

Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser

3. Zwischenbericht

Dübendorf, Oktober 2009



im Auftrag des

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



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

aufgestellt

durch

EAWAG

Eidgenössische Anstalt für

Wasserversorgung, Abwasserreinigung

und Gewässerschutz

Projektbearbeitung

EAWAG

Ben Zwickenpflug

Marc Böhler

Hansruedi Siegrist

Willi Gujer

Markus Behl

Silvio Neuenschwander

Adriano Joss

Bettina Sterkele

Falk Dorusch (Spurenstoffanalytik)

Juliane Hollender (Spurenstoffanalytik)

BfG, Koblenz (D)

(zusätzliche Spurenstoffanalytik)

Thomas Ternes

Guido Fink

aufgestellt/Stand: B. Zwickenpflug, M.Boehler/ Okt.2009

Titelbild:

Konventionelle Belebungsanlage mit nachgeschaltetem
Adsorptionsreaktor und Tuchfiltration (Strasse A)

Inhalt

1.ZUSAMMENFASSUNG	4
2. PROJEKTÜBERSICHT	7
2.1 Hintergrund und Aufgabenstellung	7
2.2 Bearbeitungsstand im Projekt	7
2.3 Weiteres Vorgehen und Zielsetzung bis Juni 2010	8
3. ENTWURF UND AUFBAU DER PILOTANLAGEN	10
3.1 Prinzipielle Funktionsweise des Verfahrens	10
3.2 Aufbau und Betriebsweise der Anlagen	11
3.2.1 Konventionelle Anlage - Strasse A	11
3.2.2 Adsorptionsreaktor	13
3.2.3 Tuchfilter	13
3.2.4 Referenzstrasse B	15
3.3 Leistung der wesentlichen Anlagenkomponenten	15
3.3.1 Nährstoffelimination konventionelle Anlage - Strasse A	15
3.3.2 Nährstoffelimination Referenzstrasse B	17
3.3.3 Adsorptionsreaktor	18
3.3.4 Tuchfilter	18
4. ERGEBNISSE	19
4.1 Spurenstoffelimination ohne PAK-Rückführung in die Biologie	19
4.2 Einfluss des DOC auf die Sorption	26
4.3 Einfluss auf die Nitrifikation	29
LITERATURVERZEICHNIS	32
A ANHANG	33
A.1 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorptionskapazität der PAK	33
A.2 Abschliessende Ergebniszusammenstellung zu Phase 1	35

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Vergleichende Gegenüberstellung der in Batchversuchen ermittelten Nitrifikationsraten beider Strassen	30
------------	---	----

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vereinfachtes Verfahrensschema der CAS-PAK-Versuchsanlage	10
Abbildung 2:	Hydraulischer Längsquerschnitt durch die Strasse A	11
Abbildung 3:	Wichtigste Anlagenkomponenten der CAS-Anlage	12
Abbildung 4:	Schnitt durch den eingesetzten Mecana®-Polfilter	14
Abbildung 5:	Vergleich der gemessenen N_{tot} -Konzentrationen im Zulauf mit den Konzentrationen an NH_4 -N und NO_3 -N im Ablauf	16
Abbildung 6:	Mittlere N_{tot} , P_{tot} , und CSB_{tot} -Elimination der CAS-Anlage von Strasse A und der Referenzanlage im Vergleich	17
Abbildung 7:	Feststoffgehalte im Zu- und Ablauf des MECANA-Tuchfilters	18
Abbildung 8:	Gemessene Konzentrationen von Benzotriazol (links) und Velafaxin (rechts) an den 4 beprobten Messpunkten.	20
Abbildung 9:	Mittlere, auf die Zulaufkonzentration des Rohabwassers bezogene Eliminationsleistung der Biologie beider Strassen im Vergleich	21
Abbildung 10:	Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors	22
Abbildung 11:	Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors für die Gruppe der sauren Pharmaka	23
Abbildung 12:	Gemessene, absolute Konzentrationen von Benzafibrat	23
Abbildung 13:	Gemessene, absolute Konzentrationen von Clofibrinsäure	24
Abbildung 14:	Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors bezüglich der Gruppe der Röntgenkontrastmittel	24
Abbildung 15:	Gemessene Konzentrationen von Diatrizoat (links) und Iomeprol (rechts)	25
Abbildung 16:	Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors in der Gruppe der Morphiate	25
Abbildung 17:	Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für die Röntgenkontrastmittel Iopamidol (oben) und Iopromid (unten)	26
Abbildung 18:	Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für Sulfamethoxazol (oben) und Benzotriazol (unten).	27

- Abbildung 19: Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für Oxycodon (oben) und Primidon (unten). 28
- Abbildung 20: Zeitliche Abnahme der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration im Batchversuch 29
- Abbildung 21: Mittlere Eliminationsraten für die untersuchten Betriebszustände bei vergleichsweise geringer PAK-Dosiermenge um 4 mgPAK/l Abwasserzulauf 36

Abkürzungsverzeichnis

BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CAS	engl.: Conventional Activated Sludge, konventionelles Belebtschlammverfahren
$C_{\text{TS,ADS-SBR}}$	TS-Konzentration im Adsorptionsreaktor
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSB_{tot}	Gesamt-CSB ($\text{CSB}_{\text{tot}} = \text{CSB}_{\text{partikulär}} + \text{CSB}_{\text{gelöst}}$)
DOC	engl.: Dissolved Organic Carbon; gelöster, organischer Kohlenstoff
GUS	Gesamte ungelöste Stoffe
HRT	engl.: Hydraulic Residence Time, hydraulische Verweilzeit
IC	Ionenchromatographie
ISV	Schlammvolumenindex
LOQ	engl.: Limit of Quantifikation, Bestimmungsgrenze
MP	Mikroverunreinigung
N_{org}	organische gebundener Stickstoff
PAK	Pulveraktivkohle
$\text{PO}_4, \text{P}_{\text{tot}}$	Orthophosphat, Gesamtphosphor
RKM	Röntgenkontrastmittel
rpm	engl. Rotations per Minute; Umdrehungen pro Minute
$\Theta_{\text{PAK}}, \Theta_h$	Aufenthaltszeit von PAK und hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor
SBR	engl.: Sequencing Batch Reactor; sequentiell betriebener Chargenreaktor, auch Chargenreaktor mit Aufstaubetrieb
SF_{nit}	Sicherheitsfaktor für Nitrifikanten gegen Auswaschung
TS	Trockensubstanz, (TSS Total suspendierte Stoffe)
ÜSS	Überschussschlamm
$\text{VB}_{\text{NH}_4\text{-N}}$	Ammonium-Volumenbelastung

1. Zusammenfassung

Der vorliegende 3. Zwischenbericht zur Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser mittels Pulveraktivkohle fasst die zentralen Ergebnisse der Pilotierungen und der Einzelversuche der Projektphase 2 des MicroPoll-Projektes zusammen. Projektphase 2 beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Integration und der verfahrenstechnischen Umsetzung der PAK-Behandlung zur Spurenstoffelimination in die konventionelle Abwasserreinigung nach dem Belebungsverfahren. Ziel der Untersuchungen sind Ergebnisse zur Eliminationsleistung der PAK-Behandlung und Erfahrungen zum Einfluss auf das Gesamtsystem der Abwasserreinigung.

