahme das im SBR auch nahezu das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wurde.

Hierbei wurde der Focus auf den eigentlichen Adsorptionsprozess gelegt, so dass der biologische Abbau nicht berücksichtigt wurde. **Daher wurde im Fall der Rückführung von teilbeladener PAK aus der nachgeschalteten Adsorptionsstufe in die vorgeschaltete Biologie für die dortige Startkonzentration (C_0) der Ablauf der Referenzbiologie angenommen.** Damit setzt man voraus, dass die Biologien beider Strassen im Zustand ohne PAK-Rückführung in etwa die gleiche Spurenstoffeliminationsleistung und damit auch ähnliche Ablaufkonzentrationen in der Nachklärung aufweisen. Dies wurde im 3. Zwischenbericht (S.21) gezeigt.

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die Lage der betrachteten Dosierpunkte.

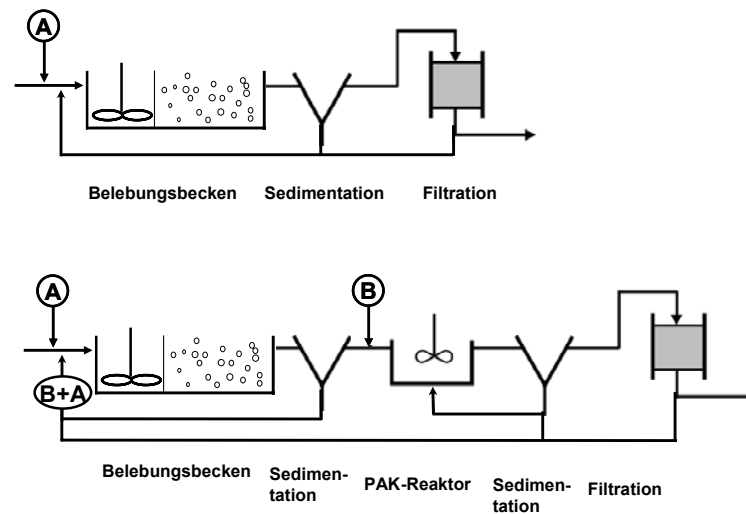


Abbildung 31: Im Modell betrachtete Dosierpunkte für die Abwasserbehandlung mittels PAK

Dosierpunkt A: Ausser der Dosiereinrichtung keine Investitionskosten. Bei Dosierung der Aktivkohle in den Belebtschlamm kann das Gleichgewicht aufgrund der hohen Verweilzeit der Kohle im System sicher erreicht werden, allerdings reduziert sich gleichzeitig die Adsorptionskapazität der PAK aufgrund der im Schlamm enthaltener Partikel und der im Durchschnitt höheren Hintergrund-DOC als im NKB Ablauf.

Dosierpunkt B: Dosierung in einen speziell ausgelegten Kontaktreaktor resultiert in höherer Adsorptionskapazität, die allerdings zusätzliche Investitionskosten bedeutet. Um den Kontaktreaktor klein zu halten ist eine zweite Sedimentation mit PAK Rückführung in den Kontakttank erforderlich und zur Reduktion der PAK Belastung im Ablauf eine nachgeschaltete Textilfiltration. Eine direkte Dosierung von PAK in den bestehenden Flockungsreaktor vor der Flockungsfiltration (ohne zweite Sedimentation) wurde an der Eawag im Pilot- und volltechnischen Masstab getestet und ergab vielversprechende Resultate mit gutem Rückhalt der PAK und hoher Spurenstoffelimination im Filtermaterial (Böhler et al., 2010).

Dosierpunkt B+A: Die PAK wird bei Dosierpunkt (B) dosiert und dort im niedrigen Konzentrationsbereich teilweise beladen, dieselbe Kohle wird dann zu Dosierpunkt (A) geleitet, wo die Konzentration höher ist und eine weitere Beladung der Kohle erfolgt (**Gegenstromprinzip**), was den Kohleinsatz bei gleicher Elimination verringert (Abbildung 32)

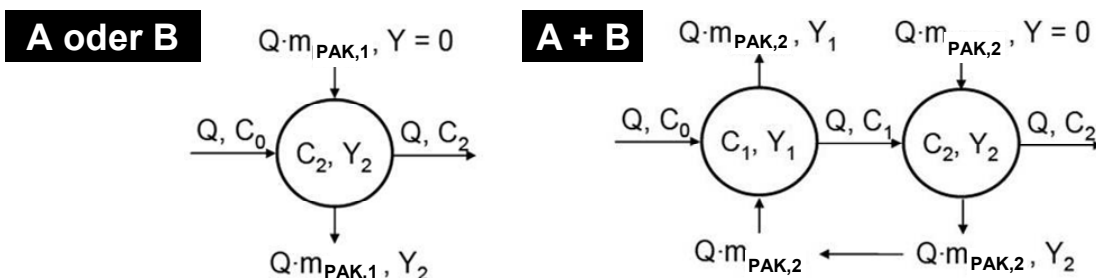


Abbildung 32: Stoffströme bei einstufiger PAK-Anwendung mit frischer Kohle (links) sowie bei PAK-Dosierung mit PAK-Recycling in die Biologie (B+A, rechts); m_{PAK} = dosierte PAK Menge [$g_{PAK} m^{-3}$] und Y = Beladung der PAK [$\mu g/g_{PAK}$]. C_0 ist die Konzentration nach Abzug der biologischen Eliminationsleistung, entspricht also der Ablaufkonzentration der Referenzstrasse ohne PAK Dosierung.

5.1.6.1 Abschätzungen der erforderlichen PAK-Menge anhand der Isotherme

Lässt man den biologischen Abbau ausser Acht, kann die für den jeweiligen Anwendungsfall bzw. für die gewünschte Zielkonzentration erforderliche Menge an PAK anhand der Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH (siehe 4.2.1) grob abgeschätzt werden.

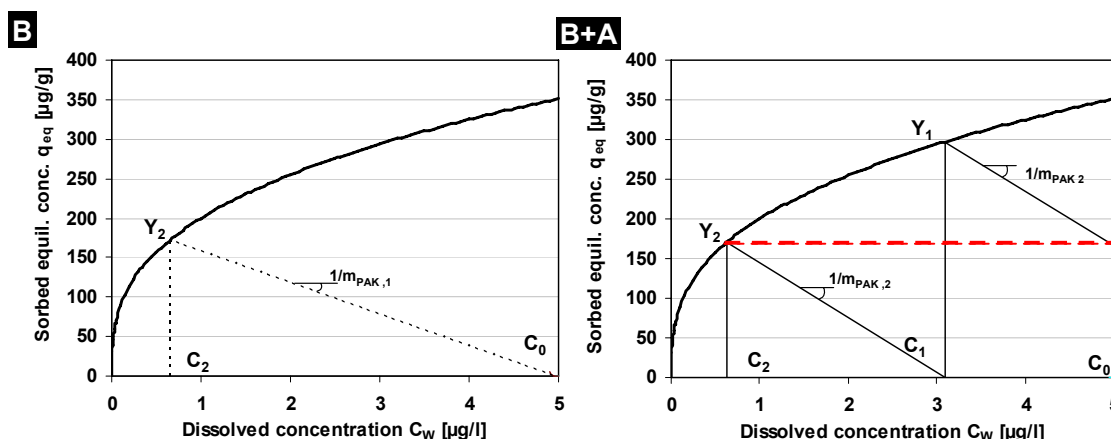


Abbildung 33: Einstufige PAK-Anwendung mit frischer Kohle, dosiert bei Dosierpunkt B (links) sowie nachgeschaltete PAK-Dosierung mit Recycling der teilbeladener Überschuss-PAK in die vorgeschaltete Biologie im Gegenstromprinzip (B+A, rechts)

Die erforderliche PAK-Menge kann dabei direkt an der Steigung der Geraden abgelesen werden. Je flacher diese Steigung, umso grösser der erforderliche PAK-Einsatz (m_{PAK}) des jeweiligen Verfahrens. Bereits hierbei wird deutlich, dass bei einer einstufigen PAK-Anwendung am meisten PAK verbraucht wird (Abbildung 33 A), während die Verfahrensweise mit PAK-Recycling im Gegenstromprinzip einen geringeren PAK-Einsatz erfordert (Abbildung 33 B).

Im Folgenden wurde versucht, die theoretisch erforderliche Dosiermenge an PAK zu bestimmen, die man bei Zugrundelegung der im Labor bestimmten Freundlich-Parametern bräuchte, um die in den Pilotversuchen (Dosierung von PAK in einen nachgeschalteten Adsorptionsreaktor mit

und ohne Einleitung der Überschussskohle aus dem Adsorptionsreaktor in die Biologie, siehe 5.2) erreichten Konzentrationsabnahmen zu erhalten.

Zunächst wurde die mittleren Konzentrationen (n = 6 - 9, entspr. 2-3 Wochen) der betrachteten Spurenstoffe und die Konzentration an Hintergrund-DOC an den relevanten Messpunkten durch die Anlage bestimmt:

Tabelle 11: Mittlere, absolute Konzentration an den relevanten Messpunkten durch die Anlage bei der Dosierung von PAK in einen nachgeschalteten Adsorptionsreaktor mit und ohne Rückführung in die vorgeschaltete Biologie (siehe 5.2)

		Clarithromycin	Benzotriazol	N-AC-Sulfamethoxazol	Sulfamethoxazol	DHH	Primidon	Oxazepam	Carbamazepin	DOC
		[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[mg/L]
Ablauf Referenzbiologie		0.099	3.963	x	0.470	0.592	0.057	0.127	0.284	8.4
Ablauf Biologie ohne PAK-Recycling (C ₀)	Messkampagne 1; 10mgPAK/L; Dosierung in Adsorptionsreaktor ohne PAK-Recycling in Biologie	0.093	2.777	x	0.518	0.686	0.067	0.135	0.314	8.9
Ablauf PAK-Reaktor (C ₂)		0.002	0.590	x	0.384	0.300	0.034	0.028	0.062	7.5
Ablauf Referenzbiologie (Startkonzentration, C ₀)		0.248	5.073	0.317	0.792	1.226	0.163	0.164	0.260	8.9
Ablauf Biologie mit PAK-Recycling (C ₁)	Messkampagne 2; 10mgPAK/L; Dosierung in Adsorptionsreaktor mit PAK-Recycling in Biologie	0.089	1.804	0.145	0.706	1.073	0.159	0.115	0.178	7.4
Ablauf PAK-Reaktor (C ₂)		0.008	0.216	0.070	0.399	0.319	0.083	0.020	0.011	5.5
Ablauf Referenzbiologie (Startkonzentration, C ₀)		0.154	3.204	0.034	0.569	0.805	0.173	0.456	0.278	6.6
Ablauf Biologie mit PAK-Recycling (C ₁)	Messkampagne 3; 15mgPAK/L; Dosierung in Adsorptionsreaktor mit PAK-Recycling in Biologie	0.041	1.172	0.038	0.443	0.561	0.114	0.262	0.076	5.6
Ablauf PAK-Reaktor (C ₂)		0.010	0.029	0.010	0.079	0.035	0.012	0.028	0.010	3.4

Dann wurde der theoretisch erforderliche PAK-Bedarf unter Zugrundelegung der im Labor bestimmten Freundlich-Parameter ermittelt. Bei der Berechnung wurde eine Zielwertfunktion angewandt, d. h. die Start (C₀) - und Endkonzentrationen (C₂) wurden gemäss obiger Tabelle und die Freundlichparameter gemäss *Tabelle 10* festgelegt, die PAK-Konzentration variiert und so viele Iterationsschleifen durchgeführt, bis die gestellten Bedingungen erfüllt wurden (detaillierte Vorgehensweise siehe *Anhang A 1*).

Folgende Tabelle gibt einen Überblick darüber, wie viel PAK theoretisch erforderlich wäre, um in *Tabelle 11* erreichte Gesamtelimination (C₀ → C₂) zu erzielen. Die erste Zeile der Tabelle zeigt die im Zuge der Versuche real dosierte Menge an PAK.

Tabelle 12: Realer und anhand der Isotherme theoretisch berechneter, erforderlicher PAK-Bedarf für die unter *Tabelle 11* aufgelisteten Versuche unter Zugrundelegung der unter Laborbedingungen bestimmten Freundlich-Parameter

PAK-Einsatz, _{real}	10 mgPAK/l ohne Recycling	10mgPAK/l mit Recycling	15mgPAK/l mit Recycling
	PAK-Bedarf, _{theoret.} [mg/l]		
Clarithromycin	2,8 ± 21%	2,6 ± 15%	1,7 ± 18%
Benzotriazol	6,0 ± 30%	7,9 ± 14%	7,5 ± 13 %
SMX	1,3 ± 108%	6,6 ± 44%	9,2 ± 18%
DHH	3,2 ± 47%	5,2 ± 23%	6 ± 15%
Primidone	1,7 ± 53%	2,3 ± 43%	5,7 ± 14%
Oxazepam	1,4 ± 36%	1,2 ± 17%	2,6 ± 15%
Carbamazepin	1,6 ± 25%	1,2 ± 17%	1,3 ± 15%

Schon auf den ersten Blick wird deutlich, dass die theoretisch erforderliche PAK-Menge bis auf eine Ausnahme deutlich geringer ausfällt, als die während der Pilotierungsversuche jeweils tatsächlich dosierte Menge. Dies lässt vermuten, dass die im Labor bestimmten Freundlich-

Parameter nur bedingt für eine Anwendung in der Praxis geeignet zu sein scheinen. Mögliche Gründe und Ursachen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

5.1.6.2 Bestimmungen der Sorptionskoeffizienten nach FREUNDLICH unter Betriebsbedingungen

Von diesem Umstand veranlasst wurde daher statt der PAK-Dosiermenge m_{PAK} , die ja bei den durchgeführten Experimenten bekannt war, K_f als variable Größe festgelegt und so die unter Praxisbedingungen erzielten Freundlich-Koeffizienten durch Rückrechnung ebenfalls iterativ bestimmt.

Da die Dosierkonzentrationen der Pilotexperimente von 10 - 15 mgPAK/l eher im mittleren Konzentrationsbereich der Isotherme anzusiedeln sind, wurde die Annahme getroffen, dass der Freundlich-Exponent n annähernd gleich bleibt, so dass bei der Berechnung nur die K_f -Werte variiert wurden.

Es soll ausdrücklich betont werden, dass mit dieser Methode lediglich eine grobe Abschätzung erfolgen kann, da die erreichbaren Ablaufkonzentrationen z.T. stark abhängig von den jeweiligen Eigenschaften des Abwassers (Zusammensetzung, DOC) sind. Im Folgenden wird die Ermittlung des K_f -Wertes für den Stoff **Clarithromycin** bei nachgeschalteter PAK-Dosierung mit und ohne PAK-Recycling in die vorgeschaltete Biologie dargestellt.

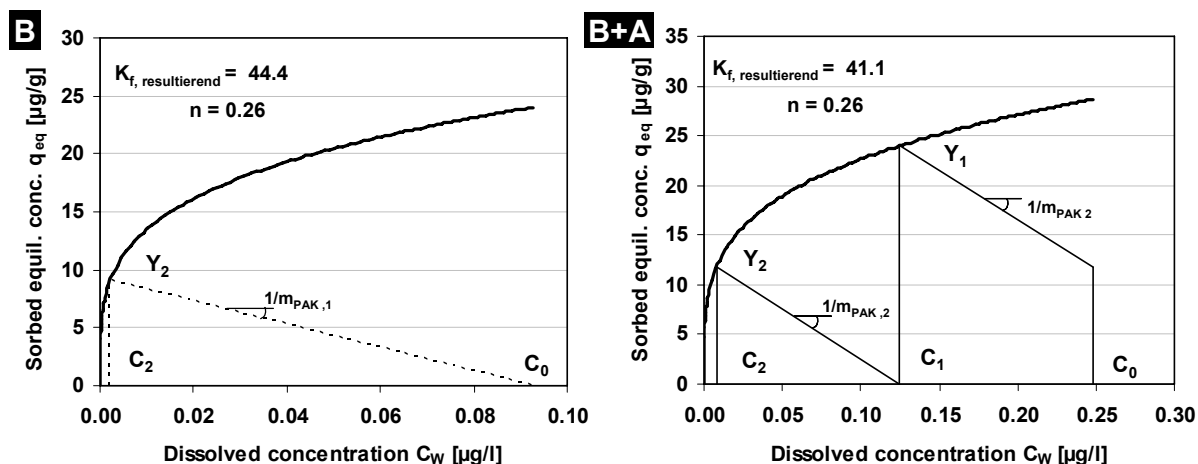


Abbildung 34: Beispiel für die Ermittlung der K_f -Werte bei einstufiger PAK-Anwendung von 10 mgPAK/l mit frischer Kohle ohne PAK-Recycling bei Dosierpunkt B (links) sowie bei einer Dosiermenge von ebenfalls 10 mgPAK/l mit PAK-Recycling im Gegenstromprinzip (B+A) für den Stoff Carbamazepin

Details zur vorgehensweise finden sich im *Anhang A 2*.

Die folgende Tabelle zeigt eine Gesamtübersicht der berechneten K_f -Werte der untersuchten Spurenstoffe für die drei untersuchten Pilotexperimente. Bei der ersten Messkampagne wurde N-Acetyl-Sulfamethoxazol nicht bestimmt.

Tabelle 13: Anhand der Isotherme, theoretisch berechnete K_f -Werte unter Zugrundelegung der gemessenen Ablaufkonzentrationen und der betrachteten PAK-Dosiermenge für drei Pilotversuche. Die Unsicherheit des Messwertes (angenommener Fehler der Analytik $\pm 15\%$)

	$K_f, \text{Modell, Pilotversuche } [\mu\text{g/gPAK (l/\mu g)}^n]$		
	10 mgPAK/l ohne Recycling	10mgPAK/l mit Recycling	15mgPAK/l mit Recycling
Clarithromycin	44 \pm 21%	41 \pm 14%	18 \pm 15%
Benzotriazol	270 \pm 31%	357 \pm 14%	226 \pm 13%
SMX	16 \pm 109%	42 \pm 44%	39 \pm 18%
DHH	57 \pm 46%	92 \pm 23%	70 \pm 14%
Primidone	13 \pm 57%	12 \pm 46%	29 \pm 15%
Oxazepam	40 \pm 30%	26 \pm 19%	50 \pm 15%
Carbamazepin	57 \pm 28%	35 \pm 15%	32 \pm 14%

Prinzipiell liegen alle drei Werte eines Stoffes in ähnlicher Grössenordnung.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in der folgenden Tabelle nochmals die Mittelwerte beider K_f -Werte vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 14: Anhand der Isotherme abgeschätzte, bei den Pilotversuchen theoretisch erreichte, mittlere K_f -Werte im Vergleich zu den unter Laborbedingungen mit filtriertem Abwasser bestimmten Werten

	$K_f, \text{Modell, Pilotversuche}$ Mittelwert und Standardabweichung	$K_f, \text{theoretisch, Batchversuch}$ Mittelwert und Standardabweichung	Abnahme K_f, Modell gegenüber K_f
	$[\mu\text{g/gPAK (l/\mu g)}^n]$	$[\mu\text{g/gPAK (l/\mu g)}^n]$	[-]
Clarithromycin	34 \pm 14	157 \pm 25	5
Benzotriazol	284 \pm 67	452 \pm 22	2
SMX	33 \pm 14	64 \pm 1	2
DHH	73 \pm 18	176 \pm 14	2
Primidone	22 \pm 9	77 \pm 2	4
Oxazepam	32 \pm 16	283 \pm 0.4	9
Carbamazepin	42 \pm 14	367 \pm 21	9

Die Ergebnisse zeigen, dass die im Zuge der Pilotversuche theoretisch erreichten K_f -Werte um 2 - 9-mal geringer ausfallen, als die mittels Batchversuchen bestimmten. Bei den Stoffen Oxazepam und Carbamazepin wird der Unterschied besonders deutlich, während bei Benzotriazol die geringsten Unterschiede zu verzeichnen sind.

