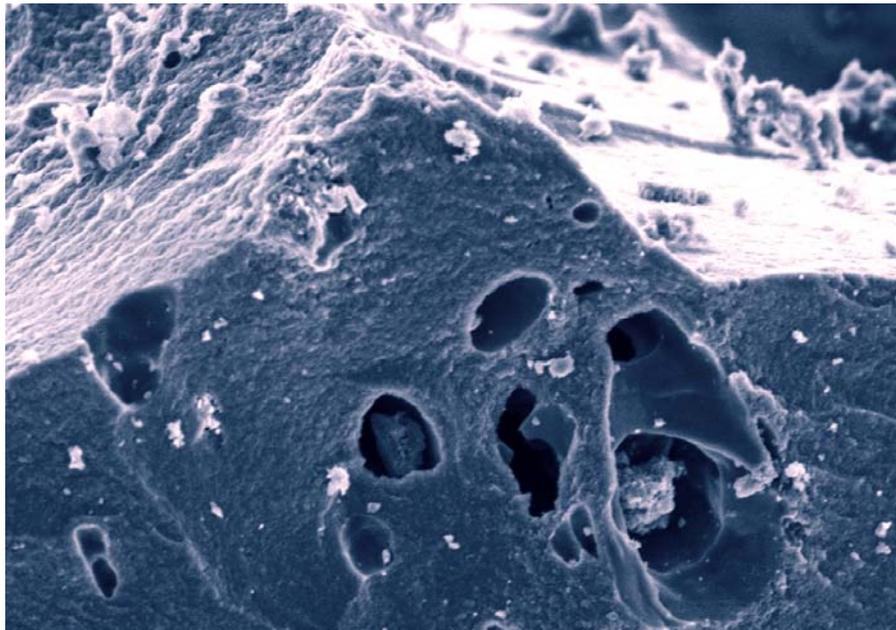




Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser

1. Zwischenbericht

B. Sterkele, W. Gujer
Dübendorf, Oktober 2008



Inhalt

1	Projektübersicht	1
1.1	Hintergrund und Zielsetzung	1
1.2	Projektstand	1
1.3	Weiteres Vorgehen und Zielsetzung bis März 2009	1
2	Entwurf und Aufbau der Pilotanlage	2
2.1	Beschreibung des Verfahrens	2
2.2	Vorversuche zum Absetzverhalten	2
2.2.1	Hintergrund und Zielsetzung	2
2.2.2	Jar-Test im Labor	3
2.2.3	Testpilot	5
2.3	Entwurf der Pilotanlage	8
2.3.1	Biologischer Reaktor	8
2.3.2	Speicher	11
2.3.3	Adsorptionsreaktor	11
3	Literaturstudie Adsorptionsmodell	16
3.1	Konkurrierende Adsorption	16
3.2	Modelle in der Literatur	17
3.3	Offene Fragen zur Adsorption von Mikroverunreinigung im Adsorptionsreaktor	18
4	Weiteres Vorgehen bis März 09	19
4.1	Test der Pilotanlage	19
4.2	Unterschiedliche Betriebszustände	19
4.3	Einfluss Fällmittel auf Adsorption	21
5	Literaturverzeichnis	22
A	Anhang	23
A.1	Vorgehen Jar-Tests	23
A.1.1	Material	23
A.1.2	Herstellen der Stammlösung für Fällmittel	23
A.1.3	Herstellen der Stammlösung für PAK	23
A.1.4	Jar-Test	23
A.2	Vorgehen GUS-Messung	23
A.2.1	Material	23
A.2.2	Vorgehen	24
A.3	Bestimmung des Schlammvolumenindex im Testpiloten	24
A.4	Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Isothermen	25
A.4.1	Prinzipielles Vorgehen und mögliche Fehler	25
A.4.2	Versuchsanleitung zur Bestimmung von Isothermen	25

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bestimmung des Schlammvolumenindex im Standzylinder.	8
Tab. 2: Massgebende Belastung für den biologischen Reaktor (Ablauf VKB).	9
Tab. 3: Simulierte Ablaufqualität bei unterschiedlicher Belastung und konstantem Zufluss $Q=12\text{m}^3/\text{d}$.	9
Tab. 4: Geschätzte Höhe des Schlammbetts und Sedimentationsdauer.	10
Tab. 5: Übersicht über die Betriebszustände, die untersucht werden sollen.	13
Tab. 6: Dimensionierung der in Tab. 5 zusammengestellten Betriebszustände.	13
Tab. 7: Resultate aus dem Test zur Sorption von MP im Reaktormaterial.	15
Tab. 8: Vorgesehener Variationsbereich der Betriebsparameter im Versuchsbetrieb.	20
Tab. 9: Resultate der Absetzversuche im Standzylinder.	24

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verfahrensschema der Pilotanlage.	2
Abb. 2: Zusammenfassung von Resultate aus mehreren Serien Jar-Tests.	4
Abb. 3: Ergebnisse aus dem Betrieb des Testpilots.	7
Abb. 4: Ablaufqualität des Testpilots bei unterschiedlicher Sedimentationsdauer Abszisse anschreiben	7
Abb. 5: Adsorptionsreaktor mit Rührwerk und Statoren.	14
Abb. 6: Skizze der Dosiervorrichtung	14
Abb. 7: Adsorptionskapazität von Atrazin auf Aktivkohle in Reinstwasser (Dreiecke) und in Grundwasser mit einem DOC-Gehalt von $3,0\text{mg/l}$. Die Konzentrationsangaben unten rechts entsprechen der Atrazinkonzentration vor der Aktivkohlezugabe.(Quelle: [Knappe, 1996]).	17
Abb. 8: Schematische Darstellung eines Zyklus des Adsorptionsreaktors mit Reaktorinhalt (blaue Linie) und relative MP-Konzentration (grüne Linie). Die orangen Symbole markierten die für die Bilanzierung notwendigen Proben, die hellblauen Proben dienen zur Bestimmung der Kinetik.	21

Abkürzungsverzeichnis

$C_{\text{PAK,in}}$	PAK-Dosierung bezogen auf den Reaktorzulauf
$C_{\text{PAK,Reaktor}}$	PAK-Konzentration im Reaktor
$C_{\text{TSS,Reaktor}}$	TSS-Konzentration im Reaktor
DOC	engl.: Dissolved organic carbon; gelöster, organischer Kohlenstoff
FHM	Flockungshilfsmittel
GUS	Gesamte ungelöste Stoffe
h_{R}	Maximaler Füllstand im SBR-Reaktor
h_{res}	Abstand zwischen Schlammbett und Abzugsvorrichtung bzw. minimalem Wasserspiegel im SBR-Reaktor
h_{SB}	Höhe des Schlammbetts nach der Sedimentation
ISV	Schlammvolumenindex
$\log K_{\text{OW}}$	Logarithmus des Oktanol-Wasser-Koeffizients
MBR	Membranbioreaktor
MP	Mikroverunreinigung
PAK	Pulveraktivkohle
$\text{PO}_4, \text{P}_{\text{tot}}$	Phosphat, Gesamtphosphor
SBR	engl.: Sequencing batch reactor; sequentiell betriebener Chargenreaktor, auch Chargenreaktor mit Aufstaubetrieb
t_{Abzug}	Reaktionszeit, Zeit während der Reaktorinhalt durchmischt ist
t_{D}	anoxische Reaktionszeit pro Zyklus des SBR-Reaktors, Zeit während der der Reaktorinhalt durchmischt ist und nicht belüftet ist
t_{R}	Reaktionszeit pro Zyklus des SBR-Reaktors, Zeit während der der Reaktorinhalt durchmischt ist
t_{Sed}	Sedimentationszeit
t_{Z}	Zyluszeit
TSS	Total suspendierte Stoffe
$\Theta_{\text{PAK}}, \Theta_{\text{h}}$	Aufenthaltszeit von PAK und hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor
$\Theta_{\text{PAK,real}}, \Theta_{\text{h,real}}$	Θ_{PAK} und Θ_{h} bezogen auf die Reaktionszeit
ÜSS	Überschussschlamm
VSV	Vergleichsschlammvolumen
V_{D}	Volumen des anoxischen/ denitrifizierenden Teils des Belebungsbeckens
V_{BB}	Volumen des Belebungsbeckens
v_{Sed}	Sedimentationsgeschwindigkeit
$\frac{\Delta V}{V}$	Austauschvolumen relativ zum Maximalvolumen im SBR-Reaktor

1 Projektübersicht

1.1 Hintergrund und Zielsetzung

Im Rahmen des BAFU Projekts Strategie MicroPoll wird der Einsatz von Ozon zur Oxidation von Mikroverunreinigungen (MP) im Ablauf von bestehenden Kläranlagen gross-technisch pilotiert. Eine verfahrenstechnische Alternative zur Ozonierung stellt der Einsatz von Pulveraktivkohle (PAK) dar. Um Entscheidungsunterlagen für den zukünftigen Umgang mit Mikroverunreinigungen in der Schweiz zur Verfügung zu haben, ist beabsichtigt, auch den Einsatz von PAK zu untersuchen.

Das Projekt soll die Dimensionierungsunterlagen für die Gestaltung einer PAK-Anlage, zur Elimination von MP bereitstellen. Das Verfahren soll eine bestehende biologische Reinigung ergänzen und für eine vorgegebene Leistung dimensioniert werden können.

Einen wichtigen Teil der erwünschten Erkenntnisse wird durch den Betrieb von Pilotanlagen gewonnen. Neben ersten Betriebserfahrungen wird von diesen ein Bild über die Leistungsfähigkeit des Verfahrens erwartet. Durch ergänzende Laboruntersuchungen werden Abwasser und PAK charakterisiert und einzelne Aspekte detaillierter untersucht. Bei der späteren Optimierung des Verfahrens könnte ein Modell gute Dienste leisten. Zu diesem Zweck soll aufgrund von bestehenden Literaturmodellen ein Modell entwickelt werden, das die Leistung des Verfahrens beschreibt.

1.2 Projektstand

Im Folgenden wird eine Übersicht über die seit Projektbeginn im Januar 2008 durchgeführten Tätigkeiten gegeben. Die Methoden und Resultate der einzelnen Arbeitsschritte sind weiter unten detaillierter beschrieben.

Im Mittelpunkt aller Projektaktivitäten steht der Entwurf, Aufbau und Betrieb der Pilotanlage. Ausgehend vom ersten konzeptuellen Entwurf eines Verfahrensschemas werden Vorversuche zur Abtrennung der PAK aus dem Abwasser durchgeführt. Aufgrund dieser Resultate und mit Hilfe der ATV-Richtlinie für Belebungsanlagen mit Aufstaubetrieb [ATV-M210, 1997] wird die Pilotanlage dimensioniert und gebaut. Zurzeit befindet sich die Pilotanlage in einer Testphase. Es wird eine stabile Betriebsweise gesucht und die einzelnen Komponenten werden getestet.

Zur Charakterisierung von Abwasser und PAK sollen Adsorptionsisothermen aufgenommen und die Adsorptionskinetik experimentell bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird eine Labormethode entwickelt, die die wichtigsten Fehlerquellen ausschliesst.

Als Grundlage für die spätere Entwicklung eines Adsorptionsmodells werden bestehende Modelle in der Literatur studiert.

1.3 Weiteres Vorgehen und Zielsetzung bis März 2009

Nach Beendigung der Testphase soll die Leistung der Pilotanlage für unterschiedliche Betriebszustände untersucht werden. Daraus resultieren nebst Betriebserfahrung bezüglich der Abtrennung der PAK und der Elimination von Mikroverunreinigungen wertvolle Erkenntnisse, die später zur Planung grosstechnischer Anlagen herangezogen werden können.