Um möglichst praxisrelevante Untersuchungen zur Spurenstoffelimination mittels Pulveraktivkohle (PAK) durchführen zu können, wurde Mitte 2009 eine Durchlaufanlage nach dem Belebtschlammverfahren im Pilotmassstab mit nachgeschaltetem Adsorptionsreaktor und Tuchfilter in Betrieb genommen. Die im Adsorptionsreaktor anfallende Überschussskohle kann zur besseren Ausnutzung der eventuell vorhandenen Restadsorptionskapazität optional in die vorgeschaltete Biologie zurückgeführt werden (Gegenstromprinzip). Eine zweite Strasse, die ebenfalls nach dem Belebtschlammverfahren jedoch ohne PAK-Einsatz betrieben wird, dient als Referenz.

Um die prinzipielle Vergleichbarkeit beider Strassen im Grundzustand zu testen, wurde zunächst jedoch auf die Rückführung der Überschussskohle in die Biologie verzichtet und die Eliminationsleistung des Adsorptionsreaktors bei einem PAK-Einsatz von $10 \text{ mgPAK/l}_{\text{Abwasserzulauf}}$ getestet. Zur Bestimmung der Spurenstoffkonzentration im Abwasser wurden 48- bzw. 72h Sammelpuben an verschiedenen Probenahmestellen (Ablauf Vorklärung, Ablauf Biologie, Ablauf Nachklärung, Ablauf Adsorptionsreaktor) genommen. Seitens der Eawag Analytik wurden die filtrierte Proben auf die Stoffe **Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Atenolol, Phenazon, Diclofenac, Clarithromycin, Diazepam, Mefenaminsäure, 5-Methyl-Benzotriazol, Ranitidin** und **Venlafaxin** hin analysiert. Wie zu erwarten, wiesen die untersuchten Mikroverunreinigungen sowohl hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit als auch hinsichtlich ihrer Affinität zur PAK teilweise starke Unterschiede zueinander auf.

Durch die Behandlung des Ablaufs der Nachklärung mit PAK konnten nur bei **Atenolol, Clarithromycin** und **Ranitidin** sehr hohe Eliminationsraten von **>95%** erzielt werden. Mit Abstand am schlechtesten (26%) wurde **Sulfamethoxazol** eliminiert, wobei dieser Stoff bereits in anderen Studien ein inkonsistentes Verhalten bei der Elimination aufwies. Für die restlichen untersuchten Stoffe lagen die relativen Eliminationsraten um 80% mit Ausnahme von **Diclofenac** mit rd. **66%**.

Zusätzlich wurden Proben, die im selben Zeitraum der Messkampagne für die Eawag-Analytik genommen wurden, vom Bundesamt für Gewässerschutz (BFG, Koblenz) auf verschiedene Spurenstoffe hin untersucht. Ziel dieser zusätzlichen Analytik ist die Vergleichbarkeit zu anderen, internationalen Studien zu ermöglichen, welche oftmals andere Spurenstoffe im Fokus haben. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden weitere Einzelstoffe zu Stoffgruppen gemäss ihrer analytischen Methode zusammengefasst.

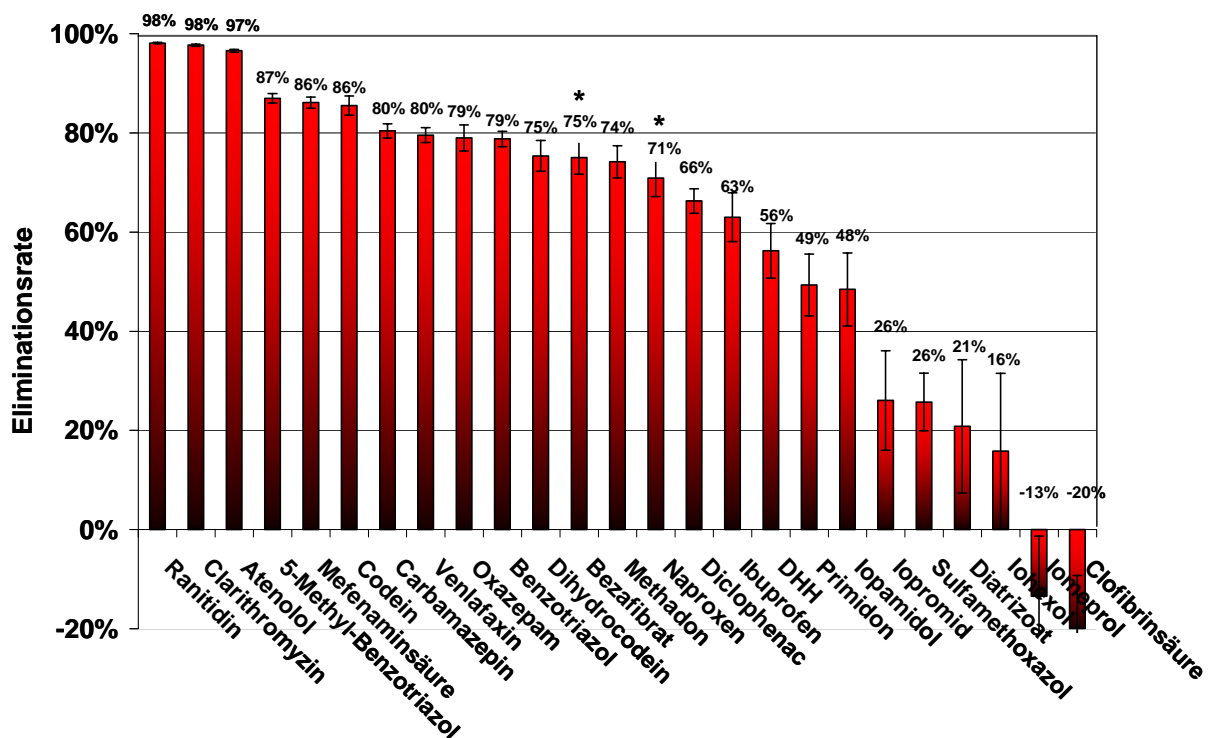
Hierbei wurden innerhalb der Gruppe der **Röntgenkontrastmittel (RKM)**, mit Ausnahme von **Iopamidol**, welches dem Abwasser nicht entzogen werden konnte, Eliminationsraten

von rd. **15 bis 45%** erzielt. Insgesamt ist diese Elimination als sehr gering zu bezeichnen, da bereits der Fehler im Bereich der Analytik zwischen $\pm 15-20\%$ anzusetzen ist. Einige Messwerte deuteten darauf hin, dass es nach hohen Konzentrationen im Zulauf, in anschließenden Phasen geringer Belastung, entsprechend dem sich dann einstellenden Konzentrationsgradienten zwischen den sorbierten Stoffen auf der PAK und dem Abwasser, zu einer teilweisen Desorption der Spurenstoffe kommt. Weitere Messkampagnen im Verlauf des Projekts werden zeigen, ob dieser Zusammenhang bestätigt werden kann.

Für die Gruppe der **Morphiate** wurden Eliminationsraten von **50-85%** erzielt. Insgesamt ist diese unter den gegebenen Testbedingungen (10 PAK/l_{gereinigtes Abwasser}) erzielte Leistung jedoch als gering zu bewerten, da der Zielwert für eine ausreichende Elimination in der Regel mindestens 90% beträgt.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die analytische Gruppe der sauren Pharmaka, die neben Ibuprofen auch ein Medikament zur Senkung des Blutfettes beinhaltet. Mit Ausnahme von Clofibrinsäure liegen die Eliminationsraten zwischen rd. **60 und 80%**.

