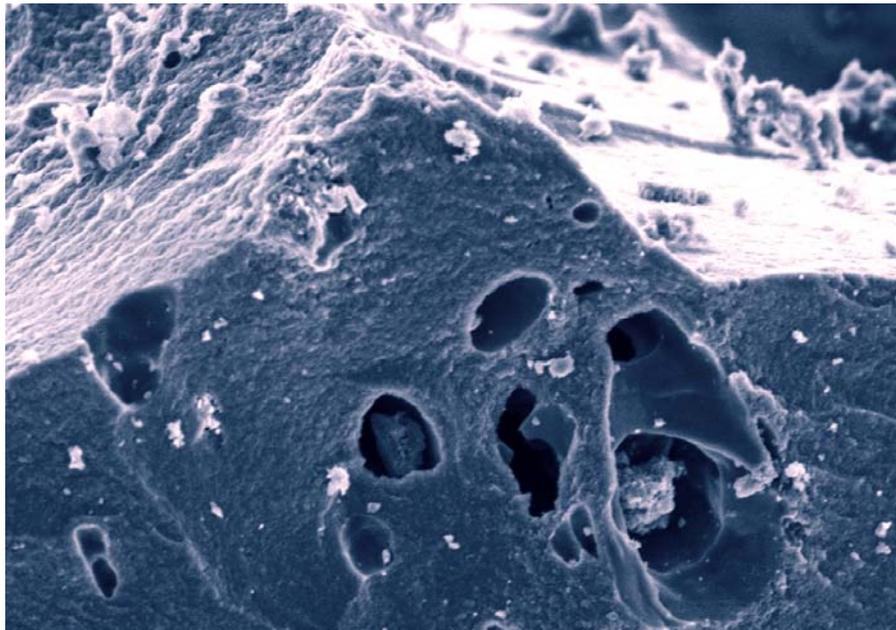




# Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser

## 2. Zwischenbericht

Bettina Sterkele, Willi Gujer  
Dübendorf, April 2009



Dieser Bericht entstand in intensiver Zusammenarbeit mit:

Hansruedi Siegrist, Eawag

Juliane Hollender, Eawag

Ein grosses Dankeschön für sorgfältige Analyse der zahlreich angefallenen Proben, sowie für die Unterstützung bei Aufbau und Betrieb der Pilotanlage geht an:

Falk Dorusch, Claudia Bänninger, Karin Rottermann, Jaqueline Traber, Ralf Kägi,

Richard Fankhauser, Jack Eugster, Adriano Joss, Eawag

## Zusammenfassung

Im Rahmen des BAFU-Projekts „Strategie MicroPoll“ wird der Einsatz von Pulveraktivkohle (PAK) im Ablauf der Nachklärung zur Entfernung von Mikroverunreinigungen im Pilotmassstab getestet. Die PAK wird in einen nachgeschalteten Reaktor dosiert, um dann mit Spurenstoffen beladen mittels Fällung/Flockung mit Metallsalzen und anschließender Sedimentation wieder aus dem Abwasser abgetrennt zu werden. Durch eine im Vergleich zum Abwasser erhöhte Aufenthaltszeit der PAK wird diese im Reaktor angereicht.

Dabei konnten die meisten der untersuchten Mikroverunreinigungen weitgehend aus dem Abwasser entfernt werden. Im getesteten Abwasser ist dazu eine PAK-Dosierung von 10-12mg<sub>PAK</sub>/l notwendig. Damit wird für Benzotriazol, Diclofenac, Carbamazepin, Diazepam, Clarithromycin und wohl auch Atenolol ein Wirkungsgrad von über 80% erreicht. Für Sulfadiazin, Sulfamethoxazol und Phenazon werden allerdings wesentlich tiefere Eliminationsleistungen im Bereich von 30-70% gemessen

Im Pilotbetrieb und in einigen ergänzenden Laborversuchen wird eine starke Abhängigkeit der Spurenstoffelimination vom DOC-Gehalt des Abwassers festgestellt. Die Fällmittelzugabe dagegen beeinflusst die Adsorption der Mikroverunreinigungen nicht.

Die Anreicherung der PAK im Reaktor verändert die erzielten Wirkungsgrade für Spurenstoffe im Gleichgewicht nicht, beschleunigt aber den Adsorptionsprozess entscheidend. Dies bedeutet, dass Batchversuche geeignet sind, die mit einem Aktivkohleprodukt in einem bestimmten Abwasser erreichbare Elimination für die relevanten Spurenstoffe abzuschätzen.

Bezüglich des Einsatzes der PAK zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf Kläranlage bestehen jedoch noch viele offene Fragen. Diese betreffen den Einsatzort der Aktivkohle auf der Kläranlage wie auch die Abtrennung der PAK aus dem Abwasser. So könnte der Einsatz von PAK im Belebungsbecken - durch Rückführung aus einer nachgeschalteten Stufe oder unter Verzicht auf eine solche - oder im Zulauf zu einem Sandfilter vorteilhaft sein. Für die Entfernung der Aktivkohle aus dem Abwasser muss unter Umständen auch bei vorgängiger Sedimentation ein Sandfilter eingesetzt werden. Die Übertragbarkeit der auf der Pilotanlage erreichten Wirkungsgrade für das Abwasser anderer Anlagen muss erst noch geprüft werden. Eine definitive Optimierung des Verfahrens ist allerdings erst möglich, wenn die aus Sicht des Gewässerschutzes notwendigen Anforderungen an die Reinigungsleistung bekannt sind.

Weitere Wissenslücken bestehen bezüglich des Verhaltens der adsorbierten Spurenstoffe bei der Entsorgung der PAK.

## Inhalt

1	Projektübersicht	1
1.1	Hintergrund	1
1.2	Projektstand und Zielsetzung	1
2	Allgemeines zur Spurenstoffadsorption mit Pulveraktivkohle	2
2.1	Einflussfaktoren für die Adsorption	2
2.2	Interpretation der Resultate	2
3	Material und Methoden	3
3.1	Messmethoden	3
4	Batchversuche	6
4.1	Zielsetzung	6
4.2	Vorgehen	6
4.3	Resultate	6
5	Pilotanlage	14
5.1	Beschreibung	14
5.2	Test der Pilotanlage	16
5.3	Ablaufqualität des biologisch gereinigten Abwassers	18
5.4	Resultate Adsorptionsreaktor	18
6	Schlussfolgerungen	32
6.1	Systemeigenschaften	32
6.2	Erreichte Eliminationsleistung	32
7	Offene Fragen und Empfehlungen zum weiteren Vorgehen	34
7.1	Adsorption von Spurenstoffen im biologisch gereinigten Abwasser	34
7.2	Einsatz von PAK im Belebungsbecken und Rezirkulation	35
7.3	PAK-Abtrennung	36
7.4	Schicksal der PAK in der Schlammbehandlung	36
A	Anhang	39
A.1	Batchversuche	39
A.2	Biologischer Reaktor	41
A.3	Adsorptionsreaktor	43
A.4	Probenahme und Analytik	48

## Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Verwendete Analytik.....	3
Tab. 3-2: Liste der untersuchten Spurenstoffe und deren wichtigsten Eigenschaften.....	4
Tab. 3-3: Eigenschaften der verwendeten Pulveraktivkohlen. <sup>1</sup> Herstellerangaben; <sup>2</sup> eigene Messung.....	5
Tab. 5-1: Zusammenfassende Beschreibung des Betriebszyklus des biologischen Reaktors.....	15
Tab. 5-2: Betriebszyklus des Adsorptionsreaktors.....	15
Tab. 5-3: Untersuchte Betriebszustände.....	16
Tab. 5-4: Gemessene Konzentrationen der Dosierlösung.....	17
Tab. 5-5: Ablaufqualität des biologischen Reaktors bzw. im Zwischenspeicher.....	18
Tab. 5-6: Gerechnete Eliminationsraten für Norit SAE Super in Kläranlagenablauf. Datenquelle [ <i>Melin and Kazner, 2008</i> ].....	30
Tab. 5-7: Auf der Pilotanlage erreichte Feststoffabtrennung und angewendete Fällmitteldosierung.....	30
Tab. 6-1: Klassifikation des Wirkungsgrades der Spurenstoffelimination abhängig von PAK-Dosierung und DOC-Gehalt.....	33

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-1: Eliminationsraten für verschiedene PAK-Dosierungen bei unterschiedlicher DOC-Hintergrundbelastung.....	7
Abb. 4-2: Eliminationsraten aus Batchversuch 2. Der Hintergrund-DOC in der Kontrollprobe beträgt 5.1mg <sub>DOC</sub> /l, pH 8.2.....	9
Abb. 4-3: Eliminationsraten aus Batchversuch 3. Die PAK-Dosierung ist jeweils 5.8mg <sub>PAK</sub> /l, die Fällmitteldosierung ist angegeben. Der Hintergrund-DOC in der Kontrollprobe beträgt 8.6mgDOC/l, der pH 8.3.....	9
Abb. 4-4: Batchversuche 2: DOC-Konzentration im Gleichgewicht.....	10
Abb. 4-5: Batchversuche 3: DOC-Konzentration im Gleichgewicht bei Zugabe von 5.8mg <sub>PAK</sub> /l und unterschiedlichen Fällmitteldosierungen.....	10
Abb. 4-6: Wirkungsgrade bei verschiedenen PAK- und Fällmittelzugabe für die untersuchten DOC-Fractionen in Batchversuch 2 (DOC <sub>0</sub> =5mg/l).....	11
Abb. 4-7: Eliminationsleistung für die verschiedenen DOC-Fractionen bei Zugabe von 5.8mg <sub>PAK</sub> /l und unterschiedlicher Fällmitteldosierung in Batchversuch 3 (DOC <sub>0</sub> =8.6mg/l).....	11
Abb. 4-8: Vergleich der DOC-Gleichgewichtskonzentrationen in Batchversuchen mit den beiden PAK-Produkten Norit SAE Super und Norit SAE 2.....	12
Abb. 4-9: Spurenstoffeliminationsraten im Batchversuch für die beiden PAK.....	12
Abb. 4-10: Vergleich der spezifischen Kosten (Kosten pro Gramm eliminiertes Spurenstoff) für Norit SAE 2 im Verhältnis zu Norit SAE Super.....	13
Abb. 5-1: Verfahrensschema der Pilotanlage.....	14
Abb. 5-2: Konzentration der gespikten Spurenstoffe im Ablauf der Biologie.....	17
Abb. 5-3: Feststoff- und Fällmittelbilanzen im Adsorptionsreaktor. Die Frachten sind auf Zulaufkonzentration umgerechnet. Die Abweichungen zwischen Input und Output sind unterhalb der x-Achse angegeben.....	18

Abb. 5-4: Anteil der verschiedenen Feststofffraktionen im Überschussschlamm.....	19
Abb. 5-5: Eliminationsraten für Betriebszustand 1 und 2 bei einer PAK-Dosierung von 10.5mg <sub>PAK</sub> /l. Jede der Säulen repräsentiert einen Zyklus.....	20
Abb. 5-6: Zulaufkonzentrationen der Spurenstoffe für die beprobten Zyklen von Betriebszustand 1 und 2. ....	21
Abb. 5-7: Mittlere Eliminationsraten für die untersuchten Betriebszustände. Die Fehlerbanken geben die Standardabweichung über verschiedene beprobte Zyklen. Die Resultate der einzelnen Zyklen finden sich im Anhang A.3.1.....	22
Abb. 5-8: Mittlere DOC-Konzentration im Zulauf zum Adsorptionsreaktor während der 6 untersuchten Betriebszustände. ....	23
Abb. 5-9: 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 (Tab. 5-2) entnommen. ....	24
Abb. 5-10: Konzentrationsverlauf im Reaktor zu Beginn eines Zyklus. Die nicht ausgefüllten Punkte zeigen die Konzentration im Zulauf.....	25
Abb. 5-11: Vergleich der nach Einmischung des Zulaufs gemessenen Konzentration mit der aus dem Mischungsverhältnis berechneten. ....	26
Abb. 5-12: Kinetik im Batchversuch für Clarithromycin und Carbamazepin in biologisch gereinigtem Abwasser und einer PAK-Zugabe von 20mg <sub>PAK</sub> /l [Fink and Ternes, 2008].....	27
Abb. 5-13: Eliminationsraten der Spurenstoffe für Betriebszustand 6. Die Balken repräsentieren die einzelnen Zyklen.....	27
Abb. 5-14: Vergleich der Resultate der Batchversuche mit den Eliminationsraten im Adsorptionsreaktor. ....	29
Abb. 5-15: Während dem Einfahren von BZ 5 erzielte Feststoffgehalte im Ablauf der Pilotanlage und zugehörige Fällmittel- und Flockungshilfsmitteldosierungen.....	31

## Abkürzungen

BZ	Betriebszustand
$C_{\text{PAK,in}}$ , $C_{\text{PAK}}$	PAK-Dosierung bezogen auf den Reaktorzulauf
$C_{\text{PAK,Reaktor}}$	PAK-Konzentration im Reaktor
$C_{\text{TSS,Reaktor}}$	TSS-Konzentration im Reaktor
$C_{\text{Al}}$ , $C_{\text{Fe}}$	Aluminium- resp. Eisendosierung bezogen auf den Reaktorzulauf
DOC	engl.: Dissolved organic carbon; gelöster, organischer Kohlenstoff
FHM	Flockungshilfsmittel
FIA	Fliessinjektionsanalyse
GUS	Gesamte ungelöste Stoffe
$h_{\text{R}}$	Maximaler Füllstand im SBR-Reaktor
IC	Ionenchromatografie
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission
ISV	Schlammvolumenindex
$\log K_{\text{OW}}$	Logarithmus des Oktanol-Wasser-Koeffizients
MBR	Membranbioreaktor
MP	Mikroverunreinigung, Spurenstoff
NKB	Nachklärbecken
PAK	Pulveraktivkohle
$\text{PO}_4$ , $P_{\text{tot}}$	Phosphat, Gesamtphosphor
SBR	engl.: Sequencing batch reactor; sequentiell betriebener Chargenreaktor, auch Chargenreaktor mit Aufstaubetrieb
$t_{\text{R}}$	Reaktionszeit pro Zyklus des SBR-Reaktors, Zeit während der der Reaktorinhalt durchmischt ist
$t_{\text{Z}}$	Zyluszeit
TSS	Total suspendierte Stoffe
$\Theta_{\text{PAK}}$ , $T_{\text{PAK}}$ , $\Theta_{\text{h}}$	Aufenthaltszeit von PAK und hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor
$\Theta_{\text{PAK,real}}$ , $\Theta_{\text{h,real}}$	$\Theta_{\text{PAK}}$ und $\Theta_{\text{h}}$ bezogen auf die Reaktionszeit
ÜSS	Überschussschlamm
VKB	Vorklärbecken
VSV	Vergleichsschlammvolumen

# 1 Projektübersicht

## 1.1 Hintergrund

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 Spurenstoffen bereitstellen. Das Verfahren soll eine bestehende biologische Reinigung ergänzen und für eine vorgegebene Leistung dimensioniert werden.

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 Fragen detaillierter untersucht.

## 1.2 Projektstand und Zielsetzung

Dieser Bericht enthält die seit dem 1. Zwischenbericht im Oktober 2008 bis zum April 2009 erarbeiteten Resultate und Erkenntnisse.

Während dieser Zeit wird auf einer Pilotanlage der Einsatz von PAK im Ablauf einer biologischen Kläranlage getestet. Dieser Bericht zeigt die Resultate aus dem Pilotbetrieb wie auch von einigen ergänzenden Laborversuchen. Vor der Inbetriebnahme wird die Pilotanlage ausführlich getestet. Die Testresultate sind im Anhang dieses Berichts zusammengetragen.

Die Zielsetzung für die Projektphase zwischen Oktober 2008 und April 2009 ist im 1. Zwischenbericht ausführlich beschrieben. Mit Hilfe der Pilotanlage sollen die Kapazität des Verfahrens zur Spurenstoffelimination untersucht, sowie die leistungsbestimmenden Faktoren identifiziert werden.

Mittels Batchversuchen kann gezielt der Einfluss einzelner Parameter studiert werden. Auf diese Weise wird die Auswirkung der Fällmittelzugabe auf die Spurenstoffadsorption untersucht und ein anderes PAK-Produkt getestet.

## 2 Allgemeines zur Spurenstoffadsorption mit Pulveraktivkohle

### 2.1 Einflussfaktoren für die Adsorption

Die Adsorptionskapazität eines Aktivkohleprodukts für eine bestimmte Verbindung kann mit Isothermengleichungen beschrieben werden (siehe [Sontheimer, et al., 1985]). Die Adsorption in Abwasser, das neben den zu entfernenden Spurenstoffen eine Vielzahl weiterer organischer Verbindungen enthält, ist durch die Konkurrenz mit diesen Verbindungen stark eingeschränkt.

Bei der Anwendung von Pulveraktivkohle in Abwasserreinigungsanlagen ist meist eine Fällmittelzugabe notwendig. Da ein Teil des DOC durch das Fällmittel gebunden wird, könnte durch die reduzierte Konkurrenz um Adsorptionsplätze eine höhere Spurenstoffbeladung der PAK erreicht werden. Möglich ist aber auch, dass eine Metallhydroxidschicht den Zugang der Spurenstoffe zur Aktivkohleoberfläche erschwert. Dies dürfte vor allem die Adsorptionskinetik verlangsamen, eine Auswirkung auf das Adsorptionsgleichgewicht wird dadurch nicht erwartet.

Im auf der Pilotanlage angewendeten Verfahren ist die Aufenthaltszeit der PAK im Reaktor höher als jene des Abwassers. Die Aktivkohle kommt also mehrmals mit neuem Abwasser in Kontakt. Die Auswirkung dieser Mehrfachbeladung auf das Adsorptionsgleichgewicht ist noch wenig untersucht (siehe [Nicolet, 2000]).

### 2.2 Interpretation der Resultate

Nach [Knappe, 1996] ist die relative Elimination der Spurenstoffe bei hoher Aktivkohledosierung im Batchversuch nahezu unabhängig von der Anfangskonzentration, falls die Konzentration des Hintergrund-DOC um mehrere Größenordnungen höher ist als die Anfangskonzentration des Spurenstoffs. Diese Bedingung ist im Abwasser auf jeden Fall erfüllt. Spurenstoffkonzentrationen von  $<1\mu\text{g/l}$  stehen einer DOC-Konzentration von mehreren  $\text{mg/l}$  gegenüber. [Kovalova, et al., 2009] konnte dies für die Adsorption von 5-Fluorouracil und Cytarabin im Abwasser auf der auch in diesem Projekt verwendeten PAK für Anfangskonzentrationen von  $200\mu\text{g/l}$  und  $0.8\mu\text{g/l}$  zeigen. Im Folgenden werden deshalb für alle Versuche die Wirkungsgrade, hier auch als Eliminationsraten bezeichnet, miteinander verglichen (siehe auch Kapitel **Error! Reference source not found.**).

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Messmethoden

Die Analytik für alle gemessenen Parameter ist in Tab. 3-1 kurz beschrieben. Detaillierte Angaben finden sich, falls angegeben, im Anhang.

Die Filtration erfolgt mit Glasfaserfiltern des Typs GF/F mit einer Porengrösse von 0.7µm. Für die Bestimmung des DOC müssen diese Filter vorgängig gewaschen werden (siehe Anhang A.4.1).

Tab. 3-1: Verwendete Analytik.

Parameter	Methode	Probeaufbereitung
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IC	Filtrieren
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	FIA	Filtrieren
P <sub>tot</sub>	Aufschluss mit saurem Kaliumpersulfat & FIA	Homogenisieren
N <sub>tot</sub>	Aufschluss mit basischem Kaliumpersulfat & Ganimed-N	Homogenisieren, ansäuern mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CSB <sub>tot</sub> , CSB <sub>gel</sub>	Dr. Lange LCK 314	homogenisiert/ filtriert
TSS	siehe Anhang A.4.2	keine
DOC	Shimadzu (siehe Anhang A.1.2)	Filtrieren
Al/Fe	ICP-OES	Ansäuern mit HNO <sub>3</sub>
Spurenstoffe	SPE- HPLC-MS/MS (siehe Anhang A.4.2.3)	Filtrieren

#### 3.1.1 Untersuchte Spurenstoffe

Die Eliminationsleistung im Adsorptionsreaktor wird für eine Auswahl von Spurenstoffen untersucht. Bei der Auswahl der Spurenstoffe wird darauf geachtet, ein möglichst breites Spektrum der bezüglich Adsorption auf Pulveraktivkohle relevanten Eigenschaften abzudecken. Als wesentliche Eigenschaften gelten:

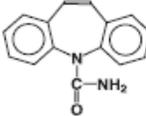
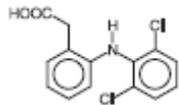
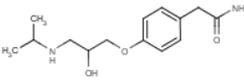
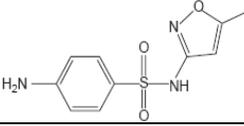
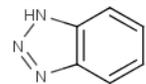
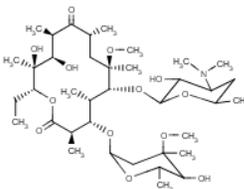
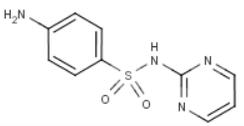
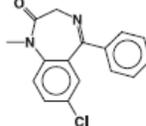
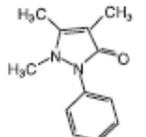
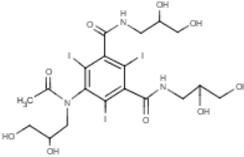
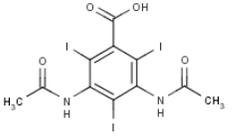
- die Wasserlöslichkeit ( $C_s$ )
- der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $K_{ow}$ )
- die Säurekonstanten ( $pK_a$ )
- die molare Masse als Mass für die Molekülgrösse (MM)

Einige der untersuchten Stoffe sind in kommunalem Abwasser normalerweise vorhanden und deshalb für die Beurteilung der Leistung eines Verfahrens wichtig.

Weiter werden einige Stoffe, die üblicherweise nicht im kommunalen Abwasser gefunden werden, zudosiert. Die Zulaufkonzentration dieser Mikroverunreinigungen kann gezielt beeinflusst werden. Diese Stoffe werden in möglichst konstanter Konzentration dosiert.

In Tab. 3-2 sind die untersuchten Stoffe, sowie ihre relevanten Eigenschaften dargestellt.

Tab. 3-2: Liste der untersuchten Spurenstoffe und deren wichtigsten Eigenschaften.