Ergänzend wird im Labor der Einfluss des Fällmittels auf die Adsorption untersucht.

Eine detailliertere Beschreibung des weiteren Vorgehens findet sich in Kapitel 4.

2 Entwurf und Aufbau der Pilotanlage

2.1 Beschreibung des Verfahrens

Ein erster konzeptioneller Entwurf sieht zwei SBR-Reaktoren in Serie vor. Im ersten Reaktor wird mechanisch vorgereinigtes, kommunales Abwasser biologisch behandelt. Im nachfolgenden Adsorptionsreaktor, ebenfalls als SBR betrieben, wird der Ablauf dieses biologischen SBR mit Pulveraktivkohle und Fällmittel behandelt. Ein Speicher, der zwischen diesen beiden Reaktoren angeordnet ist, soll den Zyklus des Adsorptionsreaktors (AdsSBR) vom biologischen Reaktor (BioSBR) entkoppeln (siehe Abb. 1).

Um die Konzentration einiger Mikroverunreinigungen im Zulauf des Adsorptionsreaktors kontrollieren zu können, besteht die Möglichkeit Spurenstoffe in den biologischen Reaktor zu dosieren.

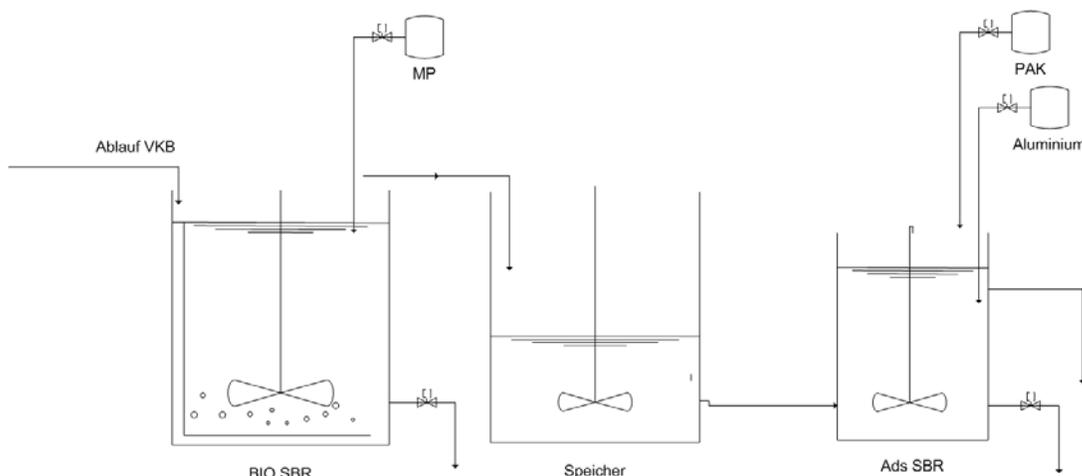


Abb. 1: Verfahrensschema der Pilotanlage.

2.2 Vorversuche zum Absetzverhalten

2.2.1 Hintergrund und Zielsetzung

Die Zuverlässigkeit der Abtrennung der Pulveraktivkohle aus dem Abwasser ist entscheidend zur Kontrolle der Aufenthaltszeit der PAK im Reaktor und ein wichtiges Qualitätsmerkmal des Ablaufs. Die PAK im Ablauf des Reaktors verursacht nicht nur im Ablauf eine optisch wahrnehmbare Trübung sondern würde die Gewässer mit natürlicherweise nicht vorkommenden Feststoffen, die sich durch eine reaktive Oberfläche und eine hohe Beladung unerwünschter Stoffe (MP) auszeichnen, belasten. Eine zuverlässige und weitgehende Abtrennung der Pulveraktivkohle ist deshalb äusserst wichtig.

Im Adsorptionsreaktor soll die PAK durch Sedimentation mit Hilfe von anorganischen Fällmitteln und/oder organischen Flockungshilfsmitteln abgetrennt werden. Als Fällmittel kommen Aluminium und Eisensalze, sowie Polyaluminiumchlorid in Frage, als Flockungshilfsmittel steht eine Auswahl von Produkten der Firma Ensola zur Verfügung. Mit Hilfe von Jar-Tests mit frischer Aktivkohlesuspension und dem Betrieb eines Testpiloten sollen die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Welches Fällmittel eignet sich am besten in dem vorhandenen Abwasser Pulveraktivkohle abzusetzen?
- Welche Fällmittelmenge ist dazu notwendig?
- In welcher Reihenfolge sollen Fällmittel und Aktivkohle dosiert werden?
- Ist der Einsatz eines Flockungshilfsmittels vorteilhaft und falls ja, welches?
- Was bewirkt eine Verlängerung der hoch-turbulenten Einmischphase?

2.2.2 Jar-Test im Labor

2.2.2.1 Vorgehen

Mit einem Reihentrührgerät wird in bis zu sechs parallelen Ansätzen das Verhalten von PAK und unterschiedlichen Fällmitteln bei kontrollierten Misch- und Absetzbedingungen untersucht. Das Vorgehen zur Durchführung eines Jar-Tests ist in Anhang A.1 ausführlich beschrieben, hier wird nur ein kurzer Überblick gegeben. Nach der Dosierung des Fällmittels in eine PAK-Suspension wird diese während kurzer Zeit sehr stark gerührt. Danach wird während einiger Zeit (meist 10min) langsamer gerührt, damit sich Flocken bilden können, welche nachher bei ausgeschaltetem Rührwerk sedimentieren. Die PAK-Konzentration beträgt in allen Versuchen sofern nicht anders erwähnt 50mgPAK/l. Die Versuche werden mit dem Ablauf einer MBR-Pilotanlage durchgeführt. Die quantitative Auswertung der Versuche erweist sich als schwierig, da der Überstand in allen Versuchen beinahe feststofffrei ist. Zudem ist im Becherglas das Probenvolumen beschränkt, so dass die Bestimmung der GUS über Filtration nur sehr ungenau möglich ist, da die auf den Filter aufgebrachte Feststoffmasse sehr klein ist im Vergleich zur Masse des Filters. Die Entnahme der Probe mit einer Schlamm pipette (Vollpipette aus Glas mit abgeschnittener Spitze) stellt sich zudem als schwierig heraus, da das Schlammbett sehr leicht gestört und damit abgesetzter Schlamm aufgewirbelt wird. Neben einer quantitativen Auswertung der Parameter GUS (Vorgehen siehe Anhang A.2) und Trübung im Überstand wird deshalb viel Wert auf eine visuelle Beurteilung folgender Parameter gelegt:

- Sedimentationsgeschwindigkeit im Schlammbett und im Überstand
- Grösse, Struktur und Menge der Flocken im Überstand

Da keine absoluten Aussagen über die Effizienz eines Fällverfahrens gemacht werden können, muss auf relative Aussagen („ist besser als“) abgestützt werden. Dies bedingt die Wiederholung einiger Versuche, um sie mit wechselnden Alternativen vergleichen zu können.

2.2.2.2 Resultate

Wahl des Fällmittels und der Dosiermenge

In einer PAK-Suspension von zirka 50mg_{PAK}/l wird die PAK-Abtrennung bei verschiedenen Dosierungen der Fällmittel FeSO_4Cl , AlCl_3 und PACl getestet. Dabei zeigt sich eine Überlegenheit des dreiwertigen Al (siehe Abb. 2). Die Bestimmung von Trübung bzw. GUS sind zwar mit erheblichen Unsicherheiten verbunden, doch visuelle Beobachtungen während der Tests bestätigen die Resultate und weisen auf einen grösseren Unterschied als in Abb. 2 ersichtlich hin. So bilden sich beim Al(III) deutlich schneller grosse Flocken, als bei Fe(III) und PACl. Ausserdem sind die Flocken wesentlich grösser und sedimentieren schneller. So ist beim Al(III) die Sedimentation nach 5min bereits weitgehend abgeschlossen (optischer Eindruck) während bei Fe(III) und PACl erst eine sehr kleine Klarzone erkennbar ist. Beim Fe und PACl ist von Auge ersichtlich, dass die Flocken bei höherer Fällmitteldosierung auch grösser sind und schneller sedimentieren, beim Al sind kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Dosierungen erkennbar. Allerdings wird beim Al(III) der Bodenschlamm voluminöser und es schwimmen Stoffe obenauf.

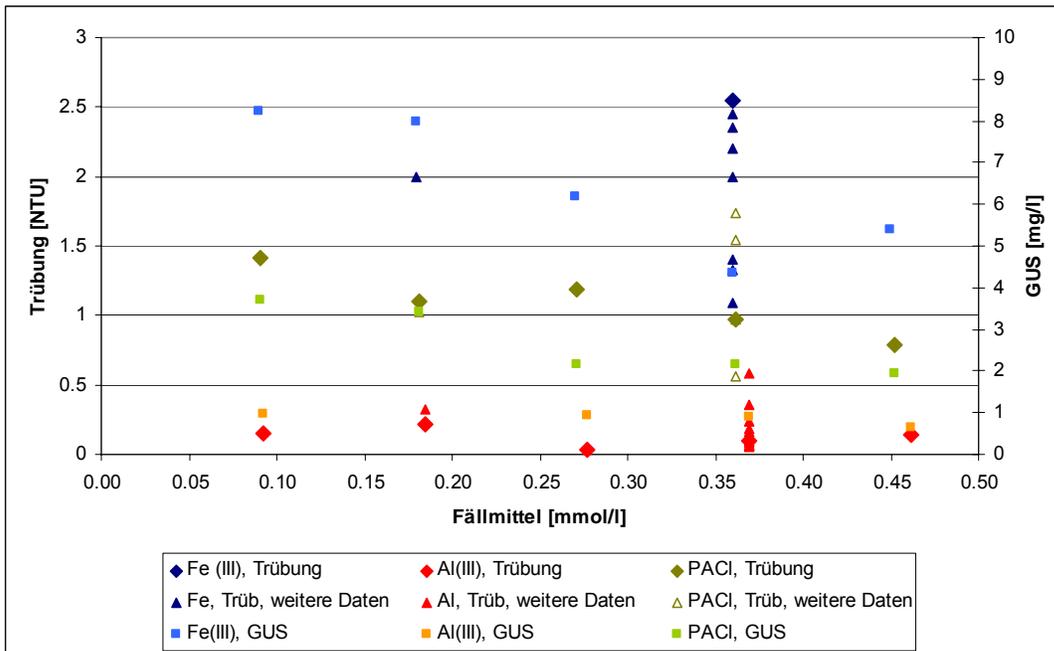


Abb. 2: Zusammenfassung von Resultate aus mehreren Serien Jar-Tests.

Es zeigt sich, dass alle verwendeten Al-Dosierungen ausreichend sind, um die Pulveraktivkohle weitgehend abzutrennen. Optisch kann durch die Erhöhung der Dosierung von 0.1gAl/gPAK auf 0.2gAl/gPAK noch eine Steigerung erkannt werden. Deshalb wird im Folgenden von dieser Dosierung ausgegangen.