Nachfolgende Abbildung der relativen Eliminationsraten liefern einen Gesamtüberblick über die Effizienz der eingesetzten Aktivkohle (10 mgPAK/l_{gereinigtes Abwasser}) des Versuchsabschnittes ohne PAK-Rückführung in die Biologie. Die eingesetzte Kohle hat eine mittlere Verweilzeit bzw. Schlammalter im Adsorptionsreaktor von 3 bis 4 Tagen bzw. eine Konzentration von rd. 300 - 400 mgPAK/l im Reaktor. Die mit „*“ gekennzeichneten Eliminationsraten sind als Mindesteliminationsraten zu verstehen, da Ablaufkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze in Höhe der angegebenen Bestimmungsgrenze (LOQ) Berücksichtigung fanden, was ggf. zu eine Unterschätzung der tatsächlichen Eliminationsleistung führen kann.



Die Standardabweichung liegt für den überwiegenden Teil der analysierten Spurenstoffe unter 10%. Insgesamt zeigt sich für die Einzelstoffe ein heterogenes Bild der Elimination,

wobei die Eliminationsraten für diesen Versuchsabschnitt ohne Rückführung für einige Stoffe deutlich zu gering bzw. unzureichend sind.

Im Rahmen von Batchversuchen wurde zudem der Einfluss des DOC auf die Spurenstoffelimination durch PAK untersucht, da der Hintergrund-DOC die Sorption der Mikroverunreinigungen beeinflussen kann. Hierzu wurden Abwässer vier verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Schlammaltern verwendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass es für die untersuchten Stoffe - mit Ausnahme von Primidon - einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Sorptionskapazität der Kohle und dem DOC-Gehalt des gereinigten Abwassers gibt, wobei sich die Eliminationsleistung mit zunehmendem DOC-Gehalt deutlich verschlechterte. Dieser Zusammenhang kam insbesondere bei Röntgenkontrastmitteln verstärkt zur Geltung.

Erste Ergebnisse von weiteren Batchversuchen deuten darauf hin, dass die Rückführung der PAK in die vorgeschaltete Biologie zumindest zu keiner starken Hemmung der Nitrifikanten respektive zu keiner wesentlichen Beeinträchtigung der Nitrifikationsleistung zu führen scheint.

Zusammenfassend kann für den dokumentierten Versuchsabschnitt ohne PAK-Rückführung festgehalten werden, dass für einzelne Stoffe die Eliminationsraten nicht zufriedenstellend sind. Einige bereits vorliegende Resultate der Spurenstoffanalytik bei Rückführung der PAK in die Biologie zeigen jedoch eine deutliche Steigerung der Elimination. Die Verfasser gehen davon aus, dass sich die relativen Eliminationsraten durch Rückführung der Aktivkohle in die biologische Stufe der Kläranlage insgesamt deutlich steigern lassen und somit in die Größenordnung der Ozonbehandlung kommen. Die weiteren Versuchsabschnitte mit Rückführung von 10 bzw. 15 mgPAK/l_{gereinigtes Abwasser} werden hierzu weiteres Wissen generieren.

2. Projektübersicht

2.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

Da die in Siedlungsabwässern enthaltenen Mikroverunreinigungen aufgrund ihrer i.d.R. schlechten biologischen Abbaubarkeit durch die konventionelle Abwasserreinigung nur unzureichend entfernt werden können, stellen die Abläufe der Kläranlagen neben diffusen Quellen und Leckagen den Haupteintragspfad für die Oberflächengewässer dar. Zwar werden einige dieser Stoffe in den Kläranlagen durch biologische Aktivität, sowie durch Sorption an den Belebtschlammflocken in geringem Masse abgebaut bzw. zurückgehalten. Um jedoch dauerhaft hohe Eliminationsleistungen (Grössenordnung >90%) für ein möglichst breites Stoffspektrum zu erzielen, ist nach heutigem Kenntnisstand eine Nachrüstung bestehender Kläranlagen z.B. durch die Integration zusätzlicher Reinigungsstufen unerlässlich.

Neben der Ozonierung des zuvor biologisch gereinigten Abwassers ist auch eine Behandlung mit PAK grosstechnisch machbar und wirtschaftlich vertretbar, um ein breites Spektrum an Spurenstoffen aus dem Abwasser zu eliminieren. Im Zuge dieser Behandlung werden die im Abwasser enthaltenen Mikroverunreinigungen grösstenteils an der PAK adsorbiert und so dem Abwasser entzogen. Voraussetzung für den grosstechnischen Einsatz dieses Verfahrens ist jedoch ein nahezu vollständiger Rückhalt der dosierten Kohle um einem Eintrag ins Gewässer vorzubeugen.

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

2.2 Bearbeitungsstand im Projekt

Basierend auf den in Phase 1 gewonnenen Erkenntnissen und Betriebserfahrungen wurde eine konventionelle Durchlaufanlage nach dem Belebtschlammverfahren im Pilotmassstab aufgebaut. Der bereits in Phase 1 eingesetzte Adsorptionsreaktor wurde in dieser nitrifizierenden/denitrifizierenden Pilotanlage integriert bzw. nachgeschaltet, um so das vorher biologisch gereinigte Abwasser im Anschluss mit PAK zu behandeln.

Die Abtrennung der beladenen Kohle vom Klarlauf des Reaktors erfolgt mittels Flockung durch Metallsalze und einer anschliessenden Sedimentationsphase. Aufgrund der schlechten Absetzeigenschaften der PAK-Feinfraktion ist diese Form der Abtrennung jedoch oft unzureichend, zumal ein nahezu vollständiger Rückhalt der mit Spurenstoffen beladenen Kohle zum Schutz der Vorfluter angestrebt sein sollte. Aus diesem Grund sollte

dem Adsorptionsreaktor eine Filtrationseinheit nachgeschaltet werden. Häufig kommt hier die Sandfiltration zur Anwendung, welche besonders im Einzugsgebiet von Seen und stark belasteten Gewässern zum effizienten Rückhalt von Feststoffen im Ablauf der Nachklärung und zur weitergehenden Phosphorelimination eingesetzt wird.

Eine vielversprechende Alternative hierzu stellt die hinsichtlich Investitionskosten vergleichsweise kostengünstigere Tuchfiltration dar. Aus diesem Grund wird im Projekt zusätzlich deren prinzipielle Eignung zum PAK-Rückhalt getestet. Das Hauptaugenmerk der Arbeiten liegt jedoch im Aspekt der Spurenstoffelimination mittels PAK-Einsatz und deren verfahrenstechnischen Anwendung und Integration in den Gesamtprozess der kommunalen Abwasserreinigung.

Um eine deutlich größere Bandbreite von Spurenstoffen abzudecken und um die erzielten Ergebnisse auch international vergleichen zu können, wird über die an der EAWAG durchgeführte Analytik hinaus ein Teil der Proben parallel auch vom Bundesamt für Gewässerkunde (BfG, Koblenz, Deutschland) analysiert.

Zunächst wurde die Eliminationsleistung der Anlage ohne Rückführung der Überschussskohle aus dem Adsorptionsreaktor in die vorgeschaltete Biologie getestet. Hierbei wurden zunächst $10 \text{ mgPAK/l}_{\text{gereinigtes Abwasser}}$ eingesetzt. Die Ergebnisse der Analytik liegen zum Zeitpunkt der vorliegenden Berichterstattung nur teilweise vor.

Anschliessend wurden und werden vergleichbare Messkampagnen mit Rückführung der beladenen Überschussskohle aus dem nachgeschalteten Adsorptionsreaktor in die Belebung durchgeführt (mit $10 \text{ mgPAK/l}_{\text{gereinigtes Abwasser}}$ bzw. $15 \text{ mgPAK/l}_{\text{gereinigtes Abwasser}}$. Mit dieser Vorgehensweise soll getestet werden, in wie weit die vermutlich vorhandene Restadsorptionskapazität der Kohle optimal ausgenutzt werden kann (Gegenstromprinzip).