	Bezeichnung	Ladung bei pH 7	Anwendung	Strukturformel	Log K <sub>ow</sub>	MM (g/mol)	pK <sub>a</sub>	Wasserlöslichkeit (mg/l)
üblicherweise im Abwasser vorhanden	Carbamazepin	neutral	Anitpileptikum		2.45	236		17.7
	Diclofenac	anionisch	Entzündungshemmer/ Schmerzmittel		4.6	2951	4.15	2.37
	Atenolol	kationisch	Betablocker		0.16	266	13.88	13300
	Sulfamethoxazol	anionisch	Antibiotikum		0.89	253	5.6 (NH-Gruppe)	610
	Benzotriazol	neutral	Korrosionsschutzmittel		1.44	119	8.38	19800
	Clarithromycin	kationisch	Antibiotikum		3.16	747	8.2	0.34
gespikt	Sulfadiazin	neutral	Antibiotikum		-0.09	250	6.5 (NH-Gruppe)	77
	Diazepam	neutral	Psychopharmaka		2.82	285	3.4	50
	Phenazon (Antipyrin)	neutral, polar	Entzündungshemmer/ Schmerzmittel		0.38	188	1.4	51900
gespikt, üblicherweise in kleineren Konz. vorhanden	Iohexol		Röntgenkontrastmittel		-3.05	821		107
	Diatrizoat	anionisch	Röntgenkontrastmittel		1.37	614		8.9

### 3.1.2 Verwendete Pulveraktivkohle

Während der gesamten Versuchsphase wird mit der Pulveraktivkohle Norit SAE Super gearbeitet. Im Batchversuch 3 wird diese PAK mit der Pulveraktivkohle Norit SAE 2 verglichen.

Die Eigenschaften dieser beiden Aktivkohlen sind in Tab. 3-3 zusammengefasst.

Tab. 3-3: Eigenschaften der verwendeten Pulveraktivkohlen. <sup>1</sup>Herstellerangaben; <sup>2</sup>eigene Messung.

		Norit SAE Super	Norit SAE 2
Jodzahl <sup>1</sup>	(-)	1050	850
Methylenblauadsorption <sup>1</sup>	(g/100g)	28	12
Gesamtoberfläche (B.E.T.) <sup>1</sup>	(m <sup>2</sup> /g)	1150	925
Median Partikeldurchmesser <sup>1</sup>	(µm)	15	22
Volumenfraktion <0.7µm	(-)	0%	<0.2%
Feuchte <sup>2</sup>	(-)	45%	6%

## 4 Batchversuche

### 4.1 Zielsetzung

Mit Batchversuchen kann der Einfluss einzelner Parameter, wie zum Beispiel der Fällmitteldosierung oder der DOC-Hintergrundkonzentration, einfacher und rascher untersucht werden als auf der Pilotanlage.

Da der Einfluss des Fällmittels auf die Spurenstoffadsorption bis anhin ungeklärt ist (siehe Kapitel 2.1), werden Batchversuche mit unterschiedlichen PAK- und Fällmitteldosierungen durchgeführt. Um die Wirkung der beiden Fällmittel Aluminium- und Eisenchlorid miteinander zu vergleichen, müssen die gleichen molaren Konzentrationen angewendet werden.

Die Resultate dieser Batchversuche werden anschliessend mit der auf der Pilotanlage erreichten Eliminationsleistung verglichen, um den Einfluss der Mehrfachbeladung und der Akkumulation der PAK im Reaktor abzuschätzen.

Weiter wird mit Hilfe von Batchversuchen ein anderes Pulveraktivkohleprodukt getestet. Norit SAE 2 wird vom Hersteller zur Elimination von Spurenstoffen empfohlen, während die sonst verwendete Norit SAE Super eher für DOC-Elimination geeignet ist.

### 4.2 Vorgehen

Im Batchversuch wird die Adsorptionskapazität der Pulveraktivkohle für unterschiedliche Situationen getestet. Dafür wird auf der Pilotanlage biologisch gereinigtes Abwasser in Flaschen gefüllt, mit einer definierten Menge PAK und eventuell Fällmittel versetzt und während 24h bei Zimmertemperatur gemischt. Nach dieser Zeit ist das Adsorptionsgleichgewicht nach unveröffentlichten Versuchen von [Fink and Ternes, 2008] erreicht. Die PAK wird anschliessend durch Filtration abgetrennt und die Spurenstoff- und DOC-Konzentration im Gleichgewicht mit der Aktivkohle gemessen. In jeder Serie von Batchversuchen werden zwei Kontrollproben ohne Zusatz von Aktivkohle oder Fällmittel mitgeführt. Die in diesen Proben nach 24h gemessenen Konzentrationen werden als Anfangskonzentration für die anderen Ansätze herangezogen. So kann der Fehler durch eine trotz der Zugabe von  $\text{NaN}_3$  vorhandene, geringe biologische Aktivität kompensiert werden.

Das Vorgehen ist im Anhang A.4 des ersten Zwischenberichts detailliert beschrieben. Anmerkungen und Ergänzungen dazu finden sich in Anhang A.1.1.

### 4.3 Resultate

#### 4.3.1 Spurenstoffadsorption

##### 4.3.1.1 Eliminationsleistung durch Pulveraktivkohle

Die Konzentration des Hintergrund-DOC beeinflusst die Adsorption der Spurenstoffe stark. So sind in Abb. 4-1 die Eliminationsraten im Gleichgewicht bei höherem Hintergrund-DOC deutlich vermindert. Die Anfangs-DOC-Konzentrationen ( $\text{DOC}_0$ ) der beiden Batchversuche von 5.1 resp.  $8.6 \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$  decken die während eines Tages vorkommenden Schwankungen sehr gut ab (siehe Kapitel A.3.2). Diese Abhängigkeit vom DOC-Gehalt des Abwassers ist beim Vergleich verschiedener Resultate unbedingt zu beachten.

Der pH-Wert des Abwassers ist in beiden Batchversuchen vergleichbar. Er beträgt 8.2 bzw. 8.3.

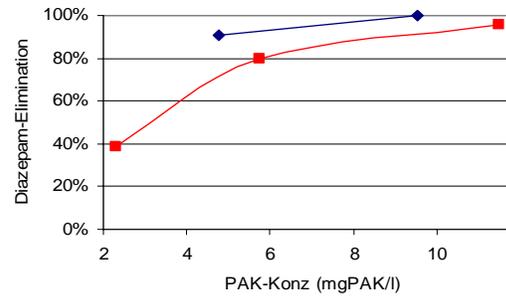
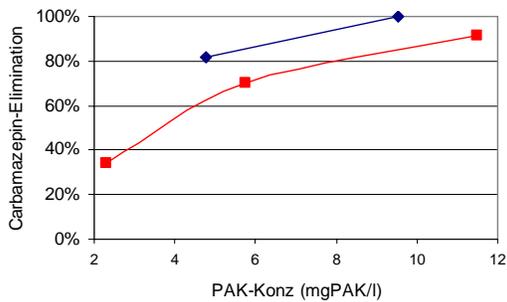
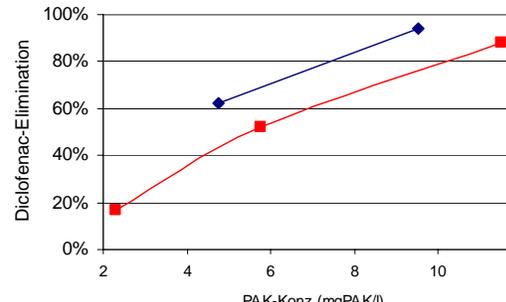
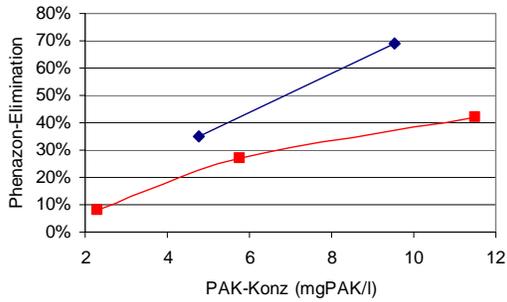
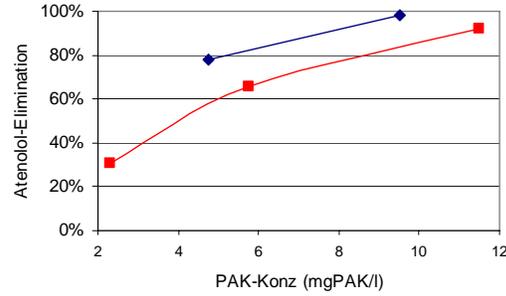
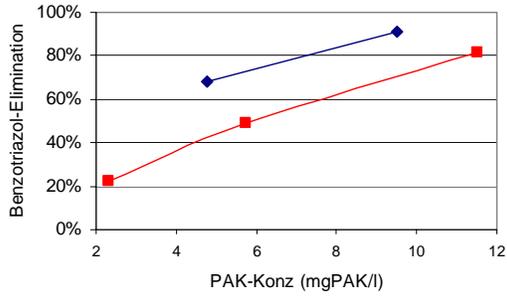
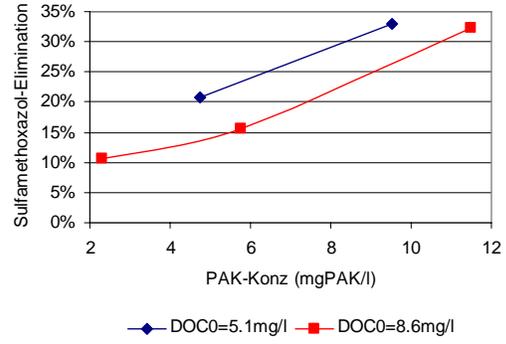
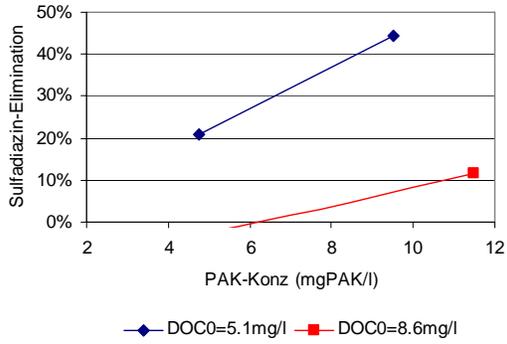


Abb. 4-1: Eliminationsraten für verschiedene PAK-Dosierungen bei unterschiedlicher DOC-Hintergrundbelastung.

#### 4.3.1.2 Einfluss des Fällmittels auf die Eliminationsleistung

Die Fällmittelzugabe beeinflusst die Eliminationsraten für die meisten Spurenstoffe nicht signifikant. So ist in Abb. 4-2 und Abb. 4-3 keine signifikante Änderung der Eliminationsraten durch die zusätzliche Zugabe von Fällmittel im Vergleich zu den Ansätzen, die nur mit Pulveraktivkohle versetzt sind, erkennbar.

Eine Ausnahme bilden Sulfadiazin und Sulfamethoxazol. Diese beiden Stoffe zeigen im Batchversuch 2 bei Fällmitteldosierung und einer PAK-Dosis von  $9.5\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$  bessere Adsorptionseigenschaften, während die Eliminationsraten bei tieferer PAK-Dosierung durch Fällmittelbeigabe sinken (Batchversuch 2 und 3, Abb. 4-2 und Abb. 4-3).

Diese Daten können mit dem aktuellen Wissenstand nicht erklärt werden. Eine mögliche Erklärung könnte in einem unerkannten Mangel in der Probeaufbereitung und -aufbewahrung liegen. Die verwendeten Filter wurden allerdings getestet und die Proben werden nach der Probenahme mit einem deuterierten Standard versetzt (siehe Anhang A.4.2.3), um allfällige Verluste bei der Aufbewahrung zu kompensieren. Es ist aber auch möglich, dass die Adsorption von Sulfadiazin und Sulfamethoxazol sehr sensitiv auf eine oder mehrere Eigenschaften des Abwassers reagiert. Dies könnte der pH sein, der durch das Fällmittel wesentlich beeinflusst wird oder auch der Gehalt einer DOC-Fraktion oder anderer organischer Verbindungen wie Komplexbildner.

Zudem muss allgemein vermerkt werden, dass die Eliminationsraten im tieferen Bereich wesentlich sensitiver reagieren. Dies kann dadurch erklärt werden, dass hohe Eliminationsraten nur noch schwer gesteigert werden können. Damit könnte zumindest teilweise die grössere Variation der beiden schlecht adsorbierbaren Stoffe Sulfadiazin und Sulfamethoxazol verstanden werden.

Die vorhandene Datengrundlage ist jedoch nicht ausreichend, um gesicherte Aussagen bezüglich der Ursachen für verbesserte oder verschlechterte Eliminationsraten als Folge der Fällmittelzugabe zu machen. Hier wären weitere Versuche notwendig. Es muss davon ausgegangen werden, dass das Fällmittel über verschiedene Wirkpfade die Sorption beeinflussen kann und dies für die Elimination von Sulfamethoxazol und Sulfadiazin signifikant sein könnte. Für die anderen Stoffe konnte jedoch kein signifikanter Einfluss festgestellt werden, mit Ausnahme von Benzotriazol, das bei steigender Fällmittelzugabe und sinkendem pH-Wert leicht besser eliminiert wird.

Ein Unterschied bezüglich der Spurenstoffelimination zwischen den beiden Fällmitteln kann bei gleicher molarer Dosierung nicht festgestellt werden.

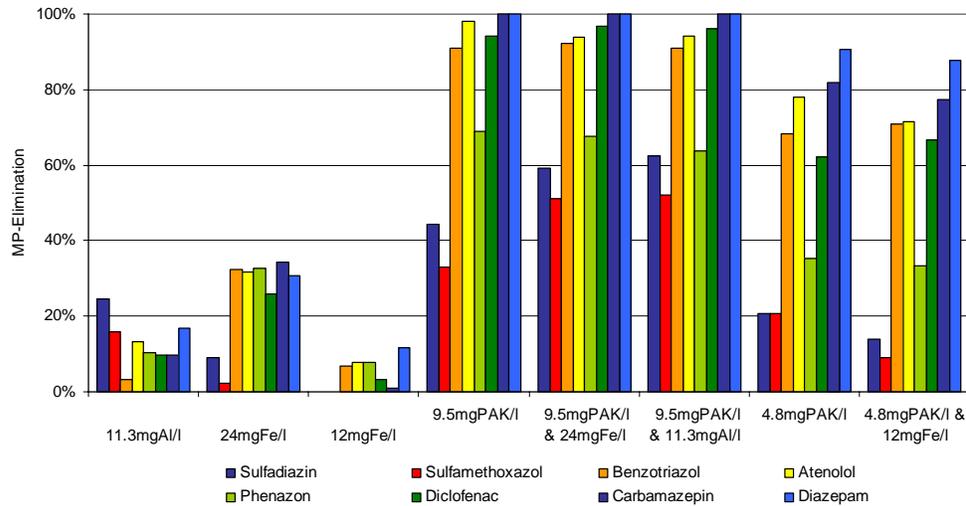


Abb. 4-2: Eliminationsraten aus Batchversuch 2. Der Hintergrund-DOC in der Kontrollprobe beträgt  $5.1\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ , pH 8.2.

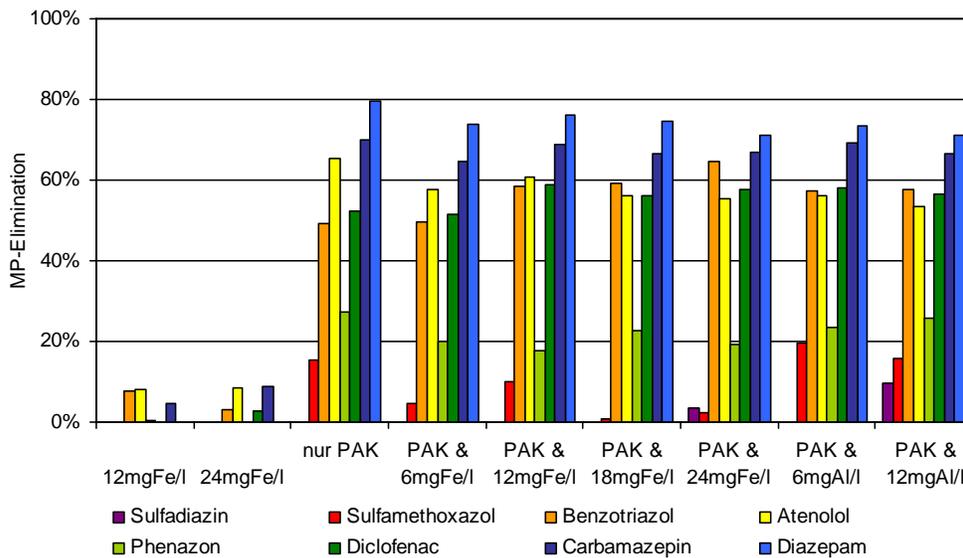


Abb. 4-3: Eliminationsraten aus Batchversuch 3. Die PAK-Dosierung ist jeweils  $5.8\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ , die Fällmitteldosierung ist angegeben. Der Hintergrund-DOC in der Kontrollprobe beträgt  $8.6\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ , der pH 8.3.

### 4.3.2 DOC-Elimination

Der Hintergrund-DOC wird sowohl durch das Fällmittel als auch durch die Pulveraktivkohle gebunden. Abb. 4-4 und Abb. 4-5 zeigen, dass die Reduktionen durch die PAK und durch das Fällmittel in der gleichen Grössenordnung sind.

Die Gleichgewichtskonzentration des DOC in den Ansätzen mit alleiniger Zugabe von Eisenchlorid im Batchversuch 2 wird  $<0.5\text{mg}/\text{l}$  bestimmt. Dieses Resultat scheint nicht plausibel, da die Ansätze mit PAK und Eisenchlorid signifikant höhere DOC-Konzentrationen aufweisen. Ausserdem liegen die DOC-Messungen mittels der LC-OCD-Methode, die parallel durchgeführt werden signifikant höher bei 3 resp.  $3.7\text{mg}_{\text{TOC}}/\text{l}$  in der filtrierten Probe (siehe dazu auch Anhang A.1.2).

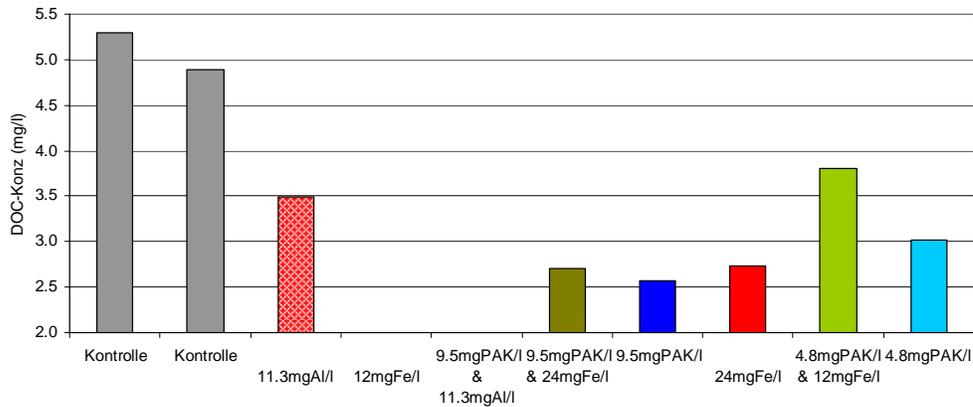


Abb. 4-4: Batchversuche 2: DOC-Konzentration im Gleichgewicht.

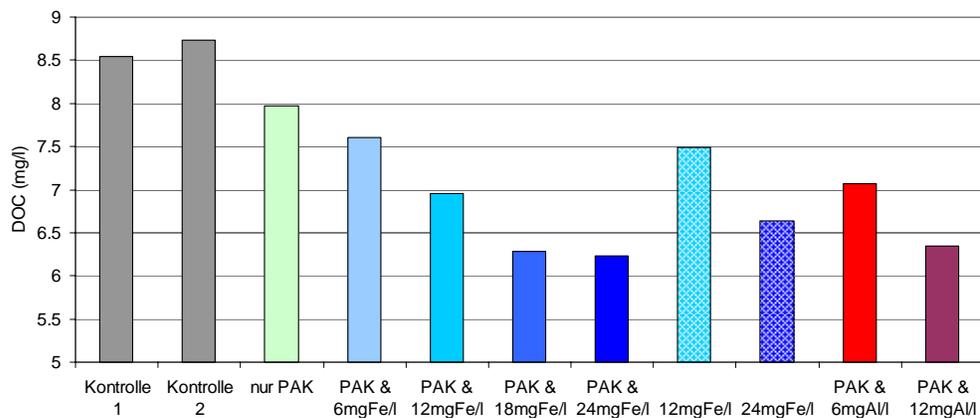


Abb. 4-5: Batchversuche 3: DOC-Konzentration im Gleichgewicht bei Zugabe von  $5.8\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$  und unterschiedlichen Fällmitteldosierungen.

Mittels Grössenausschlusschromatographie kann der Hintergrund-DOC nach der Molekülgrösse fraktioniert werden (zur Analytik siehe Anhang A.1.2). Die Eliminationsraten für die verschiedenen DOC-Fractionen in den Batchversuchen sind in Abb. 4-6 und Abb. 4-7 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 - Polysaccharide werden durch Aktivkohle kaum 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.

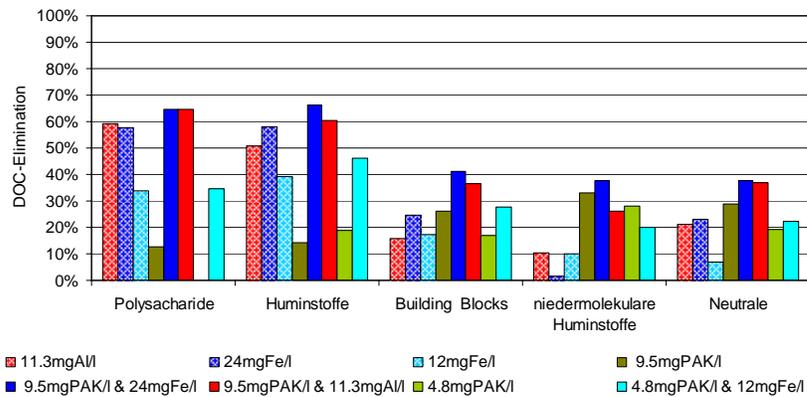


Abb. 4-6: Wirkungsgrade bei verschiedenen PAK- und Fällmittelzugabe für die untersuchten DOC-Fractionen in Batchversuch 2 ( $DOC_o=5\text{mg/l}$ ).

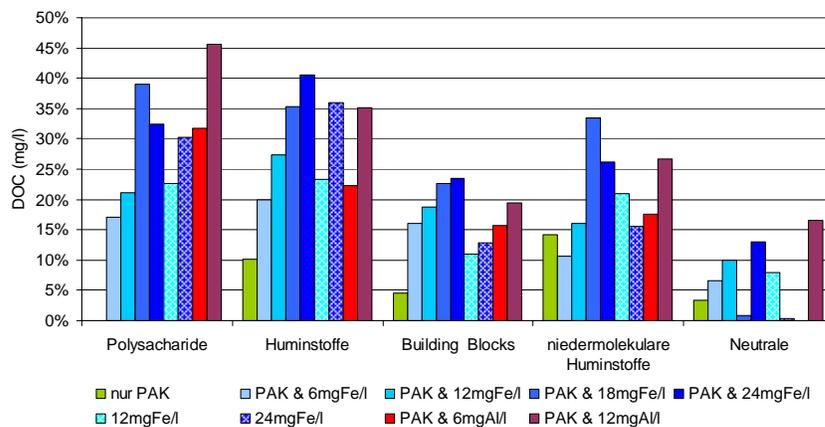


Abb. 4-7: Eliminationsleistung für die verschiedenen DOC-Fractionen bei Zugabe von  $5.8\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$  und unterschiedlicher Fällmitteldosierung in Batchversuch 3 ( $DOC_o=8.6\text{mg/l}$ ).