Ein wichtiger Grund dafür, dass die K_f -Werte bei der im Labor erfolgten Isothermenbestimmung so hoch ausfallen, ist vermutlich auf die Filtration des Abwassers (weniger Verblockung der Poren durch Partikel und Kolloide als mit nicht filtriertem Abwasser) und auf die längere Kontaktzeit bei den Batchversuche (14 Tage) im Vergleich zu den Pilotversuchen (PAK Schlammalter 2-4 Tage) zurückzuführen.

Im Weiteren könnte die stark unterschiedlichen DOC-Belegung der Kohle bei der Isothermenbestimmung bei den tiefen Konzentrationen zu hohen K_f -Werten führen (es wurde immer mit der gleichen Anfangskonzentration begonnen und die dosierte PAK zwischen 3 und 100gPAK m^{-3} variiert). Wird einer Abwassereinheit nur sehr wenig PAK zudosiert, ist die Belegung mit DOC sehr hoch, was sich dementsprechend hinderlich auf die Adsorption von Spurenstoffen auswirkt. Wird derselben Menge an Abwasser sehr viel Kohle zudosiert, ist deren Belegung mit Konkurrenz-DOC - und entsprechend auch dessen Einflussnahme auf den Adsorptionsprozess der Spurenstoffe - verhältnismässig gering. So dass der für die Spurenstoffe gemessene K_f -Wert eher zu hoch und der Potenzfaktor n eher zu klein ausfallen würde.

Ein weiter Grund könnte auch im rheologischen Verhalten der Anlage zu suchen sein. So wäre es prinzipiell möglich, dass die Durchmischung bei den Batchversuchen (Überkopfschüttler) deutlich besser als in der Pilotanlage erfolgt, wo die Möglichkeit besteht, dass schlecht durchmischte Bereiche auftreten.

Die Resultate beim Sulfamethoxazol und dessen Metabolit N-Acetyl-Sulfamethoxazol sind grundsätzlich als problematisch einzustufen. So kann bei diesen Stoffen eine spätere reversible Umwandlung im Abwasser nicht ausgeschlossen werden. Dies kann dementsprechend dazu führen, dass die Konzentration eines der Stoffe im Ablauf plötzlich zunimmt, obwohl man eine Konzentrationsabnahme erwarten würde und umgekehrt. Einige Labors empfehlen daher beide Stoffe immer gemeinsam zu bestimmen, um dann die Gesamtelimination beider Stoffe als Summenparameter anzugeben.

Um das beschriebene Modell zumindest ansatzweise verifizieren zu können, wurde die theoretisch berechnete und die real gemessenen Spurenstoffkonzentrationen am Messpunkt C₁ (Ablauf Biologie mit PAK-Recycling) miteinander verglichen und deren Abweichung zueinander bestimmt. Hierbei ergab sich folgendes Bild:

Tabelle 15: Vergleich der Messwerte und theoretisch berechnete Konzentrationen am Messpunkt C₁ (Ablauf Biologie mit PAK-Recycling)

	10 mgPAK/L mit Recycling		15 mgPAK/L mit Recycling		10 mgPAK/L	15 mgPAK/L
	C ₁ , Messwert [ng/l]	C ₁ , Modell [ng/l]	C ₁ , Messwert [ng/l]	C ₁ , Modell [ng/l]	Abweichung C _{1,Modell} /C _{1,Messwert}	
Clarithromycin	0,09	0,13	0,04	0,10	40%	132%
Benzotriazole	1,80	2,15	1,17	0,90	19%	-23%
SMX	0,71	0,74	0,44	0,42	5%	-5%
DHH	1,07	0,95	0,56	0,39	-11%	-31%
Primidone	0,16	0,15	0,11	0,08	-5%	-26%
Oxazepam	0,12	0,11	0,26	0,24	-4%	-9%
Carbamazepin	0,18	0,15	0,08	0,14	-15%	79%

Die Werte verdeutlichen, dass es mit der beschriebene Vorgehensweise prinzipiell möglich ist, die zu erwartenden Spurenstoffkonzentration in erster Annäherung zumindest grob abzuschätzen. Insbesondere bei verhältnismässig hohen Ablaufkonzentrationen (wie z.B. bei Benzotriazol, SMX, DHH) ist die Übereinstimmung von Mess- und Modellwerten relativ gut. In den Bereichen niedriger Konzentration, nah an der Bestimmungsgrenze, ist wie zu erwarten auch die Abweichung beider Werte aufgrund der hohen Messunsicherheit mitunter deutlich grösser (z.B. Clarithromycin, Carbamazepin).

5.1.7 Weitere Einflussfaktoren auf den Adsorptionsprozess

Neben den untersuchten Einflussparametern, nehmen auch zahlreiche anderer Parameter mehr oder weniger Einfluss auf den Adsorptionsprozess (nach Boller, 2007)

⚡ pH-Wert

Da Wasserstoff- und Hydroxidionen ziemlich stark adsorbiert werden, beeinflusst ihre Konzentration die Adsorption anderer Ionen in Lösung.

Allgemein nimmt das **Adsorptionsvermögen** von den gängigsten organischen Verunreinigungen mit **abnehmendem pH-Wert zu**.

⚡ Temperatur

Da Adsorptionsreaktionen i.d.R. exotherm verlaufen, ist zu erwarten, dass das Ausmass der Adsorption mit **steigender Temperatur abnimmt**. Gleichzeitig jedoch nimmt die Diffusionsrate zu.

⚡ Gegenseitige Hemmung bei Mehrstofflösungen

Der Grad der gegenseitigen Hemmung von konkurrierenden Adsorbaten ist vermutlich in erster Linie abhängig von der Molekülgrösse der adsorbierten Stoffe, der Affinität zur Aktivkohle sowie der Konzentrationen der gelösten Stoffe.

⚡ Spezifische Oberfläche

Im Allgemeinen verläuft die Adsorption proportional zur spezifischen Oberfläche, wobei diese als der Anteil an der Gesamtoberfläche anzusehen ist, die für die Adsorption von Stoffen zur Verfügung steht.

⚡ Eigenschaften des Adsorbats

Im Allgemeinen **nimmt das Adsorptionsvermögen ab** mit

- zunehmender Löslichkeit des Stoffes in der wässrigen Phase
- mit zunehmender Kettenlänge
- mit zunehmender Molekülgrösse (abnehmende Transportgeschwindigkeit)
- zunehmender Ladung (insbesondere bei kleinen Molekülen)

5.2 Ergebnisse zur Elimination von Spurenstoffen (Projektphase 2 und 3)

Um die Eliminationsleistung der Pilotanlage bei verschiedenen Betriebsführungen zu ermitteln, wurden die in *Abbildung 9* dargestellten Probenahmestellen über einen Zeitraum von 2-3 zusammenhängenden Wochen beprobt und aus flussproportionalen 48- bzw. 72 h Mischproben erzeugt, die filtriert (< 1 µm) und anschliessend auf Spurenstoffe hin untersucht wurden. Aufgrund der gewählten, konstanten Zulaufbedingungen konnten die Probenahme zeitproportional erfolgen. Im Zuge der Probenahme wurden 24 h-Sammelproben von Montag und Dienstag, von Mittwoch, Donnerstag und Freitag sowie von Samstag und Sonntag jeweils zu einer Sammelprobe gemischt.

Da sich einige Stoffe (insbesondere RKM) durch starke Konzentrationsschwankungen im Zu- und Ablauf auszeichneten, erfolgte die Auswertung frachtbezogen über den gesamten beprobten Zeitraum. Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu überprüfen wurde der Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet:

$$S_f = \sqrt{f^2 \cdot \left(\frac{\sum n^2 \cdot MW_{ab}^2}{(\sum n \cdot MW_{ab})^2} + \frac{\sum n^2 \cdot MW_{zu}^2}{(\sum n \cdot MW_{zu})^2} \right) \cdot (1 - F^2)}$$

S_f = absoluter Standardfehler der relativen Elimination in % (z.B. 80%(=F)±10%(=S_f), d.h das Vertrauensintervall liegt zwischen 70- 90%)

F = Relative Elimination [%]

f = Relativer Fehler des Messwertes [%]

n = Gewichtungsfaktor [-]

MW_{zu} = Messwert Zulauf [ng/l]

Um die Bandbreite der untersuchten Stoffe zu erweitern, wurden - zusätzlich zu den an der Eawag durchgeführten Messungen - Proben, die einen Zeitraum von einer Woche repräsentieren, vom Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG, Koblenz) auf ausgewählte Spurenstoffe hin untersucht. Nach der Probenaufbereitung mittels SPE (*Solid Phase Extraction*) an der Eawag, wurden die mit den Spurenstoffen beladenen Kartuschen zur weiteren Analyse dem BfG zugesandt. Die Palette der gemessenen Stoffe ist in Anhang A 5 zusammengestellt.

In den Auswertungen sind Proben, welche Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze aufweisen, berücksichtigt und zwar in Höhe der angegebenen Bestimmungsgrenze (LOQ). Dies kann zu einer Unterschätzung der Eliminationsleistung führen, so dass die angegebenen Eliminationsraten als Mindesteliminationsraten zu verstehen sind.

5.2.1 Versuche mit- und ohne Rückführung der Überschussschle aus einer nachgeschalteten Behandlungsstufe in die vorgeschaltete Biologie (Projektphase 2)

Für diese Teststellung kam die in Kapitel 4.1.2 beschriebene konventionelle Durchlaufanlage mit nachgeschalteter Adsorption im SBR zum Einsatz.

Während Projektphase 2 wurden folgende 3 Verfahrensoptionen über einen längeren Zeitraum getestet (Tabelle 16):

Tabelle 16: Auflistung der durchgeführten Versuche mit wichtigen Betriebsparametern (Mittelwerte) der Biologie (A) und Adsorptionsstufe (B). Die Dosierung des Fällmittels erfolgte kurz nach der Aktivkohledosierung ebenfalls in den Adsorptionsreaktor. Das Schlammalter ist im Wesentlichen konstant, da der Feststoffabtrieb der Gesamtanlage (Ablauf Tuchfiltration <2mgTS/l) vernachlässigbar gering ist.

A	Versuch/ Messkampagne	Rückführung Überschuss-kohle in Biologie ?	TS Biologie, Strasse A [g/l]	TS-Abtrieb Biologie, Str. A [mg/l]	SA Biologie [d]
	MK 1	nein	3.7 (3.5 - 4.1)	16 (9 - 28)	11-12
	MK 2	ja	5.6 (4,0 - 6,3)	21 (15 - 30)	12-13
	MK 3	ja	5.9 (5.5 - 6.3)	28 (15 -50)	12-13

B	Versuch/ Mess- kampagne	PAK- Dosierkonz. [mg/L]	Fe- Dosierkonz. [mg/l]	TS Adsorption [mg/l]	TS-Abtrieb Adsorption [mg/l]	SA Adsorption [d]	Θ_h , Adsorption [h]
	MK 1	10	4	347 (289 - 392)	6 (8 - 5)	3-4	9
	MK 2	10	4	412 (355 - 487)	8 (2 -18)	3-4	9
	MK 3	15	6	498 (383 - 662)	9 (4 - 21)	3-4	9

Während des gesamten Versuchszeitraumes wurde die Überschussschlammabzugsmenge der Biologie von Strasse A nicht verändert. Dies hatte zur Folge, dass der TS-Gehalt bei der Rückführung der Überschussschle aus dem nachgeschalteten Adsorptionsreaktor in die Biologie deutlich anstieg. Da der Feststoffabtrieb der Gesamtanlage vernachlässigbar gering war (Filterspülwasser wurde zusammen mit der Überschussschle aus dem Adsorptionsreaktor in die Biologie zurückgeleitet) blieb das Schlammalter der Biologie im Wesentlichen unverändert bei 12-13 d. Bei „MK 1“, wo noch keine Rückführung des Filterspülwassers erfolgte, war das Schlammalter aufgrund des höheren Abtriebes unwesentlich niedriger. Infolge der Rückführung erhöhte sich auch der Feststoffabtrieb der Nachklärung, bzw. die Feststoffbelastung des Filters. Allerdings wurde die Anlage während Projektphase 2, noch ohne Simultanfällung betrieben.

Die Zyklusdauer des Adsorptions-SBR betrug 3 h. Der Abzug des Überschussschlammes ($Q_{US} = 10 \text{ l/Zyklus}$) erfolgte zu Beginn des Zyklus während der gerührten Phase im volldurchmischten Zustand. Wie bereits erwähnt wurde dieser Überschussschlamm während der 1. Messkampagne (MK 1) verworfen und bei den beiden folgenden Versuchen (MK 2, MK 3) zusammen mit dem Rückspülwasser des nachgeschalteten Tuchfilters in den Belebtschlamm der biologischen Stufe eingeleitet. Nach der Sedimentationsphase gegen Ende des Zyklus wurden sodann jeweils 90 l des 300 l fassenden Reaktorinhalts abdekantiert, so dass sich eine

hydraulische Verweilzeit von 9 h ergab. Zu Beginn des neuen Zyklus wurden die fehlenden 100 l wieder durch frisches, biologisch gereinigtes Abwasser ersetzt und der nächste Zyklus begonnen.

Für alle durchgeführten Untersuchungen wurde jeweils eine Einfahrphase von mindestens 1,5 -2 Schlammaltern eingehalten, bevor die ersten Proben zur Bestimmung der Spurenstoffkonzentration gezogen wurden. Somit sollten aussagekräftige Ergebnisse, die in einem Zustand des Gleichgewichts erhoben wurden, generiert werden.

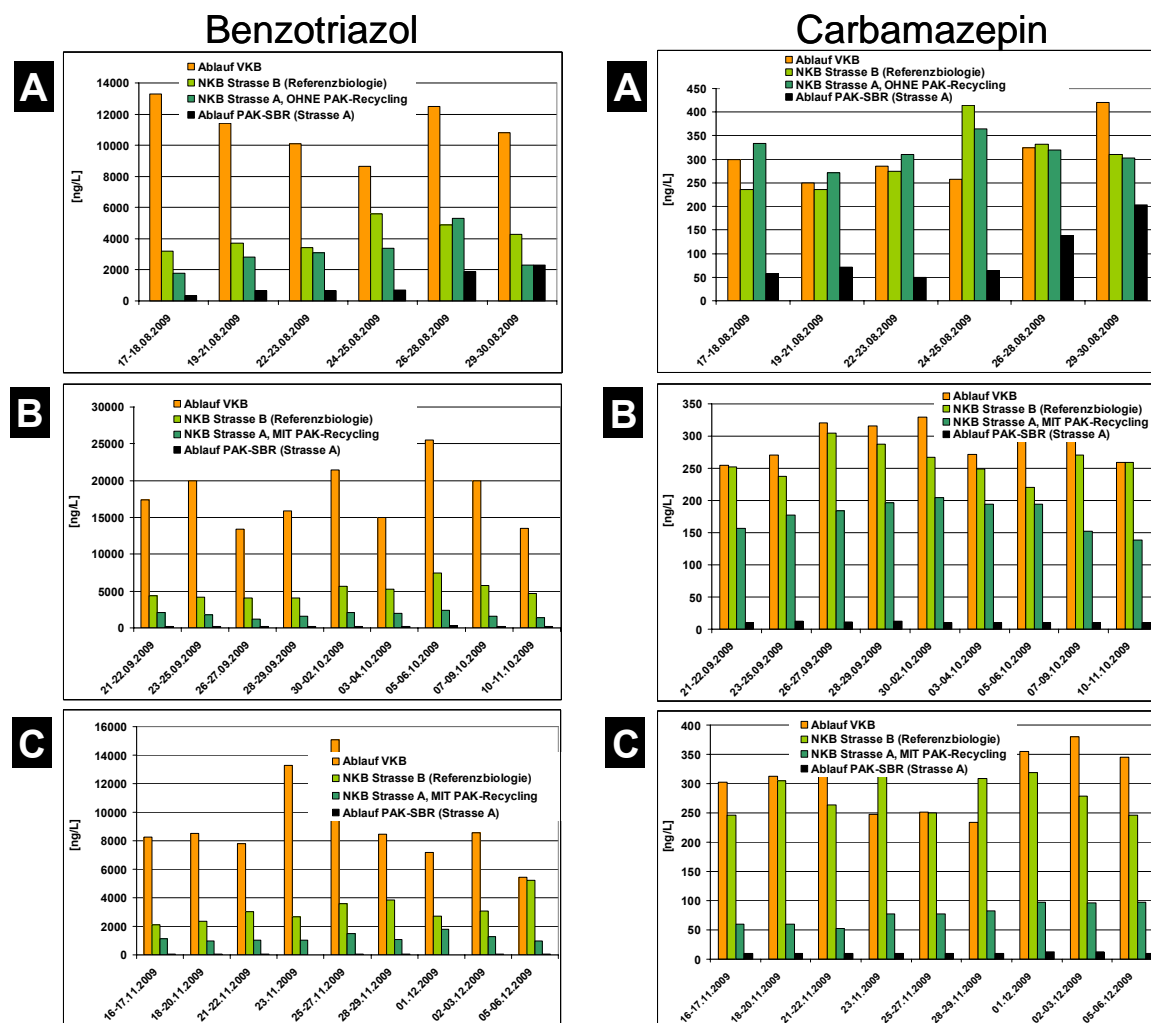


Abbildung 35: Absolute Konzentrationen der Stoffe Benzotriazol (linke Spalte) und Carbamazepin (rechte Spalte) an verschiedenen Messpunkten durch die Anlage für die Anwendungen bei einer PAK-Dosierkonzentration von 10 mgPAK/l ohne Rückführung (A), sowie von 10 (B) und 15 mg PAK/l mit Rückführung (C) des PAK-haltigen Überschussschlammes aus dem Adsorptionsreaktor in die vorgeschaltete Biologie. Die erhöhten Ablaufwerte in den A-Diagrammen vom 26-30.08.2009 sind auf einen zeitweisen Ausfall der Kohledosierung zurückzuführen und wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Exemplarisch sollen hier mit **Benzotriazol** und **Carbamazepin** zwei Stoffe zur detaillierteren Betrachtung herausgegriffen werden, die beide als mögliche Indikatorsubstanzen zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens in der Diskussion stehen. Während das

Korrosionsschutzmittel **Benzotriazol** aufgrund seines allgegenwärtigen Vorkommens in relativ hohen Konzentrationen (hier bis max 25 µg/l) nachweisbar und zumindest teilweise biologisch abbaubar ist, zeichnet sich das Antiepileptikum Carbamazepin i.d.R. durch eine deutlich geringere, jedoch konstante Zulaufkonzentration und einen äusserst schlechten biologischen Abbau aus (*Abbildung 35*).