Der gleichzeitige Betrieb einer Referenzanlage bei vergleichbarem Schlammalter mit und ohne PAK-Einsatz soll zudem ermöglichen, die mit der PAK-Rückführung in Zusammenhang stehenden Effekte zu evaluieren. Hierbei steht neben einer positiven Einflussnahme auf die Spurenstoffeliminationsrate der vorgeschalteten Biologie auch eine Beeinflussung der Nitrifikationsleistung zur Diskussion, die in Batchversuchen zu Zeit näher untersucht wird. Auch sollen betriebliche Aspekte wie zum Beispiel die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes beobachtet werden.

Des Weiteren wurde innerhalb der Projektphase 2 Batchversuche zur Spurenstoff-Elimination mit gereinigten Abwässern verschiedener Kläranlagen durchgeführt. Ziel der Versuche war es, weitere Klärung zur Beeinflussung der PAK-Adsorptionsleistung durch die Höhe der DOC-Restkonzentration im biologisch gereinigten Abwasser zu erhalten. Der DOC steht in Konkurrenz zu den Spurenstoffen bei der Sorption auf der Kohle. Die Höhe der DOC-Konzentration im Ablauf der Nachklärung ist u.a. eine Funktion des Reinigungsgrades der Kläranlagen (unterschiedliche Schlammalter) und der zeitlichen Variation der organischen Stoffe im Zulauf (Tagesdynamik), so dass bei der Wahl der Abwasserproben für die Batchtests dies berücksichtigt wurde (Kläranlagen mit verschiedenen Schlammaltern bzw. unterschiedliche Zeitpunkte der Probenahme).

2.3 Weiteres Vorgehen und Zielsetzung bis Juni 2010

Im weiteren Verlauf des Projekts sollen Versuche zur Dosierung von unbeladener PAK direkt in die Biologie durchgeführt werden. Grosstechnisch gesehen liessen sich so die

Investitionskosten für zusätzliche Reaktoren einsparen und der erforderliche Platzbedarf erheblich reduzieren, da in diesem Fall lediglich eine Dosiereinrichtung nachzurüsten wäre. Andererseits ist zu erwarten, dass sich die Menge an einzusetzender Kohle deutlich erhöhen wird, da der Hintergrund-DOC dort - im Vergleich zum Ablauf der Nachklärung - in höherer Konzentration auftritt. Ausserdem ist die Zugänglichkeit der Kohlepartikel durch deren Einbindung in die Schlammmatrix und die Belegung mit extrazellulärer polymerer Substanz (EPS) möglicherweise stark eingeschränkt (Baumgarten, 2007). Anhand des zweistrassigen Betriebs soll u. a. weitere Erkenntnis über die Wirkung einer möglichen Hemmung der Nitrifikanten bzw. Reduktion der Sorptionskapazität der PAK gewonnen werden.

Zum Verhalten der mit Mikroverunreinigungen beladenen PAK in der Faulung und bei den nachfolgenden Behandlungsschritten der Klärschlamm Entsorgung sollen Einzelversuche durchgeführt werden. Zentral ist hier die Frage nach einer möglichen Rücklösung der Spurenstoffe bzw. der Einfluss der PAK auf nachfolgende Behandlungsschritte. Insbesondere die im Faulturn herrschenden hohen Temperaturen und DOC-Gehalte könnten durch Gleichgewichtsverschiebungen möglicherweise zu einer erneuten Desorption der auf der PAK adsorbierten Spurenstoffe führen, so dass diese teilweise über das Faulwasser wieder zurück in die Kläranlage gelangen würden, anstatt mit dem entwässerten und getrockneten Belebtschlamm verbrannt zu werden.

Durch Batchversuche mit z.B. Faulwasser soll daher das etwaige Rücklöseverhalten adsorbierter Mikroverunreinigung näher untersucht werden.

Parallel wird in einem vom Kanton Zürich (AWEL), dem ERZ (Stadt Zürich) und der Kläranlage Kloten/Opfikon unterstütztem Projekt das Verhalten und die Sorptionsleistung von PAK in einem nachgeschalteten Flockungsfilter untersucht. Innerhalb dieses Projekts und innerhalb des EU-Projekts „Neptun“ wurden Sorptionsisothermen verschiedener Pharmazeutika durch das BfG (Koblenz, D) bestimmt. Im Zuge des EU-Projekts „Neptun“ wurden durch ein deutsches Ingenieurbüro (DPU) in einer Pilotanlage ebenfalls die PAK-Dosierung in die Biologie, sowie in eine nachgeschaltete Flockungsanlage mit Filtration bzw. Ultrafiltration bei dem in Deutschland - im Vergleich zur Schweiz - höher konzentrierten Abwasser untersucht. Diese Daten werden für eine Schlussbeurteilung ebenfalls zur Verfügung stehen.

3. Entwurf und Aufbau der Pilotanlagen

3.1 Prinzipielle Funktionsweise des Verfahrens

Mitte April 2009 wurde mit der Planung und dem Aufbau der Anlagen begonnen. Neu aufgebaut wurde eine **Strasse A** (siehe *Abbildung 1*). Die Strasse A besteht aus einer konventionellen biologischen Abwasserbehandlung (CAS), einem Adsorptionsreaktor und einer Filtration. Diese Anlagen wurden auf einer Fläche von ca. 20 m² in der Versuchshalle der Eawag installiert.

Strasse B besteht aus einer biologischen Reinigungsstufe mit konventioneller Nachklärung und fungiert als Referenzanlage. Hierzu dient die bestehende halbtechnische Versuchskläranlage der Eawag, die ebenfalls in der Versuchshalle installiert ist und bei vergleichbaren Betriebsbedingungen (Schlammalter, Rücklaufverhältnis) wie **Strasse A** betrieben wird.

Das Abwasser wird dem Hauptsammler der Gemeinde Dübendorf entnommen und zunächst mechanisch gereinigt und vorgeklärt, bevor es den biologischen Stufen beider Strassen (A und B) zufließt. Die Beschickung der beiden Biologien erfolgt jeweils kontinuierlich und bei **konstantem Zulauf** mittels Excenterschneckenpumpen.

Pulveraktivkohle kommt ausschließlich in Strasse A zum Einsatz.

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

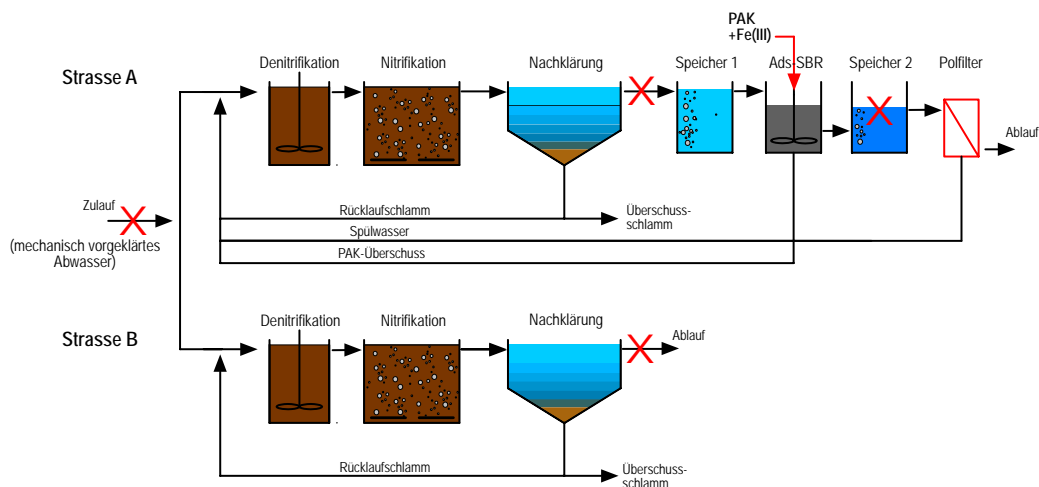


Abbildung 1: Vereinfachtes Verfahrensschema der CAS-PAK-Versuchsanlage; Die zur Untersuchung von Spurenstoffen herangezogenen Probenahmestellen sind in der Zeichnung rot markiert