### 4.3.3 Vergleich mit alternativem Pulveraktivkohleprodukt

Die im Projekt verwendete PAK Norit SAE Super wird vom Hersteller für die DOC-Reduktion empfohlen, während für Spurenstoffelimination das Produkt Norit SAE 2 als geeignet gilt. Die beiden PAK werden in Batchtests miteinander verglichen.

Auffallend ist die viel geringere DOC-Reduktion der SAE 2. Die DOC-Elimination kann bei einer Erhöhung der PAK-Zugabe von 5 auf  $10\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$  nicht mehr weiter gesteigert werden. Offensichtlich können die verbleibenden DOC-Fractionen nicht auf dieser Aktivkohle adsorbieren.

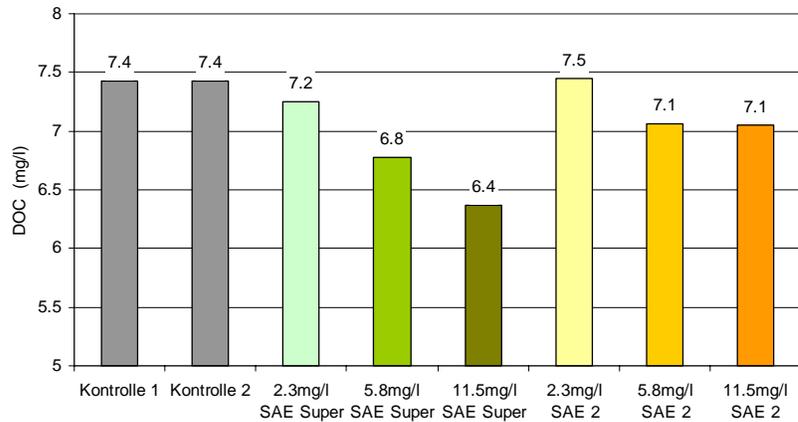


Abb. 4-8: Vergleich der DOC-Gleichgewichtskonzentrationen in Batchversuchen mit den beiden PAK-Produkten Norit SAE Super und Norit SAE 2.

Die Spurenstoffelimination mit Norit SAE 2 ist ebenfalls geringer als mit Norit SAE Super (Abb. 4-9).

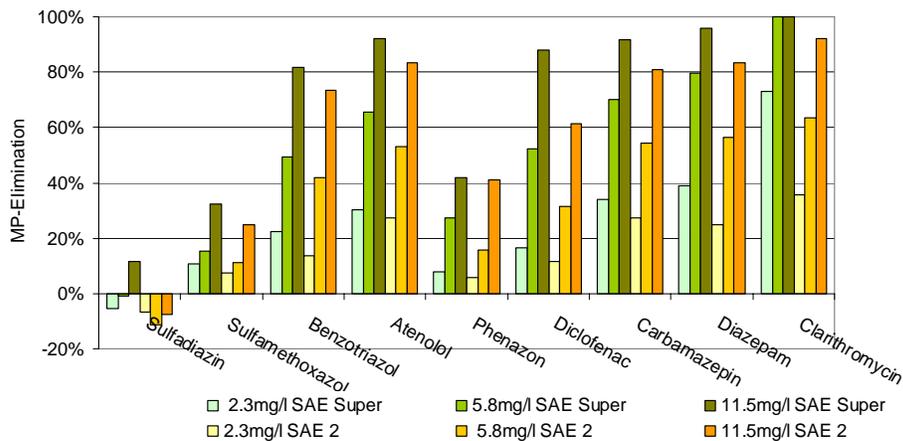


Abb. 4-9: Spurenstoffeliminationsraten im Batchversuch für die beiden PAK.

Die verminderte Eliminationsleistung lässt jedoch noch nicht darauf schließen, dass diese Pulveraktivkohle für den kommerziellen Einsatz nicht interessant ist, da letztendlich die Kosten ausschlaggebend sind. Diese werden vom Hersteller mit 1.83€/kg für Norit SAE 2 und 1.98€/kg für Norit SAE Super angegeben. In Abb. 4-10 werden die spezifischen Kosten (Kosten für PAK pro Masse der eliminierten Spurenstoffe) für SAE 2 mit SAE Super verglichen. Die Kosten für SAE 2 sind für beinahe alle Spurenstoffe und PAK-Dosierungen höher als für SAE Super. Der Kostenunterschied wird jedoch für höhere PAK-Dosierungen und damit auch höhere Eliminationsraten kleiner. Bei einer PAK-Zugabe von 11.5mgPAK/l ist die Preisdifferenz für alle Spurenstoffe ausser Sulfamethoxazol und Diclofenac kleiner als 10% und liegt somit innerhalb der Messunsicherheit.

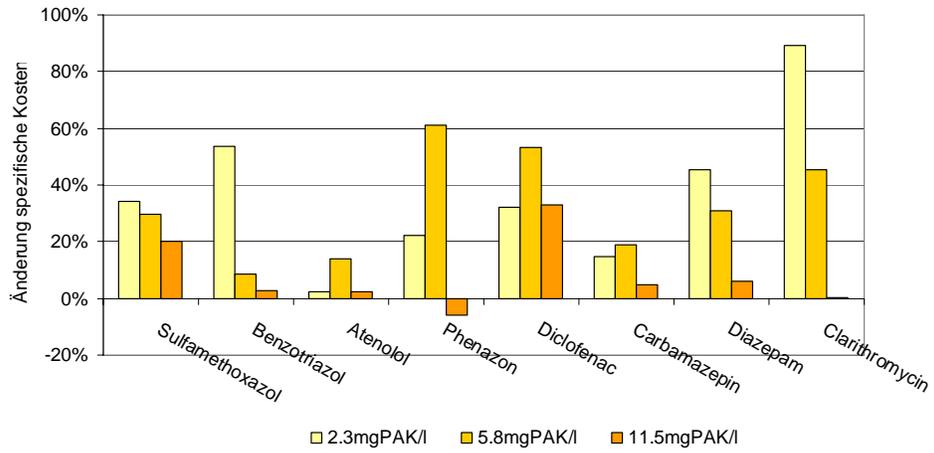


Abb. 4-10: Vergleich der spezifischen Kosten (Kosten pro Gramm eliminiertes Spurenstoff) für Norit SAE 2 im Verhältnis zu Norit SAE Super.

# 5 Pilotanlage

## 5.1 Beschreibung

Die Dimensionierung der Pilotanlage ist im 1. Zwischenbericht ausführlich beschrieben. Hier wird deshalb lediglich eine kurze Beschreibung des Verfahrensschemas, sowie der untersuchten Betriebszustände gegeben.

### 5.1.1 Verfahrensschema

Die Pilotanlage besteht aus zwei SBR-Reaktoren in Serie (Abb. 5-1). Der erste Reaktor ist ein biologischer SBR und wird mit vorgeklärtem Abwasser beschickt. Der zweite SBR-Reaktor ist der Adsorptions- oder PAK-Reaktor und wird mit dem biologisch gereinigten Abwasser aus dem ersten Reaktor beschickt. Zwischen diesen beiden Reaktoren befindet sich ein Speicher, der die Zyklen der beiden SBR von einander entkoppelt. Die Anlage ist so ausgelegt, dass der Adsorptionsreaktor mit dem Ablauf von 1-2 Chargen des biologischen SBR während eines ganzen Tages betrieben werden kann. Der Speicherinhalt wird täglich zur gleichen Zeit ausgetauscht, so dass der PAK-Reaktor mit Abwasser von möglichst konstanter Zusammensetzung beschickt wird.

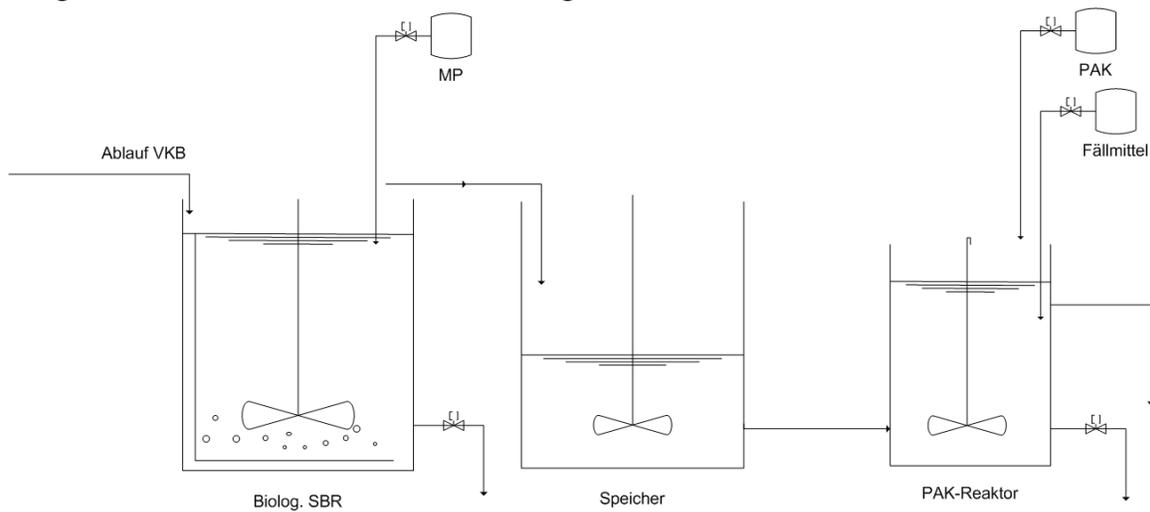


Abb. 5-1: Verfahrensschema der Pilotanlage.

### 5.1.2 Betriebsweise

#### 5.1.2.1 Biologischer Reaktor

Der biologische Reaktor wird mit einem Zyklus von 4h betrieben. Dabei werden jeweils  $1.5\text{m}^3$  des Reaktorinhalts von insgesamt  $7.5\text{m}^3$  ausgetauscht. Die Ausgestaltung dieses 4h-Zyklus variiert während des Pilotbetriebs. Der Zyklus wird wiederholt angepasst, um das Problem der Blähschlamm Bildung in den Griff zu bekommen (siehe Anhang A.2). Dies gelingt leider nicht. In Tab. 5-1 wird eine grobe Beschreibung dieser Zyklen gegeben.

Tab. 5-1: Zusammenfassende Beschreibung des Betriebszyklus des biologischen Reaktors.

Zyklusschritt	Dauer (min)
Befüllen	25 - 40
Denitrifikation	0 - 30
Belüften	95 - 120
ÜSS-Abzug	5 - 10
Absetzen	45 - 70
Abzug Klarwasser	25 - 25

Als Folge übermässiger Entwicklung von Blähschlamm muss der biologische Reaktor anfangs März 2009 abgestellt werden. Der Zwischenspeicher wird ab diesem Zeitpunkt mit biologisch gereinigtem Abwasser aus einer anderen Pilotanlage beschickt. Es handelt sich um eine Durchlaufanlage mit vorgeschaltetem Denitrifikationsbecken und Nachklärung. Die Anlage wird mit einem konstanten Zufluss von mechanisch vorgereinigtem Abwasser beschickt.

#### 5.1.2.2 Zwischenspeicher

Der Zwischenspeicher wird einmal täglich vollständig geleert und danach mit jeweils zwei aufeinanderfolgenden Chargen aus dem biologischen Reaktor gefüllt. Ausser während Betriebszustand 4 geschieht dies ungefähr um 8:30 und 12:30, je nachdem wie der Betriebszyklus des biologischen Reaktors im Detail eingestellt ist. Die entsprechenden Zyklen beginnen jeweils um 5:00 bzw. 9:00. Während dieser Zeit ist die DOC-Konzentration im Ablauf der Vorklärung tief (siehe Anhang A.3.2).

Während des Betriebszustandes 4 wird der Zwischenspeicher zirka um 14:30 und 18:30 gefüllt. Die entsprechenden Zyklen beginnen um 11:00 und 15:00 und weisen einen hohen DOC-Hintergrund auf.

Für Betriebszustand 6 wird das Abwasser morgens zwischen 7:00 und 8:00 von einer kontinuierlich betriebenen Pilotanlage bezogen. Die gemessenen DOC-Konzentrationen entsprechen den höheren während Betriebszustand 4 gemessenen Werten.

#### 5.1.2.3 Adsorptionsreaktor

Der Adsorptionsreaktor wird während der gesamten Versuchsphase mit demselben Betriebszyklus betrieben (Tab. 5-2). Einzig die Länge der Phase für die Fällmitteldosierung wird verändert, da diese direkt die dosierte Fällmittelmenge bestimmt.

Tab. 5-2: Betriebszyklus des Adsorptionsreaktors.

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

Es werden 6 Messkampagnen bei unterschiedlichen Betriebszuständen durchgeführt. Die Beprobung während einer Messkampagne ist im Kapitel 4.2 des 1. Zwischenberichts beschrieben. Tab. 5-3 gibt eine Übersicht über die untersuchten Betriebszustände.

Tab. 5-3: Untersuchte Betriebszustände

		BZ1	BZ2	BZ3	BZ4	BZ5	BZ6
Allgemein:	$Q_{in}$ (l/Zyklus)	157	157	157	157	157	157
	$V_R$ (l)	312	312	312	312	312	312
	$Q_{ÜS}$ (l/Zyklus)	15.9	15.9	15.9	15.9	5.3	16.1
Fällmittel-	Fällmittel	Al	Al	Al	Al	Fe	Fe
Dosierung:	$C_{FMI,Vorrat}$ (g <sub>Al</sub> /l bzw. g <sub>Fe</sub> /l)	15.6	15.6	15.6	15.6	92.25	98.5
	$Q_{Dos}$ (ml/min)	40	40	40	40	22	22
	$t_{Dos}$ (s)	100	100	130	90	107	100
	$C_{FM,Dos}$ (mg <sub>Al,Fe</sub> /l <sub>Zulauf</sub> )	6.6	6.6	8.6	6.0	23.1	23.0
PAK-Dosierung:	$V_{Dos}$ (ml/Zyklus)	165	165	240	235	235	235
	$C_{PAK,IN}$ (mg <sub>PAK</sub> /l <sub>Zulauf</sub> )	10.5	10.5	16.2	4.4	4.2	4.4
Aufenthaltszeit:	$\theta_{PAK}$ (d)	2.4	2.4	2.3	2.1	7.0	2.4
	$\theta_{PAK,real}$ (d)	0.7	0.7	0.7	0.6	2.1	0.7
	$\theta_h$ (h)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	$\theta_{h,real}$ (h)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8

## 5.2 Test der Pilotanlage

### 5.2.1 Spurenstoffdosierung

In Abb. 5-2 sind die Konzentrationen der gespikten Spurenstoffe im Ablauf des biologischen Reaktors bzw. im Zulauf des Adsorptionsreaktors dargestellt. Die Zielkonzentration beträgt für alle Stoffe 1000ng/l. Für Betriebszustand 1 (BZ 1) beträgt sie nur 220ng/l.

Für Phenazon und Sulfadiazin wird die Zielkonzentration nie erreicht, obwohl weder bei der Konzentration der Dosierlösung (Sollkonzentration: 250mg/l, siehe Tab. 5-4) noch bei den Pumpraten eine Abweichung vom Sollwert festgestellt wird. Offensichtlich findet für diese beiden Stoffe im biologischen Reaktor eine Reduktion - durch Sorption am Belebtschlamm oder durch biologischen Abbau - statt.

Beim Diazepam werden die angestrebten Konzentrationen nach einiger Zeit erreicht und sogar überschritten. Die Überschreitung ist wahrscheinlich auf im Zulauf zur Anlage vorhandenes Diazepam zurückzuführen, die Verzögerung könnte mit Sorption an Kunststoffteilen im biologischen Reaktor oder im Zwischenspeicher erklärt werden.

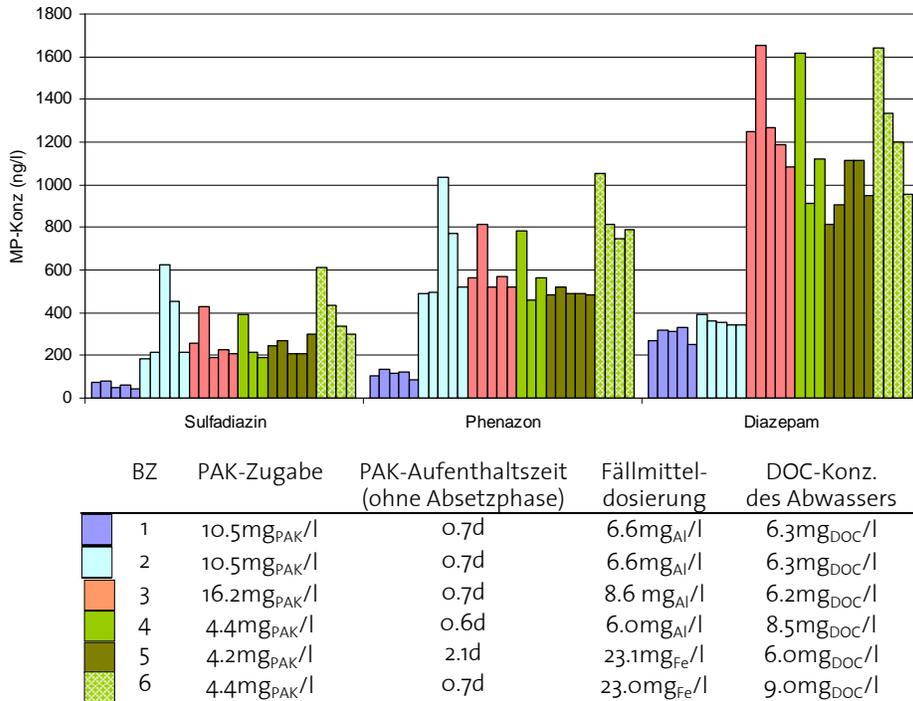


Abb. 5-2: Konzentration der gespikten Spurenstoffe im Ablauf der Biologie.

Tab. 5-4: Gemessene Konzentrationen der Dosierlösung.

	Anwendung	Sulfadiazin (ng/l)	Phenazon (ng/l)	Diazepam (ng/l)
Dosierlösung 1	16.12.2008 bis 2.2.2009	264	252	263
Dosierlösung 2	16. bis 26.2.2009	186	249	257
Dosierlösung 3	26.2. bis 12.3.2009	262	254	258

### 5.2.2 Sorption von Spurenstoffen im PAK-Reaktor

In Kapitel 2.3.3.4 des 1 Zwischenberichts wird gezeigt, dass im Adsorptionsreaktor ohne PAK-Zugabe keine Spurenstoffe adsorbieren.

### 5.2.3 PAK-Dosierung

Die Dosiereinrichtung für Pulveraktivkohle ist in Kapitel 2.3.3.3 im 1. Zwischenbericht beschrieben. Die PAK-Dosierung wird sorgfältig auf ihre Genauigkeit getestet:

Der PAK-Vorratsbehälter ist vollständig durchmischt. Die Konzentration der dosierten Suspension weicht durch Sedimentation und Ablagerungen in der Dosiervorrichtung weniger als 5% von der Konzentration im Vorratsbehälter ab und das dosierte Volumen bleibt über mehrere Wochen konstant (Anhang A.3.4).

### 5.2.4 Rührgeschwindigkeit und Durchmischung des Reaktors

Für eine saubere Bilanzierung der Feststoffe, eingeschlossen der Pulveraktivkohle und der adsorbierten Spurenstoffe, ist eine vollständige Durchmischung des Reaktorinhalts wichtig. Es wird festgestellt, dass das Absetzverhalten und damit die nötige Rührgeschwindigkeit, um die Feststoffe in Suspension zu halten, von deren Zusammensetzung und somit von der PAK- und Fällmitteldosierung abhängig sind. Die Durchmischung bei einer gegebenen Rührgeschwindigkeit wird durch einen Vergleich des TSS-Gehaltes im

oberen und unteren Teil des Reaktors überprüft (Anhang A.3.3) und während jeder Messkampagne erneut getestet.

### 5.3 Ablaufqualität des biologisch gereinigten Abwassers

Der biologische Reaktor wird möglichst stabil betrieben. Dabei soll die Ablaufqualität einer durchschnittlichen, kommunalen Kläranlage mit partieller Denitrifikation erreicht werden. Nach Tab. 5-5 verläuft die Nitrifikation stets vollständig. Die Einleitbedingung für DOC der Schweizerischen Gewässerschutzverordnung von 10mg/l wird immer eingehalten. Die Einleitbedingung für ungelöste Stoffe von 20mg<sub>TSS</sub>/l wird jedoch klar überschritten. Dies ist auf den Abtrieb von Schlamm zurückzuführen, der auf Armaturen und insbesondere auf der Abzugsvorrichtung absetzt und beim Abzug des behandelten Abwassers mitgerissen wird. Auf die Prozesse im Adsorptionsreaktor, insbesondere auf die Adsorption sollte dieser erhöhte Feststoffgehalt keinen Einfluss haben. Während Betriebszustand 6 ist der Feststoffgehalt wesentlich geringer, da das Abwasser hier aus einer kontinuierlich betriebenen Pilotanlage mit gut funktionierendem Nachklärbecken bezogen wird (siehe Kapitel 5.1.2.2).

Tab. 5-5: Ablaufqualität des biologischen Reaktors bzw. im Zwischenspeicher.

Betriebszustand	BZ 1	BZ 2	BZ 3	BZ 4	BZ 5	BZ 6
Datum	1.12.-3.12.08	9.12.-11.12.08	17.12.-19.12.08	11.1.-13.1.09	25.2.-27.2.09	25.3.-27.3.09
Bemerkungen						Kontinuierliche Anlage
DOC (mg <sub>DOC</sub> /l)	6.3	6.3	6.2	8.5	5.2	9.0
CSB <sub>gel</sub> (mg <sub>CSB</sub> /l)	22.0	16.7	18.5	24.1	17.5	23.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg <sub>N</sub> /l)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
N <sub>tot</sub> (mg <sub>N</sub> /l)	5.2	5.6	6.5	12.4	4.5	2.6
TSS (mg <sub>TSS</sub> /l)	29.0	28.2	32.9	31.3	29.7	3.5

### 5.4 Resultate Adsorptionsreaktor

#### 5.4.1 Feststoff- und Fällmittelbilanzen

Während einer Messkampagne ist es wichtig, dass der Adsorptionsreaktor im stationären Zustand ist, um den Betriebszustand der Anlage, insbesondere die Aufenthaltszeit der PAK, genau bestimmen zu können.

Anhand der Feststoff -und der Fällmittelbilanzen kann dieser stationäre Zustand überprüft werden. Abb. 5-3 zeigt, dass sowohl die Feststoff-, als auch die Fällmittelbilanz für die verschiedenen Betriebszustände ausgeglichen ist.