Vergleicht man die **Benzotriazol**-Zulaufkonzentrationen (Ablauf VKB) mit der Ablaufkonzentration der biologischen Behandlungsstufe (Referenzbiologie) wird deutlich, dass jeweils rd. 2/3 der Zulauffracht in der Biologie abgebaut oder umgewandelt werden. Bei der einstufigen Anwendung sind im Mittel noch ca. 590 ng/l im Ablauf des Adsorptionsreaktors nachweisbar. Bei der Anwendung derselben PAK-Dosiermenge mit Rückführung im Gegenstromprinzip konnte diese vorher erreichte Ablaufkonzentration mit im Mittel 216 ng/l mehr als halbiert werden. Eine weitere Reduktion der Ablaufkonzentration wurde bei der Dosierung von 15 mgPAK/l beobachtet, wo mittlere Benzotriazol-Ablaufkonzentrationen von lediglich 29 ng/l erreicht wurden (*siehe Abbildung 36*). Betrachtet man die Konzentrationswerte von **Carbamazepin**, bestätigt sich dieser Trend. Während der 1. Messkampagne (*Abbildung 37 A*) lagen die Ablaufkonzentrationen der Biologien beider Strassen erwartungsgemäss in etwa auf gleichem Niveau und verliessen die Biologie in ähnlicher Grössenordnung wie die Zulaufkonzentration. Sobald jedoch eine Rückführung erfolgte (B, C), nahm die Konzentration der Biologie der Strasse A deutlich ab. Erwartungsgemäss konnte die Elimination in der Biologie beim Einsatz von 15 mgPAK/l gegenüber einer Dosierkonzentration von 10 mgPAK/l nochmals deutlich gesteigert werden.

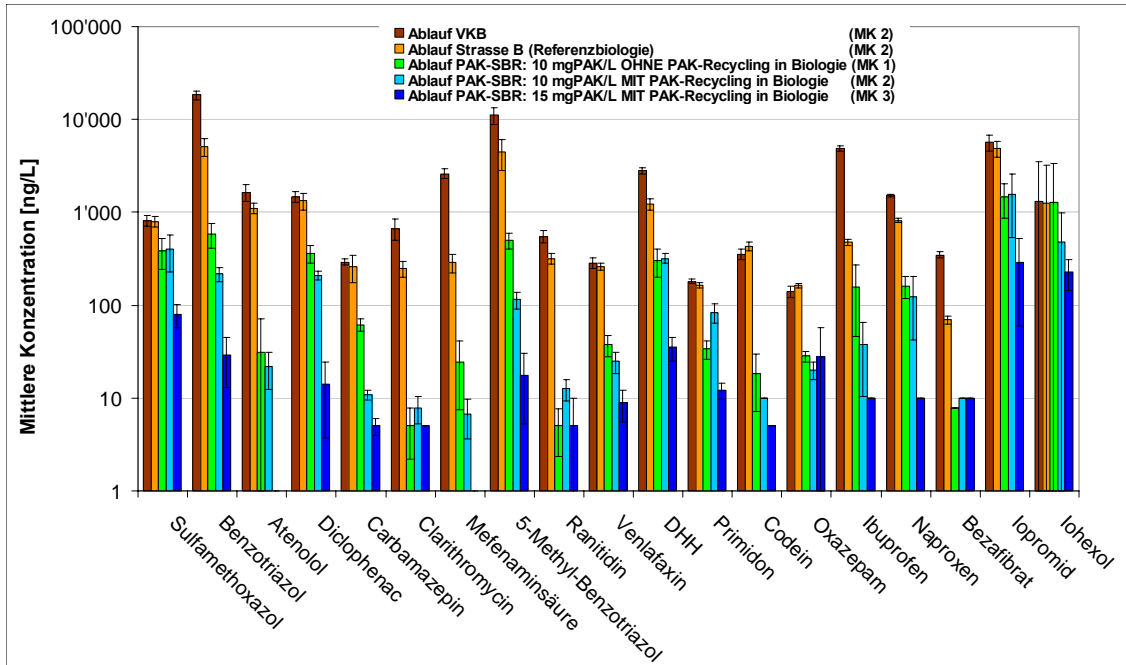


Abbildung 36: Mittlere Spurenstoffkonzentration über die beprobte Zeit von 2-3 Wochen. Es ist zu beachten, dass aus diesem Diagramm nicht immer auf die jeweilige Eliminationsleistung geschlossen werden kann, da diese anhand der Wochenfrachten berechnet wurde. Daher können sich bei einem Vergleich mit *Abbildung 37* Abweichungen ergeben, auch deshalb weil hier Ablaufwerte von allen Messkampagnen dargestellt werden, die sich jedoch auf unterschiedliche Zulauf- und Hintergrund DOC-Konzentrationen beziehen.

Folgende Gegenüberstellung der während der drei Messkampagnen erreichten Eliminationsleistung bestätigt den mit der Rückführung in Zusammenhang stehenden positiven Effekt auf die Gesamteliminationsleistung für nahezu alle untersuchten Spurenstoffe.

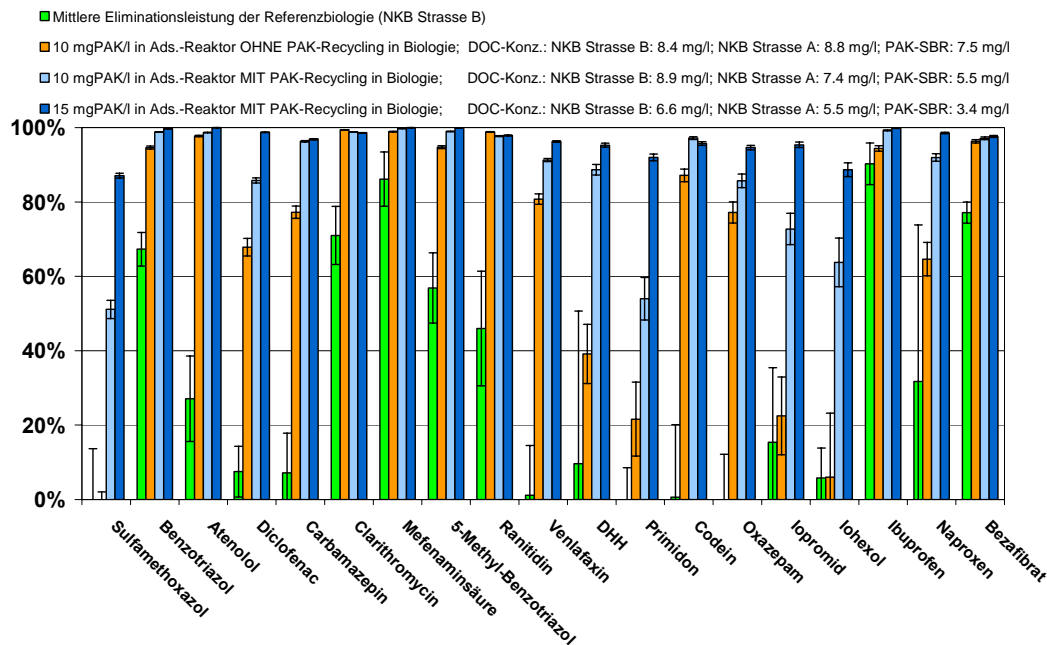


Abbildung 37: Auf den Zulauf (Ablauf VKB) bezogene Gesamtelimination (beinhaltet biologischen Abbau und PAK-Behandlung) verschiedener Spurenstoffe, die bei den 3 durchgeführten Experimenten erzielt wurden, sowie mittlere DOC-Konzentrationen an verschiedenen Messpunkten der Anlage. Im Diagramm nicht aufgeführte Stoffe waren entweder nicht bei allen 3 Kampagnen im Abwasser nachweisbar oder in zu geringen Konzentrationen (nahe der Bestimmungsgrenze) vorhanden, so dass hinsichtlich dieser Stoffe keine klaren Aussagen möglich waren. Detaillierte Ergebnisse finden sich im Anhang A 10

Gerade bei Stoffen, die bei der nachgeschalteten PAK-Behandlung ohne Rückführung nur schlecht bis unzureichend eliminiert werden konnten (Sulfamethoxazol, DHH, Primidon, Codein, Oxazepam sowie die Röntgenkontrastmittel Iopromid und Iohexol), wurde im 2 Pilotexperiment mit PAK-Rückführung teilweise eine starke Zunahme der Eliminationsleistung beobachtet. Bei einer PAK-Dosierkonzentration von 15 mgPAK/l_{Abwasser} wurden für alle Stoffe, auch für die als schwer eliminierbar geltenden Röntgenkontrastmittel und Sulfamethoxazol, mittlere Eliminationsleistungen von deutlich über 80% erreicht. Allerdings ist auch die mittlere Konzentration an Hintergrund-DOC mit 6.6 mgDOC/l niedriger als während der ersten beiden Versuche, so dass nicht abschliessend geklärt werden kann zu welchem Ausmass diese niedrigen DOC Konzentrationen zur hohen Eliminationsleistung beigetragen haben könnten.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse jedoch, dass bei Anwendungen mit PAK-Recycling und einem PAK/DOC Verhältnis von etwa 2 eine ähnliche Eliminationsleistung erreicht werden kann wie bei der Ozonung mit einem Ozon/DOC Verhältnis von etwa 0.8.

Detaillierte Angaben zu den mittleren Konzentrationen und zu den jeweils erzielten Eliminationsleistungen aller Stoffe finden sich in einer tabellarischen Übersicht in den Anhängen A 6 - A 10

Wie aus den vergleichsweise mittleren DOC-Ablaufwerten der Biologie der Strasse A im oberen Teil von *Abbildung 37* ersichtlich, trug die Rückführung auch zu einer erheblichen Reduktion der DOC-Hintergrundkonzentration des biologisch gereinigten Abwassers bei. Somit ist in der nachgeschalteten PAK-Behandlungsstufe deutlich weniger konkurrenzrender Hintergrund DOC, so dass dort bei gleichem PAK-Einsatz eine effektivere Spurenstoffelimination und deutlich tiefere DOC-Ablaufwerte (*Tabelle 15*) als bei einer einstufigen, nachgeschalteten Behandlung erreicht werden können.

Es wird vermutet, dass diese Elimination von konkurrierendem Hintergrund-DOC und die zusätzliche Beladung der Überschussschle mit Spurenstoffen in der Biologie entsprechend dem höheren Konzentrationsgradienten einen synergistischen Beitrag zur Spurenstoffelimination in der PAK Stufe liefern.

Die mittleren DOC-Konzentrationen in der Referenzbiologie während des Zeitraums von MK 1 und MK 2 lagen mit 8.4 respektive 8.9 mgDOC/l (*siehe Abbildung 37 oben*) sehr nah beieinander, so dass die Eliminationsraten beider Versuche gut miteinander vergleichbar sind. Da die PAK-Dosierkonzentration mit 10 mgPAK/l unverändert blieb und die Anlage während des zweiten Versuchs („MK 2“) bis auf die Rückführung auch sonst genau wie während des Ersten („MK 1“) betrieben wurde, kann die Zunahme der Eliminationsleistung ausschliesslich der Rückführung des PAK-haltigen Überschussschlammes in die Biologie zugeschrieben werden.

Da viele Spurenstoffe zum Teil biologisch abgebaut werden, ist häufig nicht der Abbau der Gesamtanlage (Biologie + PAK-Behandlungsstufe) sondern vielmehr die zusätzlichen Entnahmeleistung der PAK Stufe entscheidend. In *Abbildung 38* wurde daher die Eliminationsleistung auf den Ablauf der Referenzbiologie bezogen, d.h. der Ablauf der biologischen Behandlungsstufe wurde als Start-, der Ablauf des PAK-Adsorptionsreaktors als Endkonzentration angesehen und die Elimination anhand dieser beiden Werte errechnet.

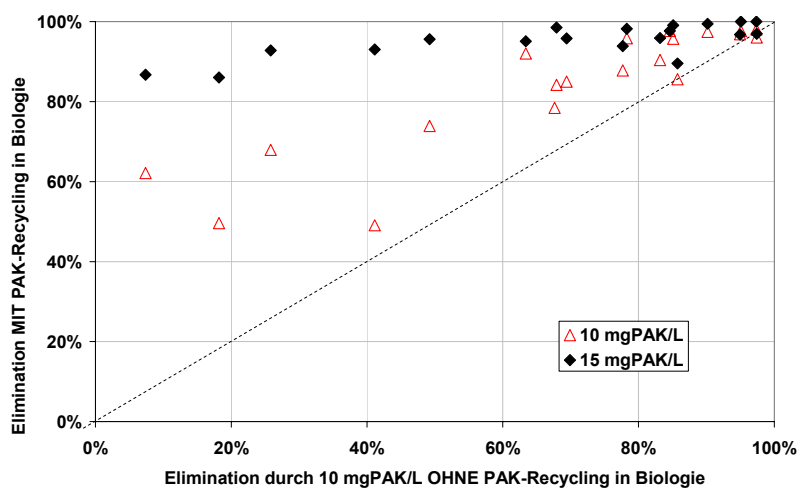


Abbildung 38: Gegenüberstellung der durch Adsorption erzielten Spurenstoffeliminationsleistung ohne- vs. mit Einleitung der vorbeladenen Überschussschle in die Biologie. Die gestrichelte Linie symbolisiert gleiche Elimination wie bei einstufiger PAK-Anwendung.

Letztgezeigte Abbildung unterstreicht nochmals den positiven Effekt des PAK-Recyclings in die Biologie im Hinblick auf die Spurenstoffelimination, da sich diese im Zuge der Rückführung bei nahezu allen Stoffen im Vergleich zur einstufigen Anwendung deutlich steigern lies. Während bei einem Einsatz von 10 mgPAK/l_{Abwasser} und PAK-Recycling noch nicht alle untersuchten Stoffe >80% in Bezug auf die Ablauf der Biologie eliminiert werden konnten, gelang dies bei einer Dosiermenge von 15 mg/l deutlich.

5.2.2 Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe (Projektphase 3)

Seit Beginn des Jahres 2010 wurde mit der Direktdosierung von PAK in die biologische Stufe begonnen. Die Dosiereinrichtung bestand im Wesentlichen aus einem gerührten PAK-Vorlagebehälter und aus einer Membran-Prozessdosierpumpe, mit welcher die Suspension kontinuierlich in den Nitrifikationsbehälter der Pilotanlage gefördert wurde. Dabei bewährte es sich, die Dosierpumpe bei vergleichsweise hohem Volumenstrom zu betreiben, um so einem Aussedimentieren der Kohle im Dosierschlauch vorzubeugen, dementsprechend war die PAK-Stamm suspension vergleichsweise dünn (<10g/l). Wesentliche Betriebsparameter der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 17: Auflistung der durchgeführten Versuche zur PAK-Dosierung in die Biologie mit wichtigen Betriebsparametern. Die Dosierung des Fällmittels erfolgte hierbei in den Zulauf der Anlage (=Ablauf VKB).

Versuch/ Mess- kampagne	PAK- Dosierkonz. [mg/l]	Fe- Dosierkonz. (in Zulauf) [mg/l]	TS Biologie, Strasse A [g/l]	TS-Abtrieb Biologie, Str. A [mg/l]	TS-Abtrieb Tuchfilter, Str. A [mg/l]	SA Biologie [d]	DOC- Konz. Referenz (Str. B) [mg/l]
MK 4	15	8-7	6.4 (5.6 - 6.8)	16 (5 - 27)	1.8 (0.8 - 3)	12-13	7.4
MK 5	30	7	6.5 (5.8 - 6.9)	24 (17 - 41)	1.8 (0.8 - 3)	12-13	6.8

Im Zuge der Verdopplung der PAK-Dosierkonzentration erhöhte sich der TS-Abtrieb der Biologie leicht von 16 auf 25 mg/l, dagegen blieb die TS-Konzentration im Ablauf des Tuchfilters unverändert auf niedrigem Niveau von rd. 2 mg/l. Die mittleren DOC-Konzentrationen beider Messkampagnen unterscheiden sich nur leicht voneinander, so dass eine verhältnismässig gute Vergleichbarkeit der Eliminationsleistung beider Kampagnen gegeben ist. Die Eliminationsleistung der untersuchten Spurenstoffe wird in *Abbildung 39* zusammengefasst.

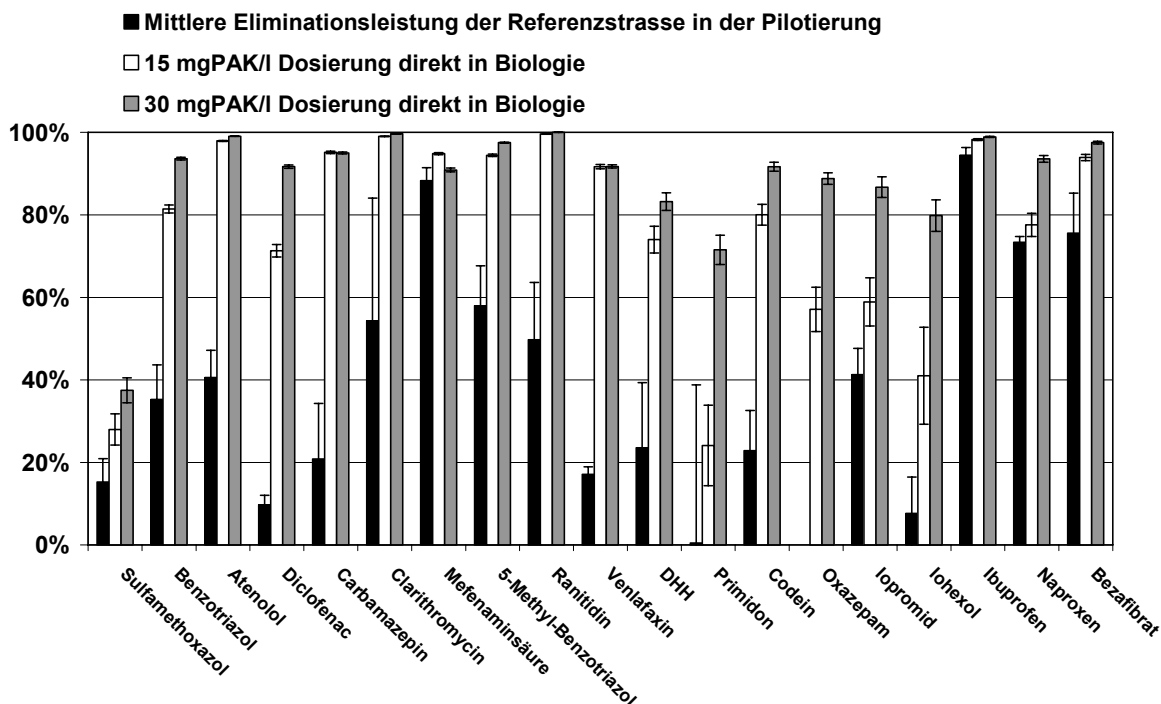


Abbildung 39: Erzielte Eliminationsleistung bei den 2 Pilotexperimenten zur Dosierung von PAK in die biologische Stufe. Die Elimination wurde je einmal auf den Zulauf (Ablauf VKB) und einmal bezogen auf den Ablauf der Referenzbiologie (Strasse B, keine PAK- Behandlung) dargestellt.