Reihenfolge der Dosierung

Zur Beantwortung der Frage, in welcher Reihenfolge PAK und Aluminium dosiert werden sollen, werden folgende zwei Dosiervorschriften im Jar-Test miteinander verglichen:

Jar 1	Jar 2
<ul style="list-style-type: none"> - 50mg/l PAK dosieren und einrühren (Stufe 2) - Drehzahl auf Stufe 5 erhöhen - 10mgAl/l AlCl₃ dosieren - Nach 30s Drehzahl auf Stufe 2 reduzieren - 10min rühren - 20min absetzen 	<ul style="list-style-type: none"> - Drehzahl auf Stufe 5 erhöhen - 10mgAl/l AlCl₃ dosieren - Nach 30s Drehzahl auf Stufe 2 reduzieren - 2min rühren - 50mg/l PAK dosieren - 8min rühren - 20min absetzen

Die in Jar 2 gebildeten Flocken sind während der Rühr- und Absetzphase deutlich heller, von Auge ist vorerst kein Grössenunterschied feststellbar. Nach dem Sedimentieren verbleiben aber mehr Feinpartikel. Dies ändert sich auch nicht, nachdem die Suspensionen erneut gerührt werden (2-3min auf Stufe 5, 10min auf Stufe 2). Der Unterschied wird allerdings geringer. Das Absetzverhalten der Flocken in Jar 1 verschlechtert sich, jenes in Jar 2 verbessert sich.

Zugabe von Flockungshilfsmittel (FHM)

Um die Wirkung von Flockungshilfsmitteln zu untersuchen, wird nach der Al-Zugabe zusätzlich noch ein anionisches (Ensola 2051) und ein kationisches (Ensola 2001) Polymer zugegeben.

Das anionische Flockungshilfsmittel unterstützt die Flockenbildung deutlich, während das kationische keinen nennenswerten Effekt zeigt. Bei höherer Dosierung werden grössere Flocken gebildet, die auch schneller sedimentieren. Am Schluss des Versuchs sind allerdings keine Unterschiede messbar, die Qualität des Überstandes ist in allen Bechergläsern hervorragend.

Das mit dem kationischen Flockungshilfsmittel gebildete Schlammbett erweist sich jedoch als sehr instabil, die Flocken werden bereits durch kleinste Turbulenzen aufgewirbelt.

Dauer der hoch-turbulenten Einmischphase

Mit allen drei Fällmitteln wurde der Einfluss der Dauer mit max. Rührgeschwindigkeit nach der Fällmittelzugabe untersucht. Dabei zeigt sich, dass der Einfluss nicht vernachlässigbar ist. Offensichtlich besteht für die gewählten Turbulenzbedingungen ein Optimum im Bereich von 30s. Allerdings ist die Trübungsmessung äusserst ungenau in diesem tiefen Wertebereich, so dass eine zuverlässige Quantifizierung dieses Optimums kaum möglich ist.

Optische Beobachtungen geben aber einen guten Überblick über die Zusammenhänge. So werden durch zu langes intensives Rühren die Flocken zerstört, diese Suspensionen weisen während der Langsamrührphase kleinere Flocken auf als die entsprechenden Suspensionen in denen weniger lange schnell gerührt wurde. Diese Unterschiede verringern sich aber im Verlauf der Langsamrührphase, die Flocken können sich offensichtlich regenerieren. Grössere Flocken sedimentieren erwartungsgemäss schneller. Wird ganz auf die Schnellrührphase verzichtet und das Fällmittel zu Beginn der Langsamrührphase zugegeben, bilden sich zwar optisch grössere Flocken, die am Anfang auch sehr schnell sedimentieren, der Überstand enthält jedoch am Schluss mehr schlecht sedimentierende Flocken.

2.2.2.3 Schlussfolgerungen

Aufgrund dieser Resultate wird im Weiteren nur noch Aluminium als Fällmittel verwendet. Obwohl nach Abb. 2 alle Aluminiumzugaben zu befriedigenden Ergebnissen führen, wird wegen des hohen, angestrebten Eliminationsziels für PAK eine Dosierung von mindestens $0.2g_{Al}/g_{PAK}$ vorgeschlagen. Das Fällmittel sollte erst nach der Aktivkohle dosiert werden.

2.2.3 Testpilot

2.2.3.1 Vorgehen

Um das mittels der Jar-Tests ermittelte Fällverfahren zu testen, wird der Betrieb eines Adsorptionsreaktors in kleinem Massstab simuliert. Der Reaktor mit einem Volumen von 25l wird von Hand als SBR betrieben, einzig der Wechsel zwischen Rühr- und Absatzphasen erfolgt automatisch und kontinuierlich. Der Testpilot wird mit dem Ablauf einer MBR-Versuchsanlage beschickt.

Bei der Inbetriebnahme wird dem Reaktor mit 25l Abwasser (Ablauf Membrananlage) sowie 1300mgPAK (25ml einer 52g/l-Suspension) gefüllt. Diese wird während 1min eingerührt (~100rpm), danach wird die Rührgeschwindigkeit auf ~150rpm erhöht und 250mg Al zugegeben (4.8ml einer 52g/l Lösung, $AlCl_3$). Zur besseren Einmischung wird das Aluminium zuerst in ~100ml Reinstwasser aufgelöst. Nach ~30s wird die Drehzahl auf ~100rpm zurückgesetzt.

Der Zyklus sieht folgendermassen aus:

- 15l dekantieren mit einem Ventil zwischen der 5l und der 10l-Marke
- 15l gereinigtes Abwasser zugeben
- 780mg PAK zugeben (15ml einer 52g/l-Suspension)
- 3min rühren bei 100rpm

- Drehzahl auf 150rpm erhöhen
- 156mg Al zugeben (3ml einer 52g/l-Lösung, aufgelöst in ca. 100ml Reinstwasser)
- nach 30s Drehzahl auf 100rpm zurückstellen
- 30min rühren
- 60min absetzen

In einer zweiten Phase (ab dem 11.3.2008) wird dem Reaktor neben $AlCl_3$ als Fällmittel noch das anionische Flockungshilfsmittel Ensola 2051 zugegeben. Die Dosierung beträgt 0.2mg/l bezogen auf den Zulauf. Der Zyklus wird nach der Al-Zugabe wie folgt erweitert:

- 156mg Al zugeben (3ml einer 52g/l-Lösung, aufgelöst in ca. 100ml Reinstwasser)
- nach 30s Drehzahl auf 100rpm zurückstellen während 2min
- Drehzahl auf 150rpm erhöhen
- Zugabe von 3mg Ensola 2051 aufgelöst in ca. 50ml Reinstwasser
- nach 30s Drehzahl auf 100rpm zurückstellen
- 30min rühren
- 60min absetzen

Wird nach 60min kein weiterer Zyklus gestartet, so wird der Reaktor abwechslungsweise während 30min gerührt (100rpm) und während 90min stehen lassen (Sedimentation).

2.2.3.2 Resultate

GUS im Ablauf

Grundsätzlich können mit und ohne Flockungshilfsmittel zuverlässig tiefe GUS-Werte im Ablauf erreicht werden. Auffällig ist, dass sich das Absetzverhalten des Schlammes nach längerer Zeit ohne Fäll-/Flockungshilfsmittelzugabe verschlechtert. So wird jeweils in der ersten Überstandsprobe am Morgen oder nach dem Wochenende ein deutlich höherer GUS-Gehalt gemessen, im Bereich von 3-15mg/l (Abb. 3). Die GUS-Werte über 4mg/l können so erklärt werden. Die mechanische Beanspruchung durch das wiederholte aufwirbeln (abwechslungsweise 30min rühren, 90min absetzen) zerstört offensichtlich die Schlammstruktur. Nach der Zugabe von Al (und PAK) erholt sich der Schlamm aber bereits nach einem Zyklus merklich. Der Überstand wird mit jedem weiteren Zyklus mit Al-Zugabe klarer und GUS-Werte unter 2mg/l werden erreicht (siehe Abb. 3, erster Teil).

Durch die Zugabe von Flockungshilfsmittel (FHM) können die Ablaufwerte zwar nicht mehr wesentlich gesenkt werden (Abb. 3, zweiter Teil), die Werte liegen aber näher beieinander und können somit wohl zuverlässiger eingehalten werden. Der Schlamm ist stabiler und wird durch Phasen ohne erneute Al-Zugabe weniger beeinträchtigt. So wird die erste Probe am Morgen jeweils zu knapp 4mg/l gemessen. Die beiden höheren Werte sind auf eine zu hohe Schlammkonzentration im Reaktor, bzw. ein zu hohes Schlammbett zurückzuführen. Der Abstand zwischen Schlammbett und Ablauf ist dann ungenügend, so dass Feststoff aus dem Schlammbett in die Überstandsprobe gelangen.

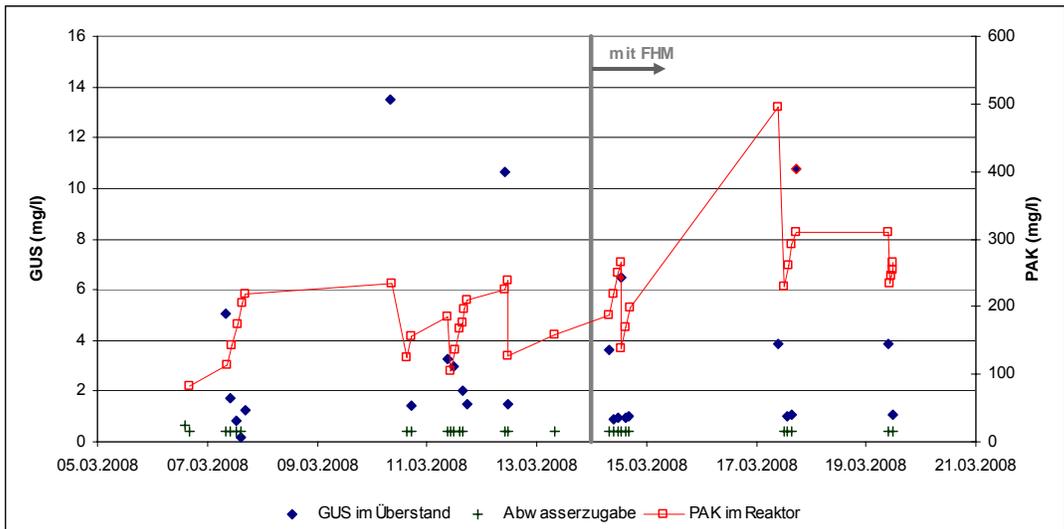


Abb. 3: Ergebnisse aus dem Betrieb des Testpilots.

Sedimentationsgeschwindigkeit und Schlammvolumenindex

Der Schlammabzug erfolgt 0.25m unterhalb des Wasserspiegels. Bei einer Sedimentationszeit von 60min folgt deshalb für die Sedimentationsgeschwindigkeit $\geq 0.25\text{m/h}$.

Abb. 4 zeigt den Einfluss der Sedimentationsdauer auf die Feststoffkonzentration im Ablauf des Testreaktors. Eine Sedimentationsdauer von einer Stunde scheint in beiden Fällen (mit und ohne FHM) genügend. Durch eine Verdoppelung der Sedimentationsdauer kann keine bedeutende Steigerung der Ablaufqualität mehr erreicht werden. Die Sedimentationsgeschwindigkeit scheint durch das FHM erhöht zu werden, wie ein Vergleich nach 30min Absetzphase zeigt. Nach 45min ist der Absetzvorgang bei der Zugabe von FHM weitgehend abgeschlossen, für die Situation ohne FHM fehlt leider diese Angabe, so dass im weiteren von einer Sedimentationsgeschwindigkeit $\geq 0.25\text{m/h}$ ausgegangen werden muss.