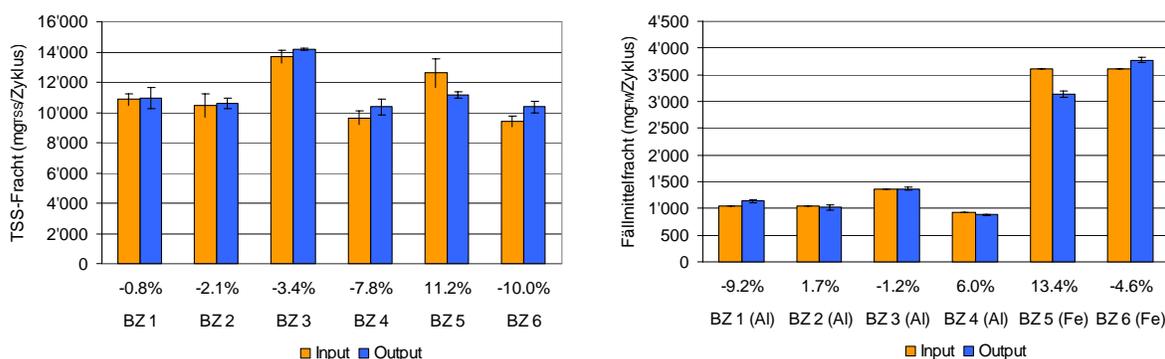


Abb. 5-3: Feststoff- und Fällmittelbilanzen im Adsorptionsreaktor. Die Frachten sind auf Zulaufkonzentration umgerechnet. Die Abweichungen zwischen Input und Output sind unterhalb der x-Achse angegeben.

Die Feststoffe im Adsorptionsreaktor bestehen neben der Pulveraktivkohle auch aus den Fällmittelflocken und dem auf der PAK adsorbierten DOC. Eine weitere Fraktion bildet der aus dem biologischen Reaktor abgetriebene Belebtschlamm. Die Anteile der verschiedenen Feststofffraktionen im Überschussschlamm werden aus deren Einträgen geschätzt und sind in Abb. 5-4 dargestellt. Der PAK-Anteil des Schlamms ist dabei stets kleiner als 10%.

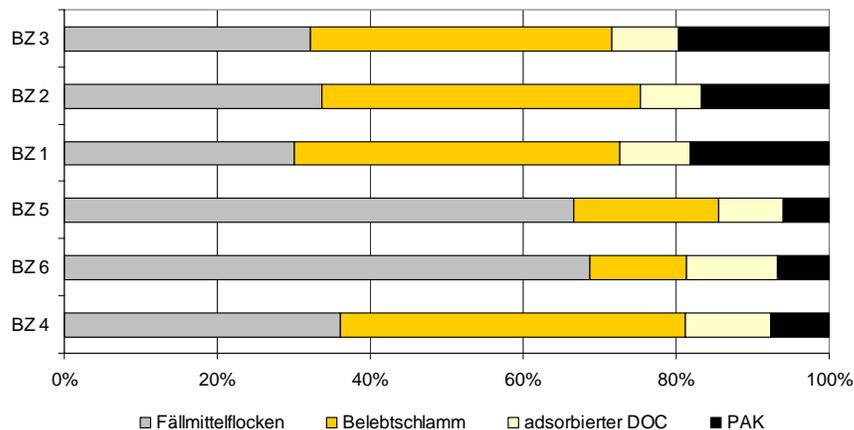


Abb. 5-4: Anteil der verschiedenen Feststofffraktionen im Überschussschlamm.

## 5.4.2 Spurenstoffelimination

### 5.4.2.1 Eliminationsleistung bei $10.5 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$

In Abb. 5-5 sind die Eliminationsraten für Betriebszustand 1 und 2 dargestellt. Jeder der Balken repräsentiert die Eliminationsrate für einen beprobten Zyklus, diese sind nicht zwingend aufeinanderfolgend, sondern auf 3 Tage verteilt (siehe Anhang A.3.1.1). Die Anlage wird während dieser zwei Messkampagnen auf identische Weise betrieben. Folglich wird in beiden Betriebszuständen die gleiche Eliminationsleistung erzielt.

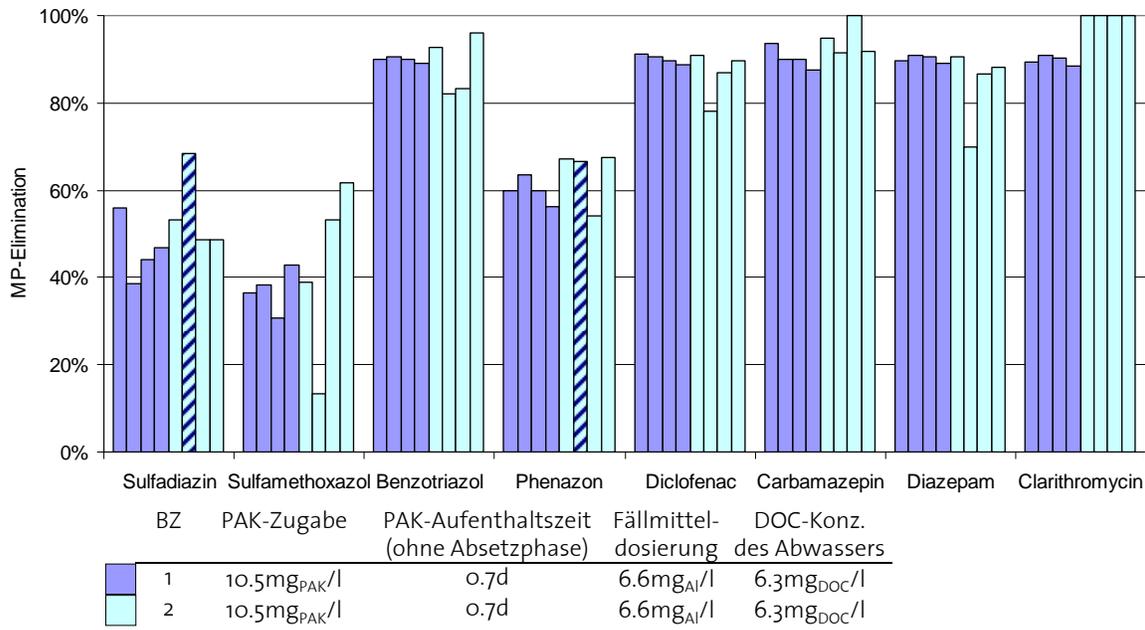


Abb. 5-5: Eliminationsraten für Betriebszustand 1 und 2 bei einer PAK-Dosierung von 10.5mg<sub>PAK</sub>/l. Jede der Säulen repräsentiert einen Zyklus.

Mit dem gewählten Verfahren können Spurenstoffe aus dem Ablauf einer biologischen Anlage eliminiert werden. Nach Abb. 5-5 werden bei einer Dosierung von 10.5mg<sub>PAK</sub>/l<sub>Zulauf</sub> die meisten Stoffe zu zirka 90% eliminiert. Clarithromycin wird in BZ2 sogar bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert, was rechnerisch in Eliminationsraten von 100% resultiert. Der tatsächliche Wirkungsgrad ist basierend auf der Bestimmungsgrenze in jedem Fall grösser 95%.

Die Spurenstoffe können nach Abb. 5-5 in zwei Klassen eingeteilt werden: Benzotriazol, Diclofenac, Carbamazepin, Diazepam und Clarithromycin sind gut adsorbierbar und werden bei einer Dosierung von 10mg<sub>PAK</sub>/l bereits zu ungefähr 90% eliminiert. Atenolol gehört wahrscheinlich ebenfalls zu dieser Gruppe (Abb. 5-7), leider fehlen hier die Messwerte für Betriebszustand 1 und 2. Die zweite Klasse bilden Sulfadiazin, Sulfamethoxazol und Phenazon, die wesentlich schlechter adsorbieren. Diese Einteilung entspricht auch den Resultaten aus den Batchversuchen (Abb. 4-2 und Abb. 4-3). Es lässt sich jedoch keine Stoffeigenschaft (Tab. 3-2) finden, die direkt mit der Adsorptionsleistung korreliert.

#### 5.4.2.2 Einfluss der Zulaufkonzentration der Spurenstoffe auf die Eliminationsraten

Nach [Knappe, et al., 1998] sind die Eliminationsraten für Spurenstoffe im Gleichgewicht bei bekannter PAK-Dosis nur geringfügig abhängig von der Anfangskonzentration des Spurenstoffs, solange diese um Grössenordnungen unter der Konzentration des DOC-Hintergrundes liegt (siehe auch Kapitel 2.2). Diese Feststellung gilt auch für die auf der Pilotanlage gemessenen Eliminationsraten.

Abb. 5-6 zeigt die Zulaufkonzentrationen während der Messkampagnen zu Betriebszustand 1 und 2. Die entsprechenden Eliminationsraten sind in Abb. 5-5 dargestellt. Durch zusätzliche Dosierung von Spurenstoffen ist die Zulaufkonzentration während eines Zyklus für Sulfadiazin und Phenazon stark erhöht (schraffierte Balken in Abb. 5-6). Die Diazepamkonzentration steigt trotz der ausserordentlichen Zugabe nicht an. Dies dürfte auf Sorption im biologischen Reaktor oder im Speicher zurückzuführen sein. Die der

erhöhten Spurenstoffdosierung entsprechenden Eliminationsraten im Adsorptionsreaktor sind in Abb. 5-5 durch Schraffur hervorgehoben. Trotz des Anstiegs der Zulaufkonzentration um einen Faktor 2 für Phenazon resp. einen Faktor 3 für Sulfadiazin, verändern sich die Eliminationsraten nicht bzw. nur geringfügig für Sulfadiazin. Dies lässt nach [Knappe, et al., 1998] darauf schliessen, dass für die Spurenstoffe ein Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird. Dies wird durch den in Abb. 5-9 gezeigten Verlauf der Spurenstoffkonzentration während eines Zyklus im Adsorptionsreaktor bestätigt.

Weiter bedeutet dies, dass zum Vergleich unterschiedlicher Betriebszustände die erzielte Eliminationsleistung direkt verglichen werden kann, ohne die Zulaufkonzentration der Spurenstoffe zu berücksichtigen.

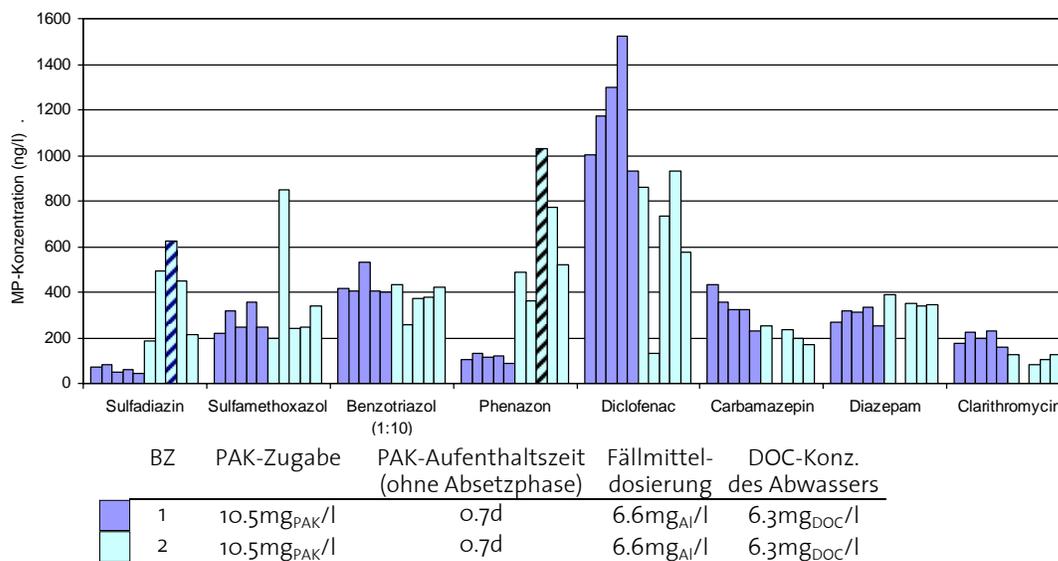


Abb. 5-6: Zulaufkonzentrationen der Spurenstoffe für die beprobten Zyklen von Betriebszustand 1 und 2.

### 5.4.2.3 Identifikation sensitiver (Betriebs-)Parameter

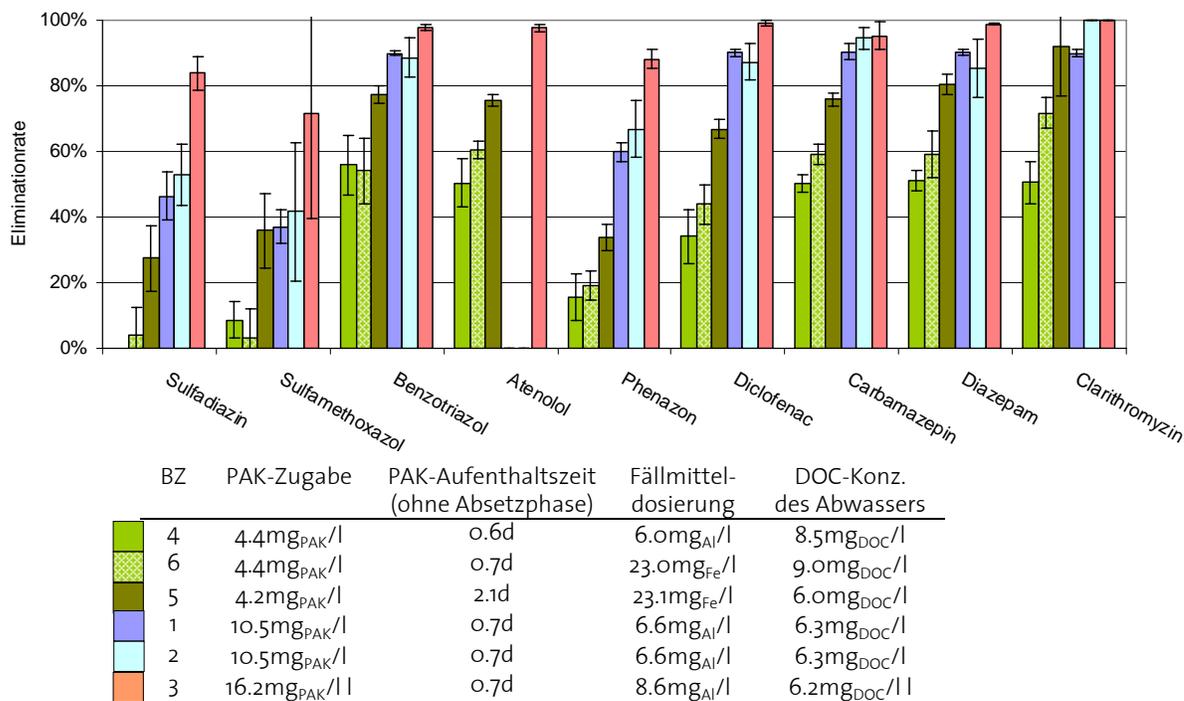


Abb. 5-7: Mittlere Eliminationsraten für die untersuchten Betriebszustände. Die Fehlerbanken geben die Standardabweichung über verschiedene beprobte Zyklen. Die Resultate der einzelnen Zyklen finden sich im Anhang A.3.1.

Die mittleren Eliminationsraten der untersuchten Betriebszyklen in Abb. 5-7 sind nach zunehmender PAK-Dosierung geordnet. Eine Erhöhung der PAK-Dosierung von 4.2-4.4mg<sub>PAK</sub>/l auf 16.2mg<sub>PAK</sub>/l resultiert in einer Steigerung der Eliminationsraten für alle Stoffe.

Die Aufenthaltszeit der PAK für die meisten Betriebszustände beträgt 2.1-2.4d, bzw. 0.7d falls die Aufenthaltszeit nur auf die Zeit, während der der Reaktorinhalt durchmischt ist, bezogen wird. In Betriebszustand 5 ist sie auf 7d bzw 2.1d erhöht. Alle anderen Betriebsparameter sind gleich wie in BZ6 und mit Ausnahme der Fällmitteldosierung wie in BZ 4. Ein Vergleich mit diesen zwei Betriebszuständen sollte Aufschluss über den Einfluss der PAK-Aufenthaltszeit geben. Allerdings ist der DOC-Gehalt im Zulauf zum Adsorptionsreaktor für Betriebszustand 4 und 6 von 6.0-6.3mg<sub>DOC</sub>/l auf 8.5 resp. 9.0mg<sub>DOC</sub>/l erhöht (Abb. 5-8). Wie in Kapitel 4.3.1.1 festgestellt, resultiert durch eine Erhöhung des Hintergrund-DOC-Gehaltes im fraglichen Bereich eine signifikante Reduktion der Spurenstoffeliminationsleistung. Anhand der in Abb. 5-7 gezeigten Daten kann deshalb nicht schlüssig entschieden werden, ob die erhöhte Elimination in BZ 5 auf die höhere PAK-Aufenthaltszeit oder den tiefen Gehalt an Hintergrund-DOC zurückzuführen ist. Diese Frage wird in Kapitel 5.4.3 ausführlicher diskutiert.

Betriebszustand 4 und 6 unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Fällmitteldosierung. Während in BZ 6 23mg<sub>Fe</sub>/l dosiert werden, sind es in BZ 4 6mg<sub>Al</sub>/l, was 12.4mg<sub>Fe</sub>/l entspricht. Der Unterschied im DOC-Gehalt des Zulaufs ist gering. Nach Kapitel 4.3.1.2 ist der Einfluss des Fällmittels auf die Spurenstoffelimination vernachlässigbar. Ein Unterschied zwischen den beiden Fällmitteln kann nicht festgestellt werden. Wird der Unterschied zwischen den beiden Betriebszuständen mit demjenigen zwischen Betriebszustand 1 und 2 verglichen, welche identische Betriebsweise und Abwassercha-

rakteristik aufweisen, wird deutlich, dass der Unterschied nicht signifikant ist. Insbesondere unter Berücksichtigung der verminderten Sensitivität bei höheren Eliminationsraten (siehe Kapitel 4.3.1.2). Die ermittelten Eliminationsraten sind also bei vergleichbarer DOC-Hintergrundkonzentration und identischer PAK-Dosierung unter Berücksichtigung der Messunsicherheit reproduzierbar.

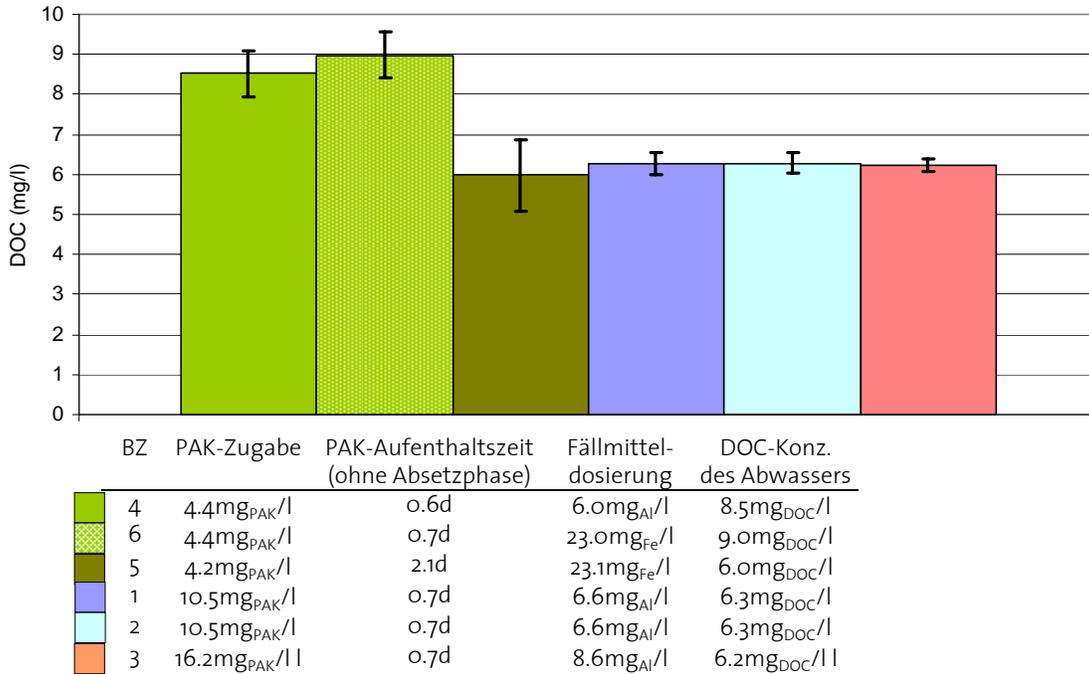


Abb. 5-8: Mittlere DOC-Konzentration im Zulauf zum Adsorptionsreaktor während der 6 untersuchten Betriebszustände.

#### 5.4.2.4 Gleichgewicht oder kinetisch dominierter Prozess?

Die Eliminationsraten sind nach Kapitel **Error! Reference source not found.** unabhängig von der Zulaufkonzentration der Spurenstoffe und können direkt miteinander verglichen werden, falls die Pulveraktivkohle bezüglich der Spurenstoffe im Gleichgewicht ist. Abb. 5-9 zeigt, dass dieses Gleichgewicht immer erreicht wird.

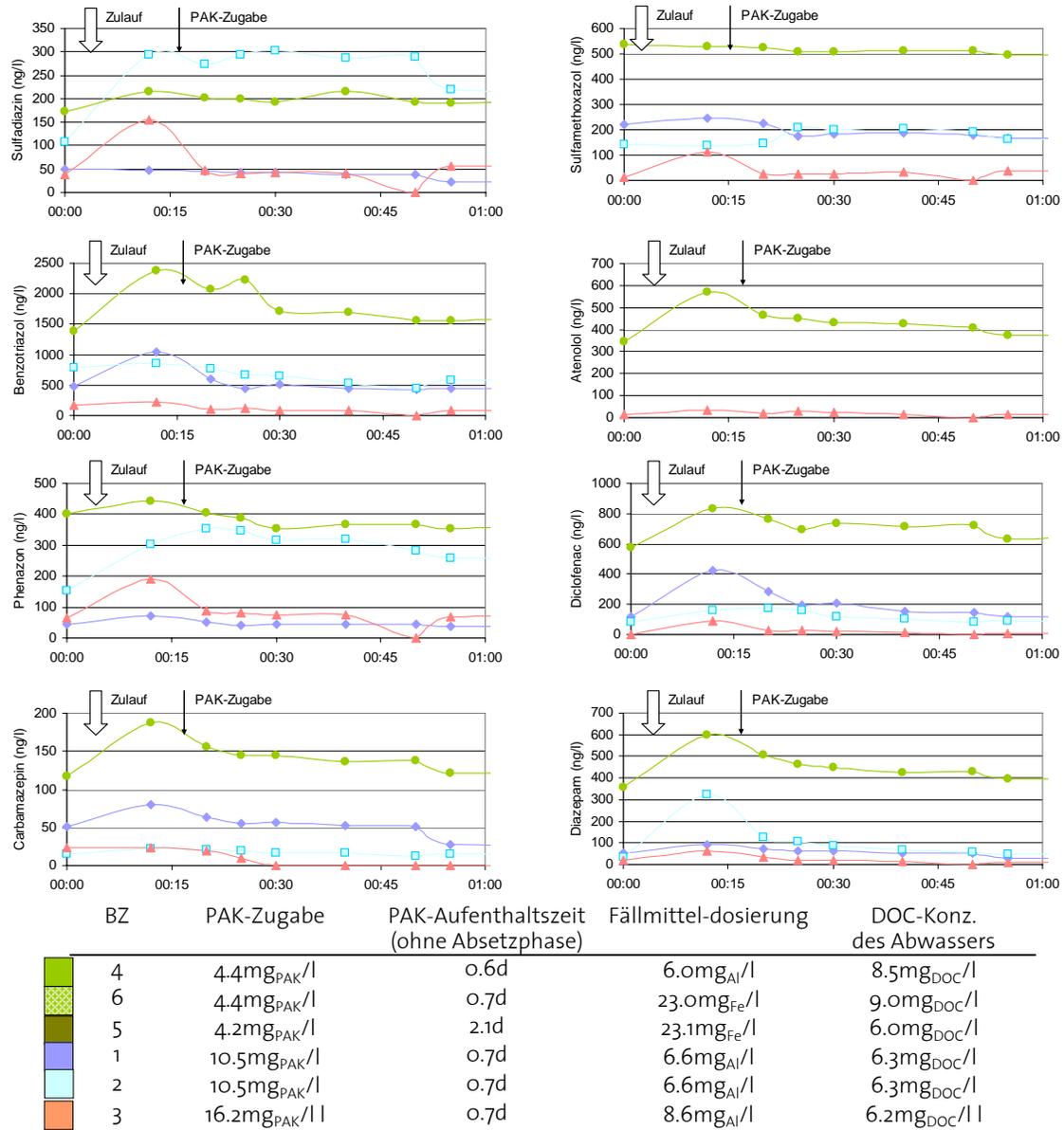
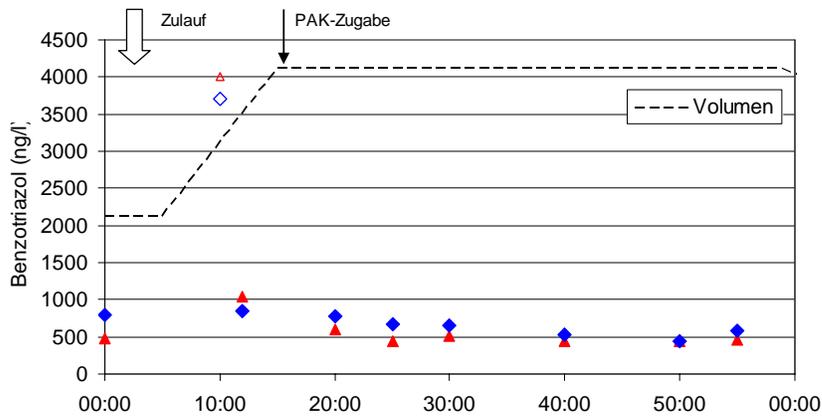


Abb. 5-9: Kinetik der Spurenstoffe während eines Zyklus. Die erste Messung zum Zeitpunkt 00:00 beschreibt die Situation im Adsorptionsreaktor zu Beginn des Zyklus, die zweite Messung liegt zwischen dem Zulauf und der PAK- und Fällmitteldosierung. Die restlichen Proben werden während der Adsorptionsphase (Tab. 5-2) entnommen.