Sowohl bei einer Berücksichtigung als auch bei einer Nichtberücksichtigung des biologischen Abbaus wurde bei allen untersuchten Stoffen eine Elimination festgestellt. Allerdings ergaben sich hierbei starke Unterschiede. Während einige Stoffe (wie z.B. Atenolol, Diclofenac, Carbamazepin, Clarithromycin) vergleichsweise gut (>80%) eliminiert werden konnten, wurden die Stoffe Sulfamethoxazol, Primidon und beide Röntgenkontrastmittel besonders bei der niedrigeren Dosierung dem Abwasser zu einem deutlich geringerem Grad entzogen. Bei einer Dosierung von 30 mgPAK/l war bei diesen Stoffen zwar eine deutliche Steigerung gegenüber dem ersten Dosier-Experiment erkennbar, insbesondere die mittlere Eliminationsleistung von Sulfamethoxazol verblieb jedoch auf niedrigem Niveau zwischen 20 - 40 %. Häufig liegen beide Eliminationsleistungen (Bezug VKB und Bezug NKB, Str. B) relativ nah beieinander, was zum Teil auf schlechte biologische Abbaubarkeit zurückgeführt werden kann. Bei hohen Eliminationsleistungen können beide Werte auch bei vergleichsweise guter Biologischer Abbaubarkeit nahe beieinander liegen, falls die Unterschiede zwischen Biologieablauf und dem Ablauf der PAK-Behandlungsstufe trotz Teilelimination in der Biologie nach wie vor sehr hoch sind Auffällig ist, dass Mefenaminsäure in der Biologie relativ gut eliminiert wurde, die verbliebene Restfracht sich jedoch durch die Aktivkohledosierung nicht mehr in dem Masse eliminieren lies, wie bei anderen Spurenstoffen.

Durch die Biologiedosierung reduzierten sich die DOC-Gehalte im Ablauf von **7.4- auf 4.4 mgDOC/l** bei einer Dosierkonzentration von **15-** und von **6.8 auf 3.8 mg DOC/l** bei **30 mgPAK/l**. Dies entspricht einer Elimination von 41 respektive 44 % (vgl. auch Tabelle 18).

5.2.3 Verhalten der PAK in der Faulung

Bei diesen Versuchen wurden die Grenzen der Spurenanalytik deutlich. Offenbar stellt Faulwasser eine sehr schwierige Messmatrix dar, so dass von allen untersuchten Spurenstoffen lediglich die Stoffe Sulfamethoxazol und Benzotriazol in allen Proben detektierbar waren. Hierbei ergab sich folgendes Bild:

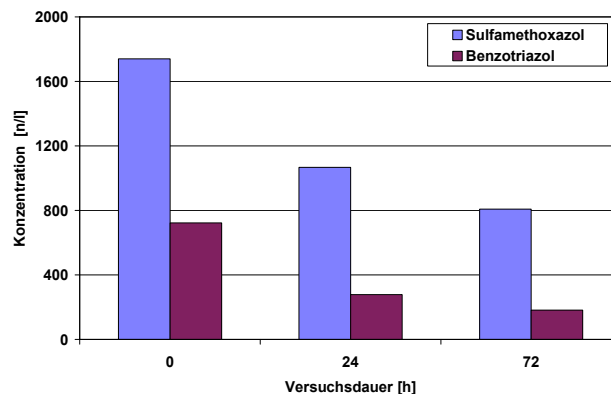


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der mittleren Konzentration von Sulfamethoxazol und Benzotriazol im Faulwasser, das mit beladener PAK versetzt wurde.

Die verhältnismässig niedrige Anfangskonzentration an Benzotriazol erscheint unplausibel und kann nicht schlüssig erklärt werden. Dennoch ist in beiden Fällen eine deutlich Konzentrationsabnahme mit zunehmender Versuchsdauer zu beobachten. Somit deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass bei Anlagen mit Faulung, trotz der dort deutlich höheren Temperaturen und verändertem pH-Wert keine Desorption adsorbierter Spurenstoffe zu erwarten ist. Im Gegenteil scheint es aufgrund der höheren Konzentration zu einer weiteren Beladung der PAK mit Spurenstoffe aus dem Faulwasser zu kommen, was zu einer Reduktion der rezyklierten Fracht aus dem Faulwasser führt.

Die durchgeführten Einzeluntersuchungen und Ergebnisse sollten im Rahmen einer angepassten Analytik wiederholt und durch weitere Experimente untermauert werden.

5.3 Nährstoffelimination und Betriebskenngrössen der Pilotkläranlage (Projektphase 2 und 3 - Durchlaufanlage)

Bei Anwendung von PAK zur Spurenstoffelimination in einem zweistufigen Verfahren zur Ausnutzung des Gegenstromprinzips (Rückführung der PAK in die Biologie) oder bei einer Dosierung direkt in die Biologie ist es von zentraler Bedeutung, dass die Reinigungsprozesse in der konventionellen Kläranlage nicht nachteilig beeinflusst werden. Nachfolgend wird daher ein Vergleich der Eliminationsleistung und der allg. betrieblichen Aspekte wie zum Beispiel der Absetzeigenschaften des Belebtschlammes oder des Feststoffrückhaltes in der Filtration der Strasse A (mit PAK-Anwendung) und der Referenzstrasse B der Pilotkläranlage der Projektphase 2 und 3 vorgenommen.

5.3.1 Nitrifikation und Stickstoffelimination

Abbildung 41 zeigt den N_{tot} -Zulauf zur Strasse A und B sowie die Ablaufkonzentrationen der Nachklärung bezüglich Ammonium. Durchschnittlich floss eine Gesamtstickstoffkonzentration von rd. 25mgN/l (Ablauf Vorklämung) den beiden Biologien zu. Beide Strassen nitrifizierten die zulaufende Stickstofffracht in allen Versuchsabschnitten nahezu zu 100%. Der gesetzliche Ablaufwert für Anlagen, welche nitrifizieren müssen von 2.0 mgNH₄-N/l, konnte in beiden Strassen durchgehend eingehalten werden und wurde deutlich unterschritten. Die erhöhten Werte um den Betriebstag 280 sind auf die Gebläsestörung der Referenzstrasse B zurückzuführen. Die Strasse A mit PAK-Behandlung bzw. Rückführung zeigte augenscheinlich noch bessere Ablaufwerte, wobei die dargestellten Werte Stichproben des Ablaufs des Pufferbeckens (daher Mischprobe von rd. 6h) und nicht wie im Fall der Referenzstrasse B 24 h-Sammelproben sind. Da die Stichproben im Wesentlichen morgens genommen wurden, ist in der Probe entsprechend der hydraulischen Verweilzeit in der Anlage eher das Abwasser vom Abend vorher repräsentiert und der morgendliche Urin- respektive Ammoniumpeak noch nicht durch die gesamte Anlage geflossen, so dass wahrscheinlich bei den 24 h-Sammelproben dieser mehr ins Gewicht fällt.

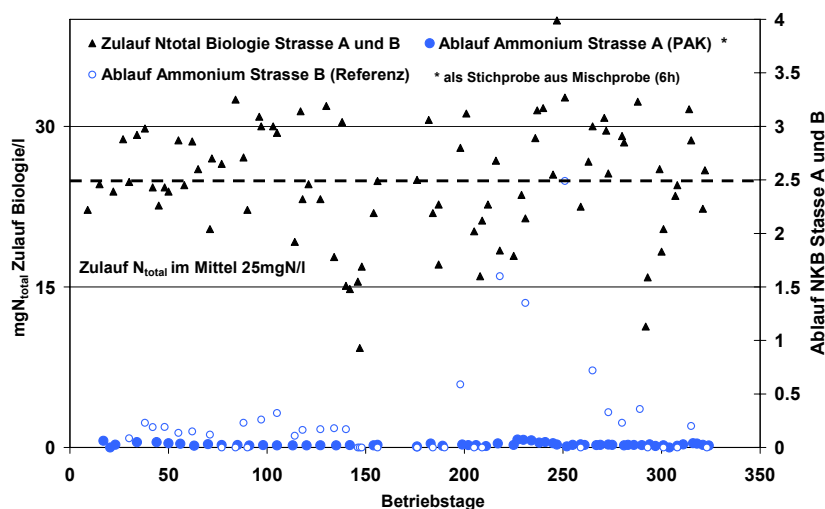


Abbildung 41. Gesamtstickstoff im Zulauf zur Pilotanlage und Ammoniumablaufwerte der Strasse A und B (Ablauf der Nachklärungen)

Eine detaillierte Betrachtung und Beurteilung der Nitrifikationsleistung der beiden Strassen A und B durch Batchtests wird in Kapitel 5.3.2 gegeben.

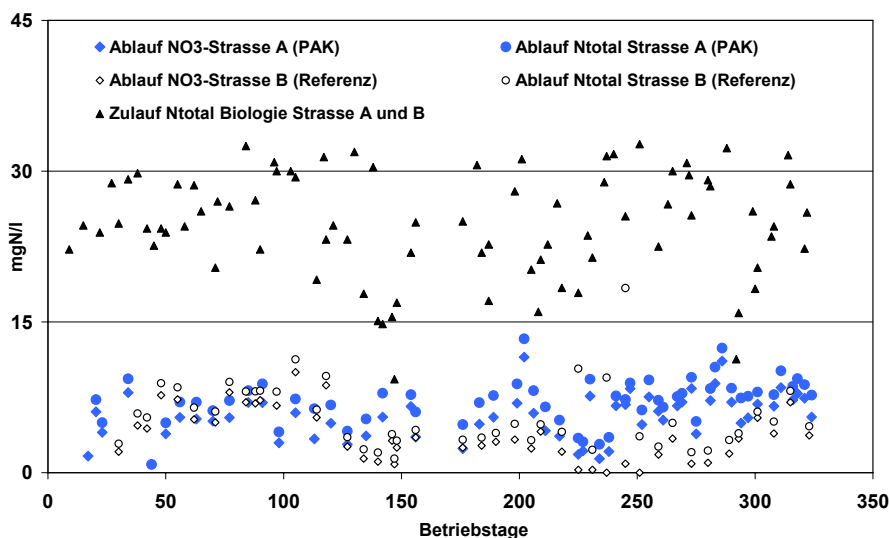


Abbildung 42 Gesamtstickstoff im Zulauf und Ablauf der Pilotanlage sowie Nitratstickstoff im Ablauf der Strasse A und B (Ablauf der Nachklärungen)

Obige Abbildung zeigt die Stickstoffelimination der beiden Strassen. Von den rd. 25mgN_{tot}/l wurden sowohl in der PAK-Strasse als auch in der Referenzstrasse B rd. 80% Stickstoff eliminiert. Die Eliminationsleistung in der Referenz war leicht höher und ist bedingt durch das anteilig etwas höhere Denitrifikationsvolumen (Referenzstrasse aerob/anox 1:1 bzw. in der PAK-Strasse 1:0.5). Insgesamt war die Denitrifikationsleistung hoch, bedingt durch das verhältnismässig günstige CSB:N-Verhältnis des Dübendorfer Abwassers.

5.3.2 Beeinflussung der Nitrifikationsleistung durch PAK

/// *Batchversuche mit Belebtschlamm aus Strasse A (PAK-Strasse) und Strasse B (Referenzstrasse)*

Um eine spezifische Nitrifikationsleistung zu ermitteln, wird die je Zeiteinheit abgebaute Menge an NH₄-N auf die TS-Konzentration bzw. auf die CSB_{tot}-Konzentration des Schlammes bezogen. Eine Tabelle der Resultate der einzelnen Batchtests ist in *Anhang A 4* beigefügt. Im Nachfolgenden Bild sind die spezifischen Nitrifikationsleistungen bezogen auf die TS der Pilotanlage (Strasse A) und der Referenzanlage (Strasse B) dargestellt.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus den einzelnen Batchtests wurde die Nitrifikationsleistung temperaturkompensiert aufgetragen. Die mittlere Schlammtemperatur in den Versuchen betrug 17°C. Die spezifischen Nitrifikationsleistungen können verglichen werden, da die Schlammalter etwa gleich waren und das gleiche, vorgeklärte Abwasser in die PAK und Referenzstrasse gelangte.

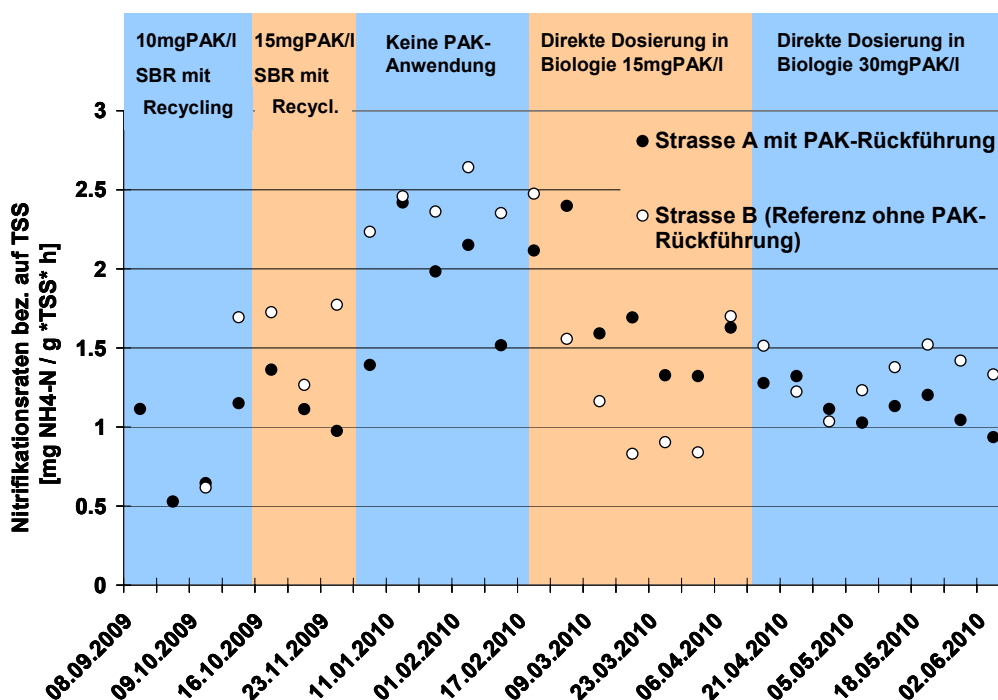


Abbildung 43: Gegenüberstellung der Nitrifikationsleistung von Pilotanlage (Strasse A) und Referenz (Strasse B) bezogen auf gTS. Der Temperatureinfluss wurde kompensiert.

Aus *Abbildung 43* wird ersichtlich, dass die Strasse B (mit Ausnahme vom 09.03 bis 05.05, wo es zu einem zeitweisen Ausfall der Belüftungseinrichtung in der Nitrifikation kam) eine fast durchweg leicht bessere spezifische Nitrifikationsleistung aufweist. Daher entsteht der Eindruck, die Kohle habe einen negativen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass - wie bereits erwähnt - die im Belebtschlamm eingebundene PAK 10-20% (PAKdosiert/Schlamm produziert durch CSB Abbau) zur Erhöhung des TS- und des CSB_{tot}-Gehalts im Belebtschlamm beiträgt.

Um zu überprüfen ob eine Hemmung der Nitrifikation vorliegt wurde daher der Sicherheitsfaktor (SF_{Nit}) gegen Spitzenbelastung herangezogen. Gemäss ATV-DVWK-A131 ist ein Sicherheitsfaktor von etwa 2-3 erforderlich um

- Zulaufschwankungen der mittleren Stickstofftagesfracht,
- Tagesspitzenbelastung und
- Temporäre Hemmung der Nitrifikanten durch toxische Stoffe zu berücksichtigen

Falls der Faktor für beide Strassen in der gleichen Grössenordnung liegt, gilt eine Hemmung der Nitrifikation durch Aktivkohle als sehr unwahrscheinlich. Der SF_{Nit} ist definiert als:

$$SF = \frac{\text{maximale Abbauleistung}}{\text{mittlere Abbauleistung}} = \frac{\text{maximale Belastung}}{\text{mittlere Belastung}}$$

Im Zuge der Batchversuche wird ausschliesslich die maximale Abbauleistung bestimmt, da dem Schlamm ein Überschuss an NH₄-N zugegeben wurde. Die mittlere spezifische Ammonium-Belastung des Belebtschlammes kann wie folgt berechnet werden:

$$r_{\text{NH}_4\text{-N}} = \frac{c_{\text{NH}_4\text{-N,Zu,mittel}} \cdot Q_{\text{Zulauf}}}{V_{\text{BB,aerob}} \cdot c_{\text{TS,BB}}} \quad [\text{gNH}_4\text{-N}/(\text{kgTS}\cdot\text{h})]$$

$c_{\text{NH}_4\text{-N,Zu,mittel}}$ = mittlere $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration im Zulauf [$\text{gNH}_4\text{-N}/\text{m}^3$]

Q_{Zulauf} = Volumenstrom Zulauf [m^3/h]

$V_{\text{BB,aerob}}$ = Volumen des nitrifizierenden Teils des Belebungsbeckens [m^3]

$c_{\text{TS,BB}}$ = TS-Konzentration im Belebungsbecken [kgTS/m^3]

Für **Strasse A** ergibt sich bei den gegebenen Betriebsbedingungen eine spezifische Ammoniumbelastung von:

$$r_{\text{NH}_4\text{-N}} = \frac{18\text{g}_{\text{NH}_4\text{-N}}\text{m}^3\text{m}^{-3} \cdot 0.038\text{m}^3\text{h}^{-1}}{0.235\text{m}^3 \cdot 6\text{kg}_{\text{TS}}\text{m}^3\text{m}^{-3}} = \mathbf{0.49\text{ g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{kg}_{\text{TS}}\cdot\text{h})}$$

Die mittlere, maximale Nitrifikationsrate der Batchversuche beträgt $1.39\text{ g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{kg}_{\text{TS}}\cdot\text{h})$

$$\text{SF} = \frac{1.39\text{g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{kg}_{\text{TS}}\cdot\text{h})}{0.49\text{g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{kg}_{\text{TS}}\cdot\text{h})} = 2,8$$

Für Strasse B ergibt sich eine mittlere Volumenbelastung von:

$$r_{\text{NH}_4\text{-N}} = \frac{18\text{g}_{\text{NH}_4\text{-N}}\text{m}^3\text{m}^{-3} \cdot 1\text{m}^3\text{h}^{-1}}{7\text{m}^3 \cdot 3,0\text{kg}_{\text{TS}}\text{m}^3\text{m}^{-3}} = \mathbf{0,86\text{ g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{g}_{\text{TS}}\cdot\text{h})}$$

Die mittlere, maximale Nitrifikationsrate der Batchversuche beträgt $1,99\text{ mg}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{g}_{\text{TS}}\cdot\text{h})$, so dass sich ein Sicherheitsfaktor von

$$\text{SF} = \frac{1,99\text{g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{kg}_{\text{TS}}\cdot\text{h})}{0.86\text{g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{kg}_{\text{TS}}\cdot\text{h})} = 2,3\text{ g}_{\text{NH}_4\text{-N}}/(\text{g}_{\text{TS}}\cdot\text{h}) \text{ ergibt.}$$

Der leicht niedrigere Sicherheitsfaktor in Strasse B ist auf das kleinere aerobe Schlammalter zurückzuführen ($\text{SA}_{\text{aerob,Referenz-Strasse}} \approx 6\text{ d}$, $\text{SA}_{\text{aerob,PAK-Strasse}} \approx 8\text{ d}$). Der Vergleich der beiden Sicherheitsfaktoren zeigt somit keine Hemmung durch die PAK.