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

In **Strasse A** wird im Durchlaufbetrieb mechanisch vorgeklärtes, kommunales Abwasser biologisch behandelt und zunächst in einem Speicherbehälter („Speicher 1“)

zwischen gespeichert. Der Speicher dient der hydraulischen Entkopplung der kontinuierlich beschickten biologischen Stufe, da der Adsorptionsreaktors (Ads-SBR) batchweise betrieben wird. In einem 2. Schritt wird das biologisch gereinigte Abwasser im Adsorptionsreaktor mit PAK in Kontakt gebracht. Um den Rückhalt der schwer sedimentierbaren PAK-Feinfraktion zu verbessern, wird dem behandelten Abwasser Fe^{III}-Lösung zur Flockung zugesetzt und das Abwasser anschliessend über einen Polstoff-Tuchfilter gefiltert.

Zum besseren Verständnis der Funktionsweise der **Strasse A** und um einen Überblick über die Dimension der einzelnen Anlagenkomponenten zu erhalten, nachfolgend ein hydraulischer Längsquerschnitt (vgl. *Abbildung 2*)

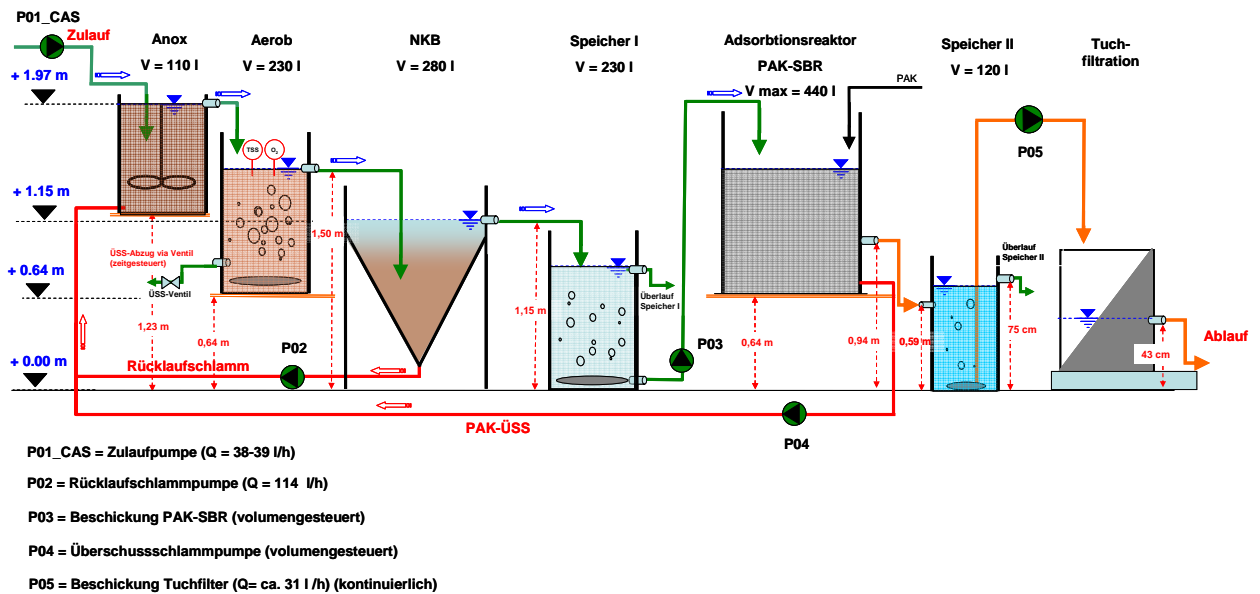


Abbildung 2: Hydraulischer Längsquerschnitt durch die Strasse A (CAS-PAK-Versuchsanlage)

In den folgenden Kapiteln werden der Aufbau und die Betriebsweise der einzelnen Anlagenkomponenten detaillierter beschrieben:

3.2 Aufbau und Betriebsweise der Anlagen

3.2.1 Konventionelle Anlage - Strasse A

Als CAS-Anlage wird die konventionelle Durchlaufanlage nach dem Belebtschlammverfahren der Strasse A bezeichnet. Sie bildet das Pendant zur Referenzanlage (Strasse B) und wird bei annähernd gleichen Bedingungen (Rücklaufverhältnis, Schlammalter) wie diese betrieben.

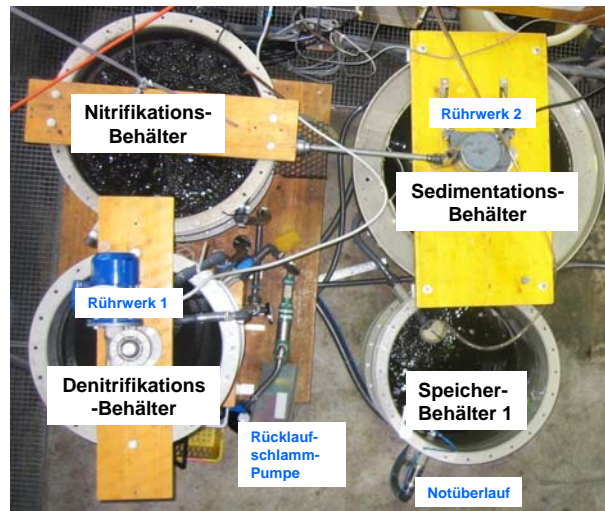


Abbildung 3: Wichtigste Anlagenkomponenten der CAS-Anlage

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

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

Das Wasser-Schlammgemisch fließt anschliessend im Freigefälle dem **Nachklärbecken** zu, das letztendlich der Abtrennung der Schlammflocken von der Klarwasserphase dient. Das Nachklärbecken ist als Trichterbecken ausgeführt, wobei der eingedickte Rücklaufschlamm zentral an der tiefsten Stelle des Beckens abgezogen wird. Um eine Ablagerung von Belebtschlamm an den Wandungen des Behälters vorzubeugen, ist das Becken mit einem Bürstenräumer ausgestattet, der kontinuierlich bei niedriger Drehzahl (ca. 1 rpm) betrieben wird. Falls der Räumer nicht kontinuierlich betrieben wird, führen Schlammablagerungen zu einer allmählichen Verlagerung von Feststoffen aus der Biologie in die Nachklärung, was in der Regel mit einer Verschlechterung der Ablaufwerte und verstärktem Schlammauftrieb infolge unerwünschter Denitrifikation führt.

Das Sedimentationsbecken ist mit einer Tauchwand ausgestattet, um den Feststoffabtrieb möglichst gering zu halten. Der Klarlauf fließt im oberen Bereich des Beckens über ein Zackenwehr dem nachgeschalteten **Speicherbehälter** zu. Dieser ist mit einer grobblasigen Belüftung ausgestattet, welche in bestimmten zeitlichen Abständen intervallweise angesteuert wird. Auf diese Weise kann eine vollständige Durchmischung des Reaktors gewährleistet werden. Der Behälter verfügt bei 230l über einen Notüberlauf („Spill over“) um überschüssiges Abwasser abzuführen. Die CAS-Anlage wurde bei einem **Schlammalter** von rd. **12-13 d** betrieben, so dass sich in der Biologie vor der Rückführung der Überschussschlamm TS-Gehalte zwischen **3,5** und **4,0 gTS/l** einstellten.