#### 5.4.2.5 Effekt der PAK-Anreicherung durch die erhöhte Aufenthaltszeit

Abb. 5-10 zeigt den Verlauf der Benzotriazolkonzentration zu Beginn eines Zyklus für Betriebszustand 1 und 2. Der erste Punkt bildet die Konzentration vor Zyklusbeginn ab, die nicht ausgefüllten Symbole stellen die Zulaufkonzentration dar. Die nächsten beiden Punkte zeigen die Benzotriazolkonzentration nach der Einmischung des Zulaufs bzw. der PAK- und Fällmittelzugabe.



	BZ	PAK-Zugabe	PAK-Aufenthaltszeit (ohne Absetzphase)	Fällmittel- dosierung	DOC-Konz. des Abwassers
▲	1	10.5mg <sub>PAK</sub> /l	0.7d	6.6mg <sub>Al</sub> /l	6.3mg <sub>DOC</sub> /l
◆	2	10.5mg <sub>PAK</sub> /l	0.7d	6.6mg <sub>Al</sub> /l	6.3mg <sub>DOC</sub> /l

Abb. 5-10: Konzentrationsverlauf im Reaktor zu Beginn eines Zyklus. Die nicht ausgefüllten Punkte zeigen die Konzentration im Zulauf.

Während eines Zyklus wird jeweils die Hälfte des Reaktorinhalts ausgetauscht. Die erwartete Benzotriazolkonzentration nach der Einmischung des Zulaufs kann deshalb aus dem Mittelwert der Konzentration zu Zyklusbeginn und im Zulauf geschätzt werden. Der Benzotriazolgehalt nach der Einmischung des Zulaufs wird jedoch deutlich tiefer gemessen. Da die PAK-Zugabe erst später erfolgt, muss diese Konzentrationsabnahme auf Adsorption an der bereits im Reaktor vorhandenen PAK zurückgeführt werden. Diese bereits vorbeladene PAK ist also weiterhin aktiv.

Wie in Kapitel 5.4.3 gezeigt, beeinflusst die Mehrfachbeladung das Adsorptionsgleichgewicht nicht. Es ist aber davon auszugehen, dass die beobachtete Aktivität der vorbeladenen Aktivkohle die Reaktion wesentlich beschleunigt.

In Abb. 5-11 werden die nach Einmischung des Zulaufs im Reaktor gemessenen Spurenstoffkonzentrationen den aus dem Mischverhältnis aus der Konzentration zu Zyklusbeginn und im Zulauf berechneten gegenübergestellt. Der Effekt lässt sich am deutlichsten während Betriebszustand 3 beobachten. Hier wird infolge der erhöhten PAK-Dosierung von 16.2mg<sub>PAK</sub>/l mehr PAK im Reaktor angereichert.

Insgesamt ist für die meisten Betriebszustände und Spurenstoffe Adsorption auf der vorbeladenen PAK erkennbar. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass Schwankungen der Zulaufkonzentration ebenfalls Einfluss auf diese Daten haben.

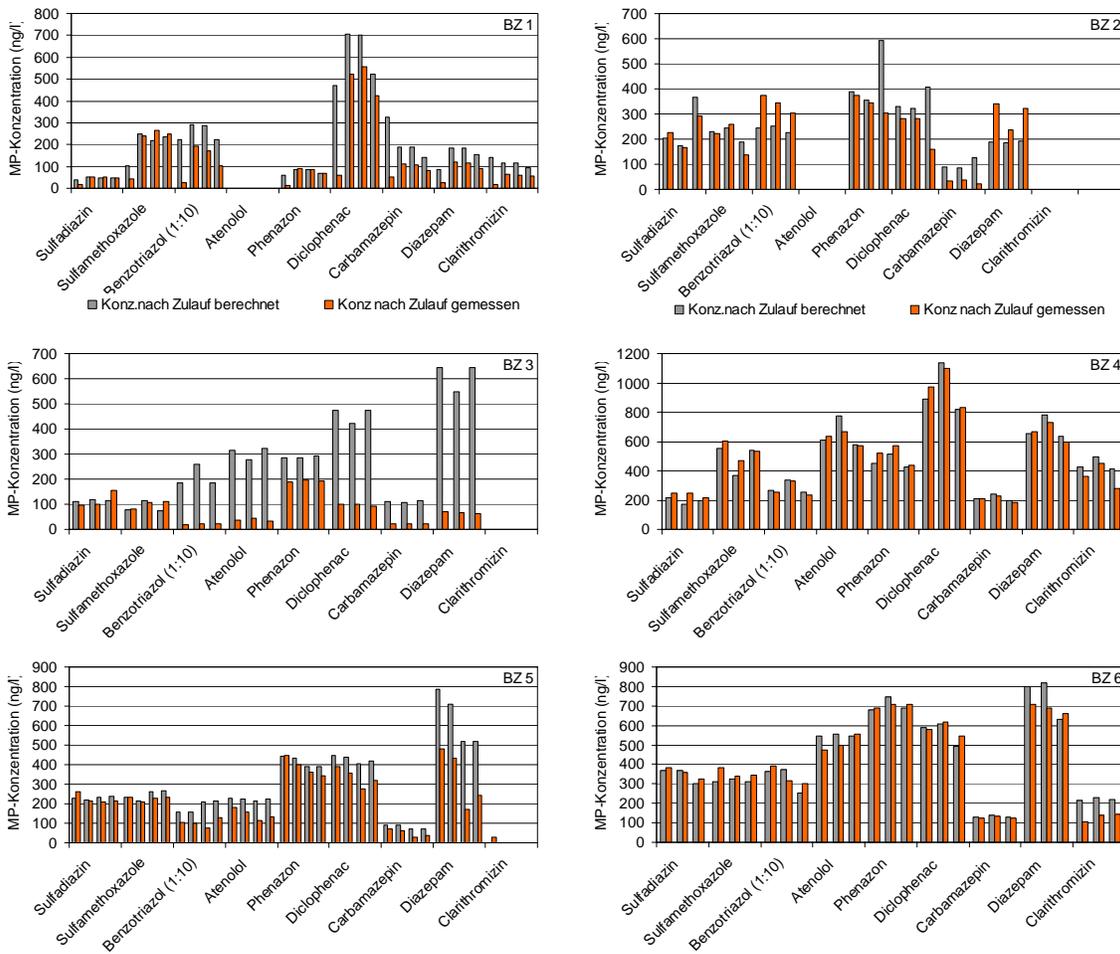


Abb. 5-11: Vergleich der nach Einmischung des Zulaufs gemessenen Konzentration mit der aus dem Mischungsverhältnis berechneten.

Der Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich am einfachsten durch einen Vergleich der Kinetik im Adsorptionsreaktor und im Batchversuch vergleichen. Abb. 5-12 zeigt die von [Fink and Ternes, 2008] aufgenommene Kinetik für Clarithromycin und Carbamazepin in biologisch gereinigtem Abwasser mit 20mg/l Norit SAE Super. Das Adsorptionsgleichgewicht wird erst nach mehreren Stunden erreicht, während im Adsorptionsreaktor die PAK weniger als 40min nach der Dosierung bereits mit dem Abwasser im Gleichgewicht ist (Abb. 5-9).

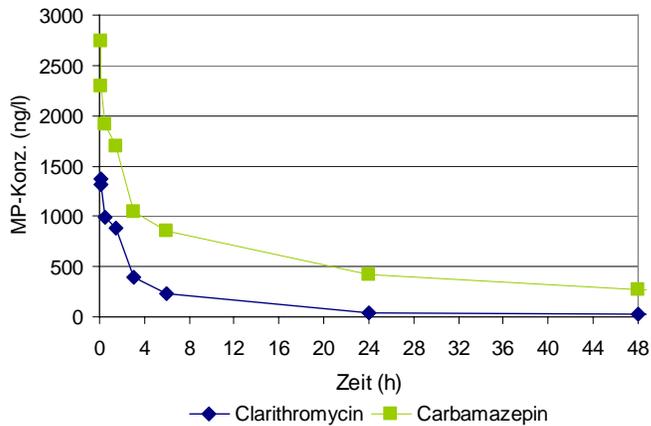


Abb. 5-12: Kinetik im Batchversuch für Clarithromycin und Carbamazepin in biologisch gereinigtem Abwasser und einer PAK-Zugabe von  $20\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$  [Fink and Ternes, 2008].

#### 5.4.2.6 Elimination von Röntgenkontrastmitteln

Im Betriebszustand 6 werden zusätzlich zu den üblicherweise gespikten Spurenstoffen Sulfadiazin, Phenazon und Diazepam die zwei Röntgenkontrastmittel Iohexol und Diatrizoat dosiert.

Die in BZ 6 erreichten Eliminationsraten sind in Abb. 5-13 dargestellt. Mit der angewendeten PAK-Dosierung von  $4.4\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$  kann für die Röntgenkontrastmittel keine messbare Elimination erzielt werden. Messdaten bei höherer Aktivkohlezugabe liegen leider nicht vor. Für Diatrizoat wurde in anderen Pilotversuchen mit der gleichen Pulveraktivkohle auch bei höherer PAK-Dosierung keine signifikante Elimination festgestellt, während Iohexol bei einer PAK-Dosierung von  $10\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$  zu ungefähr 70% eliminiert wurde [Metzger, et al., 2005].

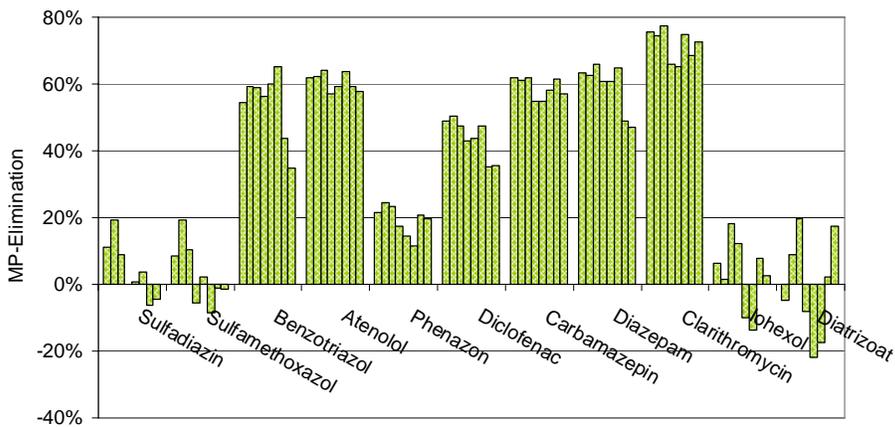


Abb. 5-13: Eliminationsraten der Spurenstoffe für Betriebszustand 6. Die Balken repräsentieren die einzelnen Zyklen.

#### 5.4.3 Vergleich der Eliminationsraten auf der Pilotanlage mit den Batchversuchen

Um den Einfluss der Mehrfachbeladung im Adsorptionsreaktor quantifizieren zu können, werden die Resultate der Batchversuche mit den auf der Pilotanlage gemessenen Eliminationsraten verglichen (Abb. 5-14). Die Daten der Batchversuche sind identisch mit denjenigen in Abb. 4-1, Abb. 4-2 und Abb. 4-3. Die Eliminationsraten der Pilotanlage stammen aus Abb. 5-7.

Für Atenolol, Phenazon, Diclofenac, Carbamazepin und Diazepam kann eine klare Abhängigkeit der Eliminationsraten vom DOC festgestellt werden, unabhängig davon, ob diese in einem Batchversuch oder auf der Pilotanlage erhoben werden. Die Anreicherung der PAK im Adsorptionsreaktor und die resultierende Mehrfachbeladung hat also keinen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht, folglich kann durch Erhöhung der Aufenthaltszeit der PAK im Reaktor auch keine Steigerung der Eliminationsleistung erzielt werden. Der starke Einfluss der DOC-Hintergrundkonzentration wurde auch von [Kovalova, et al., 2009] beschrieben.

Der Einfluss des Fällmittels auf die Adsorption ist in Abb. 5-14 gut ersichtlich. Für die meisten Stoffe ist der Unterschied in der Eliminationsleistung sehr klein, obwohl die angewendeten Fällmitteldosierungen mit 6, 12, 18 und 24mg<sub>Fe</sub>/l für den Einsatz in der Praxis eher hoch gewählt sind. Ob die Eliminationsleistung durch den Fällmitteleinsatz steigt oder sinkt ist stoffspezifisch. Ausser für Sulfadiazin und Sulfamethoxazol sind die Daten jedoch konsistent. Für Benzotriazol wird ein etwas grösserer Einfluss des Fällmittels beobachtet. Damit lassen sich auch die Abweichungen zwischen Batchversuchen und Eliminationsleistung im Adsorptionsreaktor für diesen Stoff erklären.

Die Daten für Sulfadiazin und Sulfamethoxazol streuen stärker. Die Ursache wie auch die Auswirkungen der Fällmittelzugabe auf die Eliminationsleistung können nicht restlos geklärt werden (siehe Kapitel 4.3.1.2). Es ist jedoch auch für diese Stoffe ein klarer Effekt durch den Hintergrund-DOC erkennbar. Bei der Interpretation der Daten für diese schlecht adsorbierenden Stoffe muss jedoch berücksichtigt werden, dass kleinere Eliminationsraten im Allgemeinen sensitiver sind.

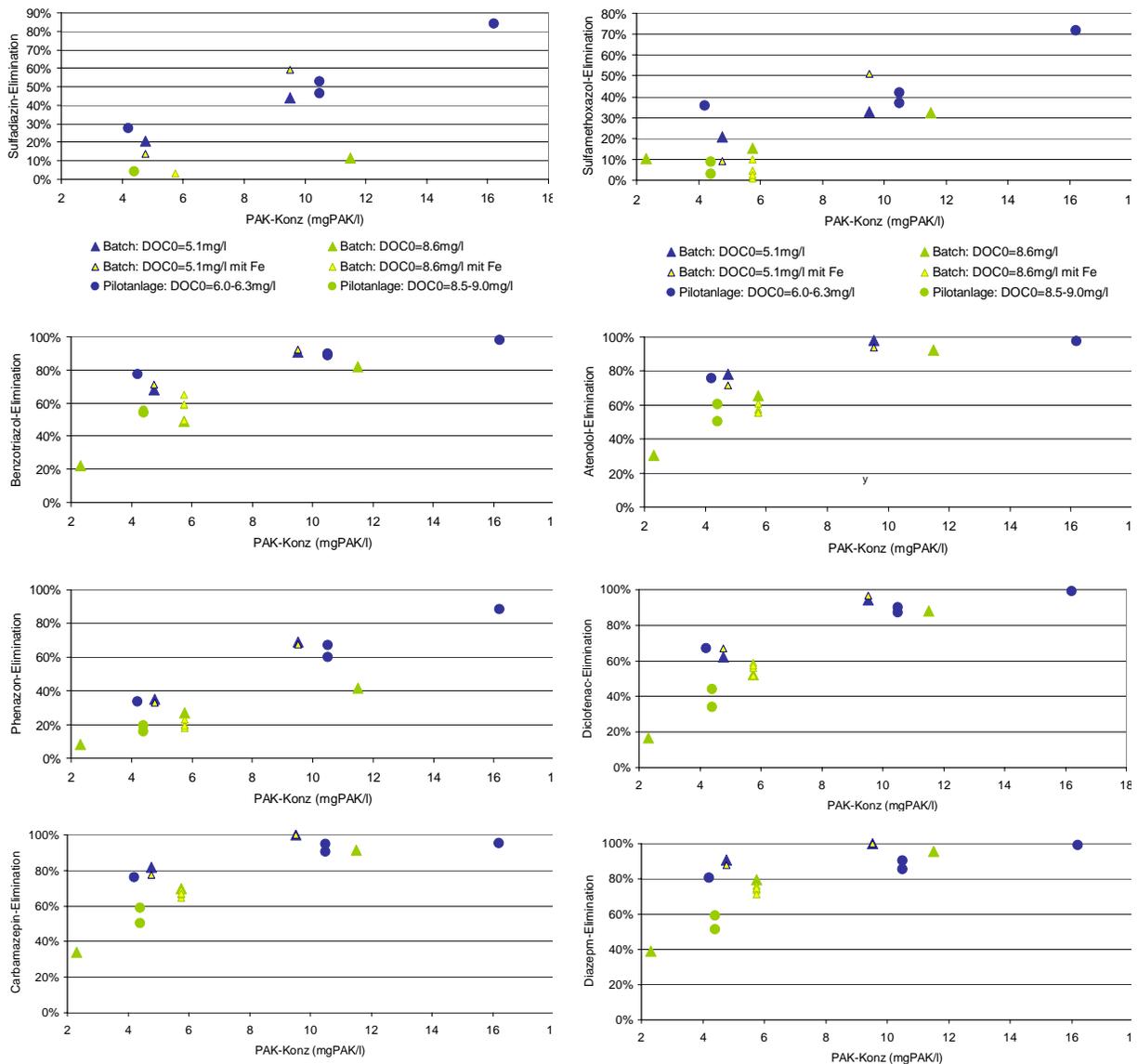


Abb. 5-14: Vergleich der Resultate der Batchversuche mit den Eliminationsraten im Adsorptionsreaktor.

#### 5.4.4 Elimination weiterer Mikroverunreinigungen durch PAK im Kläranlagenablauf (Literaturwerte)

Bei der Beurteilung eines Verfahrens zur Elimination von Mikroverunreinigungen sind unter anderem endokrin wirksame Stoffe von grossem Interesse, da diesen Verbindungen eine ökotoxikologische Bedeutung nachgewiesen wurde. [Melin and Kazner, 2008] haben für die beiden endokrin wirksamen Substanzen Bisphenol A und  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und die auch in diesem Projekt verwendete PAK Norit SAE Super Freundlich-Isothermen im Ablauf einer Kläranlage bestimmt. Daraus können die Eliminationsraten bei verschiedenen PAK-Dosierungen berechnet werden. Der Hintergrund-DOC des Abwassers ist mit  $5\text{mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$  vergleichsweise tief, der pH beträgt 7.8. Die erreichten Eliminationsraten sind in Tab. 5-6 zusammengefasst.

Tab. 5-6: Gerechnete Eliminationsraten für Norit SAE Super in Kläranlagenablauf. Datenquelle [Melin and Kazner, 2008].

	PAK-Dosierung	
	10mg <sub>PAK</sub> /l	15mg <sub>PAK</sub> /l
Bisphenol A	78%	89%
17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	97%	99%

### 5.4.5 PAK-Abtrennung

Eine zuverlässige und weitgehende Abtrennung der Pulveraktivkohle ist aus zwei Gründen wichtig. Erstens muss der Abtrieb von Pulveraktivkohle in die Vorflut verhindert werden, zweitens kann die Aufenthaltszeit der PAK bei hohen Feststoffgehalten im Ablauf nicht zuverlässig kontrolliert werden.

Für den Betrieb der Pilotanlage ist vor allem das zweite Argument von Bedeutung. Da es nicht gelungen ist, eine Methode zu entwickeln, um den PAK-Gehalt im Ablauf direkt zu messen und nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Zusammensetzung der Feststoffe im Ablauf derjenigen im Überschussschlamm entspricht, kann der PAK-Verlust bei hohen TSS-Gehalten im Ablauf nicht quantifiziert werden. In diesem Fall kann die Aufenthaltszeit der PAK nur noch ungenau bestimmt werden und der Einfluss dieses Parameters auf die Adsorption kann nicht sauber untersucht werden.

Durch Fällmittelzugabe und Sedimentation kann die Aktivkohle im Allgemeinen zuverlässig abgetrennt werden (siehe Tab. 5-7). Bei Inbetriebnahme des Adsorptionsreaktors konnten mit der im Zwischenbericht vorgeschlagenen Fällmitteldosierung von 0.2mg<sub>Al</sub>/mg<sub>PAK</sub> allerdings keine ausreichend tiefen TSS-Konzentrationen im Ablauf erreicht werden, obwohl diese Fällmitteldosierung in mehreren Vorversuchen erprobt wurde. Mögliche Ursachen für den erhöhten Fällmittelbedarf sind ungünstige Flockungsbedingungen im Adsorptionsreaktor oder auch der erhöhte Gehalt an Belebtschlamm, der aus dem biologischen Reaktor abgetrieben wird. Die im 1. Zwischenbericht beschriebenen Vorversuche wurden in kleineren Reaktoren mit höheren Energieeinträgen durch die Rührwerke und mit dem feststofffreien Abwasser eines Biomembranreaktors durchgeführt.