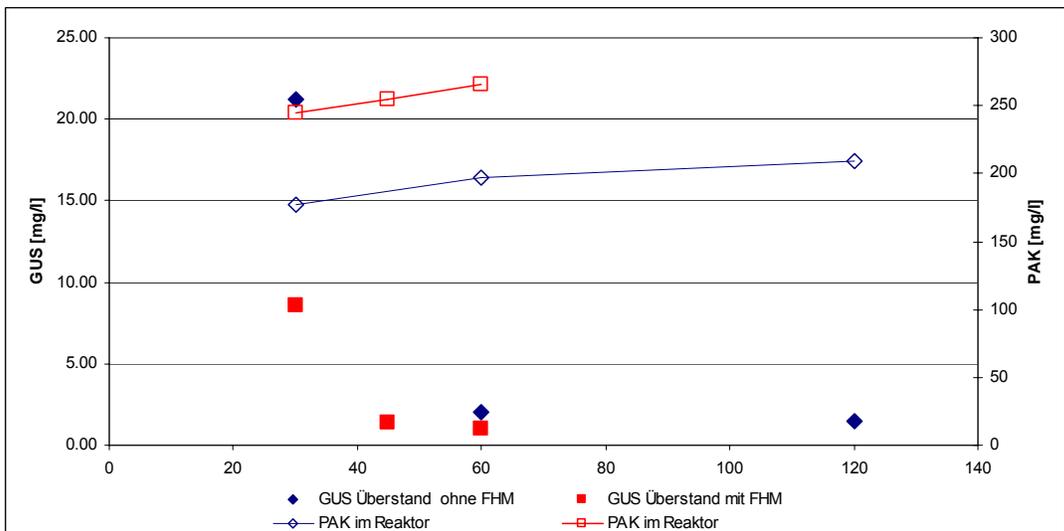


Abb. 4: Ablaufqualität des Testpilots bei unterschiedlicher Sedimentationsdauer Abszisse anschreiben

Der Schlammvolumenindex, bestimmt im Standzylinder nach 30min Absetzzeit, wird zu ca. $400\text{ml/g}_{\text{TS}}$ geschätzt (siehe Tab. 1 und Anhang A.3). Der Adsorptionsreaktor wird jedoch mit Absetzphasen von deutlich über einer halben Stunde (eher 1.5 Stunden) betrieben. Da der Schlamm im Standzylinder nach einer halben Stunde weiter absinkt,

kann deshalb mit einem kleineren SVI von unter 350ml/g_{TSS} gerechnet werden (siehe Tab. 1). Der TSS-Gehalt des Schlammes beträgt 598mg_{TSS}/l.

Tab. 1: Bestimmung des Schlammvolumenindex im Standzylinder.

		Zylinder 1	Zylinder 2	Zylinder 3	Mittel
VSV _{30min}	(ml/l)	230	250	280	253
ISV _{30min}	(ml/g _{TSS})	385	418	469	424
VSV _{50min}	(ml/l)	180	200	220	200
ISV _{50min}	(ml/g _{TSS})	301	335	368	335

2.2.3.3 Schlussfolgerungen

Im Ablauf eines Adsorptionsreaktors können bei genügend langer Absetzphase und günstigen hydraulischen Bedingungen zuverlässig tiefe GUS-Konzentrationen erreicht werden, falls regelmässig Fällmittel zugegeben wird. AlCl₃ scheint geeignet und eine Dosierung von 0.2g_{Al}/g_{PAK} ausreichend.

Es kann von einer Sedimentationsgeschwindigkeit von mindestens 0.25m/h und einem Schlammindex von 350ml/g_{TSS} ausgegangen werden.

Durch die Zugabe eines anionischen Flockungshilfsmittels kann die Effizienz der PAK-Abtrennung und die Flockenstabilität zusätzlich gesteigert werden.

2.3 Entwurf der Pilotanlage

2.3.1 Biologischer Reaktor

Für den biologischen Reaktor und den Speicher werden bereits in der Versuchshalle der EAWAG vorhandene Reaktoren verwendet. Der Betrieb des biologischen SBR-Reaktors wird aufgrund der vorhandenen Reaktorgeometrie und der Richtlinie [ATV-M210, 1997] grob dimensioniert. Bei einem ersten Testlauf wird deutlich, dass die Zulaufpumpe, die Kapazität des Ablaufs und der Belüftung, die ursprünglich für den Durchlaufbetrieb ausgelegt wurden, weitere Einschränkungen für den Betrieb des SBRs darstellen, die beim Festlegen des Betriebszyklus beachtet werden müssen.

2.3.1.1 Dimensionierungsgrundlagen

Der Reaktor soll als vollständig nitrifizierende Anlage mit Möglichkeit zur teilweisen Denitrifikation ausgelegt werden.

Die Dimensionierung des biologischen Reaktors beruht auf der Richtlinie [ATV-M210, 1997] und dem Belebtschlammmodell ASM₃ [Gujer, et al., 1999], [Koch, et al., 2000], welche in der verwendeten Simulationssoftware ASIM [Fankhauser and Gujer, 2000] implementiert ist.

Die massgebende Belastung ist lediglich von der Zulaufkonzentration abhängig, da die Anlage mit einem konstanten Durchfluss beschickt wird. Sie wird aus den zeitproportionalen Sammelproben vom Ablauf der Vorklärung der Jahre 2006 und 2007 abgeleitet (Tab. 2).

2.3.1.2 Dimensionierung

Die Abwassertemperatur in der Pilotanlage entspricht ungefähr der Raumtemperatur in der Versuchshalle und beträgt das ganze Jahr ungefähr 20°C. Ein Schlammalter von 5d reicht deshalb aus zur Nitrifikation.

Nach [Gujer, 2002] errechnet sich der Sicherheitsfaktor für die Nitrifikation bei einer Temperatur von 20°C und einem Schlammalter von 5d zu 4.0, während der erforderliche Sicherheitsfaktor aus der Variation der Ammoniumfracht bzw. der Ammoniumkonzentration bei konstantem Zulauf lediglich 1.9 beträgt. Durch die Einführung von Denitrifikation während eines Drittels der Reaktionsphase (Zeit, während der der Reaktorinhalt durchmischt ist und Schlamm und Abwassermatrix ideal miteinander in Kon-

takt stehen) reduziert sich der Sicherheitsfaktor für die Nitrifikation entsprechend auf 2.7.

Tab. 2: Massgebende Belastung für den biologischen Reaktor (Ablauf VKB).

		mittlere Konz.	85%-Wert	20%-Wert
CSB _{tot}	(mg _{CSB} /l)	376	471	286
CSB _{gel}	(mg _{CSB} /l)	165	221	110
NH ₄	(mg _N /l)	19	24	15
NO ₃	(mg _N /l)	1.1	1.7	0.6
N _{tot}	(mg _N /l)	28	35	23
P _{tot}	(mg _P /l)	4.7	5.7	3.9

Die Geometrie des bestehenden Reaktors ist gegeben. Die weiteren Betriebsparameter werden wie folgt festgelegt:

Reaktorvolumen:	7.5	m ³
Massgebende Temperatur:	20	°C
Schlammalter:	5	d
Zulauf:	12	m ³ /d
Anzahl Zyklen pro Tag:	6	1/d
Reaktionszeit pro Zyklus:	2.67	h
Reaktionszeit/Zylusdauer:	0.67	
Überschussschlamm:	0.17	m ³ /Zyklus
	1	m ³ /d

Mit ASIM wird die Reinigungsleistung nun für den gewählten Zyklus und die unterschiedlichen Belastungssituationen überprüft. Die prognostizierte Ablaufqualität für die Betriebsweisen als rein nitrifizierende Anlage und mit teilweiser Denitrifikation ($V_D/V_{BB}=t_D/t_R=0.3$) ist in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Simulierte Ablaufqualität bei unterschiedlicher Belastung und konstantem Zufluss $Q=12\text{m}^3/\text{d}$.

	nur Nitrifikation		mit Denitrifikation	
	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃
	(mg _{CSB} /l)	(mg _{CSB} /l)	(mg _{CSB} /l)	(mg _{CSB} /l)
20%-Wert	0.12	16.09	0.22	4.33
mittlere Belastung	0.13	19.74	0.19	5.16
85%-Wert	0.15	24.80	0.18	6.47

Die erwartete Höhe des Schlammbetts und die notwendige Dauer der Sedimentationsphase kann anhand der Richtlinie [ATV-M210, 1997] abgeschätzt werden (siehe Tab. 4). Die Schlammkonzentration im Reaktor wird mit ASIM geschätzt. Dabei muss eine Annahme bezüglich des anorganischen Feststoffanteils im Schlamm getroffen werden (siehe Tab. 4).

Tab. 4: Geschätzte Höhe des Schlammbeds und Sedimentationsdauer.

mineralischer Schlamm aus Zulauf (bezogen auf den Zulauf) (g_{TS}/m^3)	stoffliche Belastung	$TS_{Biomasse}$ (ASIM) (kg_{TS}/m^3)	$TS_{Reaktor}$ (kg_{TS}/m^3)	Höhe Schlammbed (m)	notwendige Sedimentationsdauer (min)
50	20%-Wert	1.70	1.64	0.41-0.62	30.4-40.0
	Mittel	2.21	2.02	0.50-0.76	35.3-44.4
	85%-Wert	2.77	2.43	0.61-0.91	39.7-47.3
100	20%-Wert	1.70	2.04	0.51-0.77	35.5-44.6
	Mittel	2.21	2.42	0.60-0.91	39.6-47.2
	85%-Wert	2.77	2.83	0.71-1.06	43.1-48.0

Die Höhe des Ablaufs liegt auf 1.4m. Somit besteht in jedem Fall eine beträchtliche Reserve zum Schlammbed und es ist nicht notwendig, für die Sedimentationsdauer eine zusätzliche Reserve einzuplanen. Die Sedimentationsdauer wird deshalb auf 45min festgelegt.

2.3.1.3 Dosierung Mikroverunreinigungen

Da viele Mikroverunreinigungen im Wasser schlecht löslich sind, werden die Stoffe in einer hochkonzentrierten Ethanolösung dosiert. Dosierte wird in die biologische Stufe, damit das Ethanol durch die Biomasse abgebaut werden kann.

Bei einer Konzentration der Dosierlösung von $0.5g_{MP}/l$ und einer Dosierung von $1\mu g_{MP}/l$ bezogen auf den Zulauf, resultiert bei einem Austauschvolumen von $2m^3$ pro Zyklus ein Dosiervolumen von 4ml. Dadurch wird die CSB-Fracht um $3.3g_{CSB}$ pro m^3 Zulauf erhöht. Dies entspricht in jedem Fall $<5\%$ der Zulauffracht. Ein signifikanter Einfluss auf die biologischen Prozesse ist also nicht zu erwarten.

2.3.1.4 Beschreibung des Reaktors

Der maximale Reaktorinhalt beträgt $7.5m^3$, wobei auf unterschiedlichen Höhen vier Abzugsvorrichtungen angebracht sind.

Die Zulaufpumpe benötigt bei maximaler Leistung von $5m^3/h$ und einem Austauschvolumen von $2m^3$ pro Zyklus 24min, um den Reaktor zu füllen. Aus diesem Grund wird der Reaktorinhalt während der Füllphase bereits gerührt/ belüftet. Der Abzug von Überschussschlamm und Klarwasser erfolgt im freien Gefälle und erreicht zirka $5.5m^3/h$.

Die Sauerstoffkonzentration wird über einen Zweipunktregler zwischen 1.5 und $2.5mg_{O_2}/l$ gehalten. Die Kapazität des Gebläses erweist sich allerdings als ungenügend. So erreicht die Sauerstoffkonzentration im Reaktor den eingestellten Sollwert erst nach Abschluss der Füllphase oder je nach Abwasserzusammensetzung noch später.