3.2.2 Adsorptionsreaktor

Im Kontaktreaktor wird das biologisch gereinigte Abwasser neben PAK auch mit dem Flockungsmittel *Eisen(III)-chlorid* behandelt, um einen möglichst hohen Abtrenngrad der beladenen Kohle vom Klarlauf des Reaktors zu erreichen. Auf diese Weise wird eine im Vergleich zum Abwasser deutlich höhere Aufenthaltszeit der PAK im Reaktor erreicht. Damit wird sichergestellt, dass die PAK mehrmals in Kontakt mit frischem Abwasser gebracht wird und sich eine bestimmte Altersverteilung der im Reaktor angereicherten PAK einstellt. Entsprechend dem eingestellten PAK-Überschussschlammabzug ergab sich ein mittleres **Schlammalter** von rd. **4 d**. Der Adsorptionsreaktor wird derzeit bei einem Reaktorvolumen von 300l betrieben. In jedem dreistündigem Zyklus werden 100l gereinigtes Abwasser mit PAK behandelt, so dass sich eine hydraulische Verweilzeit von 9h ergibt. Bei einer Dosierkonzentration von 10 mgPAK/l stellten sich im Reaktor PAK-Gehalte zwischen **380-430 mgTS/l** ein.

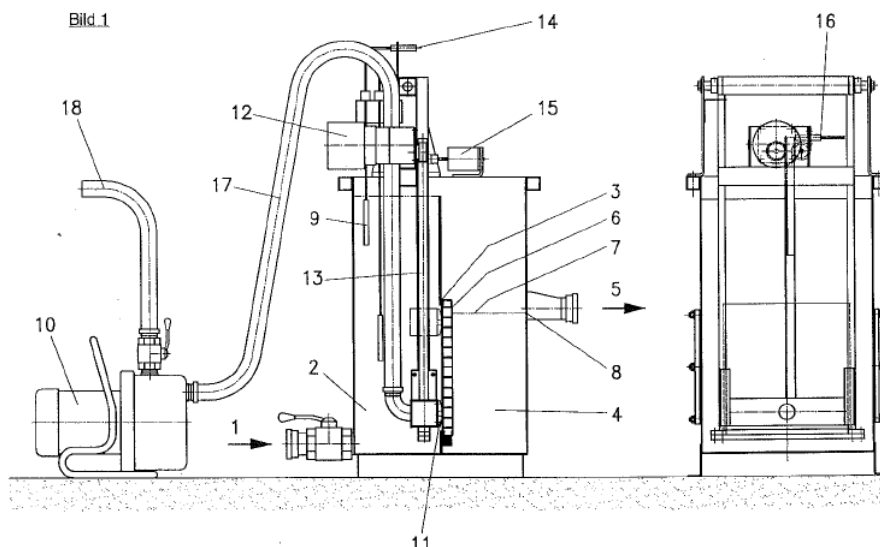
Während bei vorangegangenen Tests in Versuchsphase 1 noch 6-24 mgFe/l_{Abwasserzulauf} dosiert wurden, wurde die Eisenmenge in Phase 2 auf ein in der Praxis realisierbares Mass von 0.4 mgFe/mgPAK reduziert. Durch die Verringerung des Flockungsmittleinsatzes sollten möglichst praxisnahe Verhältnisse generiert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

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

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

3.2.3 Tuchfilter

Ziel der Integration dieses speziellen Filtertyps war es, die Leistungsfähigkeit in diesem Anwendungsbereich im Hinblick auf den Rückhalt der schwer sedimentierbaren PAK-Feinfraktion zu evaluieren. Da der Polstoff-Tuchfilter im kontinuierlichen Modus betrieben wird, ist zur hydraulischen Entkopplung zwischen dem Adsorptions-SBR und der Filtrationseinheit ein weiterer Speicherbehälter („Speicher 2“) zwischengeschaltet (vgl. *Abbildung 4*).



Legende:

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

Abbildung 4: Schnitt durch den eingesetzten Mecana®-Polfilter

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

Der minimale Wasserspiegel (7) im Filterbehälter wird durch die Überfallkante (8) auf Höhe des Ablaufs bestimmt. Setzt sich das Filtertuch im Laufe der Betriebszeit zu, erhöht sich der Filtrationswiderstand und der Wasserspiegel in der Schmutzwasserkammer steigt langsam an. Steigt der Füllstand über ein bestimmtes Mass hinaus, wird durch einen Näherungsschalter ein Rückspülmechanismus ausgelöst. Hierbei wird der am Flies anhaftende Filterkuchen mittels einer Saugleiste abgesaugt, wodurch der Filtrationswiderstand sinkt und der Durchsatz erhöht wird. Der Filtrationsprozess wird bei der Rückspülung nicht unterbrochen. Das abgesaugte Wasser (18) mit den abgelösten Feststoffen (Spülabwasser) kann wahlweise abgeführt oder zur besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität der darin enthaltenen Restkohle ebenfalls in die Biologie zurückgeleitet werden.

Der Filter wird in der Regel mit einer Filtergeschwindigkeit von 5-10m/h betrieben. Für die bestehende Pilotanlage ist der vorhandene Filter leicht überdimensioniert, so dass nur eine Filtergeschwindigkeit von 3m erreicht wurde. Um dem verstärkten Aussedimentieren von Material bei diesen niedrigen Filtergeschwindigkeiten vorzubeugen, wurde eine Belüftungseinrichtung installiert, die in der Schmutzwasserkammer für vollturbulente Verhältnisse sorgt. Umfangreiche Test zum Betriebsverhalten bei höheren Filtergeschwindigkeiten werden derzeit im Rahmen einer Bachelorarbeit an der Eawag durchgeführt.

3.2.4 Referenzstrasse B

Für die Referenzstrasse (siehe *Abbildung 1*, „Strasse B“) wurden bereits in der Versuchshalle der Eawag fest installierte, vorhandene Reaktoren verwendet. Die Anlage besteht prinzipiell aus einem Vorklärbecken, aus dem auch das Abwasser für Strasse A bezogen wird, aus einem vorgeschalteten Denitrifikations-, einem nachgeschalteten Nitrifikationsbecken sowie aus einem Nachklärbecken. Der Reaktorinhalt sowohl des Denitrifikations- als auch das Nitrifikationsbeckens beträgt ca. 7 m³, der des Vorklärbeckens 4.9m³ (HRT = 4.5h). Das Nachklärbecken ist mit einem Fassungsvermögen von 10.6m³ (HRT = 10h) für den gleichzeitigen Betrieb von zwei Strassen ausgelegt und erfährt daher bei der momentanen Betriebsweise eine vergleichsweise geringe hydraulische Belastung, wodurch sich die sehr niedrigen TS-Werte im Ablauf von durchschnittlich 6 mgTS/l erklären lassen. Der Abzug des Überschussschlamm erfolgt gravimetrisch über die intervallweise Öffnung eines Ventils über dem Behälterboden.

Die Referenzbiologie wird kontinuierlich mit rd. 1m³_{Rohabwasser}/h aus der Vorklärung beschickt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 3. Die Belebung wird bei einem **Schlammalter** von rd. **12 Tagen** betrieben, worauf sich **TS-Gehalte** in der Biologie zwischen **2.9** und **3,5 gTS/l** einstellen.