Tab. 5-7: Auf der Pilotanlage erreichte Feststoffabtrennung und angewendete Fällmitteldosierung

	PAK-Dosierung (mg <sub>PAK</sub> /l)	Fällmittel (mg <sub>Al/Fe</sub> /l)	Fällmitteldosierung (mmol <sub>Al/Fe</sub> /l)		Feststoffkonzentration im Ablauf (mg <sub>TSS</sub> /l)	errechnete Feststoffkonzentration im Zulauf (mg <sub>TSS</sub> /l)	Feststoffelimination
			(mg <sub>Al/Fe</sub> /l)	(mmol <sub>Al/Fe</sub> /l)			
BZ 1	10.5	Al	6.6	0.24	1.4	69	98%
BZ 2	10.5	Al	6.6	0.24	2.9	67	96%
BZ 3	16.2	Al	8.6	0.32	4.5	87	95%
BZ 4	4.4	Al	6	0.22	9.9	61	84%
BZ 5	4.2	Fe	23	0.41	2.6	81	97%
BZ 6	4.4	Fe	23	0.41	1.4	60	98%

Die in Tab. 5-7 angegebenen, dosierten Fällmittelmengen müssen mit der für die Phosphatelimination benötigten verglichen werden. In den Jahren 2006-2008 liegt der 85%-Wert für die Phosphatkonzentration im Ablauf des verwendeten Vorklärbeckens bei 2.6mg<sub>P</sub>/l. Für die Simultanfällung wird üblicherweise von einer Fällmitteldosierung im

stöchiometrischen Verhältnis von  $2\text{mol}_{\text{Al/Fe}}/\text{mol}_\text{P}$  und einer Ablaufkonzentration von  $0.5\text{mg}_\text{P}/\text{l}$  ausgegangen (siehe [Gujer, 2002]). Daraus resultiert ein Bedarf von  $3.6\text{mg}_{\text{Al}}/\text{l}$  bzw.  $7.6\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{l}$ . Die zur PAK-Abtrennung verwendeten Fällmittelmengen liegen also wesentlich über den für die P-Elimination benötigten.

Die Versuche zeigen, dass sich PAK mittels Fällmittelzugabe und Sedimentation abtrennen lässt. Mit dem verwendeten Reaktor ist der Fällmittelbedarf allerdings zu hoch.

Die Feststoffabtrennung in BZ 4 ist wesentlich schlechter als während den vorhergehenden Betriebszuständen, obwohl weder der Feststoffeintrag noch die Fällmitteldosierung wesentlich verändert sind. Für BZ 5 kann mit Aluminium als Fällmittel keine ausreichende Feststoffabtrennung mehr erreicht werden, auch nicht bei höherer Aluminiumdosierung (Abb. 5-15). Die Zugabe eines anionischen (E2051) oder kationischen (E2001) organischen Flockungshilfsmittels zeigt ebenfalls keine Wirkung. Im Überstand finden sich feine Partikel, die mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskop als Aluminiumhydroxid bestimmt werden. Durch die Umstellung auf Eisenchlorid als Fällmittel kann die Feststoffabtrennung schliesslich wieder verbessert werden. Nach Aussage von Markus Boller ist bekannt, dass bei Verwendung von Aluminium bei ungünstigen Huminstoff- und Calciumgehalten Kolloide mit schlechten Eliminationseigenschaften entstehen können. Bei der Fällung mit Eisensalzen besteht dieses Problem nicht. Obwohl während der im 1. Zwischenbericht beschriebenen Vorversuche Aluminium klar als geeigneteres Fällmittel identifiziert wurde, erweist sich wahrscheinlich nach einer Veränderung der Abwasserzusammensetzung Eisen als das passende Fällmittel.

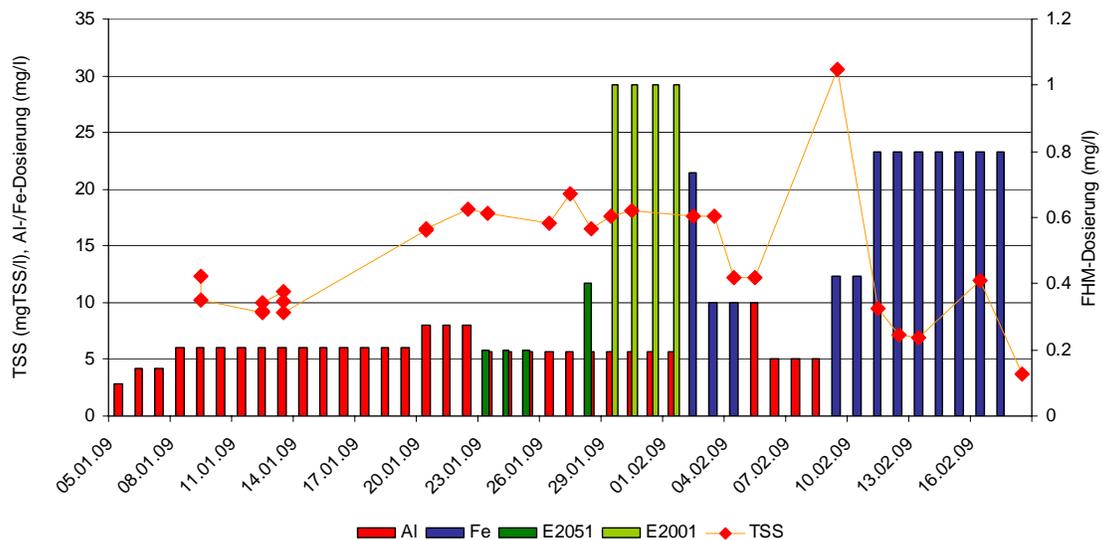


Abb. 5-15: Während dem Einfahren von BZ 5 erzielte Feststoffgehalte im Ablauf der Pilotanlage und zugehörige Fällmittel- und Flockungshilfsmitteldosierungen.

## 6 Schlussfolgerungen

### 6.1 Systemeigenschaften

Die Eliminationsleistung der Spurenstoffe im Batchversuch als auch im Adsorptionsreaktor ist unabhängig von der Anfangs-/ Zulaufkonzentration des Spurenstoffs, wird jedoch stark durch die DOC-Hintergrundkonzentration beeinflusst. Die Fällmittelzugabe hat keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorption der meisten Spurenstoffe. Eine Ausnahme bilden möglicherweise Sulfadiazin und Sulfamethoxazol. Der Einfluss des Fällmittels auf diese beiden Stoffe kann jedoch weder quantifiziert werden, noch kann eindeutig festgestellt werden, ob die Elimination verbessert oder verschlechtert wird.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen mit einem effektiven Schlammalter von 0.7d (nur auf die Zeit bezogen, während der der Reaktor gemischt ist) und einer effektiven hydraulischen Aufenthaltszeit von 1.8h wird für alle angewendeten PAK-Dosierungen ein Gleichgewicht zwischen PAK und Abwasser erreicht.

Ein Vergleich zwischen den auf der Pilotanlage erzielten Spurenstoffeliminationsraten und den Resultaten der Batchversuche zeigt, dass die Anreicherung der PAK im Reaktor keinen bedeutenden Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht hat. Es kann jedoch gezeigt werden, dass die vorbeladene PAK im Reaktor noch aktiv ist und das Gleichgewicht dadurch schneller erreicht wird.

Da das Adsorptionsgleichgewicht unabhängig von der Mehrfachbeladung der Aktivkohle im Reaktor ist, reichen Batchversuche aus, um die für ein Abwasser mit einer gegebenen PAK-Dosis erreichbare Spurenstoffelimination zu bestimmen. Ein allfälliger Effekt durch das Fällmittel kann mit einer entsprechenden Fällmittelzugabe berücksichtigt werden.

### 6.2 Erreichte Eliminationsleistung

Die untersuchten Spurenstoffe können mit dem gewählten Verfahren signifikant reduziert werden. Zur besseren Übersicht sind die Wirkungsgrade für die einzelnen Spurenstoffe abhängig von der PAK-Dosierung und der DOC-Hintergrundkonzentration in Tab. 6-1 in Eliminationsklassen dargestellt. Benzotriazol, Diclofenac, Carbamazepin, Diazepam, Clarithromycin und Atenolol werden deutlich besser eliminiert als Sulfadiazin, Sulfamethoxazol und Phenazon. Die beiden Röntgenkontrastmittel Iohexol und Diatrizoat werden bei einer PAK-Dosierung von 4.4mgPAK/l nicht eliminiert.

Mit einer PAK-Dosierung von 10mg<sub>PAK</sub>/l werden alle wichtigen, untersuchten Spurenstoffe mit Ausnahme von Sulfamethoxazol zu über 80% eliminiert. Sulfadiazin und Phenazon sind üblicherweise nicht im kommunalen Abwasser vorhanden und deshalb für die Beurteilung eines Verfahrens weniger interessant.

Tab. 6-1: Klassifikation des Wirkungsgrades der Spurenstoffelimination abhängig von PAK-Dosierung und DOC-Gehalt.

DOC (mgDOC/l) PAK (mgPAK/l)	5.0-6.0			8.0-9.0		
	4.0-5.0	9.5-10.5	16.2	5.8	11.5	15
Sulfadiazin	<25%	25-50%	60-80% / >80%	<25%	<25%	-
Sulfmethoxazol	<25%	25-50%	50-80%	<25%	<25% / 25-50%	-
Benzotriazol	60-80%	>80%	>90%	50-70%	60-80%	-
Atenolol	60-80%	>80%	>90%	50-70%	>80%	-
Phenazon	25-50%	50-70%	>80%	<25%	25-50%	-
Diclofenac	50-70%	>80%	>90%	50-70%	>80%	-
Carbamazepin	60-80%	>80%	>90%	60-80%	>80%	-
Diazepam	>80%	>80%	>90%	60-80%	>80%	-
Clarithromycin	>80%	>80%	>90%	>80%	>80%	-
Iohexol	-	-	-	<25%	-	-
Diatrizoat	-	-	-	<25%	-	-

Eine grundsätzliche Aussage über die Eignung der Pulveraktivkohleadsorption zur Elimination von Mikroverunreinigungen ist jedoch erst möglich, wenn von Seiten des Gewässerschutzes Anforderungen bezüglich der relevanten Stoffe und der zu erreichenden Wirkungsgrade bzw. Höchstkonzentrationen vorliegen.

Die Adsorption eines Stoffes ist stark stoffspezifisch und von der verwendeten Pulveraktivkohle wie auch von der Abwasserzusammensetzung abhängig und muss deshalb in jedem Fall experimentell ermittelt werden.

## 7 Offene Fragen und Empfehlungen zum weiteren Vorgehen

### 7.1 Adsorption von Spurenstoffen im biologisch gereinigten Abwasser

#### 7.1.1 Offene Fragen

Die Batchversuche wie auch die Resultate der Pilotanlage zeigen, welche Eliminationsraten für Spurenstoffe durch Pulveraktivkohle erreichbar sind. Diese Eliminationsraten sind bei gegebener PAK-Dosis stark vom DOC abhängig. Die erarbeitete Datengrundlage reicht nicht aus, um die Variation der Eliminationsraten aufgrund schwankender DOC-Hintergrundkonzentrationen im gereinigten Abwasser quantifizieren zu können.

Bisher liegen nur Resultate zur Minderung der Adsorptionsleistung aufgrund von DOC-Schwankungen einer Anlage vor. Diese sind die Folge von zeitlichen Änderungen im Zulauf und eventuell durch Änderungen der Betriebsweise. Es fehlen jedoch Daten zur Schwankung der Adsorptionsleistung in Abläufen verschiedener Kläranlagen.

Die beobachtete Abnahme der Eliminationsleistung ist auf konkurrierende Adsorption mit einzelnen DOC-Fractionen zurückzuführen. Falls es gelingen würde, diese Fraktion zu identifizieren und auch zu quantifizieren, könnte das Adsorptionsverhalten in unterschiedlichen Abwässern einfacher miteinander verglichen werden. Da diese Fraktion wahrscheinlich nur einen kleinen Anteil des Gesamt-DOC bildet, ist es wahrscheinlich, dass die Abnahme der Adsorptionsleistung nicht mit dem Gesamt-DOC korreliert, zumindest nicht, wenn das Abwasser verschiedener Kläranlagen miteinander verglichen wird.

Bis jetzt wurde die Pilotanlage während eines Tages mit dem jeweils gleichen Abwasser beschickt. Die täglichen Schwankungen der DOC-Konzentration im biologisch gereinigten Abwasser beeinflussen so die Adsorption nicht. Es ist möglich, dass die Abnahme der Eliminationsleistung infolge eines Anstiegs des DOC-Gehaltes durch die bereits im Reaktor vorhandene Aktivkohle, die mit einem weniger DOC-haltigen Abwasser vorbeladen ist, gedämpft wird. Die während eines Tages für die verschiedenen Zyklen gemessenen Eliminationsraten würden in diesem Fall weniger stark schwanken, als Batchversuche, die mit dem jeweiligen Zulauf durchgeführt werden.

Die gesammelten Daten zeigen, dass die Eliminationsleistung viel stärker durch den DOC-Gehalt des Abwassers als durch die Aufenthaltszeit der PAK im Reaktor und die dadurch resultierende Mehrfachbeladung bestimmt wird. Es fehlt jedoch ein direkter Vergleich zwischen Eliminationsleistung auf der Pilotanlage und im Batchversuch mit identischem Abwasser.

Die beobachtete Variation der Adsorption von Sulfamethoxazol und Sulfadiazin ist noch ungeklärt. Hier sind weitere Daten notwendig, um den Einfluss des Fällmittels zu verstehen, wie auch andere sensitive Parameter wie z.B. der Gehalt an (bestimmten) organischen Verbindungen oder die Probenhandhabung zu identifizieren.

Um den Einsatz von Pulveraktivkohle mit alternativen Verfahren zur Spurenstoffelimination wie beispielsweise der Ozonung vergleichen zu können, sollten Eliminationsraten für eine breitere Palette von Mikroverunreinigungen bestimmt werden. Hier kann eventuell auf Literaturdaten zurückgegriffen werden.

Da es nicht möglich ist, mittels Grössenausschlusschromatographie Rückschlüsse über das Adsorptionsverhalten des DOC zu ziehen, sollte nach alternativen Parametern ge-

sucht werden. Eine Möglichkeit könnte die Messung eines spektralen Adsorptionskoeffizienten, z.B. bei 254nm sein.

### **7.1.2 Vorgehensvorschlag**

Um den Einfluss des DOC auf die Adsorptionsleistung zu testen werden Batchversuche mit unterschiedlichem Abwasser empfohlen. Die folgenden Experimente können Antworten auf diese Fragen geben:

- Während eines Tages wird in regelmässigen Zeitabständen eine Probe des gereinigten Abwassers entnommen. Mit jeder dieser Proben wird ein Batchtest durchgeführt. Die Proben werden jeweils während der Füllphase des Adsorptionsreaktors gesammelt. Gleichzeitig werden die Eliminationsraten auf der Pilotanlage bestimmt. Die Proben werden mit Vorteil mit einem automatischen Probenahmegerät genommen. Es muss allerdings vorgängig getestet werden, ob die Proben, insbesondere die Spurenstoffkonzentrationen, in den verwendeten (Plastik-)Flaschen stabil sind.
- Es werden Batchtests mit auf verschiedenen Anlagen gesammeltem Abwasser durchgeführt. Auch hier sollen Abwasserproben verschiedener Tageszeiten miteinander verglichen werden. Durch die Abdeckung eines breiteren DOC-Bereichs lassen sich die Resultate besser vergleichen. Bei diesem Versuch wäre es sinnvoll, das Abwasser auf eine breitere Palette von Spurenstoffen zu analysieren. Neben dem DOC wird auch der spektrale Adsorptionskoeffizient bei 254nm gemessen.
- Weiter soll ein Batchversuch mit dem gleichen Abwasser, das für einen beprobten Zyklus auf der Pilotanlage verwendet wird, gemacht werden.

Bei Vergleichen zwischen Pilotanlage und Batchversuch, sollte im Batch die äquivalente Menge Fällmittel dosiert werden.

## **7.2 Einsatz von PAK im Belebungsbecken und Rezirkulation**

Die Elimination von Mikroverunreinigungen durch Pulveraktivkohle im Belebungsbecken wurde bisher nicht untersucht. Bei einer PAK-Dosierung direkt in den biologischen Reaktor könnten Kosten für zusätzliche Reaktoren eingespart werden, dafür ist aufgrund der im Vergleich zum Kläranlagenablauf höheren DOC-Gehalten mit verstärkter Konkurrenz um Adsorptionsplätze und folglich mit einem erhöhten PAK-Bedarf zu rechnen. Zusätzlich muss die Frage nach dem Einfluss der PAK auf die biologischen Prozesse geklärt werden. So wurde in einer anderen Pilotanlage bereits eine Abnahme der Nitrifikation durch Pulveraktivkohlezugabe beobachtet, in anderen Arbeiten wurde allerdings ein positiver Effekt auf die biologische Reinigungsleistung festgestellt.

Durch Mehrfachbeladung im Gegenstrom könnte eine bessere Ausnützung der Aktivkohle erreicht werden. Die Pulveraktivkohle wird dabei in einen nachgeschalteten Reaktor dosiert, die entnommene, beladenen PAK wird dann ins Belebungsbecken zurückgeführt und anschliessend mit dem Überschussschlamm abgetrennt. Da die PAK bei der Abtrennung aus dem Abwasser mit dem Zulauf zur nachgeschalteten Adsorptionsstufe im Gleichgewicht ist, sind theoretisch höhere Spurenstoffbeladungen und damit PAK-Einsparungen möglich. Dem steht wieder die verstärkte Konkurrenz durch höhere DOC-Gehalte im Belebungsbecken gegenüber. Dafür sind die adsorbierbaren Fraktionen des Hintergrund-DOC im Zulauf zum Adsorptionsreaktor durch die PAK zusätzlich reduziert, so dass in der nachgeschalteten PAK-Stufe höhere Spurenstoffeliminationsleistungen möglich sind.

Diese Fragen können nur durch den Betrieb von Pilotanlage beantwortet werden. Um die verschiedenen Verfahren miteinander besser vergleichen zu können, ist es vorteilhaft, jeweils zwei Pilotanlagen parallel zu betreiben, um Unterschiede aufgrund von Schwankungen im Zulauf auszuschliessen. Insbesondere um den Einfluss auf die biologischen Prozesse quantifizieren zu können, wird wahrscheinlich eine parallel betriebene Anlage ohne PAK nötig sein.

### 7.3 PAK-Abtrennung

Die Pulveraktivkohle kann mittels Fällmittel und Sedimentation zuverlässig abgetrennt werden. Im verwendeten SBR sind dazu allerdings sehr hohe Fällmitteldosierungen notwendig. Es ist aber möglich, dass in einem kontinuierlichen Verfahren mit räumlicher Trennung von Adsorption und Feststoffabtrennung, letztere so optimiert werden könnte, dass der Fällmittelbedarf denjenigen für die P-Fällung nicht mehr stark überschreitet. In [Degrémont, 2007] sind für die Kombination von Flockung und Sedimentation optimierte Verfahren beschrieben. Für die Abtrennung von PAK empfohlen wird der Densadeg-Reaktor, der unterschiedliche Zonen für optimierte Einmischung des Fällmittels, Flockenbildungs- und wachstum und die Abtrennung der grösseren und der kleineren Flocken besitzt. Auch Flotationsverfahren sind für die Abtrennung von Fällmittelflocken vorgeschlagen.

Es ist allerdings denkbar, dass trotz optimierter Sedimentation ein nachgeschalteter Sandfilter benötigt wird, um eine ausreichende PAK-Abtrennung zu erreichen. Die Fachhochschule Biberach untersucht zurzeit die Abtrennung der PAK durch Sedimentation und einen 2-Schicht-Sandfilter mit einer Pilotanlage.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Dosierung der Pulveraktivkohle direkt in den Zulauf eines Sandfilters. Bei ausreichend langen Rückspülintervallen könnte die PAK im Filterbett so angereichert werden, dass das Adsorptionsgleichgewicht innerhalb der hydraulischen Aufenthaltszeit erreicht wird.

Ob Aluminium oder Eisen das geeignetere Fällmittel ist, hängt von der Abwasserzusammensetzung ab. Bei Abwässern mit hoher Alkalinität, wie im Schweizer Mittelland üblich, empfiehlt Markus Boller Eisen (persönliche Mitteilung), da hier die Gefahr der Kolloidbildung nicht besteht (siehe Kapitel 5.4.4).

Eine wichtige Frage im Zusammenhang mit der Optimierung der PAK-Abtrennung ist auch die benötigte Eliminationsleistung. Diese muss zwei Anforderungen erfüllen. Erstens ist die PAK im Gewässer unerwünscht. Durch Ablagerungen in weniger durchströmten Bereichen könnten ästhetische Probleme entstehen, zudem sollen die Spurenstoffe auch in adsorbierter Form nicht ins Gewässer gelangen. In diesem Zusammenhang ist ein hoher PAK-Rückhalt unbedingt erforderlich. Zweitens wird durch die Anreicherung der PAK im Reaktor das Adsorptionsgleichgewicht schneller erreicht (siehe Kapitel 5.4.2.5). Die Feststoffabtrennung muss eine entsprechende Anreicherung der PAK erlauben.

### 7.4 Schicksal der PAK in der Schlammbehandlung

Die Entsorgung der beladenen Aktivkohle ist noch ungeklärt. Eine einfache Möglichkeit wäre die Verbrennung zusammen mit dem Klärschlamm. Dazu muss aber zuerst das Verhalten beladener PAK im Faulturm bekannt sein. Es ist denkbar, dass die erhöhten DOC-Konzentrationen und Temperaturen zu Desorption der Spurenstoffe führen. Diese würden dann über das Faulwasser wieder zurück in die Kläranlage gelangen, anstatt

mit dem Schlamm verbrannt zu werden. Ähnliche Überlegungen gelten für das Schicksal der adsorbierten Mikroverunreinigungen in der Trocknung und der Verbrennung.

Falls die Verwertung von Klärschlamm für die Zukunft als Option erhalten werden soll, ist das Langzeitverhalten der beladenen Aktivkohle im Boden abzuklären.

Einen Hinweis auf das Verhalten der adsorbierten Spurenstoffe im Faulturm könnten Batchversuche zur Desorption im Faulwasser geben. Dazu wird auf der Pilotanlage vorbeladene PAK entsprechend aufkonzentriert (z.B. durch Zentrifugieren) und während mehrerer Tage gemischt. Die erhöhte Temperatur im Faulturm muss dabei berücksichtigt werden, da die meisten Stoffe bei höheren Temperaturen schlechter adsorbieren.

## Literatur

ATV-A131 (2000), Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, edited, ATV-DVWK.

Degrémont (2007), *Water Treatment Handbook*, Lavoisier SAS.

Fink, G., and T. Ternes (2008), unveröffentlichte Versuche.

Gujer, W. (2002), *Siedlungswasserwirtschaft*, 2. Auflage ed., Springer.

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.

Kovalova, L., et al. (2009), Removal of highly polar compounds from wastewater by powdered activated carbon, *unveröffentlicht*.

Melin, T., and C. Kazner (2008), Nanofiltration kombiniert mit Adsorption an Pulverkohle (Braunkohlenkoksstaub) zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus Kläranlagen-Ablaufwasser, Abschlussbericht, RWTH Aachen.

Metzger, S., et al. (2005), Entfernung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle, *GWF Wasser Abwasser*, 2005.

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.