Der höhere Sicherheitsfaktor in Strasse B ergibt eine verbesserte Sicherheit hinsichtlich Auswaschung der Nitrifikanten und eine bessere Nitrifikationsleistung bei hohen Frachtschwankungen.

/// **Parallelversuche mit Belebtschlamm aus Strasse B (Referenzstrasse)**

Um den Einfluss der PAK auf die Nitrifikationsleistung genauer zu untersuchen, wurden wie beschrieben zudem Parallelversuche mit und ohne PAK mit einem gemeinsamen Ausgangsschlamm durchgeführt. Die Resultate sind in *Abbildung 44* dargestellt.

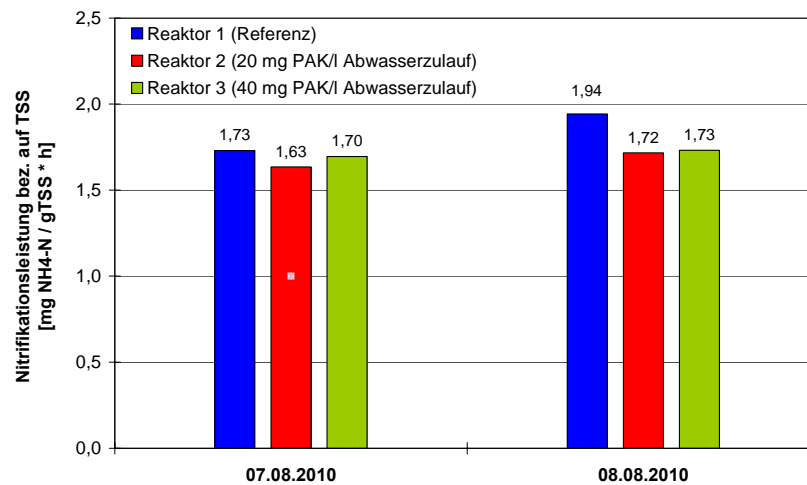


Abbildung 44: Gegenüberstellung der Nitrifikationsleistung in den drei Batchreaktoren. Der Inerte TS-Anteil wurde bei der Berechnung bereits abgezogen. Die Resultate wurden temperaturkompensiert aufgetragen

Aus obiger Abbildung wird ersichtlich, dass im Versuch unmittelbar nach der Dosierung der PAK keine Nitrifikationshemmung festgestellt werden konnte (07.08.2010). Auch 24 h nach der Dosierung (08.08.2010) wurde die Eliminationsleistung nur geringfügig abgeschwächt. Die Dosiermenge von 20 oder 40 mg PAK /l_{Abwasserzulauf} schien dabei kaum Einfluss zu haben. Die Abschwächung der Nitrifikationsleistung betrug nach 24 h etwa 10% bezogen auf die Referenz (Reaktor 1). Im Vergleich dazu löst ein Temperaturabfall um 1°C bereits eine Reduktion der Nitrifikationsleistung von annähernd 11% aus (Gujer 1999). Die leicht schlechteren Ergebnisse nach 24h können auch auf einen leicht unterschiedlichen Zerfall der Biomasse zurückzuführen sein.

Abschließend kann festgestellt werden, dass PAK in der verwendeten Dosierung von 20 bzw. 40 mg /l_{Abwasserzulauf} kaum Einfluss auf die Nitrifikationsleistung der Anlage zu haben scheint.

5.3.3 Phosphorelimination

Während der Phasen der Aktivkohlebehandlung in dem nachgeschalteten Adsorptionsreaktors wurde keine gezielte P-Fällung in der biologischen Stufe der PAK-Strasse durchgeführt. Da jedoch zur verbesserten Abtrennung der Feinfraktion der PAK 0.4gFe³⁺/gPAK_{dosiert} dosiert wurden, erfolgte hier eine Teil-Fällung des Phosphats bzw. gelangt durch die Rückführung der Überschussschlammkohle und des Filterrückspülwassers anteilig Eisen in die Biologie. In der Referenzstrasse wurde durchgehend keine P-Fällung durchgeführt.

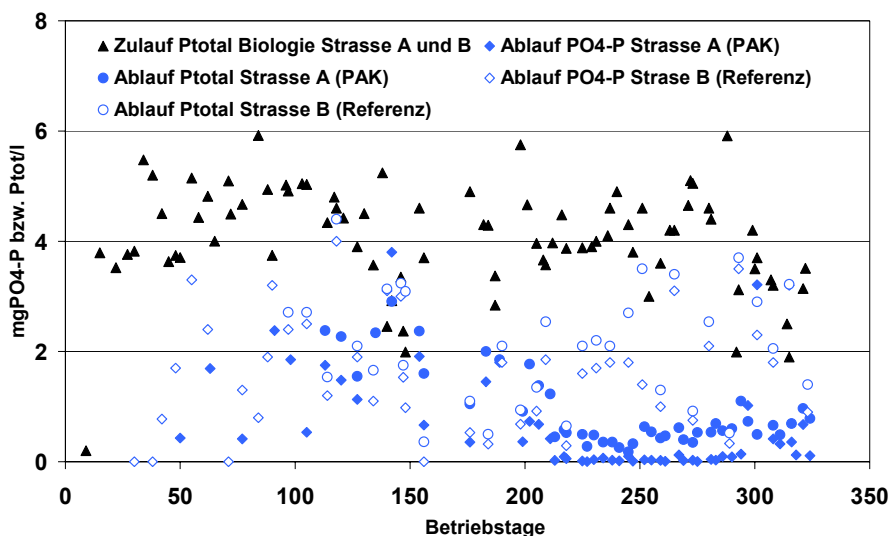


Abbildung 45: Messungen von PO₄-P und P_{tot} der Abläufe beider Strassen der Anlage während des Pilotbetriebs

Dies zeigt sich durch eine geringere Konzentration bezüglich P_{tot} und P_{gel} in der Strasse A (PAK) bis Betriebstag 230. In den Phasen mit direkter Dosierung der Kohle in die Biologie (ab Betriebstag 230) wurde eine gezielte P-Fällung vorgenommen (durch Zugabe von 7mgFe³⁺/l). Dies zeigt sich auch durch die hohe Elimination in diesen Phasen von im Mittel 74%.

5.3.4 DOC und CSB-Elimination

Im Ablauf der Vorklärung fanden sich im Mittel rd. 300 mgCSB_{tot}/l. In beiden Biologien fand eine knapp 90%-tige Kohlenstoffelimination statt. Bezüglich CSB_{gel} waren die Werte im Ablauf der Nachklärung der Strasse A (PAK) durchgehend leicht tiefer. Dies war bedingt durch den Einsatz von PAK, da diese neben den Spurenstoffen einen Teil des organischen Kohlenstoffes (DOC) adsorbiert, der Bestandteil des CSB_{gel} ist. Folgende *Tabelle 18* gibt eine Übersicht über die DOC-Entfernung in den verschiedenen Testphasen.

Tabelle 18: Mittlere DOC-Konzentration und deren Elimination

Dosierung	System	Behandlung	Ablauf Nachklärung Referenzstrasse B / PAK- Strasse A		Ablauf Kontaktreaktor / Biology	Eliminations- leistung
			mgDOC l ⁻¹			
10	SBR ohne PAK-Rückführung	einstufig	8.4	8.8	7.5	15
10	SBR mit PAK-Rückführung	zweistufig	8.9	7.4	5.5	38
15	SBR mit Rückführung	zweistufig	6.6	5.5	3.4	48
15	PAK-Zugabe in Biologie	einstufig	7.4		4.4	41
30	PAK-Zugabe in Biologie	einstufig	6.8		3.8	44

Wie aus *Tabelle 18* und auch aus *Abbildung 46* ersichtlich, wurde die stärkste DOC- bzw. CSB_{gel}-Reduktion in den Phasen mit PAK-Rückführung und bei Dosierung direkt in die Biologie festgestellt.

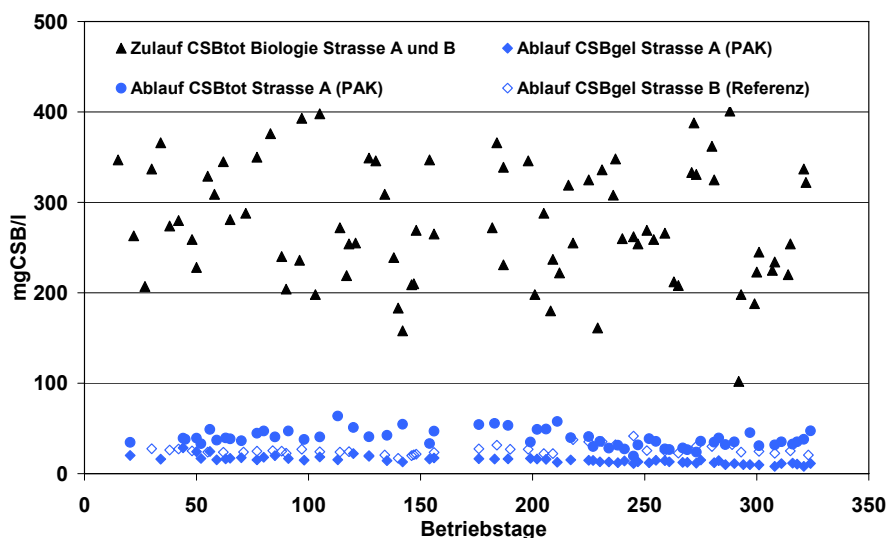


Abbildung 46: CSB-Messwerte beider Strassen während des Pilotbetriebs

5.3.4 Fraktionierung des DOC mittels LC-OCD bzw. SEC

Abbildung 47 zeigt exemplarisch anhand von zwei unabhängigen Probenahmen Chromatogramme von LC-OCD bzw. SEC Analysen des Ablaufes der Strasse A (Versuchsphase mit direkter Kohledosierung in die Biologie, 15mg/l) und der Referenzstrasse B.

In beiden Diagrammen ist eine deutliche Abnahme des DOC bzw. des relativen Signals in der Strasse mit PAK-Behandlung zu erkennen. In beiden Proben betrug die Summe der Abnahme gegenüber der Referenzstrasse etwa 30-40% und variierte in Abhängigkeit der Fraktion bzw. über die Laufzeit betrachtet zwischen 15 und 50%.

Die sehr hohen prozentualen Abnahmen und starken Schwankungen am Anfang und gegen Ende der Messungen, in denen das Signal bzw. die Konzentrationen sehr schwach sind, ergaben sich aus der geringen Messauflösung des Gerätes.

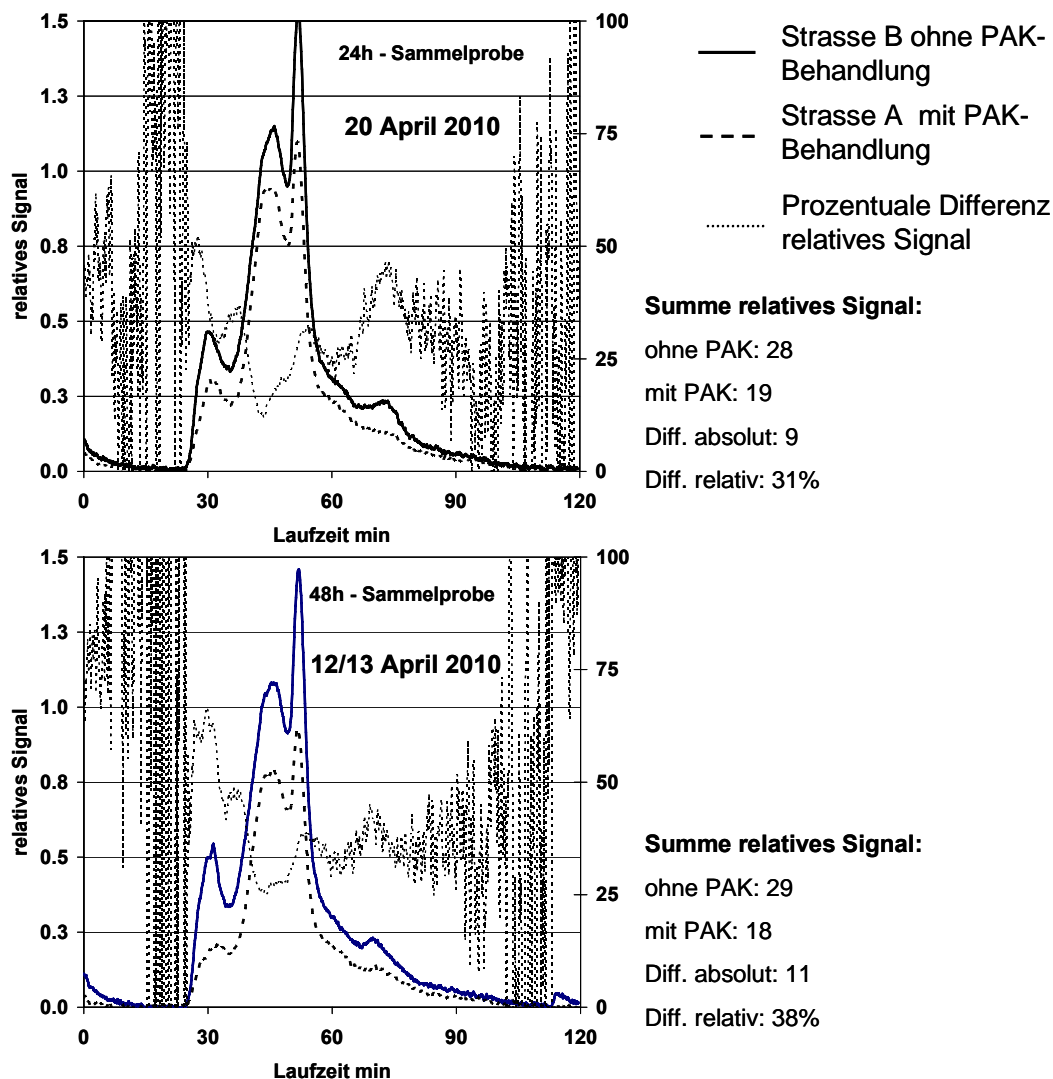


Abbildung 47: Exemplarische Darstellung von typischen LC-OCD Chromatogrammen

Die Fraktionen der Huminstoffe und der „Building Blocks“ (Laufzeit zwischen 40 und 50min) wurden am wenigsten stark eliminiert bzw. adsorbiert (zwischen 20 und 25%). Hingegen zeigte sich für die vergleichsweise grossen Moleküle der Proteine und Polysaccharide (Laufzeit zwischen 30 und 40min) eine hohe Elimination bis zu 50%. In diesem Fall ist jedoch auch die Wirkung des eingesetzten Fällmittels in der PAK-Strasse zu berücksichtigen, da dieses zu einer Abnahme bzw. Bindung der genannten Fraktionen führt. Fällmittel wurde in der Referenzstrasse nicht eingesetzt. Auch wurden erwartungsgemäss die niedermolekularen Fraktionen der Säuren und der Neutralen vergleichsweise stärker adsorbiert. Ursächlich hierfür war wahrscheinlich die geringe Molekülgrösse, die ein gutes Eindringen in die Poren der Aktivkohle ermöglichte.

Das durch SEC aufgenommene Spektrum bzw. die DOC-Fraktionierung erfasste nahezu 100% des in der Abwasserprobe enthaltenen organischen Kohlenstoffes. Die gezeigten Chromatogramme lassen jedoch aber keine spezifische Fraktion erkennen, welche gezielt durch den PAK-Einsatz eliminiert wird. Vielmehr werden alle DOC-Fractionen mehr oder weniger auf

der Aktivkohle adsorbiert bzw. durch das eingesetzte Fällmittel reduziert. Der Anteil Spurenstoffe am Gesamt-DOC-Gehalt ist vergleichsweise sehr gering.

5.3.5 Schlammproduktion - Schlammeigenschaften

Nach der Einfahrphase der Kläranlage wurde ein Schlammalter von rd. 10-11 Tagen eingestellt. Dies resultierte in einer TS-Konzentration in der Biologie der Strasse A in der Phase ohne Rückführung von rd. 4 g/l. In den Phasen mit Rückführung der PAK und des Filtrerrückspülwassers stieg in der Strasse A (PAK) der Feststoffgehalt auf zwischen 6 und 6.5 gTS/l. Unter Berücksichtigung der Eisendosierung ist dies eine Erhöhung der Schlammproduktion von rd. 30 % bis 40 %, dies ist mehr als erwartet (erwartete wäre eine Erhöhung der Schlammproduktion von rd. 15% bzw. 20%). Dies liegt im wesentlichen daran, dass der SBR und der Tuchfilter Feinsuspensa des Ablaufes der Nachklärung zurückhielten, die sonst verloren gehen bzw. über Einleitung in die Vorklärung ausgetragen würden, hier jedoch durch die Rückführung zusätzlich in die Biologie eingetragen wurden. Hieraus ergibt sich ein SA in den Testphasen mit Rückführung von rd. 12-13 Tagen.

In der Phase mit direkter Dosierung ergaben sich Feststoffgehalte zwischen 6.5 und 7 gTS/l, wobei hier der Fällschlammanteil zur P-Elimination zusätzlich zu berücksichtigen ist.