Der Überschussschlamm wird dem vordurchmischten Reaktor am Ende der Reaktionsphase über eine Öffnung am Boden entnommen.

2.3.1.5 Festlegung des Betriebszyklus

Aus den oben dargestellten Dimensionierungsüberlegungen sowie den durch die vorhandenen Geräte gegebenen Einschränkungen, resultieren nach einem ersten Testlauf für die beiden Betriebsweisen mit und ohne Denitrifikation die folgenden Betriebszyklen:

0-35min:	Befüllen <ul style="list-style-type: none"> - Zulauf: 2m³ (über eine Füllstandsmessung gesteuert) - Start Rührwerk - Start Belüftung (Bei Denitrifikation erst nach 30min.) - Dosierung Mikroverunreinigungen beim Start der Belüftung
35-157 min:	Belüftungsphase <ul style="list-style-type: none"> - Belüftet und gerührt
157-167 min:	Überschussschlammabbzug <ul style="list-style-type: none"> - Belüftet und gerührt - erfolgt nur in jedem dritten Zyklus
167-212 min:	Absetzphase <ul style="list-style-type: none"> - Rührwerk und Belüftung aus
212-237 min:	Klarwasserabzug <ul style="list-style-type: none"> - Abzug 2m³ (über eine Füllstandsmessung gesteuert)

2.3.1.6 Einfahren des biologischen Reaktors

Der Reaktor wird mit Schlamm aus dem Belebungsbecken der Kläranlage Werdhölzli angeimpft und anschliessend als rein nitrifizierender SBR betrieben. Nach wenigen Wochen tritt jedoch Blähschlamm auf. Aus dem Betrieb anderer Versuchsanlagen mit dem gleichen Abwasser ist bekannt, dass das aus dem Kanal vor der Versuchshalle der EAWAG entnommene Abwasser zeitweise einen hohen Anteil leicht abbaubaren Substrats aus der Lebensmittelindustrie enthält, der immer wieder zum Auftreten von Bläh- und Schwimmschlamm führt. Nach persönlicher Rücksprache mit Jörg Kappeler [Kappeler, 2008] werden die fadenbildenden Mikroorganismen Spherotilus und o21N als die Hauptursache für das schlechte Absetzverhalten des Schlammes identifiziert und eine Denitrifikationsphase eingeführt, um einen Selektionsvorteil für die flockenbildenden Bakterien zu schaffen.

2.3.2 Speicher

Mit Hilfe des Speichers zwischen dem biologischen SBR und dem Adsorptionsreaktor können die beiden Zyklen voneinander entkoppelt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Dimensionen der beiden Anlagen ist es möglich, den Adsorptionsreaktor während eines ganzen Tages mit dem Ablauf aus einer einzigen Charge des biologischen Reaktors zu betreiben. Dies bietet den Vorteil, dass die Abwasserzusammensetzung im Zulauf des Adsorptionsreaktors innerhalb eines Tages gar nicht und auch zwischen den Tagen kaum schwankt, da die Charge jeweils während der gleichen Tageszeit ausgetauscht wird.

Der als Speicher genutzte Reaktor besteht bereits in der Versuchshalle der EAWAG und ist mit einem Volumen von 7.5m³ in jedem Fall gross genug.

2.3.3 Adsorptionsreaktor

2.3.3.1 Dimensionierungsgrundlagen

Da vorerst keine Dimensionierungsgrundlagen bezüglich der Adsorption verfügbar sind, muss aus der Literatur ein sinnvoller Bereich für die wichtigsten Dimensionierungsgrössen wie hydraulische Aufenthaltszeit, PAK-Dosierung und Verweilzeit der PAK ausgewählt werden ([Metzger, et al., 2005]). Eine eigentliche Dimensionierung erfolgt lediglich bezüglich der Feststoffabtrennung. Als Grundlage dienen die minimale Sedimentationsgeschwindigkeit und der Schlammvolumenindex, die in den Vorversuchen

bestimmt wurden (siehe Abschnitt 2.2.3). Eine zuverlässige Feststoffabtrennung setzt voraus, dass sich der Schlamm innerhalb der Absetzphase genügend weit unterhalb des Abzugsventils absetzt. Dies bedingt einerseits eine im Vergleich zum Sedimentationsweg genügend hohe Sedimentationsgeschwindigkeit sowie genügend Raum für das Schlammbett. Bei Vorgabe des Mindestabstands zwischen Schlammbett und Abzugsventil und der Zeit, die für den Abzug des Klarwassers benötigt wird, können aus diesen beiden Bedingungen Minimal- bzw. Maximalwerte für die Reaktorhöhe abgeschätzt werden:

$$\text{Bed. 1: } h_R \leq \frac{v_{sed} \cdot t_{Sed}}{\frac{\Delta V}{V} + \frac{h_{res}}{h_R}} \quad \text{mit} \quad t_{Sed} = t_Z - t_R - t_{Abzug}$$

$$\text{Bed. 2: } h_R \geq \frac{h_{res}}{1 - \frac{h_{SB}}{h_R} - \frac{\Delta V}{V}}$$

- h_R Maximaler Füllstand im Reaktor
- v_{sed} Sedimentationsgeschwindigkeit
- t_{sed} Sedimentationszeit
- $\frac{\Delta V}{V}$ Austauschvolumen relativ zum Maximalvolumen
- h_{res} Abstand zwischen Schlammbett und Abzugsvorrichtung bzw. minimalem Wasserspiegel
- h_{SB} Höhe des Schlammbetts
- t_Z Zyluszeit
- t_R Reaktionszeit, Zeit während der Reaktorinhalt durchmischt ist
- t_{Abzug} Für den Abzug des Überstandes benötigte Zeit

Die relative Höhe des Schlammbetts berechnet sich nach [ATV-M210, 1997] unter der Annahme, dass sich das Absetzverhalten des Schlammes im Standzylinder und im Reaktor nicht wesentlich unterscheidet, zu:

$$\frac{h_{SB}}{h_R} = C_{TSS,Reaktor} \cdot ISV$$

Die Feststoffkonzentration beruht auf einer experimentellen Bestimmung der Feststoffbildung durch das Fällmittel im feststofffreien Abwasser einer MBR-Pilotanlage, wonach sich der TSS-Gehalt durch die Fällung ungefähr verdoppelt. Zusätzlich werden im biologisch gereinigten Abwasser vorhandene Feststoffe im Adsorptionsreaktor angereichert. Für die Dimensionierung wird für diese Fraktion von einer vollständigen Sedimentation ausgegangen.

2.3.3.2 Auswahl Betriebszustände und Dimensionierung

Um unterschiedliche Betriebszustände fahren zu können, soll der Reaktor mit variablem maximalen Füllstand und unterschiedlichen Zyklen betrieben werden können.

Aus diesen Überlegungen resultiert ein kreisrunder Reaktor mit 70cm Durchmesser und variablem Füllvolumen. Mögliche Betriebszustände und die zugehörigen Einstellungen der Betriebsparameter sind in Tab. 5 und Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 5: Übersicht über die Betriebszustände, die untersucht werden sollen.

Betriebszustand	$C_{PAK,in}$	SA	Θ_h
A	5	0.75	1.9
B	10	0.75	1.9
C	15	0.75	1.9
E	10	2.5	1.9
G	10	4	3.8
K	10	0.75	3.8

Tab. 6: Dimensionierung der in Tab. 5 zusammengestellten Betriebszustände.

			A	B	C	E	G	K
Anzahl Zyklen pro Tag	m_z	1/d	8	8	8	8	8	8
Reaktionszeit/Zykluszeit	t_R/t_z	h/h	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Aufenthaltszeit der PAK (bezogen auf t_R)	Θ_{PAK} $\Theta_{PAK,real}$	d d	3 0.75	3 0.75	3 0.75	10 0.75	16 2.5	3 4
PAK-Dosierung	$C_{PAK,in}$	mg _{PAK} /l	5	10	15	10	10	10
Austauschvolumen	$\Delta V/V$	m ³ /m ³	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2
maximaler Füllstand Radius	h_R r	m m	0.7 0.38	0.7 0.38	0.7 0.38	0.7 0.38	0.7 0.38	0.6 0.38
Abstand zum Schlammbett	h_{res}	m	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Dauer der Abzugsphase	t_{Abzug}	h	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
Sedimentationsgeschwindigkeit	v_{Sed}	m/h	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Schlammvolumenindex	ISV	ml/g _{TSS}	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
TSS im Ablauf NKB	$C_{TSS,NKB}$	mg _{TSS} /l	15	15	15	15	15	15
Reaktorvolumen	V_R	l	309	309	309	309	309	265
Zulauf	Q_{in}	l/d	990	990	990	990	495	424
Überschussschlamm	$Q_{ÜS}$	l/d	103	103	103	30.9	19.3	88.4
hydraulische Aufenthaltszeit (bezogen auf t_R)	Θ_h $\Theta_{h,real}$	h h	7.5 1.875	7.5 1.875	7.5 1.875	7.5 1.875	15 3.75	15 3.75
PAK-Konzentration im Reaktor	$C_{PAK,Reaktor}$	mg _{PAK} /l	48	96	144	320	256	48
TSS-Konzentration im Reaktor	$C_{TSS,Reaktor}$	mg _{TSS} /l	240	336	432	1120	896	168
relative Höhe des Schlammbetts	h_{SB}/h_R	m/m	0.08	0.11	0.15	0.38	0.30	0.06
Dauer der Sedimentationsphase	t_{Sed}	h	1.72	1.72	1.72	1.72	1.16	1.08
Bedingung 1	$h_R <$	m	0.75	0.75	0.75	0.75	1.11	1.02
Bedingung 2	$h_R >$	m	0.29	0.31	0.33	0.68	0.30	0.20

2.3.3.3 Beschreibung des Reaktors

Der Reaktor hat die Form eines Zylinders mit 70cm Durchmesser und 1.20m Höhe. Das maximal nutzbare Volumen beträgt 440l, da auf einer Höhe von 1.05m ein Notüberlauf angebracht ist. Weil für die Flockung eine gleichmässige Turbulenz im Reaktor benötigt wird, ist das Rührwerk für den Betrieb mit unterschiedlichem maximalen Füllstand modular aufgebaut und es sind auf allen vier Seiten Einbauten (sogenannte Statoren) an der Reaktorwand angebracht (siehe Abb. 5).



Abb. 5: Adsorptionsreaktor mit Rührwerk und Statoren.

Der Zulauf erfolgt im freien Gefälle und kann von Hand gedrosselt werden. Es ist in jedem Fall problemlos möglich, das benötigte Zulaufvolumen innerhalb von 10min einzufüllen. Der Ablauf und der Überschussschlamm erfolgen ebenfalls gravimetrisch mit einem Durchfluss von ungefähr 9,5l/min. Zu- und Ablauf sind über eine Füllstandsmessung gesteuert. Die Pulveraktivkohle wird als Suspension von $10g_{PAK}/l$ und das Fällmittel als Aluminiumchloridlösung von $15,6g_A/l$ dosiert.