3.3 Leistung der wesentlichen Anlagenkomponenten

3.3.1 Nährstoffelimination konventionelle Anlage - Strasse A

Die biologische Reinigungsstufe der konventionellen Anlage der Strasse A als auch die Referenzbiologie der Strasse B sind auf Kohlenstoffabbau, Nitrifikation und Denitrifikation ausgelegt.

Die **CSB-Eliminationsleistung** der Belebtschlammstufe beträgt im Mittel rd. **90%**. Es erfolgt eine Reduktion von im Mittel 360 mg CSB_{tot}/l im Abwasserzulauf (Ablauf Vorklärung) auf rd. 40 mgCSB_{tot}/l im Ablauf der Nachklärung.

Die Stickstoffeliminationsleistung liegt bei etwa **78%** und errechnet sich wie folgt:

$$27 \text{ mgN}_{\text{tot, Zulauf}} / \text{l} - 6 \text{ mgN}_{\text{tot, Ablauf}} / \text{l} = 21 \text{ mgN}_{\text{tot, eliminiert}} / \text{l}$$

$$\text{es gilt: } N_{\text{tot}} = \text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N} + N_{\text{org}}$$

Die N_{tot}-Zulauffracht besteht im Wesentlichen aus NH₄-N und anteilig aus partikulär gebundenem Stickstoff (N_{org}). Dagegen sind die Konzentrationen von NO₂-N und NO₃-N im Zulauf sehr gering. Im Ablauf ist bei normalen Verhältnissen fast ausschließlich Nitratstickstoff vorhanden, während alle anderen N-Komponenten nur in minimaler Konzentration auftreten.

Um die eliminierte N_{tot} -Menge von $21 \text{ mgN}_{tot}/\text{l}$ auf ihre Plausibilität hin zu überprüfen, erfolgt an dieser Stelle eine einfache Bilanzierung:

Ausgehend von einer mittleren Zulaufkonzentration von $27 \text{ mgN}_{tot}/\text{l}$, ergibt sich eine täglich der Anlage zufließende N_{tot} -Fracht von $27 \text{ gN}_{tot}/\text{m}^3 \cdot 0.038 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 24 \text{ h/d} = 24.6 \text{ gN}_{tot}/\text{d}$. Der Überschussschlammabzug beträgt ca. 22 l/d , der TS-Gehalt in der Biologie liegt etwa bei 4 gTS/l , der N-Anteil der Biomasse (BM) beträgt rund 6%, so dass dem System $22 \text{ l/d} \cdot 4 \text{ gTS/l} \cdot 0.06 = 5.3 \text{ gN}_{tot}/\text{d}$ mit dem Überschussschlamm entzogen werden. Die Ablauffracht setzt sich in erster Linie aus Nitrat und partikulär gebundenem Stickstoff zusammen. Anhand der rd. $6 \text{ mgNO}_3\text{-N}$, die im Ablauf gemessen werden, ergibt sich eine tägliche Fracht von $6 \text{ mgN}_{tot}/\text{m}^3 \cdot 0.038 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 24 \text{ h/d} = 5.5 \text{ gN}_{tot}/\text{d}$. Hinzu kommt noch der Verlust von partikulär gebundenem Stickstoff durch den Abtrieb von Feststoffen im Ablauf, wo TS-Konzentrationen von ca. 20 mgTS/l gemessen werden. So dass dem System zusätzlich noch $0.020 \text{ gTS/l} \cdot 890 \text{ l/d} \cdot 0.06 = 1.1 \text{ gN}_{tot}/\text{d}$ entzogen werden. Damit beträgt die eliminierte Stickstoffmenge $(24.6 \text{ gN}_{tot} - 6.6 \text{ gN}_{tot}) / 24.6 \text{ gN}_{tot} = 73\%$ und liegt somit in derselben Größenordnung wie die aus der Differenz der Zu- und Ablaufkonzentrationen berechnete Eliminationsleistung (78%). Insgesamt wird anteilig etwa 50% der N_{tot} -Zulauffracht im Zuge der Denitrifikation eliminiert und folglich als N_2 an die Luft abgegeben.

Die Eliminationsleistung für den Parameter P_{tot} beträgt im Mittel rd. **53 %** ohne Fällung (von $4,4 \text{ mgP}_{tot}$ im Zulauf zur Biologie auf $2.1 \text{ gP}_{tot}/\text{d}$ im Ablauf der Nachklärung).

Wie erwähnt liegt der mittlere **TS-Gehalt** im Ablauf der Nachklärung bei rd. **20 mgTS/l**. Dieser vergleichsweise hohe Wert ergibt sich dadurch, dass das Nachklärbecken vom Bauwerk her nicht optimal ausgelegt ist und durch den kontinuierlich betriebenen Schlammräumer verhältnismässig hohe Turbulenzen erzeugt werden.

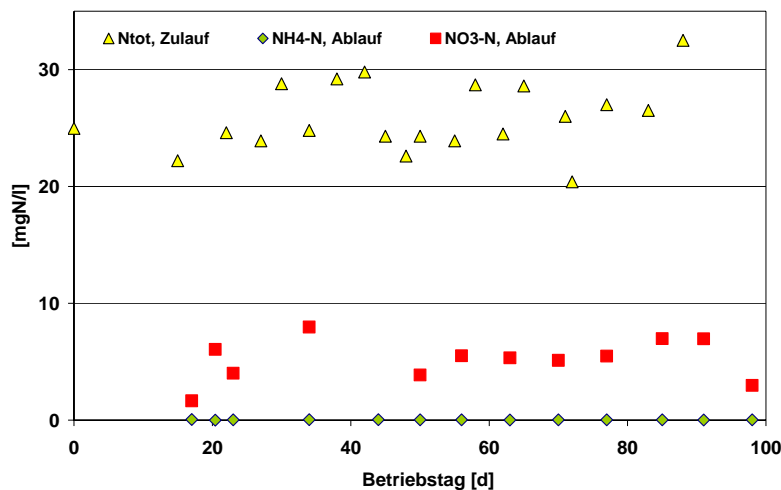


Abbildung 5: Vergleich der gemessenen N_{tot} -Konzentrationen im Zulauf mit den Konzentrationen an $NH_4\text{-N}$ und $NO_3\text{-N}$ im Ablauf

3.3.2 Nährstoffelimination Referenzstrasse B

Die **CSB-Eliminationsleistung** der Referenzanlage ohne PAK-SBR beträgt im Mittel ca. **91%** (Reduktion von im Mittel 360 mgCSB_{tot}/l im Rohabwasserzulauf auf rd. 30 mgCSB_{tot}/l im Ablauf).

Der Gesamtstickstoff N_{tot} im Zulauf der Referenzanlage beträgt durchschnittlich 27 mgN_{tot}/l, im Ablauf noch 6.8 mgN_{tot}/l. Dadurch ergibt sich eine **Stickstoff-Eliminationsleistung** von **75%**.

Phosphor wird von durchschnittlich 4.6 mgP_{tot}/l im Zulauf, auf 2 mgP_{tot}/l im Ablauf abgebaut. Die daraus resultierende mittlere **Phosphor-Eliminationsleistung** beträgt **56%** ohne Fällung.

Der **TS-Gehalt im Ablauf** des Nachklärbeckens beträgt durchschnittlich etwa **6 mgTS/l**. Dieser vergleichsweise niedrige Wert resultiert aus der Überdimensionierung des Sedimentationsbeckens und liegt deutlich unter den Ablaufwerten der im Folgenden beschriebenen CAS Stufe der Strasse A.