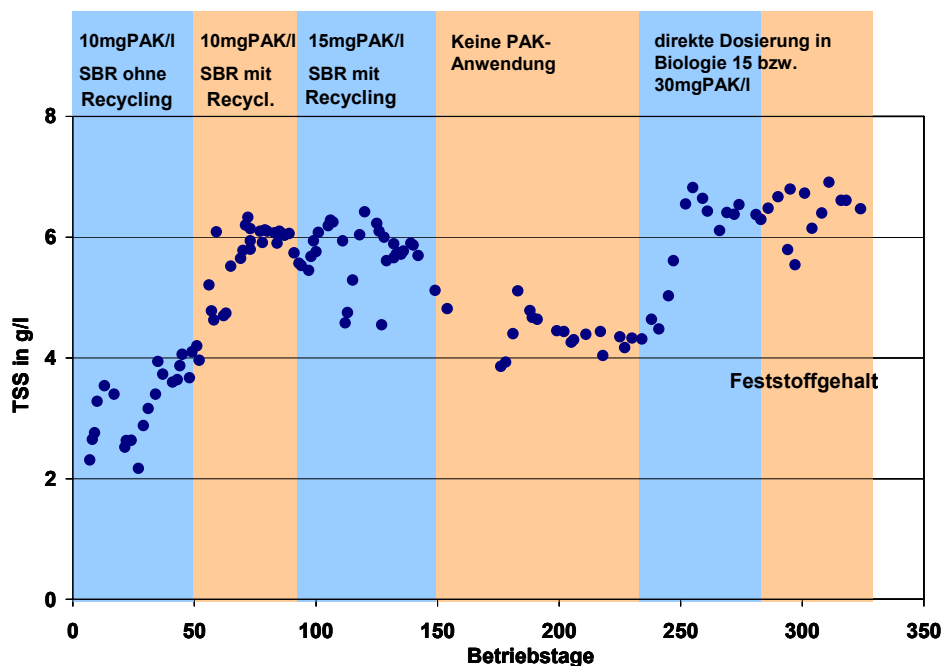


Abbildung 48: Verlauf der TS-Konzentration in der Biologie der Strasse A während des Pilotbetriebs. Die verschiedenen Phasen der Dosierintervalle sind farblich hinterlegt.

Abbildung 49 zeigt den Schlammabtrieb der Strasse A (PAK). In Phasen der PAK-Rückführung als auch in der Phase der Direktdosierung erhöhte sich tendenziell der Schlammabtrieb. Dieser bewegte sich zwischen 10 - und 30 mgTS/l. Dies ist vermutlich durch die generelle Erhöhung des Feststoffgehaltes in der Biologie bedingt.

Trotz der Einführung der P-Fällung in der Phase der direkten PAK-Dosierung war der Abtrieb vergleichsweise hoch. Insgesamt müssen diese Ergebnisse aber unter Berücksichtigung der Geometrie und Schlammräumung des Pilot-Nachklärbeckens gesehen werden. Die Räumergeschwindigkeit war trotz langsamster Stufe des Motors tendenziell zu hoch, so dass dieser den sedimentierten Schlamm leicht aufwirbelte und es so zum höheren Feststoffabtrieb kommen konnte.

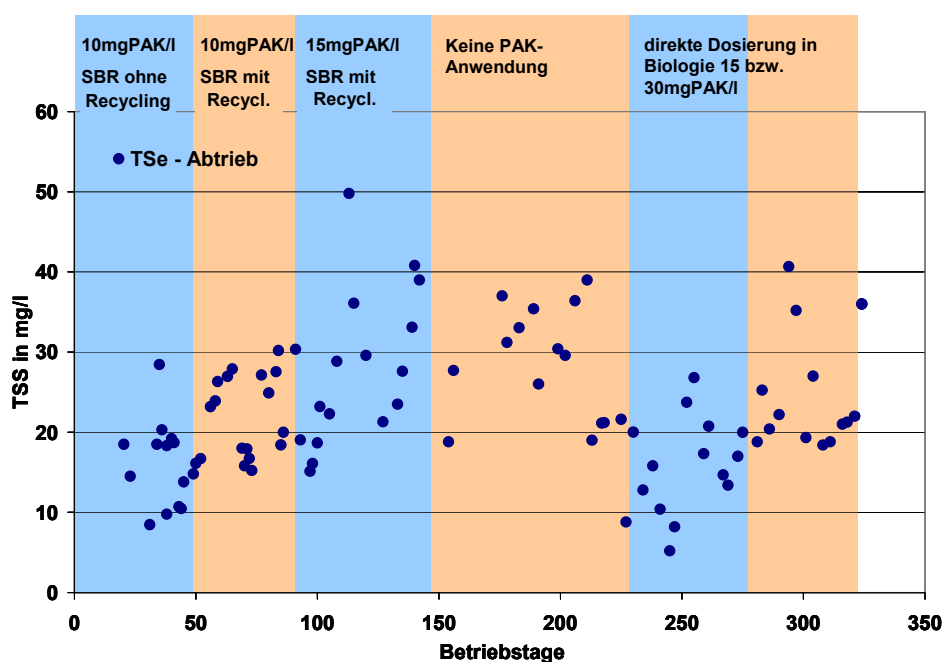


Abbildung 49: Verlauf des Schlammabtriebs im Ablauf der Nachklärung von Strasse A während des Pilotbetriebs

Nachfolgende *Abbildung 50* zeigt den Schlammvolumenindex beider Strassen. Dieser wurde stets als Verdünnungsindex angesetzt. Schlammindex und Abtrieb stehen nicht im Zusammenhang (vgl. oben).

Die Referenzstrasse zeigte stark variierende Indices. Deutlich ist der positive Einfluss der PAK-Dosierung im Index der Strasse A zu sehen. Verzögert, aber mit deutlichem Trend nach unten verbessert sich der Index über 3 bis 4 Schlammalter in den Phasen mit PAK-Rückführung und Direktdosierung. Auch bei steigenden Indexzahlen in der Referenzstrasse B zur selben Zeit verblieb ein abwärtsgerichteter Trend. Im Zeitraum ohne PAK-Anwendung verschlechterte sich der Index. Am deutlichsten ist der positive Trend im Zeitraum der direkten PAK-Dosierung auszumachen. Hier kam zusätzlich der positive Effekt der P-Fällung zum Tragen. Die Fällung beschwert zusätzlich den Schlamm, verbessert seine Absetzeigenschaften und flockt feine Suspensa.

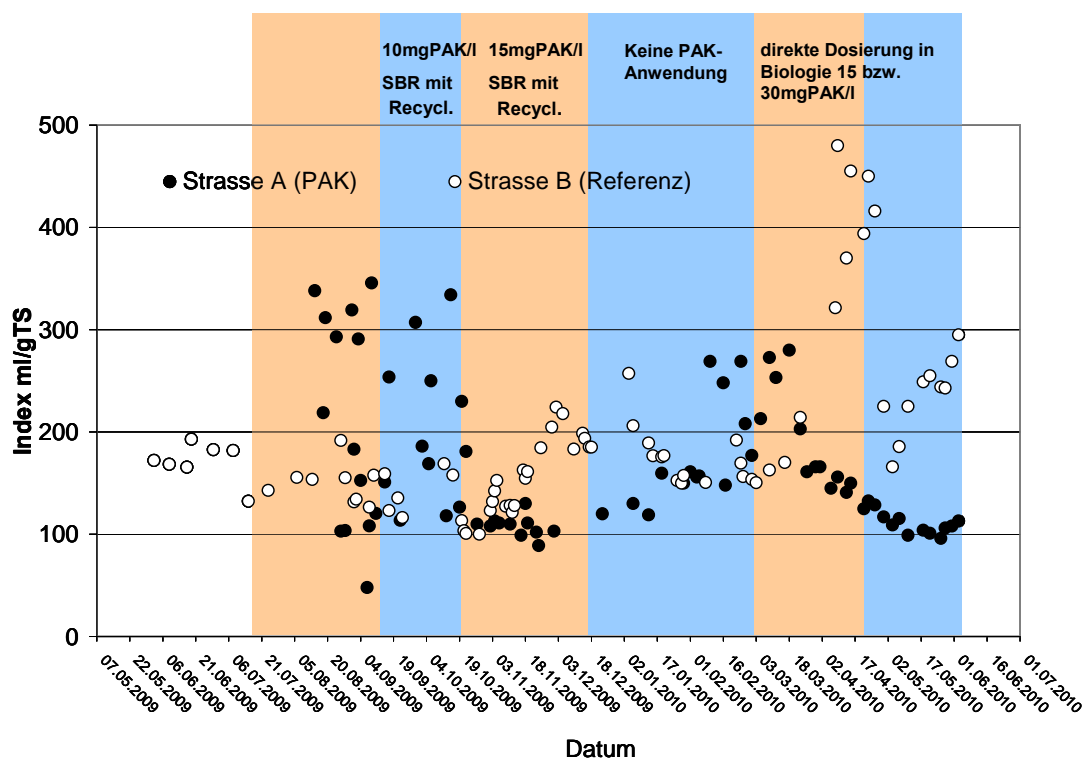


Abbildung 50: Verlauf des SVI in den Biologien beider Strassen während des Pilotbetriebs

5.3.5 PAK Rückhalt mittels Tuchfiltration

Im Rahmen der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Pulveraktivkohle ist ein sicherer Rückhalt der mit Spurenstoffen beladenen Kohle wichtig, da diese sonst mit dem Ablauf der Kläranlagen in die Vorflut gelangt.

Hierzu werden üblicherweise Sand- oder Textilfiltrationen eingesetzt. Im Projekt MicroPoll wurde ein Tuchfilter der Firma Mecana getestet (vgl. Abschnitt Filterbeschreibung). Dieser ist bezüglich Investitionskosten deutlich günstiger als ein Sandfilter. Aufgrund des spezifischen Aufbaus dieses sogenannten POL-Filters waren die Erwartungen zum Rückhaltevermögen eher gering, da die Feinfraktion der PAK deutlich unter 15 µm liegt und der Filter selbst ein eher sehr grobes Filtergewebe aufweist.

Überraschenderweise zeigte sich der Filter als sehr effizient und robust in den Untersuchungen. In diesem Zusammenhang muss jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass der Filter mit einer vergleichsweise tiefen Filtergeschwindigkeit von nur rd. 4m/h betrieben wurde.

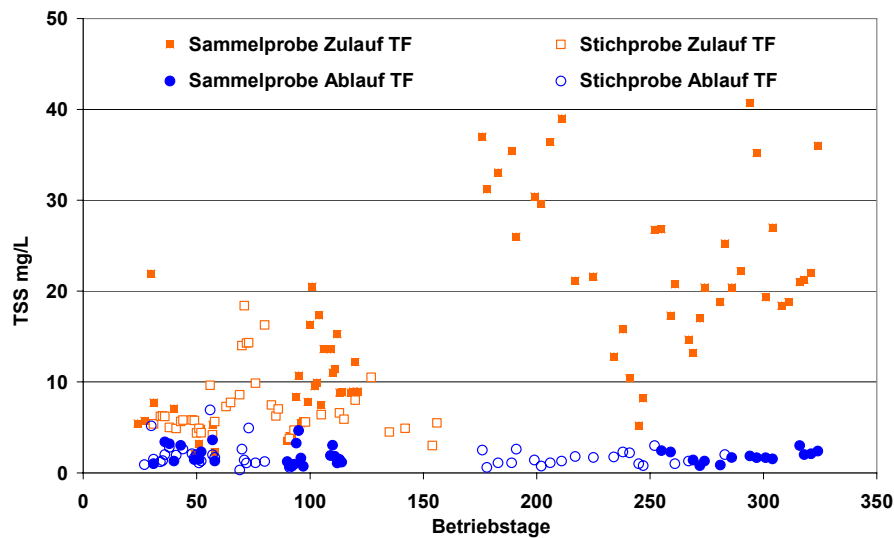


Abbildung 51: Gemessener Feststoffgehalt im Zu- und Ablauf des Filters während des Pilotbetriebs

Obige Abbildung zeigt den Gehalt an Feststoffen im Zulauf zum Filter. In der Phase ohne Rückführung der Kohle lag der Abtrieb der Adsorptionsstufe bei rd. 6mgTS/l. In den Phasen mit Rückführung der Überschussschlammkohle aus dem SBR in die Biologie und Rückführung des Spülwassers des Tuchfilters erhöhte sich die Zulaufkonzentration auf bis zu 20 mgTS/l.

In den Phasen der direkten Dosierung der PAK in die Biologie (15 und 30 mgPAK/l) wurde der Tuchfilter direkt an die Nachklärung der Strasse A gehängt. Durch die schlechte Trennleistung des Pilotnachklärbeckens erhöhte sich der Feststoffzulaufkonzentration nochmals auf bis zu 40 mgTS/l.

In allen Phasen der Teststellung konnte der Tuchfilter überraschend gut die TS-Fracht im Ablauf reduzieren bzw. zurückhalten. Im Ablauf der Tuchfiltration fanden sich in den 24h-Sammelproben und in den zahlreichen Stichproben im Mittel nur rd. 2 mgTS/l.

Im Rahmen einer separaten Diplomarbeit (Behl et al. 2009) wurde der Filter zusätzlich getestet. Insbesondere die Filtergeschwindigkeit und PAK-Zulauffracht wurden deutlich variiert und erhöht (Filtergeschwindigkeiten bis 12m/h und Zulauf-TS-Konzentrationen bis 25 mgTS/l). Hier zeigte sich, dass insbesondere bei hohen Feststoffzulauffrachten ein guter Rückhalt gegeben war. Dies begründet sich darin, dass wenn ein gewisser Filterkuchen aufgebaut ist, dieser eine deutliche zusätzliche Filtrationsleistung erbringt.

Insgesamt beurteilen wir die Rückhalteleistung des Filters als sehr hoch. Ergänzt werden müssten diese positiven Erfahrungen jedoch zur Praxistauglichkeit mit volltechnischen Betriebstests, in denen die gesamte Dynamik des Ablaufs der Kläranlage auf den Filter geht. Auch Fragen zum Verschleiss des Pol-Tuches müssten betrachtet werden, da die PAK abrasiv ist.

6. Schlussfolgerungen und Gesamtbetrachtung

Das nationale Projekt MikroPoll hat in den vergangenen Jahren durch eine Vielzahl von Teil- und Einzelprojekten dazu beigetragen neues Wissen zum Umgang und zur Bewertung der Problematik der Mikroverunreinigungen zu generieren.

Eine deutliche Reduktion der Frachten in die Gewässer kann durch die gezielte Elimination der betrachteten Stoffe aus dem Abwasser erreicht werden, da die Kläranlagenabläufe als wesentliche Punktquellen gelten. Die Elimination von Spurenstoffen aus Abwasser stellt daher eine neue Herausforderung und Aufgabe für die Kläranlagenbetreiber dar. Gleiches gilt für die Gestaltung, Dimensionierung und Genehmigung derartiger Anlagen durch öffentliche Behörden und Ingenieurbüros.

Zur Umsetzung haben sich im Wesentlichen heute zwei Verfahrenstechnologien herauskristallisiert, welche technisch und wirtschaftlich vertretbar auf Kläranlagen realisiert werden können.

Neben der Ozonierung des Ablaufs der Kläranlagen **ist die Behandlung mit Pulveraktivkohle ebenfalls ein effizientes und gleichwertiges Verfahren.** Aufgrund der spezifischen Merkmale der eingesetzten Kohle ist eine Anwendung in verschiedenen Verfahrenskonzepten möglich, so dass die PAK-Behandlung unterschiedlich auf den Kläranlagen integriert und realisiert werden kann. **Die verschiedenen Varianten lassen sich unter Berücksichtigung der spezifischen örtlichen Verhältnisse einfach in bestehende kommunale Kläranlagen integrieren, wobei der spezifische Platzbedarf für die Verfahrensvarianten unterschiedlich ausfällt.**

Bei entsprechender Dimensionierung der Anlagen bzw. der Dosiermenge kann der überwiegende Teil der betrachteten organischen Spurenstoffe zu über 90% bzw. für viele Stoffe bis zu 100% adsorbiert werden bzw. werden die Spurenstoffe via Überschussschlammabzug mit der Pulveraktivkohle sicher aus dem System entfernt und in der nachfolgenden Behandlung verbrannt.

Die Ergebnisse und Betriebserfahrungen im insgesamt einjährigen Betrieb der halbtechnischen Pilotanlage zur Behandlung kommunalen Abwassers mit PAK haben aufgezeigt, dass diese Verfahrensoption ein effizientes und wirtschaftliches Eliminationsverfahren für Spurenstoffe ist. Grosstechnisch liegen in einem anderen Teilprojekt (Böhler et al. 2010) der Eawag positive Erfahrungen und Betriebsergebnisse vor zur direkten Dosierung von PAK auf den nachgeschalteten Sandfilter ebenfalls mit Rückführung des Filterschlammes in die Biologie.

Derzeit entstehen in Deutschland grosstechnische Anlagen zur PAK-Behandlung, die weiteres Wissen und Erfahrung zum effizienten Betrieb derartiger Anlagen liefern werden. **In diesem Zusammenhang ist daher ein internationaler Austausch auch weiterhin von grossem Interesse, um eine optimierte technische und wirtschaftliche Umsetzung der Spurenstoffelimination mittelfristig auf den Kläranlagen zu gewährleisten.**

7. LITERATURVERZEICHNIS

- ABEGGLEN, C., RALF ROSENSTIEL, CHRISTOPH ORT UND MICHAEL SCHÄRER (2009):
WEITERGEHENDE VERFAHREN ZUR ELIMINATION VON ORGANISCHEN SPURENSTOFFEN BEI
KOMMUNALEN ABWASSERREINIGUNGSANLAGEN - VARIANTEN UND KOSTEN, KORRESPONDENZ
ABWASSER (56), NR. 6, S. 584 - 562
- BAFU, BUNDESAMT FÜR UMWELT (2008): Maßnahmen in ARA zur weitergehenden Elimination
von Mikroverunreinigungen.
www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/03720/04348/index.html?lang=de
- BAUMGARTEN, S. (2007): Membranbioreaktoren zur industriellen Abwasserreinigung .
Dissertation RWTH Aachen.
- BEHL. M., BÖHLER M. (2009): Untersuchungen zur Elimination von Spurenstoffen aus biologisch
gereinigtem Abwasser mittels Aktivkohle in einem Adsorptionsreaktor und deren Abtrennung
durch nachgeschaltete Tuchfiltration, Bachelorarbeit FH Konstanz angefertigt an der Eawag,
Abt. Verfahrenstechnik unveröffentlicht
- BÖHLER, M., ZWICKENPFLUG, B., GRASSI, M. BEHL. M., NEUENSCHWANDER, S. UND SIEGRIST, H.
(2010): Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon -
ergänzende Untersuchungen zum MicroPoll, Abschlussbericht, in Bearbeitung, Eawag, Abt.
Verfahrenstechnik
- BOLLER, M. (2007): Description and design of physical, chemical, and biological processes and
process combinations in drinking and wastewater treatment - “Activated carbon adsorption”
Vorlesungsskript ETH zur Vorlesung: Process Engineering II
- BOLLER, M.; VELTEN, S.; HAMMES, F.; HELBING, J. (2008): Neue Erkenntnisse zur
Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle. GWA 1. 27-35
- BREHM, A. (2009): Praktikum der Technischen Chemie - Universität Oldenburg. Verfügbar unter:
[http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/download/Praktikum_Diplom_2007/UniOl-Praktikum_TC-Adsorption\(2007\).pdf](http://www.gmehling.chemie.uni-oldenburg.de/download/Praktikum_Diplom_2007/UniOl-Praktikum_TC-Adsorption(2007).pdf)
- DETTER, A.; MENZEL, U.; ROTT, U. (1996): Verfahrenskonzeption zum optimierten Einsatz
von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung. Awt - Abwassertechnik, Heft 5, S. 37 - 40.
- GUJER, W. (1999): Siedlungswasserwirtschaft, SpringerVerlag Berlin Heidelberg
- FINK, G. AND TERNES T. (2008): unveröffentlichte Versuche
- HERZER, J., VAN DEN DIKKENBERG, J. (2007): Einsatzmöglichkeiten und Leistung von pulveriger
Aktivkohle zur Aufbereitung kommunaler Abwässer. Aktivkohle Fachtagung am 26. Juni
2007, Ulm.
- HUBER. S., FRIMMEL, F. (1992): A liquid chromatographic system with multi-detection for the
direct analysis of hydrophilic organic compounds in natural waters. Fresenius' Journal of
Analytical Chemistry 342 S. 198–200.