# A Anhang

## A.1 Batchversuche

### A.1.1 Anmerkungen zur Versuchsdurchführung

Im Anhang A.4 des ersten Zwischenberichts ist eine Methode zur Bestimmung von Isothermen beschrieben. Diese wird bei der Durchführung der Batchversuche angewendet. Im Folgenden werden einige Anpassungen und Ergänzungen beschrieben:

- Es werden keine Mikroverunreinigungen dosiert. Das Abwasser wird dem Ablauf der biologischen Anlage entnommen, auf der bereits einige Spurenstoffe dosiert werden. Die biologische Behandlung sorgt für den Abbau des Lösungsmittels (Methanol oder Ethanol), so dass die DOC-Messung nicht verfälscht wird.
- Das  $\text{NaN}_3$  wird direkt in die Glasschliffstopfenflaschen mit den einzelnen Ansätzen pipettiert. Es werden jeweils 2ml einer 10g/l-Lösung zu einem Ansatz von 200ml dosiert.
- Die mit PAK und/oder Fällmittel versetzten Proben werden während 24h auf dem Überkopfschüttler bei Raumtemperatur gemischt. [Fink and Ternes, 2008] haben in eigenen Versuchen festgestellt, dass Spurenstoffe im Abwasser dann im Gleichgewicht mit der Pulveraktivkohle sind.
- Das Abwasser muss für die Batchversuche gefiltert werden, da allenfalls noch im Ablauf der biologischen Anlage vorhandener Belebtschlamm trotz des  $\text{NaN}_3$  zu biologischem Abbau führen kann, der die Versuchsergebnisse verfälscht. Die grüne Kurve in Abb. A- 1 zeigt die Resultate für Batchversuch 1, der mit ungefiltertem Abwasser durchgeführt wurde. Für die anderen Versuche wird das Abwasser mit einem Glasfaserfilter filtriert (GF/F, Porengrösse  $0.7\mu\text{m}$ ). Während diese beiden Versuche im Bezug zueinander sinnvolle Resultate zeigen, passen die Daten auf Versuch 1 nicht ins Bild. Dies ist wohl auf den Einfluss des Belebtschlammes zurückzuführen. Diese Daten werden deshalb nicht weiter ausgewertet.

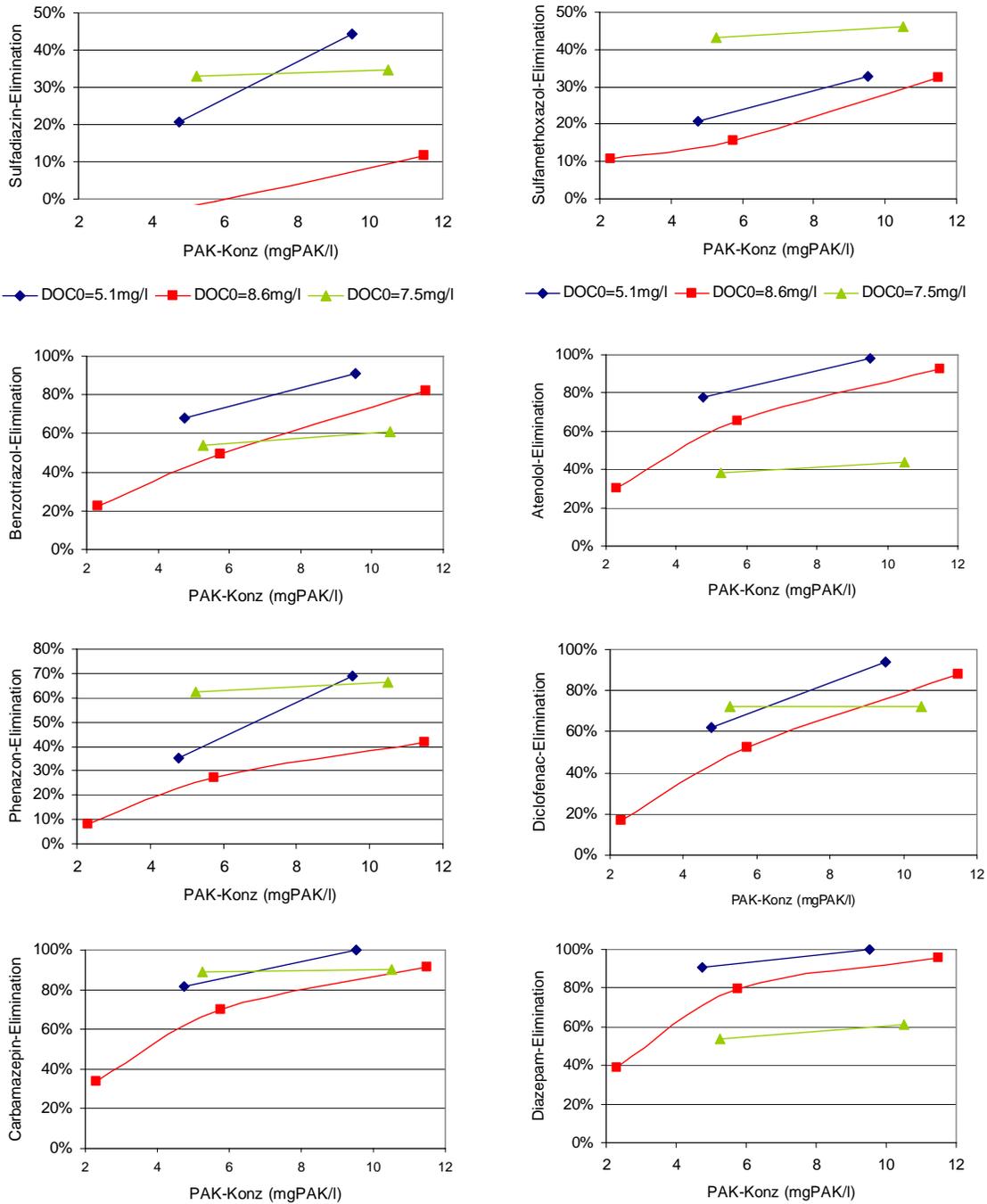


Abb. A- 1: Eliminationsraten in Abhängigkeit der PAK-Dosierung für die 3 Batchversuche. Die grüne Kurve repräsentiert Batchversuch 1 mit ungefiltertem Abwasser.

### A.1.2 DOC-Messung

Die DOC-Messung der Proben von der Pilotanlage werden vom AuA-Labor der EAWAG auf einem Gerät der Firma Shimadzu durchgeführt. Nach Ansäuern und Ausblasen des anorganischen Kohlenstoffs, wird die organische Fraktion verbrannt und als CO<sub>2</sub> mittels Infrarotspektroskopie detektiert.

Die Fraktionierung des DOC wird mittels LC-OCD (Liquid Chromatographie - organic carbon dedection) bestimmt. Die gemessenen Werte des TOC und des DOC dieser beiden Methoden unterscheiden sich aufgrund unterschiedlicher Analysemethoden und Pro-

benaufbereitung (Abb. A- 2). Beide Proben werden mit einem gewaschenen Glasfaserfilter (GF/F, 0.7µm) filtriert (siehe Anhang A.4.1). Für die Bestimmung des DOC-Gehaltes mit der LC-OCD-Methode werden die Proben durch das Analysegerät zusätzlich mit Porengrösse 0.45µm filtriert. Aus dieser Fraktion wird dann das Grössenausschlusschromatogramm erstellt. Für die TOC-Bestimmung mittels LC-OCD und für die DOC-Messung durch das AuA-Labor werden die Proben nicht mehr weiter aufbereitet.

Um die Resultate der Batchversuche mit denjenigen der Pilotanlage zu vergleichen, werden die vom AuA-Labor bestimmten Werte herangezogen.

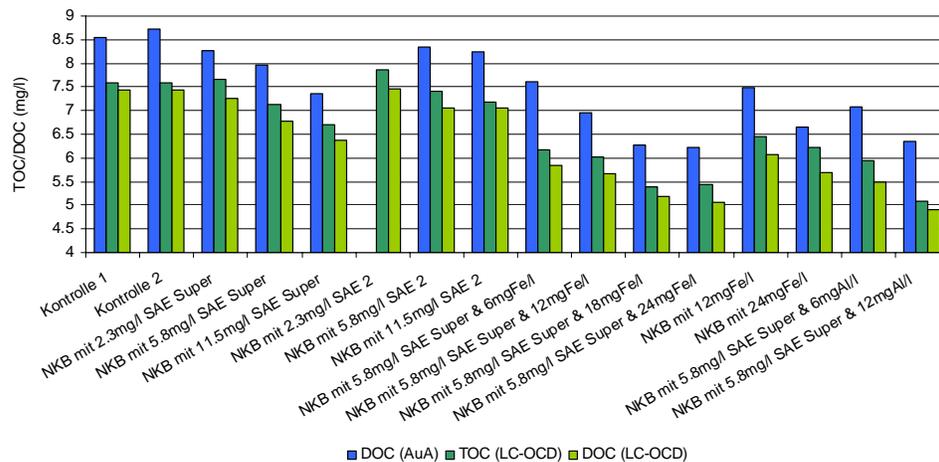


Abb. A- 2: Vergleich der TOC-/DOC-Messmethoden.

## A.2 Biologischer Reaktor

### A.2.1 Auftreten von Blähschlamm

Im biologischen Reaktor treten während der gesamten Versuchsphase immer wieder Probleme infolge schlechter Absetzeigenschaften des Belebtschlammes auf. Da das Abzugsventil über die Trübungsmessung gesteuert ist, führt ungenügendes Absetzen des Schlammes dazu, dass am Ende eines Zyklus (siehe Kapitel 5.1.2.1) kein Klarwasser abgezogen wird. Folglich kann der Reaktor zum nächsten Zyklusbeginn auch nicht neu befüllt werden und der Betrieb kommt zu erliegen.

Die Blähschlamm-Bildung ist besonders ausgeprägt im Herbst und im Frühjahr, der Schlammvolumenindex (ISV) liegt jedoch meist relativ hoch im Vergleich zum in [ATV-A131, 2000] angegebenen Bereich von 120-180ml/g<sub>TSS</sub> für teilweise denitrifizierende Belebungsanlagen mit ungünstigem gewerblichen Einfluss.

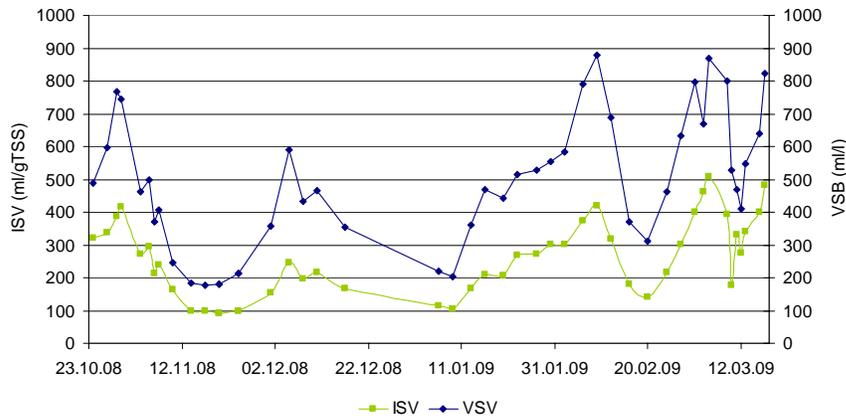


Abb. A- 3: Schlammvolumenindex (ISV) und Vergleichsschlammvolumen (VSV) im biologischen Reaktor. Das VSV wird im Messzylinder nach 30min Absetzzeit bestimmt.

Der Betrieb des biologischen Reaktors kann trotz des schlechten Absetzverhaltens des Belebtschlammes während der meisten Zeit aufrechterhalten werden, da der Schlamm sich bis unterhalb der Abzugsvorrichtung für Klarwasser absetzt. Die aus dem VSV rechnerisch bestimmte Höhe des Schlammbetts wird in Abb. A- 4 mit der Höhe der Abzugsvorrichtung verglichen.

Am Ende der Versuchsphase verschlechtern sich die Schlammeigenschaften jedoch so stark, dass der Reaktor nicht mehr zuverlässig betrieben werden kann. Die Anlage wird deshalb abgeschaltet und der Zwischenspeicher wird mit dem Ablauf einer kontinuierlich betriebenen Pilotanlage beschickt. Die Spurenstoffe werden ins anoxische Becken dieser Anlage dosiert.

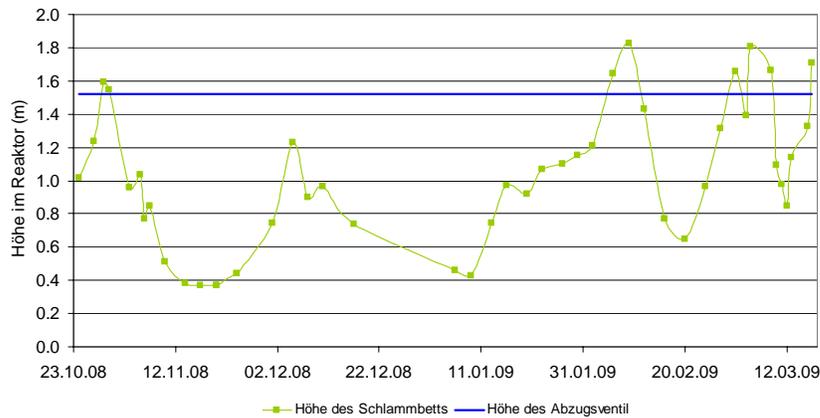


Abb. A- 4: Aus dem VSV rechnerisch bestimmte Höhe des Schlammbetts im Vergleich zur Höhe des Abzugsventils.

### A.2.2 Ursachen für die Blähschlammbildung

Die Ursache für die Blähschlammbildung liegt wahrscheinlich in der Zusammensetzung des zufließenden Abwassers. Im Einzugsgebiet der Versuchskläranlage befindet sich Lebensmittelindustrie, so dass mit erhöhten Konzentrationen von biologisch gut abbaubarem Substrat gerechnet werden muss.

Die üblicherweise in der Literatur zitierten Risikofaktoren für das Auftreten von Blähschlamm können ausgeschlossen werden: tiefe Sauerstoffkonzentration, tiefe Schlammbelastung und Nährstoffmangel.

Die Sauerstoffkonzentration ist mit 5-6mg/l während der aeroben Phase sehr hoch. Die Schlammbelastung wird zu  $0.1g_{BSB}/(g_{TSS} \cdot d)$  bzw. bezogen auf die Reaktionszeit  $0.15 g_{BSB}/(g_{TSS} \cdot d)$  geschätzt. Dies entspricht dem in [Gujer, 2002] angegebenen üblichen Wert für nitrifizierende Anlagen. Das Nährstoffangebot ist mit  $0.11mg_N/mg_{CSB_{gel}}$  und  $0.018mg_P/mg_{CSB_{gel}}$  im Vergleich zum Bedarf von  $0.04-0.05mg_N/mg_{CSB_{gel}}$  und  $0.01-0.02mg_P/mg_{CSB_{gel}}$  ([Gujer, 2002]) ausreichend.

## A.3 Adsorptionsreaktor

### A.3.1 Detaillierte Resultate

#### A.3.1.1 Spurenstoffelimination

Im Folgenden sind die während der verschiedenen Messkampagnen gemessenen Spurenstoffeliminationsraten dargestellt (Abb. A- 5 bis Abb. A- 10). Die einzelnen Werte sind mit einer Datums- und Zeitangabe versehen, die den Start des jeweiligen Zyklus angibt. Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze im Ablauf des Reaktors resultieren in Wirkungsgraden von 100%. Die effektive Eliminationsleistung kann anhand der Bestimmungsgrenze für Clarithromycin zu mindest 95% geschätzt werden (bei tiefen Zu-laufwerten).

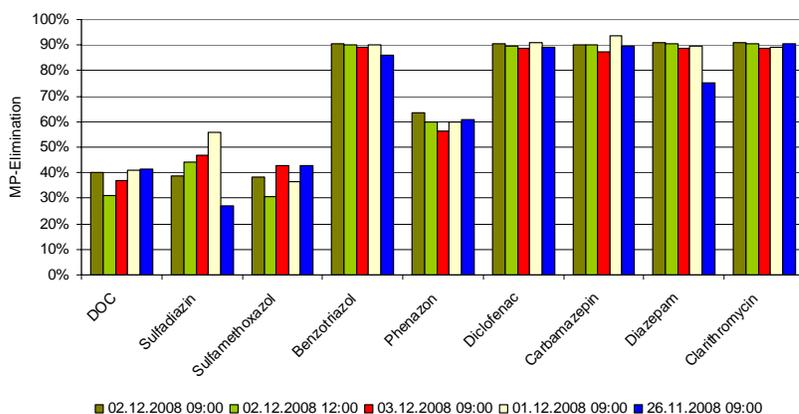


Abb. A- 5: Eliminationsraten in Betriebszustand 1.

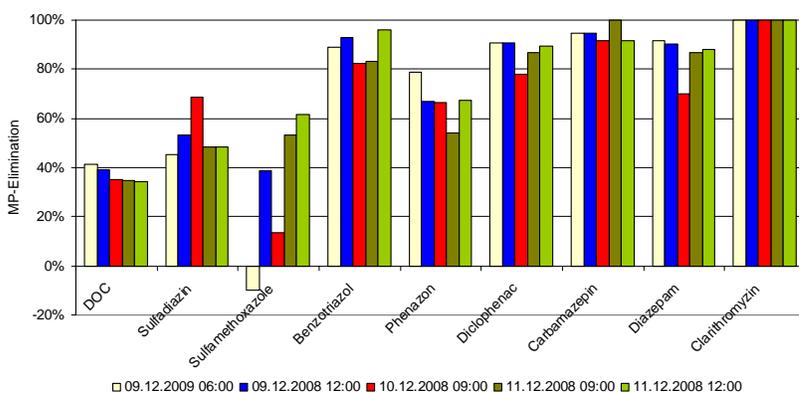


Abb. A- 6: Eliminationsraten in Betriebszustand 2.

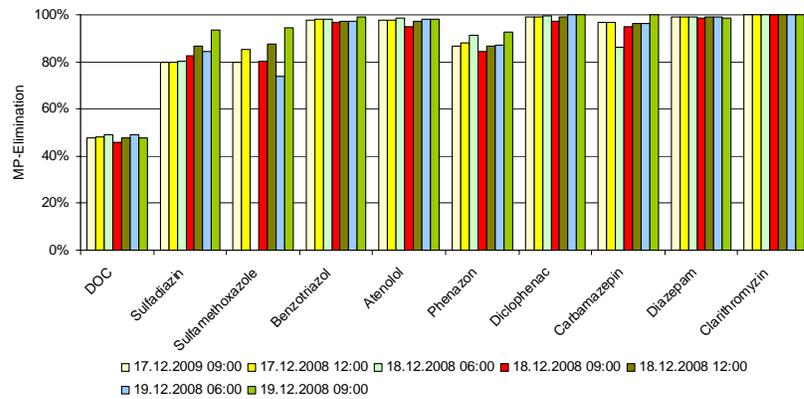


Abb. A- 7: Eliminationsraten in Betriebszustand 3.

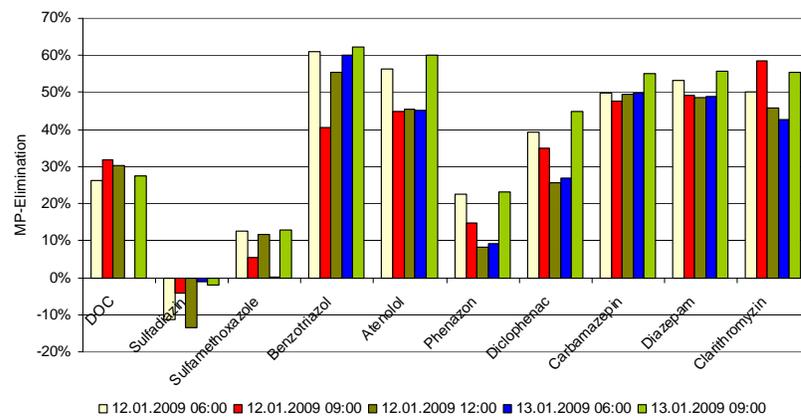


Abb. A- 8: Eliminationsraten in Betriebszustand 4.

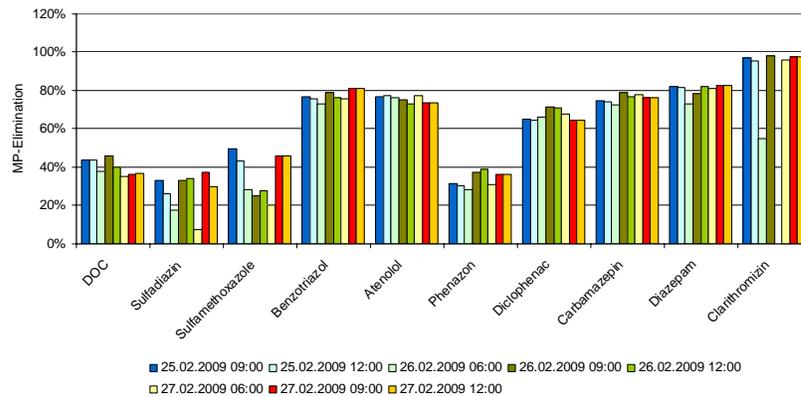


Abb. A- 9: Eliminationsraten in Betriebszustand 5.

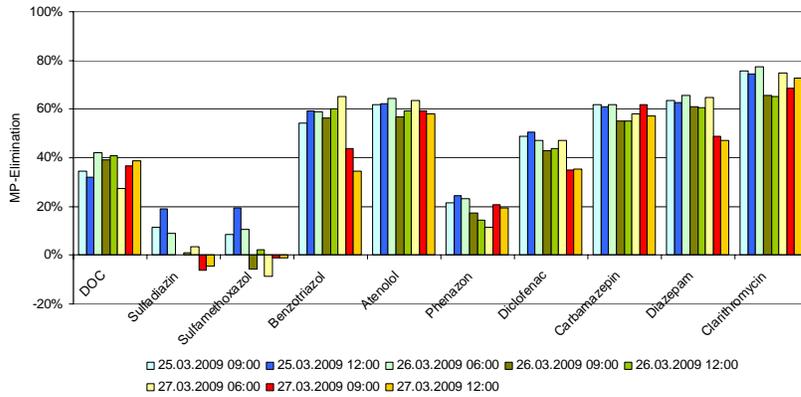


Abb. A- 10: Eliminationsraten in Betriebszustand 6.

### A.3.2 Tagesgang der DOC-Hintergrundbelastung

Um den Schwankungsbereich der DOC-Hintergrundbelastung abzuschätzen, werden vom 11. auf dem 12.2.09 in regelmäßigen Zeitabständen Proben genommen. Die Probenahme erfolgt automatisch. Der Ablauf der Vorklärung wird jeweils während der Zulaufphase des biologischen Reaktors beprobt. Die Proben im Ablauf des biologischen Reaktors werden analog während der Ablaufphase des biologischen Reaktors aus dem Überstand entnommen.

Abb. A- 11 zeigt sowohl im Zulauf wie auch im Ablauf des BioSBR einen klaren Tagesgang.