Die Dosierung der Aktivkohle ist für die spätere Bilanzierung von Mikroverunreinigungen und Pulveraktivkohle ein sehr sensitiver Parameter und muss deshalb sehr genau erfolgen. Die PAK wird als Suspension dosiert. Es wurden mehrere Anordnungen getestet. Probleme entstehen durch Sedimentation von PAK in Gefäßen und Pumpenschläuchen. Mit dem im Folgenden beschriebenen Dosierverfahren können zufriedenstellende Resultate erreicht werden. Der Dosierbehälter ist mit einem Rührwerk und einem in der Höhe verstellbaren Überlauf ausgerüstet. Von oben wird aus einem (gerührten) Vorlagebehälter jeweils einige Minuten vor der Dosierung mit dem Füllen des Dosierbehälters begonnen. Dank dem verstellbaren Überlauf ist das Füllvolumen vorgegeben. Am Boden ist ein automatisch angesteuertes Ventil angebracht. Dieses wird für die Dosierung für eine bestimmte Zeitdauer geöffnet, so dass der gesamte Inhalt des Dosierbehälters abfließen kann. Der Zulauf aus dem Vorlagebehälter und das Rührwerk werden vor dem Dosieren abgestellt.

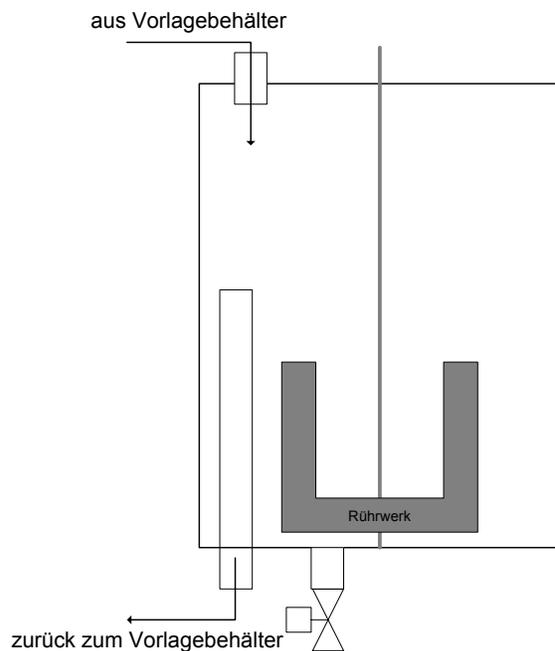


Abb. 6: Skizze der Dosiervorrichtung

Mit diesem Verfahren kann das dosierte Volumen auf 5ml genau kontrolliert werden, die Konzentration der PAK-Suspension ändert gegenüber dem PAK-Gehalt im Vorlagebehälter nur im Bereich der Messunsicherheit der Bestimmung des PAK-Gehaltes (<5%).

2.3.3.4 Sorption von Mikroverunreinigungen im Reaktor

Es ist bekannt, dass einige organische Verbindungen sehr stark an Kunststoff sorbieren. Da der Reaktor aus Polyethylen besteht, muss für die interessierenden Mikroverunreinigungen getestet werden, ob sie sorbieren. Dazu wird der Reaktor mit Trinkwasser gefüllt und eine bekannte Menge ausgewählter Mikroverunreinigungen zudosiert. Der Reaktor wird unmittelbar nach der MP-Dosierung und nach 24 Stunden beprobt. Die Resultate dieses Tests sind in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7: Resultate aus dem Test zur Sorption von MP im Reaktormaterial.

		Antipyrin/ Phenanzon	Carbama- zepin	Diazepam	Sulfmetho- xazol
log K _{ow}		0.38	2.45	2.82	0.89
Konzentration nach Dosierung	(µg/l)	0.93	0.89	0.78	0.88
Konzentration 24Std nach Dosierung	(µg/l)	0.96	0.95	0.82	0.86

2.3.3.5 Vorgesehener Zyklus

Der Reaktor wird in einer Testphase mit dem unten beschriebenen Zyklus in Betrieb genommen. Dieser entspricht der Betriebsweise C in Tab. 6. Das Ziel der Testphase ist eine effiziente Feststoffelimination zu erreichen. Es sollen höchsten 20% der dosierten Pulveraktivkohle die Anlage über den Klarwasserabzug verlassen. Basierend auf ersten Resultaten muss deshalb die Betriebsweise, insbesondere die Fällmitteldosierung und die Rührgeschwindigkeit angepasst werden, um eine ausreichende Abtrennung der PAK zu erreichen. Es beseht ausserdem die Möglichkeit ein Flockungshilfsmittel einzusetzen.

Der während der Testphase verwendete Zyklus entspricht der Betriebsweise C in Tab. 5 und Tab. 6:

0-5min:	Zyklusstart/ Aufrühren - Der Reaktorinhalt wird für eine Probenahme vor der Zulaufphase durchmischt.
5-15min:	Füllphase - Während der Füllphase werden PAK und Aluminium in der Nähe des Zulaufs dosiert. - Nach der Aluminiumdosierung muss der Rührer für einige Minuten schneller rühren.
15-50 min:	Reaktionsphase - Während dieser Zeit wird der Reaktorinhalt langsam gemischt, so dass sich Flocken bilden können und die MP mit der Aktivkohle in Kontakt kommen.
50-55 min:	Überschussschlammabzug
55-150 min:	Absetzphase
150-180min:	Klarwasserabzug

3 Literaturstudie Adsorptionsmodell

3.1 Konkurrierende Adsorption

Aktivkohle ist aufgrund ihrer infolge der Porenstruktur grossen Oberfläche wie auch deren 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 der gelösten Verbindung in der Wasserphase und der auf der Aktivkohleoberfläche adsorbierten verstanden werden. Die Lage dieses Gleichgewichts ist abhängig von den Eigenschaften der Verbindung, der Wassermatrix und der Struktur der Aktivkohleoberfläche bzw. dem Aktivkohleprodukt. Eine zuverlässige Quantifizierung ist nur empirisch über Laborversuche möglich. In der üblichen Darstellung werden die Gleichgewichtskonzentration im Wasser und die zugehörige Beladung der Kohleoberfläche logarithmisch aufgetragen. Eine solche Kurve wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet (siehe Beispiel in Abb. 7).

Die Adsorption in Stoffgemischen unterscheidet sich von der Adsorption aus der reinen Lösung durch die Konkurrenz der Moleküle um die Adsorptionsplätze. Die im Gleichgewicht erreichbare Beladung der Einzelstoffe verringert sich dabei abhängig von den Konzentrationsverhältnissen der Mischungskomponenten und von den Adsorptionseigenschaften der Einzelsubstanzen.

Im Abwasser wird die Adsorption der Mikroverunreinigungen konkurriert durch die Anlagerung anderer organischer Verbindungen, deren Gesamtkonzentration 3 bis 4 Größenordnungen höher liegt. Wir müssen ausserdem davon ausgehen, dass ein Teil dieser Stoffe eine höhere Affinität zur Aktivkohleoberfläche aufweist als die interessierenden Mikroverunreinigungen, so dass nicht nur mit einer Reduktion der Adsorptionskapazität bezüglich dieser Stoffe gerechnet werden muss, sondern auch mit einer Krümmung der Adsorptionskurve, die aus einer zusätzlichen Reduktion der Adsorptionskapazität im Bereich grosser Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase bzw. kleiner Aktivkohlekonzentration resultiert (siehe Beispiel in Abb. 7). Eine ausführlichere Beschreibung dieser Zusammenhänge findet sich in [Sontheimer, et al., 1985] und [Kümmel and Worch, 1990].

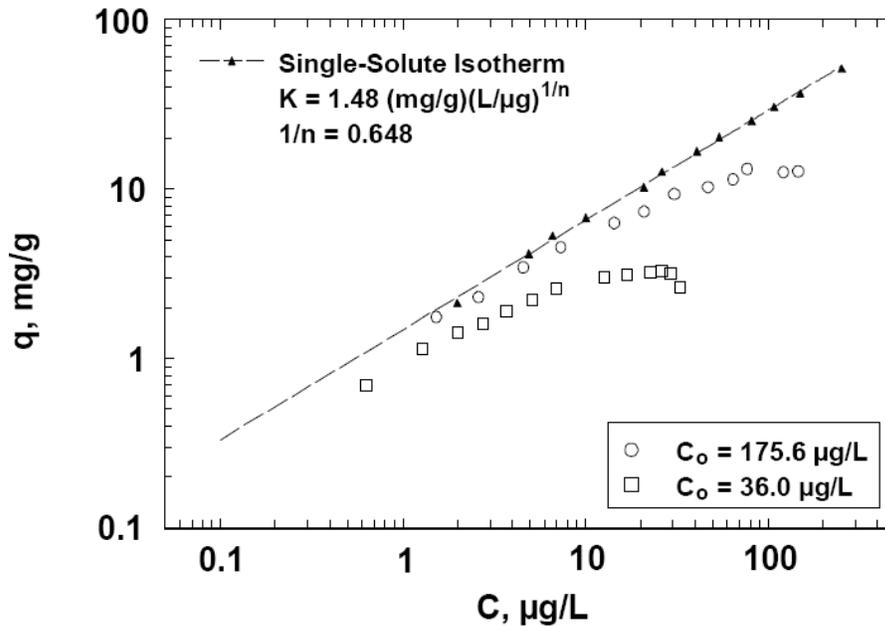


Abb. 7: Adsorptionskapazität von Atrazin auf Aktivkohle in Reinstwasser (Dreiecke) und in Grundwasser mit einem DOC-Gehalt von 3.0mg/l. Die Konzentrationsangaben unten rechts entsprechen der Atrazin-konzentration vor der Aktivkohlezugabe.(Quelle: [Knappe, 1996]).

3.2 Modelle in der Literatur

Mathematische Modelle zur Beschreibung von Gleichgewicht und Kinetik von Adsorptionsprozessen sind etabliert [Kümmel and Worch, 1990; Sontheimer, et al., 1985]. Das Gleichgewicht wird meist mit den Isothermengleichungen von Freundlich oder Langmuir beschrieben. Bei der Kinetik wird zwischen Filmdiffusion und Korndiffusion unterschieden, wobei sich letztere aus den beiden Prozessen Oberflächen- und Porendiffusion zusammensetzt.

In Stoffgemischen behindern sich die einzelnen Stoffkomponenten bei der Adsorption gegenseitig. Das sich einstellende Gleichgewicht kann mit der Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAS-Theorie) beschrieben werden. Es existieren empirische Ansätze die Wechselwirkungen beim Stofftransport ins Korninnere zu beschreiben, die zugehörigen Mechanismen sind aber noch nicht verstanden.

Bezüglich des Einsatzes von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung muss die Konkurrenz der Mikroverunreinigungen mit dem DOC beschrieben werden. Der DOC ist ein Summenparameter, der eine Vielzahl verschiedener Verbindungen mit einem breiten Spektrum von Adsorptionseigenschaften umfasst. Dies ist bei der Modellierung entsprechend zu berücksichtigen. Mögliche Ansätze sind in der Literatur beschrieben [Ding, et al., 2006; Knappe, et al., 1998]. Bisher konnte allerdings keines der Modelle abschließend für Abwasser validiert werden. Diskutiert wird eine Aufteilung des DOC in mehrere Fraktionen mit jeweils ähnlichen Adsorptionseigenschaften oder die Verwendung einer äquivalenten Hintergrundkomponente (equivalent background compound, [Najm, et al., 1991]). Bezüglich der Kinetik muss davon ausgegangen werden, dass sich die Konkurrenz mit den Mikroverbindungen für verschiedene DOC-Fraktionen unterschiedlich auswirkt. Ein Modellansatz ist in [Ding, et al., 2006] beschrieben. Das Modell konnte allerdings nur bedingt mit experimentellen Daten verifiziert werden.