- LANGBEIN, A., LENZ, M., WINTGENS, T. (2009): Literaturstudie Adsorption, Studie zum Einsatz von Adsorptionsverfahren für den Rückhalt von Mikroschadstoffen in Abwasserreinigungsanlagen, Studie der Fachhochschule Nordwestschweiz.
- MAURER, M., HERLYN, A. (2006): Zustand, Kosten und Investitionsbedarf der schweizerischen Abwasserentsorgung. Studie der Eawag im Auftrag des BAFU. Verfügbar unter: www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/06387/index.html?lang=de
- METZGER, S. UND KAPP, H. (2008): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen. VSA Verbandsbericht Nr. 586.
- SONTHEIMER, H. ET AL. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe.
- STERKELE, B.; GUJER, W.: (2008): Einsatz von PAK zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser, 1. Zwischenbericht Studie Eawag im Auftrag des BAFU, Dübendorf. Verfügbar unter: http://www.eawag.ch/organisation/abteilungen/eng/schwerpunkte/abwasser/strategie_micropoll/pak_eawag/zwischenbericht1_bafu.pdf
- STERKELE, B., GUJER, W. (2009): Einsatz von PAK zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser, 2. Zwischenbericht, Studie Eawag im Auftrag des BAFU, Dübendorf. Verfügbar unter: http://www.eawag.ch/organisation/abteilungen/eng/schwerpunkte/abwasser/strategie_micropoll/pak_eawag/zwischenbericht2_bafu.pdf
- TERNES, T.A. UND JOSS, A. (2006): Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing. ISBN: 9781843390930
- WISTUBA, E. AND MARKIEL, W. (2004): Aktivkohle in der Schwimm- und Badebeckenwasseraufbereitung: Qualitätskriterien – oder was ist bei Aktivkohle zu beachten. Verfügbar unter <http://www.etc-gmbh.de/pdf/qualitaetskriterien.pdf>
- ZWICKENPFLUG, B.; BOEHLER, M. (2009): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser; 3. Zwischenbericht, Studie Eawag im Auftrag des BAFU, Dübendorf. Verfügbar unter: http://www.eawag.ch/organisation/abteilungen/eng/schwerpunkte/abwasser/strategie_micropoll/pak_eawag/zwischenbericht3.pdf

ANHANG

A 1

Vorgehensweise bei der Abschätzung der erforderlichen PAK-Konzentration anhand der Isotherme

Anwendungsfal l	relevante Gleichungen	Gegebene Werte	Variable	Nebenbedingungen	Zielzelle (Solver)
einstufige Anwendung	$Y_2 = K_f \cdot C_2^n$ $Y_0 = Y_2 - (C_0 - C_2) / m_{PAK}$	C_0, C_2, K_f, n	m_{PAK}	$Y(C_0) = 0$	Y_2
zweistufige Anwendung mit PAK-Recycling in Biologie	$Y_2 = K_f \cdot C_2^n$ $Y_1 = Y_2 - (C_0 - C_2) / m_{PAK}$ $Y(C_0) = Y_1 - (C_0 - C_1) / m_{PAK}$ $C_1 = C_2 + Y_1 - (C_0 - C_1) / m_{PAK}$	$C_0, C_2, K_f, n, (C_{1,real})$	m_{PAK}	$Y_2 = Y(C_0)$	C_1

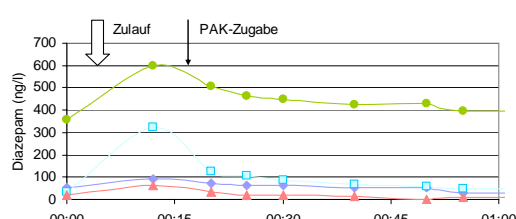
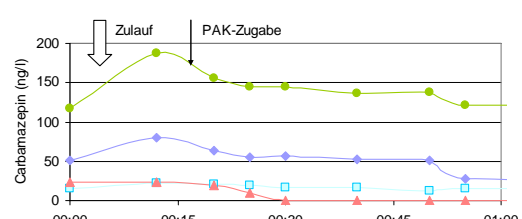
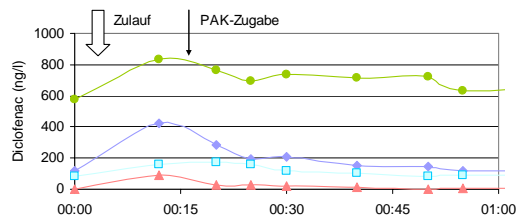
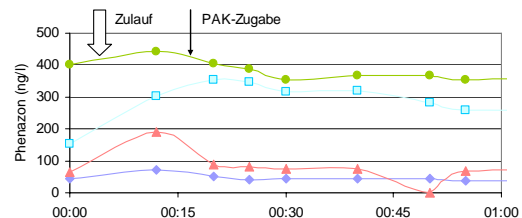
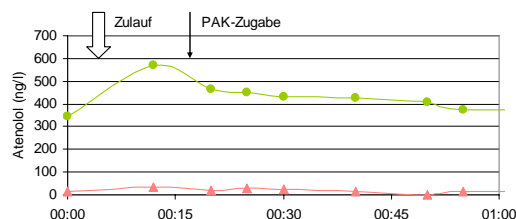
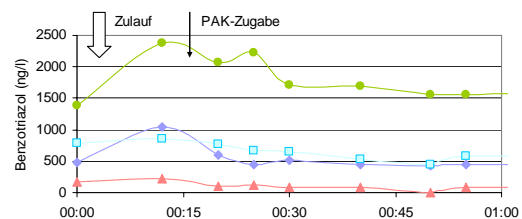
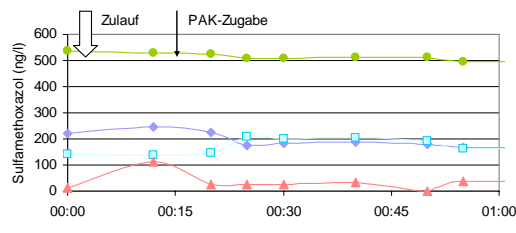
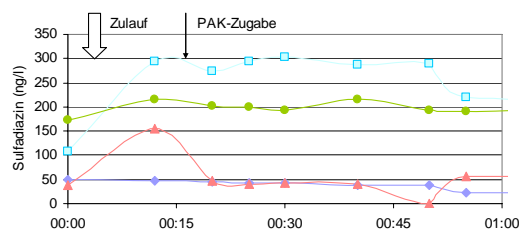
A 2

Vorgehensweise bei der Berechnung der K_f -Werte anhand der Isotherme

Anwendungsfal l	relevante Gleichungen	Gegebene Werte	Variable	Nebenbedingungen	Zielzelle (Solver)
einstufige Anwendung	$Y_2 = K_f \cdot C_2^n$ $Y_0 = Y_2 - (C_0 - C_2) / m_{PAK}$	C_0, C_2, m_{PAK}, n	K_f	$Y(C_0) = 0$	Y_2
zweistufige Anwendung mit PAK-Recycling in Biologie	$Y_2 = K_f \cdot C_2^n$ $Y_1 = Y_2 - (C_0 - C_2) / m_{PAK}$ $Y(C_0) = Y_1 - (C_0 - C_1) / m_{PAK}$ $C_1 = C_2 + Y_1 - (C_0 - C_1) / m_{PAK}$	$C_0, C_2, m_{PAK}, n, (C_{1,real})$	K_f	$Y_2 = Y(C_0)$	C_1

A 3

Kinetik der Spurenstoffe während eines Zyklus. Die erste Messung zum Zeitpunkt 00:00 beschreibt die Situation im Adsorptionsreaktor zu Beginn des Zyklus, die zweite Messung liegt zwischen dem Zulauf und der PAK- und Fällmitteldosierung. Die restlichen Proben werden während der Adsorptionsphase (Tabelle 4) entnommen.



	BZ	PAK-Zugabe	PAK-Aufenthaltszeit (ohne Absetzphase)	Fällmittel- dosierung	DOC-Konz. des Abwassers
■	A	4.4 mgPAK/l	0.6 d	6.0 mgAl/l	8.5 mgDOC/l
■	D	10.5 mgPAK/l	0.7 d	6.6 mgAl/l	6.3 mgDOC/l
■	E	10.5 mgPAK/l	0.7 d	6.6 mgAl/l	6.3 mgDOC/l
■	F	16.2 mgPAK/l	0.7 d	8.6 mgAl/l	6.2 mgDOC/l

A 4

Einzelresultate der Vergleichsbatchtests zur Bestimmung der Einflussnahme auf die Nitrifikationskapazität durch die Einleitung von PAK in den Belebtschlamm

	Datum	Strasse A (CAS)					Strasse B (Referenz)					Temp. Der Strassen A und B im Mittel
		Schlammparameter			Nitrifikationsrate		Schlammparameter			Nitrifikationsrate		
		TSS (g/l)	CSB (g/l)	Temp (C°)	mgNH4-N / (g TSS *h)	mgNH4-N / (g CSB*h)	TSS (g/l)	CSB (mg/l)	Temp (C°)	mgNH4-N / (g TSS *h)	mgNH4-N / (g CSB*h)	
10 mg PAK/l in SBR mit Rückführung	8.9.09	5,07	5576	20,5	2,1	1,9						20,5
	25.9.09	5,87	6789	21,4	1,4	1,2						21,4
	9.10.09	6,03	7144	21,1	1,5	1,8	2,11	2688	21,1	1,4	2,1	21,1
	11.10.09	6,06	6665	19,8	1,8	1,7	1,91	2137	20,4	3,1	2,9	20,1
15 mg PAK/l in SBR mit Rückführung	16.10.09	5,53	6463	17,8	1,5	1,3	1,86	2522	19,8	2,7	2,0	18,8
	28.10.09	6,28	7334	18,1	1,3	1,1	4,14	4971	19,8	2,0	1,6	18,95
	23.11.09	5,66	6548	17,0	1,0	0,8	3,27	3932	18,0	2,0	1,6	17,5
	1.12.09	5,87	6692	15,9	1,3	1,1	2,81	3526	15,2	1,9	1,5	15,6
keine Dosierung, Austrag der Kohlle aus dem System	11.1.10	4,40	4959	13,3	1,8	1,6	2,76	3252	14,3	2,0	1,5	13,8
	18.1.10	4,79	6236	13,9	1,5	1,2	3,06	4269	13,8	1,8	1,4	13,9
	1.2.10	4,44	5233	13,8	1,7	1,4	4,00	5612	14,3	2,1	1,5	14,1
	11.2.10	3,58	4270	13,7	1,2	1,0	3,15	4300	13,8	1,8	1,3	13,8
Direktdosierung von 15 mg PAK/l in die Biologie	17.2.10	4,04	4727	13,5	1,6	1,4	3,17	4075	14,0	1,9	1,6	13,8
	1.3.10	4,33	4895	14,9	2,0	1,7	4,16	5523	14,4	1,2	0,9	14,7
	9.3.10	4,64	5377	14,1	1,3	1,1	4,11	4582	14,4	0,9	0,8	14,3
	16.3.10	5,01	6135	14,6	1,4	1,1	4,70	5022	14,1	0,7	0,6	14,4
	23.3.10	6,55	7881	15,8	1,2	1,0	4,12	5675	15,6	0,8	0,6	15,7
	30.3.10	6,64	7410	15,3	1,1	1,0	3,65	4951	15,5	0,7	0,5	15,4
	6.4.10	6,11	7081	14,2	1,3	1,1	2,78	3693	15,0	1,4	1,1	14,6
Direktdosierung von 30 mg PAK/l in die Biologie	13.4.10	6,38	7312	15,4	1,1	1,0	3,15	4008	16,3	1,4	1,1	15,9
	21.4.10	6,38	7178	17,0	1,3	1,2	3,56	4399	17,3	1,3	1,0	17,2
	28.4.10	6,86	8080	18,2	1,3	1,1	4,51	5399	18,4	1,2	1,0	18,3
	5.5.10	6,80	7480	15,6	0,9	0,8	3,53	4442	16,3	1,1	0,9	15,9
	11.5.10	6,73	8375	17,4	1,2	1,0	3,26	4132	18,0	1,6	1,2	17,7
	18.5.10	6,67	8267	17,2	1,2	1,0	2,96	3674	17,9	1,7	1,4	17,5
26.5.10	6,77	8264	20,0	1,7	1,4	3,00	3789	20,1	2,4	1,9	20,0	
	2.6.10	6,60	7969	17,7	1,0	0,8	3,02	3775	18,3	1,6	1,3	18,0

Belüftungsstörung

A 5

Auflistung der untersuchten Spurenstoffe; seitens des BfG wurden die Stoffe gemäss ihrer analytischen Bestimmungsmethoden in Gruppen eingeteilt

Eawag-Analytik	BfG, Gruppe "Biozide"	BfG, Gruppe "Antibiotika"	BfG, Gruppe "Morphiate"	BfG, Gruppe "Saure"	BfG, Gruppe "RKM"
Sulfamethoxazol	Diuron	Sulfamethoxazole	Carbamazepin	Ibuprofen	Iopamidol
Benzotriazol	Benzophenone-3	N-AC-Sulfamethoxazole	DHC	Diclofenac	Iomeprol
Atenolol	Triclosan	Clarithromycin	DHH	Clofibrinsäure	Iopromid
Phenazon	Carbendazim	Roxithromycin	Primidon	Naproxen	Iohexol
Diclofenac	Terbutryn	Sulfamerazin	Codein	Bezafibrat	Diatrizoat
Carbamazepin	Mecoprop	Sulfamethoxine	Dihydrocodein	Fenoprofen	
Diazepam	Triclocarban	Sulfisoxazole	Oxazepam		
Clarithromycin	Imazalil	Tiamulin	Methadon		
Mefenaminsäure	Thiabendazole	Sulfadoxin	Diazepam		
5-Methyl-Benzotriazol	Propiconazole		Nordiazepam		
Ranitidin	Dimethomorph		Medazepam		
Venlafaxin	Irgarol		Temazepam		
Metroprolol	M1				
Atenololsäure	DMST				
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	OIT				

A 6

Auflistung der mittleren Spurenstoffkonzentration und deren Standardabweichung für die Messkampagne MK1 an den verschiedenen Messpunkten der Pilotanlage

1. Messkampagne: 10 mgPAK, 4mg Fe OHNE PAK-Recycling in Biologie														
		Sulfa- methoxazol	Benzotriazol	Atenolol	Diclophenac	Carbamazepin	Clarithromyazin	Mefenamin- säure	5-Methyl- Benzotriazol	Ranitidin	Venlafaxin	DHH	Primidon	Codein
Gewichtetes Arithmetisches Mittel	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
Ablauf VKB	365 ± 108	10929 ± 1968	1389 ± 339	1118 ± 184	271 ± 23	350 ± 170	2237 ± 311	9553 ± 2275	287 ± 81	196 ± 36	494 ± 214	43 ± 10	144 ± 49	
Ablauf Referenzbiologie (NKBE)	470 ± 103	3963 ± 1101	1170 ± 138	1121 ± 268	284 ± 85	99 ± 50	496 ± 65	5124 ± 1631	192 ± 40	224 ± 24	592 ± 173	57 ± 11	121 ± 44	
Ablauf Pilotbiologie ohne PAK- Rückführung	518 ± 121	2777 ± 693	895 ± 164	1066 ± 82	314 ± 39	93 ± 94	176 ± 85	3863 ± 644	179 ± 30	184 ± 20	686 ± 146	67 ± 26	128 ± 43	
Ablauf PAK- Adsorptionsreaktor	384 ± 139	590 ± 174	31 ± 41	360 ± 76	62 ± 9	2 ± 3	24 ± 17	503 ± 99	3 ± 3	38 ± 10	300 ± 100	34 ± 8	19 ± 11	
Gewichtetes Arithmetisches Mittel	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
Ablauf VKB	124 ± 20	2803 ± 328	454 ± 57	212 ± 27	1874 ± 1143	1374 ± 2179	40 ± 9	45 ± 21	19 ± 12	14 ± 14	48 ± 43	93 ± 107	8,4 ± 0,4	
Ablauf Referenzbiologie (NKBE)	127 ± 9	430 ± 36	525 ± 44	55 ± 7	1958 ± 919	1394 ± 1977	24 ± 5	55 ± 17	11 ± 2	18 ± 11	56 ± 48	113 ± 165	8,4 ± 0,4	
Ablauf Pilotbiologie ohne PAK- Rückführung	135 ± 11	425 ± 322	551 ± 209	31 ± 37	1964 ± 1244	1535 ± 1719	30 ± 1	55 ± 14	11 ± 3	19 ± 13	62 ± 53	117 ± 126	8,9 ± 0,4	
Ablauf PAK- Adsorptionsreaktor	28 ± 4	157 ± 111	160 ± 42	8 ± 0	1453 ± 588	1291 ± 2057	8 ± 0	13 ± 4	13 ± 5	21 ± 14	32 ± 35	93 ± 205	7,5 ± 1,2	

A7

Auflistung der mittleren Spurenstoffkonzentration und deren Standardabweichung für Messkampagne MK 2