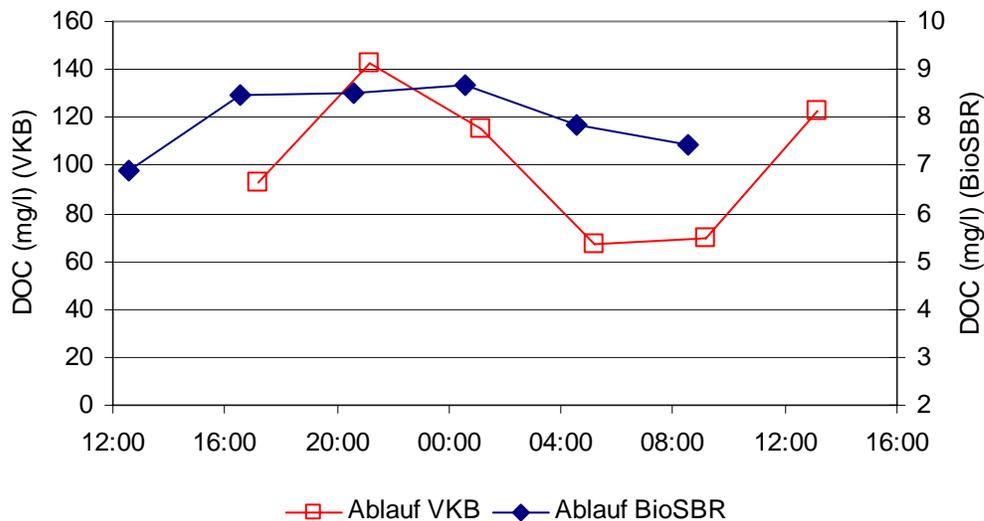


Abb. A- 11: DOC-Tagesgang im Ablauf des VKB und des biologischen Reaktors vom 11./12.2.09.

### A.3.3 Rührgeschwindigkeit und Durchmischung

Die Rührgeschwindigkeit während der Al-Zugabe sollte möglichst hoch sein, um eine gute Al-Einmischung zu garantieren. Die Rührgeschwindigkeit während der Adsorptions- und Flockungsphase muss eine homogene Durchmischung der Suspension erreichen, ohne die bei der Flockung gebildeten Partikel zu zerstören. Das Rührwerk kann mittels eines Frequenzumformers auf verschiedene Intensitätsstufen eingestellt werden.

Um die Durchmischung zu prüfen, werden im gerührten Reaktor Proben auf der Höhe von 10cm und 60cm entnommen (Füllstand 70cm), um den TSS-Gehalt im oberen und unteren Teil des Reaktors zu vergleichen.

Tab. A- 1 zeigt, dass die Durchmischung während den beprobten Betriebszustände jeweils ausreichend ist. Die Rührintensität beträgt für alle Betriebszustände 30-35%.

Tab. A- 1: Resultate der Überprüfung der Durchmischung im Reaktor.

Betriebszustand		Höhe Probenahme	Probe-Nr.	TSS (mg/l)
BZ 1	01.12.2008	10cm	AKo8131	722
		60cm	AKo8130	733
BZ 2	11.12.2008	10cm	AKo8187	666
		60cm	AKo8189	785
BZ 3	17.12.2008	10cm	AKo8193	909
		60cm	AKo8194	872
BZ 4	13.1.2009	10cm	AKo9027	583
		60cm	AKo9031	581
BZ 5	26.2.2009	10cm	AKo9106	2102
		60cm	AKo9107	2009
BZ 6	26.3.2009	10cm	AKo9218	642
		60cm	AKo9219	660

### A.3.4 PAK-Dosierung

#### A.3.4.1 Durchmischung der PAK-Suspension im Vorratsbehälter

Bei der Durchmischung des Vorratsbehälters für die PAK-Suspension ist der Rührer so einzustellen, dass die PAK nicht sedimentiert und nicht infolge der Zentrifugalkraft an den Aussenrand getrieben wird. Dies scheint bei der gewählten Drehzahl von 200-250rpm gegeben (Abb. A- 12, grüne Balken). Die PAK-Konzentration wird wie in Anhang A.4.2.1 beschrieben bestimmt.

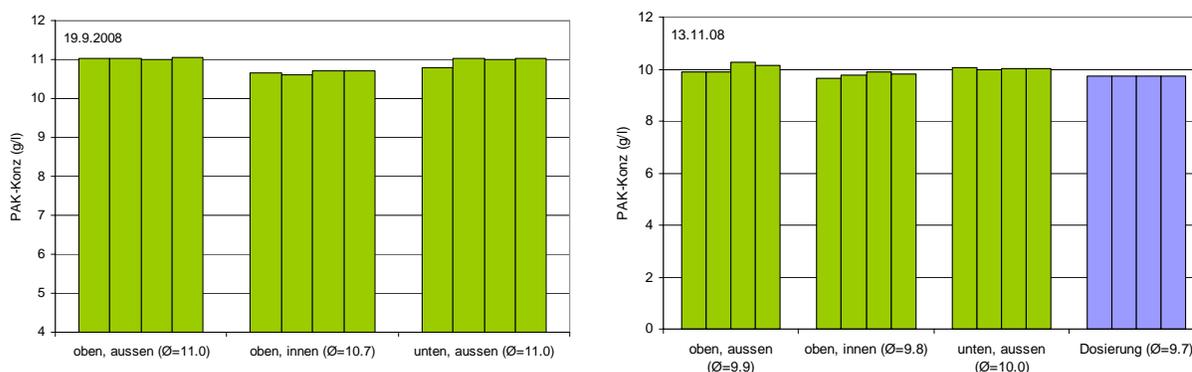


Abb. A- 12: Durchmischung der PAK-Suspension im Vorratsbehälter.

#### A.3.4.2 PAK-Dosierung

Die Dosierung der Pulveraktivkohle erfolgt mit der im 1. Zwischenbericht beschriebenen Einrichtung. Durch Sedimentation in der Dosiereinrichtung können zwischen der Konzentration der PAK-Suspension im Vorratsbehälter und der effektiv dosierten Suspension Abweichungen entstehen. Diese sind jedoch äusserst gering (Abb. A- 13 und Abb. A-

12, rechts). Es ist wichtig, dass die Dosiervorrichtung ausreichend durchmischt ist (Drehzahl ~600rpm) und keine grossen Toträume aufweist, in denen sich die PAK absetzt.

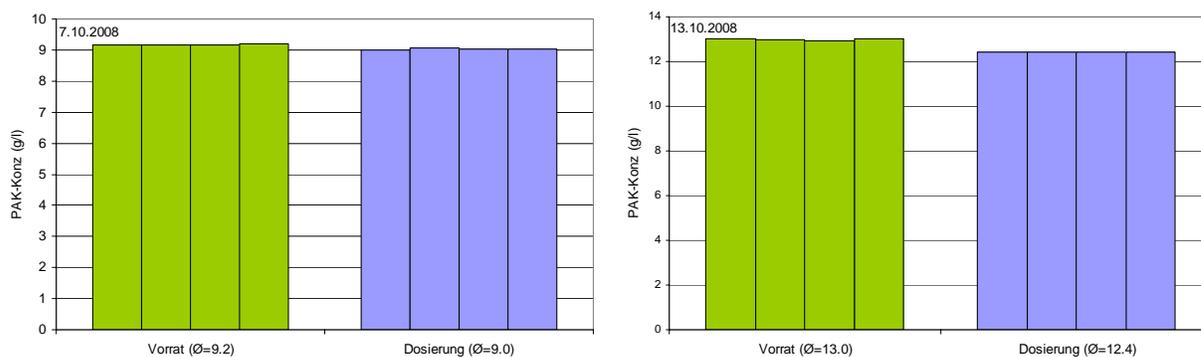


Abb. A- 13: Vergleich der Konzentration der dosierten PAK-Suspension und der Konzentration im Vorratsbehälter.

Das Dosiervolumen ist über längere auf 5ml konstant, falls es genügend gross ist (>200ml). Bei kleineren Volumina ist die Unsicherheit aufgrund der durch den Rührer stark bewegten Oberfläche zu gross.

### A.3.5 Aufkonzentration im Vorratsbehälter

Bei der Konzentration im Vorratsbehälter wird über die Zeit eine leichte Konzentrationszunahme beobachtet. Da die Verdunstung durch einen Styropordeckel unterbunden ist, kann diese Zunahme nur auf Sedimentation im zur Dosiereinrichtung führenden Schlauch zurückgeführt werden. Die Veränderung ist jedoch sehr gering (Tab. A- 2).

Tab. A- 2: Änderung der PAK-Suspension während der Messkampagnen.

Suspension angemacht am:	gemessene Konzentration (g/l)	Suspension erneut gemessen am:	gemessene Konzentration (g/l)
20.11.2008	10.98	03.12.2008	11.90
03.12.2008	10.35	11.12.2008	
11.12.2008	10.63	18.12.2008	9.75
08.01.2009	2.93	12.01.2009	3.06
17.02.2009	2.72	27.02.2009	2.79
18.03.2009	2.91	27.03.2009	2.93

### A.3.6 TSS-Ganglinie

Durch Verkürzung der Zyklusdauer könnte die hydraulische Kapazität des Adsorptions-SBRs erhöht werden. Dies wäre mit einer kürzeren Sedimentationsphase möglich. Der Überstand wird deshalb während der Absetzphase in regelmässigen zeitlichen Abständen beprobt. Die Probenahme erfolgt über das Abzugsventil auf 30cm Höhe. Bei einem Reaktorfüllstand von 70cm ergibt sich also ein Sedimentationsweg von 40cm.

Die Sedimentation des Schlammbetts ist bereits nach einer halben Stunde weitgehend abgeschlossen. Der TSS-Gehalt im Ablauf beträgt nur noch 17.9mg<sub>TSS</sub>/l anstatt der im Überschussschlamm gemessenen 580mg<sub>TSS</sub>/l. Nach 75min stagniert die Ablaufkonzentration bei ~11mg<sub>TSS</sub>/l.

Die letzte Probe in Abb. A- 14 wurde während des Ablaufs bei einem Reaktorinhalt von 233l entnommen. Wie in Anhang A.4.4 gezeigt, ist der Überstand nicht homogen mit

abnehmenden Feststoffgehalten gegen oben. Die zu erwartende Ablaufqualität bei reduzierter Sedimentationsdauer liegt deshalb unter der in der TSS-Ganglinie gemessenen.

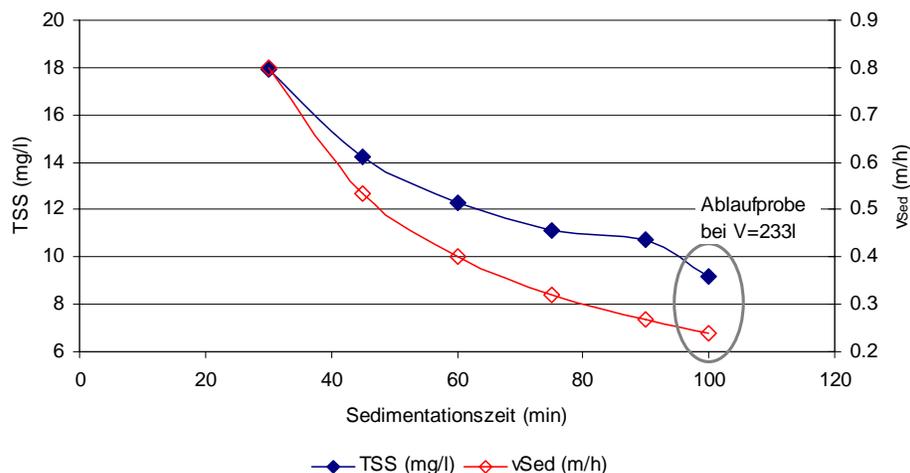


Abb. A- 14: TSS-Ganglinie und errechnete Sedimentationsgeschwindigkeit während der Abzugsphase.

Aus der Sedimentationsdauer bis zur Probenahme und dem maximal zurückgelegten Sedimentationsweg zwischen Wasserspiegel und Abzugsventil kann die minimale Sedimentationsdauer geschätzt werden. Auf dieser Grundlage kann ein neuer Zyklus dimensioniert werden. Es ist allerdings zu beachten, dass die TSS-Ganglinie am 13.1.2009 gemessen ist. Während dieser Zeit ist das Absetzverhalten infolge der Aluminiumkolloidbildung schlecht (siehe Kapitel 5.4.5).

## A.4 Probenahme und Analytik

### A.4.1 Verwendete Filter und Vorbehandlung der Filter

#### A.4.1.1 Übersicht

Der TSS-Gehalt der Probe soll im selben Arbeitsschritt gemessen werden, in dem auch das Filtrat für die Analyse der gelösten Parameter gewonnen wird.

Die verwendeten Filter müssen die folgenden Kriterien erfüllen:

- Geringes DOC-Leaching (DOC-Analyse).
- Geringer Masseverlust durch Auswaschung.
- Die gesamte Probe muss ohne übermäßigen Druckverlust filtriert werden können.

Aus diesem Gründen werden die verwendeten GF/F Glasfaserfilter mit den Durchmessern 4.7 und 11 cm in Vorversuchen getestet (Porengrösse  $0.7\mu\text{m}$ ). Die Resultate zeigen, dass der kleinere Filter geeignet ist für Ablaufproben und der grössere für Schlammproben aus dem Adsorptionsreaktor, wenn die Filter vor der Verwendung mit 500ml Reinstwasser vorgespült und getrocknet werden.

Das benötigte Probevolumen, um die auf dem Filter verbleibenden Feststoffe durch wiegen zuverlässig bestimmen zu können, ist 500ml für die Ablaufproben und 250ml für die Schlammproben.

#### A.4.1.2 Filtertests

Das Vorgehen und die Resultate der Filtertests sind im Folgenden dargestellt. Zusätzlich zu den verwendeten Glasfaserfiltern (GF) werden noch Zellulosenitratfilter (Porengrösse 0.45µm) getestet.

##### Kleine Filter:

- Filter trocknen und im Exikator abkühlen und wägen
- 500ml Reinstwasser filtrieren (DOC-Probe) und erneut trocknen und wägen (2mal wiederholen). Dabei wird jeweils ungefähr die erste Hälfte des Filtrats verworfen.

Tab. A- 3: Resultate der Filtertests für die kleinen Filter.

Probe	Durchmesser	erste 500ml				zweite 500ml		
		DOC (mg/l)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Δm <sub>1</sub>	DOC (mg/l)	m <sub>3</sub>	Δm <sub>2</sub>
GF1	4.7	1.286	0.1289	0.1286	0.0003	0.058	0.1281	0.0005
GF2	4.7		0.1273	0.127	0.0003	0.016	0.1266	0.0004
GF3	4.7	0.737	0.1278	0.1272	0.0006	0.021	0.1271	0.0001
ZN 1	4.7	0.48	0.039	0.0694	-0.0304	0.105	0.0693	0.0001
ZN 2	4.7	0.63	0.07	0.0701	-1E-04	0.022	0.0699	0.0002
ZN 3	4.7	0.906	0.0696	0.0695	1E-04	0.039	0.0693	0.0002
RW		0.124				0.006		

##### Grosse Filter:

Benötigtes Probevolumen 250ml:

- Filter trocknen und im Exikator abkühlen und wägen
- 250ml Reinstwasser filtrieren (DOC-Probe) und erneut trocknen und wägen. Dabei werden ungefähr die ersten 100ml des Filtrats verworfen.
- 500 resp. 1000ml Reinstwasser filtrieren
- Direkt anschliessend erneut 250ml Reinstwasser filtrieren (DOC-Probe) und trocknen und wägen. Es werden wieder ungefähr die ersten 100ml des Filtrats verworfen.

Tab. A- 4: Resultate der Filtertests für die grossen Filter.

Probe	Durchmesser	erste 250ml				zweite 250ml			
		DOC (mg/l)	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	DOC (mg/l)	Spülvolumen	m <sub>3</sub>	m <sub>2</sub>
GF1	11	0.366	0.8294	0.8265	0.0029	0.044	500	0.8258	0.0007
GF2	11	0.198	0.8209	0.8188	0.0021	0.062	500	0.8177	0.0011
GF3	11	0.205	0.8199	0.8179	0.002	0.039	500	0.817	0.0009
GF4	11	0.21	0.8282	0.8256	0.0026	0.033	1000	0.8247	0.0009
GF5	11	0.224	0.8286	0.8264	0.0022	0.128	1000	0.8249	0.0015
GF6	11	0.133	0.8249	0.8229	0.002	0.051	1000	0.8217	0.0012
RW		0.134				0.019			

Die DOC-Werte sind bei allen Filtern nach einem Spülvorgang vernachlässigbar klein. Für eine exakte DOC-Bestimmung der Probe muss der Filter allerdings mit mindestens

250ml vorgespült werden. Der Gewichtsverlust durch Auswaschung ist bei den Schlammproben vernachlässigbar klein im Vergleich zu den Feststoffen in der Probe. Für die Ablaufproben muss der Gewichtsverlust allerdings berücksichtigt werden.

Obwohl die Testresultate für die Zellulosenitratfilter sehr gut sind, werden für die Versuche Glasfaserfilter verwendet, da erstere bei erhöhten TSS-Konzentrationen in der Probe zu Verblockung neigen.

#### A.4.2 Messmethoden

##### A.4.2.1 Konzentration einer PAK-Suspension

Zur Bestimmung der Konzentration einer PAK-Suspension wird der Trockensubstanzgehalt ermittelt. Dazu werden 10ml der Suspension in möglichst kleine Glas- oder Keramikgefäße pipetiert, deren Gewicht ( $m_1$ ) zuvor genau bestimmt wird. Die Pipettenspitze sollte nach Möglichkeit abgeschnitten werden. Die Gefäße mit der Suspension werden erneut gewogen ( $m_2$ ) und anschliessend 24h im Trockenschrank getrocknet und während mindestens 1h im Exikator abgekühlt. Danach wird das Endgewicht ( $m_3$ ) bestimmt. Der PAK-Gehalt der Suspension lässt sich nun nach untenstehender Formel bestimmen. Die Dichte der Suspension muss dabei vorgängig bestimmt werden ( $\rho$ ).

$$C_{PAK} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot \rho$$

Es ist auf ein geringes Taragewicht der verwendeten Gefäße zu achten, da die Bestimmung der Differenz zweier grosser Zahlen immer mit Ungenauigkeiten verbunden ist. Die Trockensubstanz wird jeweils parallel in 4 Gefässen bestimmt. Zusätzlich werden zwei Kontrollproben mit 10ml Reinstwasser mitgeführt, um allfällige Änderungen in der Kalibration der Waage zu berücksichtigen.

##### A.4.2.2 TSS-Bestimmung

Der TSS wird durch Filtration mit den getesteten Glasfaserfiltern bestimmt (siehe Anhang A.4.1). Für die Proben im Ablauf des Adsorptionsreaktors werden ungefähr 500ml der Probe eingewogen ( $V_1$ ) und die kleineren Filter (Durchmesser 4.7cm) verwendet. Diese werden vorgängig bei 105°C getrocknet und nach dem Abkühlen im Exikator eingewogen ( $m_1$ ). Nach der Filtration der Probe wird der Filter erneut während mindesten 1.5h getrocknet, im Exikator ausgekühlt und gewogen ( $m_2$ ). Der TSS-Gehalt kann nun nach untenstehender Formel bestimmt werden.

$$C_{TSS} = \frac{m_2 - m_1}{V_1}$$

Für die Proben im Überschussschlamm des biologischen oder des Adsorptionsreaktors reicht ein Probevolumen 250ml und es werden Filter mit 11cm Durchmesser benutzt. Da der getrocknete Filterkuchen bedeutend schwerer ist als der Masseverlust des Filters durch Auswaschung (siehe Anhang A.4.1), muss der Filter nicht vorbehandelt werden, falls das Filtrat nicht für DOC-Bestimmung verwendet wird. Es ist aufgrund der Dicke des Filterkuchens jedoch empfehlenswert den Filter während mindestens 2h zu trocknen.

#### A.4.2.3 Spurenstoffanalytik

Zur Quantifizierung der Spurenstoffe wird ein online SPE- HPLC-MS/MS-System (Solid phase extraction - high pressure liquid chromatographie - tandem mass spectrometrie) mit Elektrospray-Ionisation 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 Selected Reaction Monitoring (SRM) können die Mikrokontaminaten sehr stoffspezifisch nachgewiesen werden.

Alle Messungen erfolgen als Doppelbestimmung, matrixabhängige Einflüsse auf die chromatographische Anreicherung und Trennung sowie die Detektion im MS werden durch Verwendung isotoopenmarkierter Stoffe als interner Standard eliminiert.

Die Dedektionsgrenzen in der Abwassermatrix für die Spurenstoffe sind in Tab. A- 5 zusammengestellt.

Tab. A- 5: Dedektionsgrenzen der Spurenstoffe.

Spurenstoff	Dedektionsgrenze
Sulfadiazin	10 ng/l
Sulfamethoxazol	10 ng/l
Benzotriazol	25 ng/l
Atenolol	5 ng/l
Phenazon	10 ng/l
Diclofenac	10 ng/l
Carbamazepin	5 ng/l
Diazepam	20 ng/l
Clarithromycin	10 ng/l

#### A.4.3 Probenstabilität

Die Stabilität der gemessenen Parameter während 24h in der Probe im Ablauf des Adsorptionsreaktors ist in Tab. A- 6 ersichtlich. Mit Ausnahme der  $P_{\text{tot}}$ -Messung sind alle Werte innerhalb der Messunsicherheit stabil.

Tab. A- 6: Stabilität der gemessenen Parameter über 24h.

	Probe sofort analysiert	Probe nach 24h analysiert
Probe-Nr.	AKo8073	AKo8077
Datum	05.11.2008	05.11.2008
NO <sub>2</sub> -N	3.4	3.5
NO <sub>3</sub> -N	1.1	1.1
P <sub>tot</sub>	0.445	0.229
PO <sub>4</sub> -P	<0.2	<0.2
DOC	3.9	3.8
Al	0.04	0.05
TSS	4.9	6.0
Sulfadiazin	0	0
Sulfamethoxazol	54	60
Benzotriazol	162	202
Phenazon	16	12
Diclofenac	28	28
Carbamazepin	12	12
Diazepam	<LOQ	<LOQ
Clarithromycin	<LOQ	<LOQ

#### A.4.4 Zeitpunkt der Probenahme im Ablauf

Im Überstand des Adsorptionsreaktors besteht nach der Sedimentationsphase eine Stratifikation bezüglich der Feststoffgehalte. Eine Probe, die zu Beginn der Phase „Klarwasserabzug“ entnommen wird, enthält mehr Feststoffe, als eine Probe am Ende des Klarwasserabzugs.

Tab. A- 7: Veränderung der TSS-Werte in der Ablaufprobe bei unterschiedlichen Füllständen.

Datum	Zeitpunkt (nach Beginn Klarwasserabzug) (min)	Reaktorinhalt (l)	Probe-Nr.	TSS (mg <sub>TSS</sub> /l)
05.11.2008	0	296	AKo8073	4.9
	16	166	AKo8074	3.9
06.11.2008	0	296	AKo8078	5.4
	20	178	AKo8079	4.2

Es muss deshalb darauf geachtet werden, dass die Ablaufprobe des Adsorptionsreaktors in der Mitte der Phase „Klarwasserabzug“ entnommen wird. Bei einem Maximalvolumen von 310l und einen minimalen Füllstand von 155l bedeutet dies, dass die Probe ungefähr bei Reaktorinhalt 233l entnommen wird.