3.3 Offene Fragen zur Adsorption von Mikroverunreinigung im Adsorptionsreaktor

Um die Vorgänge im Adsorptionsreaktor mit einem Modell beschreiben zu können, müssen neben den bereits in Kapitel 3.2 diskutierten Limitationen der heute verfügbaren Modelle noch zwei weitere wichtige Fragen geklärt werden:

Durch die Zugabe von Fällmitteln, meist Aluminium- und Eisensalze kann der Gehalt von NOM (natürliches, organisches Material) im Wasser signifikant reduziert werden. [Haberkamp, et al., 2007] stellt eine additive Wirkung bezüglich DOC-Elimination von Pulveraktivkohleadsorption und der Fällung mit Metallsalzen fest, wobei die Aktivkohle alle DOC-Fraktionen eliminiert, während die Fällung spezifisch für grössere Moleküle wirkt. [Tseng and Edwards, 1999] modellieren die DOC-Elimination durch Metallsalze in natürlichem Wasser mittels einer Langmuir-Isotherme. Das Modell wurde mit umfangreichen Datensätzen erfolgreich validiert. Es existiert jedoch kein Modell für den kombinierten Einsatz von Aktivkohle und Metallsalzen.

Im Adsorptionsreaktor wird die Aktivkohle während mehrerer Zyklen beladen, wobei sie immer wieder mit neuem Abwasser in Berührung kommt. Diese mehrstufige Adsorption bewirkt eine erhöhte Beladung der PAK. Als Folge dieser Mehrfachbeladung werden gut adsorbierende Verbindungen im Reaktor angereichert und die Zusammensetzung der organischen Verbindungen verändert sich. Über das Adsorptionsgleichgewicht von Einzelverbindungen in Stoffgemischen bei Mehrfachbeladung ist wenig bekannt. [Nicolet, 2000] fand in ihren Versuchen, dass sich bei zwei und dreimaliger Beladung von Pulveraktivkohle die Isotherme von Problemstoffen in Abwässern unterschiedlicher Herkunft nicht signifikant ändern. Es existieren jedoch keine Daten für das Adsorptionsgleichgewicht in einer PAK-Suspension mit Aktivkohlepartikeln, die unterschiedlich lange im System sind und mit unterschiedlich vielen Abwasserchargen in Kontakt waren.

Weitere offene Fragen betreffen die Zusammensetzung des Hintergrund- DOC und deren Schwankung:

- Können für alle Belastungssituationen (Sommer/Winter, Trockenwetter/Regen) dieselben Parameter zur Beschreibung der Adsorption von DOC benutzt werden?
- Müssen diese Parameter für jede Anlage neu bestimmt werden?

Aufgrund der diskutierten Probleme kann davon ausgegangen werden, dass jedes entwickelte Modell zur Adsorption von Spurenstoffen im Abwasser einen stark empirischen Charakter hat und die Übertragbarkeit auf eine andere Situation sorgfältig zu prüfen ist.

4 Weiteres Vorgehen bis März 09

4.1 Test der Pilotanlage

Bevor der eigentliche Pilotbetrieb aufgenommen werden kann, ist die Pilotanlage sorgfältig auf ihre Funktionsweise und Zuverlässigkeit der einzelnen Komponenten zu testen. Insbesondere kritisch sind:

- Die Genauigkeit der Dosierung von PAK und Aluminiumlösung.
- Die Effizienz der Abtrennung von PAK aus dem Abwasser (Verlust <20% der dosierten PAK).
- Die Zuverlässigkeit der Bestimmung der PAK-Verluste im Ablauf des Adsorptionsreaktors.
- Vermeidung von übermässigen Schlammverlusten aus dem biologischen Reaktor infolge von Blähschlamm Bildung.
- Verhindern, dass biologisch gereinigtes Abwasser mit zu hohen Schlammgehalten in den Zwischenspeicher gelangt. Bei zu hoher Trübung soll der Ablauf des biologischen Reaktors verworfen werden.

4.2 Unterschiedliche Betriebszustände

4.2.1.1 Vorgehen

Das Verfahren soll für unterschiedliche Betriebszustände des Adsorptionsreaktors charakterisiert werden. Dabei werden folgende Ziele verfolgt:

- Identifikation stabiler Betriebszustände und kritischer Betriebssituationen
- Identifikation wichtiger bzw. sensibler Betriebsparameter
- Quantitative Information über die Elimination von Mikroverunreinigungen

Die Leistung des Adsorptionsreaktors für unterschiedliche Betriebszustände wird anhand der Elimination der Mikroverunreinigungen bewertet. Dazu werden einige MP gespikt, aber auch mit natürlich im Abwasser vorkommenden Substanzen gearbeitet. Gespikt werden Diazepam, Phenazon und Sulfadiazin (oder Sulfadimethoxin). Unter den normalerweise im Abwasser vorkommenden werden prioritär die folgenden Stoffe ausgewertet: Carbamazepin, Diclofenac, Atenolol, Clarithromycin, Sulfamethoxazol und Benzotriazol. Diese Stoffe wurden so ausgewählt, dass die für die Adsorption als relevant erachteten Eigenschaften (Molekülgrösse, Wasserlöslichkeit, Ladung und Okta-nol-Wasser-Verteilungskoeffizient) ein möglichst breites Spektrum abdecken.

Für die Leistung eines Adsorptionsreaktors werden die folgenden Betriebsparameter als signifikant erachtet: Aufenthaltszeit der PAK, hydraulische Aufenthaltszeit, PAK-Dosierung, Aluminiumdosierung und Konzentration der Mikroverunreinigung und des DOC im Zulauf.

Unter diesen Parametern werden die Aufenthaltszeit der PAK, die PAK-Dosierung und die hydraulische Aufenthaltszeit ausgewählt und im Versuchsbetrieb variiert. Die Aufenthaltszeit der PAK und die Dosierung bestimmen dabei die PAK-Konzentration im Reaktor und deren Altersverteilung, während die hydraulische Aufenthaltszeit die Kontaktzeit für die Mikroverunreinigungen vorgibt. Aus Vergleichen mit Versuchen an anderen Universitäten und Literaturdaten ([Metzger, et al., 2005]), werden mögliche Variationsbereiche für diese Parameter festgelegt (siehe Abb. 5 und Abb. 8), endgültig können die untersuchten Betriebszustände erst anhand der ersten Betriebserfahrungen festgelegt werden

Tab. 8: Vorgesehener Variationsbereich der Betriebsparameter im Versuchsbetrieb.

Betriebsparameter	Variationsbereich
Aufenthaltszeit der PAK	2-12d
bezogen auf die Adsorptionszeit	0.5-3d
PAK-Dosierung (bezogen auf den Zulauf)	10-20mg _{PAK} /l
hydraulische Aufenthaltszeit	1-12h
bezogen auf die Adsorptionszeit	1-3h

Die Zusammensetzung des Zulaufs bezüglich Mikroverunreinigungen und organischer Substanz kann auf der Pilotanlage nur für die zudosierten Mikroverunreinigungen beeinflusst werden. Die untersuchten Verbindungen sind zumeist Pharmazeutika, deren Konsum im Einzugsgebiet als weitgehend konstant angenommen werden kann. Verbindungen, deren Verwendung klare saisonale Muster aufweist (z.B. Pestizide) werden hier ausgeklammert. Durch den biologischen Reaktor werden Schwankungen im Zulauf zusätzlich gedämpft, so dass für ein Verfahren, das mit gereinigtem Abwasser betrieben wird, kein grosser Einfluss zu erwarten ist.

Durch die Zugabe von Aluminium werden die PAK-Partikel geflockt, so dass sie sedimentieren. Die Aluminiumdosierung bestimmt somit in erster Linie das Absetzverhalten der PAK-Flocken und soll deshalb für diesen Zweck optimiert werden. Um nicht quantifizierbare Auswirkungen auf die Adsorption minimal zu halten, wird das Verhältnis von PAK- und Al-Dosierung während dem gesamten Versuchsbetrieb konstant gehalten.

4.2.1.2 Beprobung

Die Pilotanlage muss für jeden Betriebszustand zuerst ins Gleichgewicht gebracht werden. Dies dauert 2-3 mal die Aufenthaltszeit der PAK. Danach werden bei zwei nicht aufeinanderfolgenden Zyklen (am besten im Abstand von 24h) die Spurenstoffe bilanziert.

Für jeden beprobten Zyklus werden folgende Proben genommen (orange Symbole in Abb. 8):

- Anfangszustand des Reaktors: MP, DOC, P_{tot}, PO₄
- Zulauf: MP, DOC, P_{tot}, PO₄
- Anfang Adsorptionsphase (vor PAK-Dosierung): MP, DOC
- Ende Adsorptionsphase (nach Abzug ÜSS): MP, DOC, TSS (PAK)
- Ablauf: MP, DOC, PO₄, P_{tot}, TSS(PAK)

Zusätzlich werden in einem der beiden beprobten Zyklen 5 weitere Proben entnommen, um die Kinetik zu erfassen (blaue Symbole in Abb. 8).

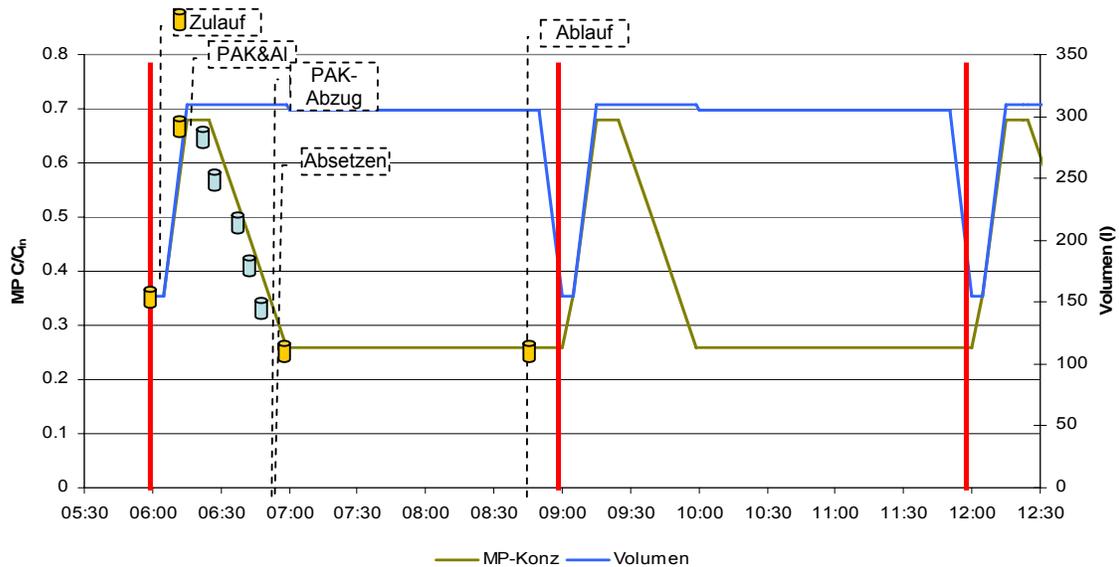


Abb. 8: Schematische Darstellung eines Zyklus des Adsorptionsreaktors mit Reaktorinhalt (blaue Linie) und relative MP-Konzentration (grüne Linie). Die orangenen Symbole markierten die für die Bilanzierung notwendigen Proben, die hellblauen Proben dienen zur Bestimmung der Kinetik.

4.3 Einfluss Fällmittel auf Adsorption

Mögliche Effekte sind eine Hinderung der Kinetik aufgrund der Aluminiumhydroxidschicht um die PAK, sowie eine Reduktion des kompetitiven Effekts durch den DOC, da dieser in die Al-Flocke eingebunden wird (siehe auch Kapitel 3.3).