2. Messkampagne: 10 mgPAK, 4mg Fe MIT PAK-Recycling in Biologie		Gewichtetes arithmetisches Mittel	
Sulfamethoxazol	[ng/l]	816 ± 234	18389 ± 4040
Benzotriazol	[ng/l]	792 ± 205	5073 ± 1127
Atenolol	[ng/l]	1643 ± 120	1107 ± 171
Diclofenac	[ng/l]	1479 ± 203	1329 ± 209
Carbamazepin	[ng/l]	293 ± 29	260 ± 25
Clarithromycin	[ng/l]	668 ± 224	248 ± 98
Mefenaminsäure	[ng/l]	2609 ± 285	287 ± 48
5-Methyl-Benzotriazol	[ng/l]	11085 ± 2103	4479 ± 849
Ranitidin	[ng/l]	540 ± 158	318 ± 110
Venlafaxin	[ng/l]	285 ± 35	260 ± 32
DHH	[ng/l]	2815 ± 344	1228 ± 123
Primidone	[ng/l]	180 ± 98	163 ± 34
Codeine	[ng/l]	356 ± 31	432 ± 48
Oxazepam	[ng/l]	140 ± 12	164 ± 12
Ibuprofen	[ng/l]	4930 ± 410	475 ± 107
Naproxen	[ng/l]	1523 ± 339	819 ± 118
Bezafibrat	[ng/l]	348 ± 120	70 ± 24
lopromid	[ng/l]	1322 ± 2013	1804 ± 375
lohexol	[ng/l]	1286 ± 978	216 ± 98
Methadon	[ng/l]	99 ± 5	484 ± 66
Metroprolol	[ng/l]	503 ± 61	1154 ± 144
Atenolol-säure	[ng/l]	380 ± 24	210 ± 24
N-Ac-Sulfamethoxazol	[ng/l]	970 ± 144	178 ± 23
lopidol	[ng/l]	115 ± 74	11 ± 1
Diatrizoat	[ng/l]	386 ± 414	7 ± 3
Diuron	[ng/l]	128 ± 31	114 ± 23
Benzo-phenone-3	[ng/l]	305 ± 114	13 ± 3
Carbendazin	[ng/l]	35 ± 10	25 ± 6
Terbutryn	[ng/l]	47 ± 9	319 ± 98
Mecoprop	[ng/l]	1602 ± 490	83 ± 20
Triclocarban	[ng/l]	94 ± 89	10 ± 0
DMST	[ng/l]	56 ± 18	20 ± 4
DOC	[mg/l]	8,9 ± 0,8	38 ± 28
Abwurf/VKB	[ng/l]	5699 ± 4273	123 ± 80
Abwurf Referenzbiologie (KMS)	[ng/l]	4846 ± 3610	10 ± 0
Abwurf Pflanzbiologie mit PAK-Rückführung	[ng/l]	2971 ± 2129	10 ± 0
Abwurf PAK-Adsorptionsreaktor	[ng/l]	1554 ± 1018	10 ± 0

A 8

Auflistung der mittleren Spurenstoffkonzentration und deren Standardabweichung für Messkampagne MK 3

**3. Messkampagne: 15 mgPAK, 6mg Fe
MIT PAK-Recycling in Biologie**

Gewichtetes Arithmetisches Mittel	[ng/l]	Sulfa-methoxazol	[ng/l]	Benzotriazol	[ng/l]	Atenolol	[ng/l]	Diclofenac	[ng/l]	Carbamazepin	[ng/l]	Clarithromycin	[ng/l]	Mefenaminsäure	[ng/l]	5-Methyl-Benzotriazol	[ng/l]	Ranitidin	[ng/l]	Venlafaxin	[ng/l]	DHH	[ng/l]	Primidone	[ng/l]	Codein	[ng/l]	Oxazepam	[ng/l]
Ablauf VKB	615 ± 186		9355 ± 3043		1398 ± 318		1091 ± 140		329 ± 279		717 ± 176		2474 ± 1348		9394 ± 4090		443 ± 827		238 ± 47		748 ± 244		150 ± 53		234 ± 135		519 ± 140		
Ablauf Referenzbiologie (NKB)	589 ± 157		3204 ± 941		913 ± 453		953 ± 114		278 ± 35		154 ± 83		208 ± 161		3317 ± 758		164 ± 52		216 ± 38		805 ± 135		173 ± 32		218 ± 59		456 ± 216		
Ablauf Pilotbiologie mit PAK-Rückführung	443 ± 144		1172 ± 275		117 ± 37		601 ± 106		76 ± 17		41 ± 30		112 ± 66		773 ± 168		22 ± 25		87 ± 26		561 ± 116		114 ± 25		71 ± 31		262 ± 176		
Ablauf PAK-Adsorptionsreaktor	79 ± 22		29 ± 16		0 ± 0		14 ± 10		10 ± 1		10 ± 0		0 ± 0		18 ± 12		9 ± 5		9 ± 3		35 ± 10		12 ± 2		10 ± 0		28 ± 30		
Gewichtetes Arithmetisches Mittel	[ng/l]	Ibuprofen	[ng/l]	Naproxen	[ng/l]	Bezafibrat	[ng/l]	Iopromid	[ng/l]	Iohexol	[ng/l]	Metroprolol	[ng/l]	Atenolol-säure	[ng/l]	N-AC-Sulfamethoxazol	[ng/l]	Iopamidol	[ng/l]	Diatrizoat	[ng/l]	Benzo-phenone-3	[ng/l]	Triclosan	[ng/l]	Mecoprop	[ng/l]	DOC	[ng/l]
Ablauf VKB	4924 ± 1446		676 ± 575		417 ± 94		6306 ± 5683		2003 ± 2120		710 ± 732		212 ± 84		892 ± 214		72 ± 74		138 ± 121		347 ± 74		678 ± 265		74 ± 116				
Ablauf Referenzbiologie (NKB)	205 ± 60		239 ± 98		96 ± 16		4060 ± 3868		1712 ± 563		351 ± 102		161 ± 45		34 ± 4		76 ± 45		105 ± 106		159 ± 12		87 ± 6		66 ± 26		6,6 ± 0,6		
Ablauf Pilotbiologie mit PAK-Rückführung	70 ± 37		235 ± 148		18 ± 4		2052 ± 1589		680 ± 503		55 ± 28		9 ± 3		38 ± 6		83 ± 43		126 ± 94		48 ± 13		31 ± 20		55 ± 29		5,6 ± 0,3		
Ablauf PAK-Adsorptionsreaktor	10 ± 0		10 ± 0		10 ± 0		292 ± 232		227 ± 84		2 ± 3		4 ± 5		10 ± 0		25 ± 10		101 ± 88		28 ± 4		10 ± 0		5 ± 1		3,4 ± 0,3		

A 9

Auflistung der mittleren Spurenstoffkonzentration und deren Standardabweichung für die Versuche zur Dosierung von PAK in die Biologische Stufe (MK 4 & MK 5)

4. Messkampagne: Biologiedosierung 15 mgPAK, 7mg Fe (Simultanfällung)

Mittel	Gewichtes Arithmetisches Mittel	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Atenolol	Diclofenac	Carbamazepin	Mefenaminsäure	5-Methyl-Benzotriazol	Ranitidin	Venlafaxin	DHH	Primidone	Oxazepam	Ibuprofen	Naproxen	Bezafibrat	Iopromid	
Ablauf VKB	622 ± 297	6786 ± 1530	1985 ± 718	1134 ± 422	219 ± 78	1125 ± 667	2128 ± 311	10648 ± 4605	665 ± 581	291 ± 160	1685 ± 444	88 ± 18	330 ± 14	117 ± 5	5747 ± 123	534 ± 44	537 ± 133	14753 ± 7173
Ablauf Referenzbiologie (NKB)	422 ± 155	3980 ± 838	1272 ± 386	1005 ± 218	153 ± 53	277 ± 204	201 ± 53	3747 ± 1357	269 ± 108	245 ± 73	1105 ± 53	112 ± 1	277 ± 42	230 ± 34	392 ± 57	148 ± 15	168 ± 20	7388 ± 5277
Ablauf Pilotbiologie mit PAK-Dosierung	376 ± 126	1260 ± 307	41 ± 30	325 ± 62	11 ± 3	11 ± 14	109 ± 16	591 ± 143	3 ± 5	24 ± 28	440 ± 40	67 ± 7	66 ± 9	50 ± 3	100 ± 30	120 ± 10	33 ± 2	6065 ± 2366
Gewichtes Arithmetisches Mittel	lohexol	Methadon	Metroprolol	N-A.C-Sulfamethoxazol	Dihydrocodein	Clofibrinsäure	lomeprol	lopamidol	Diatrizoat	Diuron	Benzo-phenone-3	Triclosan	Carbendazin	Terbutryn	Mecoprop	Triclocarban	DOC	
Ablauf VKB	1274 ± 1416	72 ± 13	11035 ± 422	759 ± 71	65 ± 20	35 ± 7	462 ± 915	125 ± 101	143 ± 76	35 ± 15	28 ± 7	812 ± 54	43 ± 14	25 ± 5	222 ± 4	22 ± 5		
Ablauf Referenzbiologie (NKB)	1097 ± 1443	47 ± 3	823 ± 245	10 ± 0	32 ± 3	12 ± 1	242 ± 469	112 ± 137	85 ± 61	37 ± 15	17 ± 1	144 ± 15	39 ± 12	26 ± 2	30 ± 17	10 ± 1	7,4 ± 0,9	
Ablauf Pilotbiologie mit PAK-Dosierung	753 ± 952	10 ± 0	10 ± 0	10 ± 0	11 ± 1	10 ± 0	333 ± 653	104 ± 112	65 ± 45	10 ± 0	39 ± 7	10 ± 0	10 ± 0	11 ± 1	19 ± 9	10 ± 0	4,4 ± 0,5	

5. Messkampagne: Biologiedosierung 30 mgPAK, 7mg Fe (Simultanfällung)

Mittel	Gewichtes Arithmetisches Mittel	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Atenolol	Diclofenac	Carbamazepin	Clarithromycin	Mefenaminsäure	5-Methyl-Benzotriazol	Ranitidin	Venlafaxin	DHH	Primidone	Codein	Oxazepam	Ibuprofen
Ablauf VKB	268 ± 33	6030 ± 1263	1120 ± 115	1122 ± 151	201 ± 27	288 ± 31	1124 ± 165	8424 ± 2730	154 ± 21	304 ± 95	664 ± 154	116 ± 25	229 ± 150	119 ± 3	4553 ± 679	
Ablauf Referenzbiologie (NKB)	238 ± 37	4252 ± 1062	614 ± 78	1032 ± 118	178 ± 36	191 ± 30	156 ± 30	4118 ± 371	93 ± 19	248 ± 64	582 ± 67	84 ± 25	161 ± 25	168 ± 6	190 ± 49	
Ablauf Pilotbiologie mit PAK-Dosierung	168 ± 38	385 ± 182	10 ± 1	93 ± 25	10 ± 0	1 ± 3	102 ± 18	210 ± 71	0 ± 0	25 ± 5	111 ± 32	33 ± 5	19 ± 10	13 ± 1	51 ± 8	
Gewichtes Arithmetisches Mittel	Naproxen	Bezafibrat	Iopromid	lohexol	Methadon	Atenolol-säure	N-AC-Sulfamethoxazol	Dihydrocodein	Clofibrinsäure	Iomeprol	Diuron	Triclosan	Terbutryn	Mecoprop	DOC	
Ablauf VKB	537 ± 92	247 ± 53	5932 ± 6666	716 ± 814	46 ± 8	908 ± 176	572 ± 109	32 ± 24	22 ± 6	874 ± 1123	80 ± 2	1374 ± 92	231 ± 15	94 ± 2		
Ablauf Referenzbiologie (NKB)	138 ± 18	43 ± 7	3751 ± 3867	339 ± 276	21 ± 1	720 ± 111	16 ± 5	34 ± 4	11 ± 4	547 ± 1000	69 ± 1	115 ± 7	131 ± 10	104 ± 54	6,8 ± 0,8	
Ablauf Pilotbiologie mit PAK-Dosierung	34 ± 7	6 ± 1	788 ± 792	114 ± 75	10 ± 0	91 ± 25	11 ± 1	10 ± 0	5 ± 1	307 ± 356	10 ± 0	12 ± 1	66 ± 19	34 ± 4	3,8 ± 0,4	

A 10

Zusammenstellung der erzielten Spurenstoffeliminationsleistung aller Pilotversuche in Projektphase 2 und 3 mit prozentualer Standardabweichung. Die farblich hinterlegten Stoffe (insbesondere Biozide) waren häufig in zu niedrigen Konzentrationen im Abwasser nachweisbar, so dass die erzielten Eliminationen mit einer grossen Unsicherheit behaftet sind.

	Sulfamethoxazol	Benzotriazol	Atenolol	Diclofenac	Carbamazepin	Clarithromycin	Mefenaminsäure	5-Methyl-Benzotriazol	Ranitidin	Venlafaxin	DHH	Primidon	Codein	Oxazepam	Iopromid	Iohexol	Ibuprofen	Naproxen
Gesamtelimination (VKB → PAK-Behandlung)	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]
MK 1, ohne PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	-5 ± 7	95 ± 0	98 ± 0	68 ± 2	77 ± 2	99 ± 0	99 ± 0	95 ± 0	99 ± 0	81 ± 1	39 ± 8	22 ± 10	87 ± 2	77 ± 3	22 ± 10	6 ± 17	94 ± 1	65 ± 4
MK 2, mit PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	51 ± 2	99 ± 0	99 ± 0	86 ± 1	96 ± 0	99 ± 0	100 ± 0	99 ± 0	98 ± 0	91 ± 0	89 ± 1	54 ± 6	97 ± 0	86 ± 2	73 ± 4	64 ± 7	99 ± 0	92 ± 1
MK 3, mit PAK-Rückführung 15 mgPAK/l	87 ± 1	100 ± 0	100 ± 0	99 ± 0	97 ± 0	99 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	98 ± 0	96 ± 0	95 ± 1	92 ± 1	96 ± 0	95 ± 1	95 ± 1	89 ± 2	100 ± 0	99 ± 0
MK 4, Biologiedosierung 15 mgPAK/l	28 ± 4	81 ± 1	98 ± 0	71 ± 2	95 ± 0	99 ± 0	95 ± 0	94 ± 0	100 ± 0	92 ± 1	74 ± 3	24 ± 10	80 ± 3	57 ± 5	59 ± 6	41 ± 12	98 ± 0	78 ± 3
MK 5, Biologiedosierung 30 mgPAK/l	38 ± 3	94 ± 0	99 ± 0	92 ± 0	95 ± 0	100 ± 0	91 ± 0	98 ± 0	100 ± 0	92 ± 0	83 ± 2	72 ± 4	92 ± 1	89 ± 1	87 ± 2	80 ± 4	99 ± 0	94 ± 1
Elim. Biologie (VKB → NKB, Referenz)																		
MK 1, ohne PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	-29 ± 5	64 ± 3	14 ± 6	0 ± 7	-5 ± 7	72 ± 2	78 ± 2	46 ± 4	33 ± 5	-14 ± 6	-20 ± 11	-33 ± 8	17 ± 11	-2 ± 12	-5 ± 13	-1 ± 17	85 ± 2	-16 ± 10
MK 2, mit PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	3 ± 5	72 ± 1	33 ± 3	10 ± 4	11 ± 4	63 ± 2	89 ± 1	60 ± 2	42 ± 3	9 ± 4	56 ± 5	10 ± 11	-21 ± 10	-17 ± 10	15 ± 13	4 ± 16	90 ± 1	46 ± 7
MK 3, mit PAK-Rückführung 15 mgPAK/l	8 ± 5	66 ± 2	35 ± 3	13 ± 4	15 ± 5	78 ± 1	92 ± 0	65 ± 2	63 ± 2	9 ± 5	-8 ± 10	-15 ± 9	7 ± 11	12 ± 10	36 ± 10	15 ± 14	96 ± 0	65 ± 4
MK 4, Biologiedosierung 15 mgPAK/l	19 ± 4	41 ± 3	36 ± 3	11 ± 5	30 ± 4	75 ± 1	91 ± 0	65 ± 2	60 ± 2	16 ± 5	35 ± 8	-27 ± 9	16 ± 10	-97 ± 0	46 ± 8	14 ± 17	93 ± 1	72 ± 3
MK 5, Biologiedosierung 30 mgPAK/l	11 ± 4	29 ± 4	45 ± 3	8 ± 4	11 ± 4	33 ± 3	86 ± 1	51 ± 2	40 ± 3	18 ± 4	12 ± 11	28 ± 9	30 ± 9	-41 ± 7	37 ± 12	1 ± 18	96 ± 1	74 ± 3
	Bezafibrat	N-AC-Sulfamethoxazol	Methadon	Metroprolol	Atenolol-säure	Dihydrocodain	Clofibrinsäure	lomeprol	Diuron	Benzo-phenone-3	Triclosan	Carbendazin	Terbutryn	Mecoprop	Triclocarban	DMST	Iopamidol	Diatrizaot
Gesamtelimination (VKB → PAK-Behandlung)	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]	[% ± %]
MK 1, ohne PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	96 ± 0		81 ± 2			70 ± 4	30 ± 10	-51 ± 7									33 ± 10	0 ± 18
MK 2, mit PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	97 ± 0	93 ± 1	83 ± 2	98 ± 0	86 ± 1			98 ± 0	98 ± 0			86 ± 2	89 ± 1	95 ± 1	91 ± 1	91 ± 1	32 ± 9	25 ± 13
MK 3, mit PAK-Rückführung 15 mgPAK/l	98 ± 0	98 ± 0		100 ± 0	98 ± 0				92 ± 1	99 ± 0			93 ± 1				66 ± 5	27 ± 10
MK 4, Biologiedosierung 15 mgPAK/l	94 ± 1		86 ± 2	99 ± 0		83 ± 2	71 ± 4	71 ± 4	64 ± 5	95 ± 1	77 ± 3	57 ± 5	14 ± 12	54 ± 6				
MK 5, Biologiedosierung 30 mgPAK/l	98 ± 0	98 ± 0	78 ± 3	98 ± 0	90 ± 0	69 ± 4	76 ± 3	65 ± 7	88 ± 2				71 ± 4	64 ± 5	99 ± 0			
Elim. Biologie (VKB → NKB, Referenz)																		
MK 1, ohne PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	74 ± 3		40 ± 8			-22 ± 10	44 ± 7	-29 ± 10									-17 ± 12	-22 ± 13
MK 2, mit PAK-Rückführung 10 mgPAK/l	80 ± 3	67 ± 4	21 ± 10	9 ± 7	11 ± 4			40 ± 8	79 ± 3		-39 ± 8	27 ± 9	83 ± 3	94 ± 1	57 ± 6	-8 ± 13	13 ± 15	
MK 3, mit PAK-Rückführung 15 mgPAK/l	77 ± 2	83 ± 1							54 ± 5	87 ± 1			10 ± 11			-5 ± 14	24 ± 11	
MK 4, Biologiedosierung 15 mgPAK/l	69 ± 4		35 ± 8	20 ± 4		51 ± 6	65 ± 4	-7 ± 13	38 ± 8	82 ± 2	8 ± 12	-2 ± 12	-35 ± 9	52 ± 6				
MK 5, Biologiedosierung 30 mgPAK/l	82 ± 2	97 ± 0	54 ± 6	20 ± 4	21 ± 4	-7 ± 12	51 ± 6	3 ± 20	14 ± 11				43 ± 7	-10 ± 12	92 ± 1			