Die Frage, ob die Reihenfolge der Zugabe von PAK und Fällmittel die Adsorptionsleistung beeinflusst, wird vorerst ausgeklammert. Die Zugabe erfolgt immer in der Reihenfolge zuerst PAK und dann Fällmittel, da sich dieses Vorgehen bezüglich des Absetzverhaltens als vorteilhaft erwiesen hat.

Geplant sind die folgenden zwei Versuche (genauere Beschreibung siehe Anhang).

- Kinetik mit und ohne Aluminiumhydroxid
- Isothermen mit und ohne Aluminiumhydroxid

Eine Methode zur Bestimmung von Isothermen im Labor konnte bereits entwickelt werden (siehe Anhang A.4).

5 Literaturverzeichnis

- ATV-M210 (1997), ATV-M 210 Belebungsanlagen mit Aufstaubetrieb, edited, p. 60, ATV-DVWK.
- Ding, L., et al. (2006), Competitive effects of natural organic matter: Parametrization and verification of the three-component adsorption model COMPSORB, *Environmental Science & Technology*, 40, 350-356.
- Fankhauser, R., and W. Gujer (2000), ASIM edited.
- Gujer, W. (2002), *Siedlungswasserwirtschaft*, 2. Auflage ed., Springer.
- Gujer, W., et al. (1999), Activated Sludge Model No. 3, *Water Science and Technology*, 39, 183-193.
- Haberkamp, J., et al. (2007), Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration, *Water Research*, 41, 3794-3802.
- Kappeler, J. (2008), persönliche Mitteilung vom 1.10.2008, edited.
- Knappe, D. R. U. (1996), Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon, University of Illinois at Urbana-Champaign,.
- Knappe, D. R. U., et al. (1998), Predicting the capacity of powdered activated carbon for trace organic compounds in natural waters, *Environmental Science & Technology*, 32, 1694-1698.
- Koch, G., et al. (2000), Calibration and validation of Activated Sludge Model No. 3 for Swiss municipal wastewater, *Water Research*, 34, 3580-3590.
- Kümmel, R., and E. Worch (1990), *Adsorption aus wässrigen Lösungen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Metzger, S., et al. (2005), Entfernung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle, *GWF Wasser Abwasser*, 2005.
- Najm, I. N., et al. (1991), Effect of Initial Concentration of a Soc in Natural-Water on Its Adsorption by Activated Carbon, *Journal American Water Works Association*, 83, 57-63.
- Nicolet, L. (2000), Untersuchungen zur Mehrfachbeladung von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung, PhD thesis, Universität Stuttgart, Stuttgart.
- Sontheimer, H., et al. (1985), *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe.
- Tseng, T., and M. Edwards (1999), Predicting full-scale TOC removal, *Journal American Water Works Association*, 91, 159-170.

A Anhang

A.1 Vorgehen Jar-Tests

Das Vorgehen orientiert sich im Wesentlichen an der Richtlinie DVGW W218.

A.1.1 Material

Reihenrührgerät
6 l Bechergläser
Messzylinder (1 oder 2l)
Pipetten
Schlammpipette
Messkolben
PAK-Suspension (ca. 10g/l)
Fäll-/ Flockungsmittellösung
Gefässe für Überstandproben

A.1.2 Herstellen der Stammlösung für Fällmittel

Die Konzentration der Stammlösung muss so gewählt werden, dass alle gewünschten Dosierungen einer Testreihe mit der 1ml und der 10ml-Pipette mit einer Zugabe erzielt werden können.

A.1.3 Herstellen der Stammlösung für PAK

Ungefähr 10g PAK in einer verschliessbaren Glasflasche (ca. 200ml) einwiegen. Das Gewicht der leeren Flasche muss genau bekannt sein. Die PAK wird am besten mit einem Löffel und sehr sorgfältig umgefüllt (Staubentwicklung). Die PAK wird unverschlossen für mind. 1h bei 105°C im Trockenschrank getrocknet, gekühlt und erneut gewogen. Nun kann das Trockengewicht der Aktivkohle, wie auch deren Feuchtigkeitsgehalt berechnet werden.

Zur Herstellung der Suspension wird der Flasche vorsichtig Reinstwasser zugegeben, der Deckel gut verschlossen und der Inhalt geschüttelt. Die Flasche sollte nur zu ca. 3/4 gefüllt werden. Der Inhalt wird nun in einen 1l Messkolben gegeben und die Flasche solange mit Reinstwasser gespült (in Messkolben) bis alle PAK aus der Flasche im Messkolben ist. Anschliessend den Messkolben mit Reinstwasser auf einen Liter auffüllen.

A.1.4 Jar-Test

In 6 l-Bechergläser wird je 1.8l gereinigtes Abwasser gefüllt. Anschliessend wird mit einer 10ml-Pipette die PAK-Stammlösung beigegeben und die Suspension für mindestens einige Minuten gerührt. Danach wird die Rührgeschwindigkeit auf den Maximalwert gestellt und das Fällmittel dosiert. Die Rührgeschwindigkeit wird noch während ca. 30s auf dem hohen Wert belassen, danach wird sie für ca. 10min zurückgestellt (auf Stufe 2 ≈ 58rpm). Anschliessend wird entweder Flockungshilfsmittel dosiert und während weiteren 2min eingerührt (Stufe 2) oder das Rührwerk gestoppt. Die Sedimentationsphase dauert 30min. Mit einer Schlammpipette wird nun ungefähr 4cm unter der Oberfläche der Überstand beprobt.

A.2 Vorgehen GUS-Messung

A.2.1 Material

250ml Messkolben
Zellulosenitratfilter 4.7mm, 0.45µm

- Filterapparatur
- Spritzflasche mit Reinstwasser
- Petrischalen mit Decken und Glaskugeln
- Pinzette für Filter

A.2.2 Vorgehen

Filter mind. 1h (oder über Nacht) bei 105°C in Trockenschrank, anschliessend mind. 1h im Exikator trocknen und wägen (m1).

250ml Probevolumen durch filtern. Dazu den Filter zuerst auf der Filterapparatur anfeuchten und den Unterdruck herstellen, so dass das Wasser durchgeht. Dann die Probe filtern und das Probegefäss und die Filterapparatur am Schluss mit wenig Reinstwasser spülen, so dass alle Feststoffe auf den Filter kommen. Den Filter im Trockenschrank bei 105°C mind. 2h trocknen, anschliessend während einer Stunde im Exikator abkühlen lassen und erneut wägen (m2).

Da durch das Filtern etwas Material aus dem Filter geschwemmt wird, müssen immer 2 Blindproben mitgeführt werden. Durch diese wird anstelle einer Probe 250ml Reinstwasser filtriert und der Gewichtsverlust mv als Differenz des Filtergewichts vor und nach dem filtern des Reinstwassers berechnet.

Der Gehalt an GUS kann nun nach folgender Formel berechnet werden:

$$GUS = \frac{m2 - m1 + mv}{V} \cdot 1000 \frac{ml}{l}$$

m1: Gewicht des getrockneten Filters vor dem Filtrieren [mg]

m2: Gewicht des getrockneten Filters nach dem Filtrieren [mg]

mv: mittlerer Gewichtsverlust der Blindproben [mg]

V: filtriertes Probevolumen (250ml) [ml]

A.3 Bestimmung des Schlammvolumenindex im Testpiloten

Der im Testpiloten (siehe Kapitel 2.2.3) aufgebaute Schlamm wird in drei 1000ml Standzylinder gefüllt und das Schlammvolumen in regelmässigen Zeitabständen abgelesen. Daraus wird anschliessend der Schlammvolumenindex geschätzt. Die in Tab. 9 berechneten Sinkgeschwindigkeiten entsprechen der durchschnittlichen Absetzgeschwindigkeit des Schlammbetts seit Versuchsbeginn.

Tab. 9: Resultate der Absetzversuche im Standzylinder.

Zeit Höhe (min)	Zylinder 1 21.5cm			Zylinder 2 22.5cm			Zylinder 3 35.0cm		
	Schlamm- volumen (ml)	Über- stand (cm)	Sink- geschw. (m/h)	Schlamm- volumen (ml)	Über- stand (cm)	Sink- geschw. (m/h)	Schlamm- volumen (ml)	Über- stand (cm)	Sink- geschw. (m/h)
0	1000	0.0		1000	0.0		1000	0.0	
5	750	5.4	1.08	800	4.5	0.90	850	5.3	1.05
13	340	14.2	1.09	380	14.0	1.07	480	18.2	1.40
20	260	15.9	0.80	300	15.8	0.79	350	22.8	1.14
25	240	16.3	0.65	280	16.2	0.65	310	24.2	0.97
30	230	16.6	0.55	250	16.9	0.56	280	25.2	0.84
40	200	17.2	0.43	220	17.6	0.44	240	26.6	0.67
50	180	17.6	0.35	200	18.0	0.36	220	27.3	0.55
70	170	17.8	0.25	180	18.5	0.26	190	28.4	0.41

A.4 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Isothermen

A.4.1 Prinzipielles Vorgehen und mögliche Fehler

Zur Bestimmung einer Isotherme werden die Mikroverunreinigungen mit verschiedenen Aktivkohlekonzentrationen ins Gleichgewicht gebracht. Aus der Abnahme der MP-Konzentration in der Lösung kann dann die Beladung der Aktivkohle berechnet werden. Um die Aussagekraft der Resultate zu sichern, sind einige mögliche Fehlerquellen zu beachten:

- Es ist darauf zu achten, dass sich die Gleichgewichtskonzentrationen in der gelösten Phase aller Isothermen über den Bereich 10-90% der Anfangskonzentration erstrecken, da ansonsten die Bestimmung für die Gleichgewichtskonzentration und/ oder die Beladung zu 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 eignet sich ein Rührer mit im Vergleich zum Gefäss grossen Rührquerschnitt besser als ein Magnetrührer.
- Bei den notwendigen, langen Kontaktzeiten muss im Abwasser mit biologischem Wachstum gerechnet werden. Dies kann durch die Zugabe von 100mg/l Natriumazid verhindert werden.

A.4.2 Versuchsanleitung zur Bestimmung von Isothermen

A.4.2.1 Ansatz herstellen

- Medium herstellen:
 - In 2l Glasflaschen jeweils 2000ml gereinigtem Abwasser abfüllen.
 - 100mg/l NaN_3 zugeben (20ml bei 10g/l)
 - ev. Mikroverunreinigungen dosieren.
- Für jeden Ansatz (jede PAK-Konzentration) 200ml des vorbereiteten Mediums in eine Glasschliffstopfenflasche füllen.
- Für jede 2l Mediumflasche eine Kontrolle mitlaufen lassen (ohne PAK).
- Mit (Eppendorf)Pipette PAK dosieren. (2, 5, 10, 15, 20, 100, 200mg/l). Dabei die PAK-Stamm suspension mit dem Rührgerät auf Stufe 6 mischen. Zur Kontrolle der PAK-Suspension 8 mal 10ml in tarierte Fläschchen pipettieren und bei 105°C über Nacht trocknen.
- Glasschliffstopfenflaschen verschliessen und mit Klebeband fixieren.
- Bei konstanter Temperatur schütteln, bis das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wurde. Dieser Zeitpunkt muss vorgängig in einem Kinetikversuch mit der kleinsten verwendeten PAK-Konzentration getestet werden.
- Kontrollproben:
 - Matrix testen auf gespikten Stoff (DOC und MP)
 - Nur Nanopurwasser zur Kontrolle von Verschmutzungen (DOC und MP)
 - Nur Abwasser und Spurenstoffe -> Wiederfindung (DOC und MP)
- Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts Glasschliffstopfenflasche öffnen und Probe filtrieren. DOC, MP und pH messen.