In *Abbildung 6* sind die Eliminationsleistungen für die Parameter Stickstoff, Phosphor und CSB der Strasse A und der Referenzanlage (Strasse B) gegenübergestellt. Die Werte liegen in etwa in derselben Größenordnung. Die leicht höhere Eliminationsleistung für Gesamtphosphor der Referenzanlage resultiert aus einer höheren Trennleistung des Nachklärbeckens, welche zu einer besseren Abtrennung des partikulär gebundenen Phosphors führt. Sowohl Referenzanlage Strasse B und als auch Strasse A nitrifizieren nahezu vollständig und sind auch im Hinblick auf die Ablaufwerte vergleichbar zueinander.

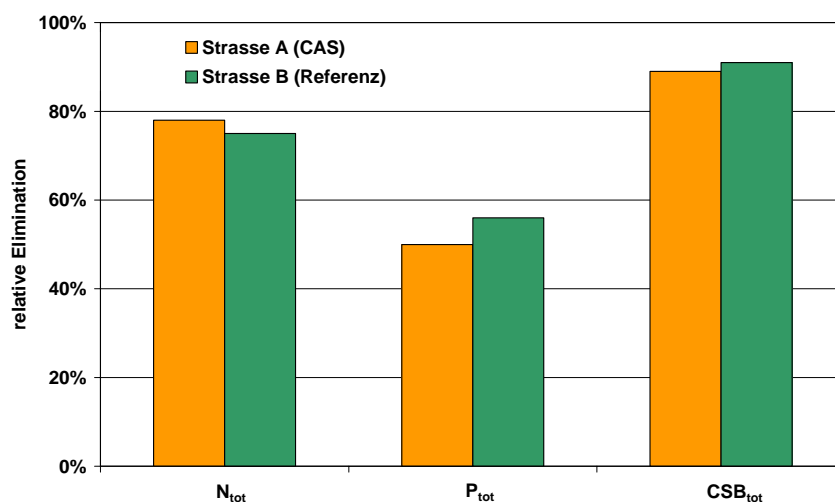


Abbildung 6: Mittlere N_{tot}-, P_{tot}-, und CSB_{tot}-Elimination der CAS-Anlage von Strasse A und der Referenzanlage im Vergleich

3.3.3 Adsorptionsreaktor

Im nachgeschalteten PAK SBR findet die eigentliche Spurenstoffelimination statt. Die erzielte Eliminationsleistung wird in Kapitel 5.1 detailliert dargestellt. Nach der Absetzphase verlässt das behandelte Abwasser den Reaktor mit einem TS-Gehalt von 4-8 mgTS/l.

3.3.4 Tuchfilter

Der dem Adsorptionsreaktor als „Polishing“ nachgeschaltete Tuchfilter reduziert den TS-Gehalt von durchschnittlich 8 mgTS/l im Zu- auf 2.3 mgTS/l im Ablauf, und erreicht somit einen Rückhalt von rd. 70%.

Mitentscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Tuchfilters ist auch der Verbrauch an Spülwasser, welcher bei steigendem TS-Gehalt im Zulauf ansteigt. In untersuchten Zeitraum lag die Spülwassermenge bei etwa 1% des Klarwasserablaufs. Der Spülvorgang zur Abreinigung des Textils springt etwa 1x täglich an. Das Rückhaltevermögen des Tuchfilters wird in *Abbildung 7* veranschaulicht.

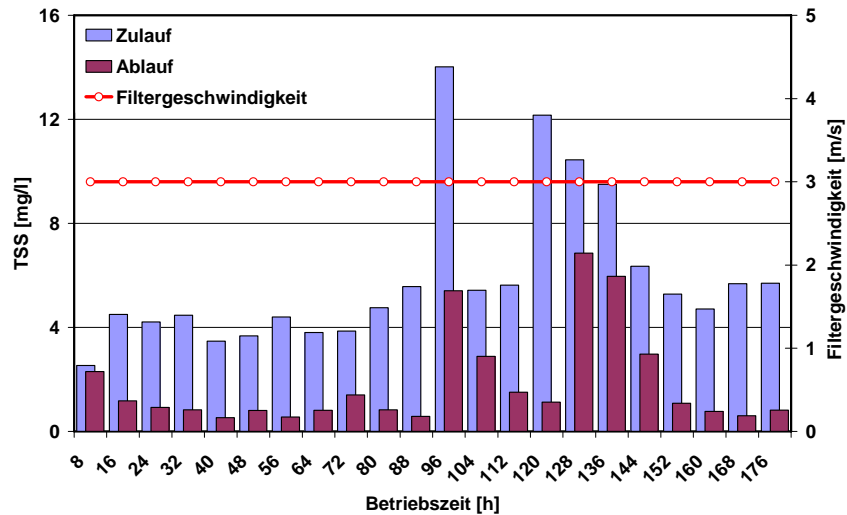


Abbildung 7: Feststoffgehalte im Zu- und Ablauf des MECANA-Tuchfilters

In weiteren Untersuchungen soll die Fraktionierung der zurückgehaltenen Feststoffe bestimmt werden, um auch Aussagen über den Anteil Kohle im Abtrieb des Adsorptionsreaktor respektive des Tuchfilters machen zu können.

4. Ergebnisse

4.1 Spurenstoffelimination ohne PAK-Rückführung in die Biologie

Um die Eliminationsleistung der Anlage ohne Rückführung der Überschussskohle in die Biologie zu ermitteln, wurden die in *Abbildung 1* dargestellten Probenahmestellen über einen Zeitraum von 2 Wochen beprobt und homogene 48- bzw. 72h Mischproben erzeugt, die anschliessend auf Spurenstoffe hin untersucht wurden. Aufgrund der gewählten, konstanten Zulaufbedingungen konnten die Probenahme zeitproportional erfolgen. Im Zuge der Probenahme wurden 24h-Sammelproben von Montag und Dienstag, von Mittwoch, Donnerstag und Freitag sowie von Samstag und Sonntag jeweils zu einer Sammelprobe gemischt.

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

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

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

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

F = Relative Elimination

f = Relativer Fehler des Messwertes

n = Gewichtungsfaktor

MW_{zu} = Messwert Zulauf

MW_{ab} = Messwert Ablauf

In den Auswertungen sind Proben, welche Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze aufweisen, berücksichtigt und zwar in Höhe der angegebenen Bestimmungsgrenze (LOQ). Dies kann zu einer Unterschätzung der Eliminationsleistung führen. Betreffende Stoffe wurden in den Balkendiagrammen farblos dargestellt.

Ergebnisse Analytik Eawag

Bei der 1. Messkampagne (ohne Rückführung der PAK in die Biologie) wurden **10 mgPAK/l** Abwasserzulauf bei einem Fällmitteleinsatz von **4 mgFe/l** in den Adsorptionsreaktor dosiert. Die DOC-Konzentration im biologisch gereinigten Abwasser lag im Schnitt bei **8.6 mgDOC/l**.

Beim Vergleich der absoluten Messwerte wird deutlich, dass sich die untersuchten Stoffe sowohl hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit als auch hinsichtlich ihrer Affinität zur PAK teilweise stark unterscheiden.

Exemplarisch werden hier die Stoffe **Benzotriazol** und **Venlafaxin** dargestellt, wobei sich erstgenannter Stoff durch eine relativ gute biologische Abbaubarkeit auszuzeichnen scheint, während bei Venlafaxin nahezu kein biologischer Umsatz festgestellt wurde.

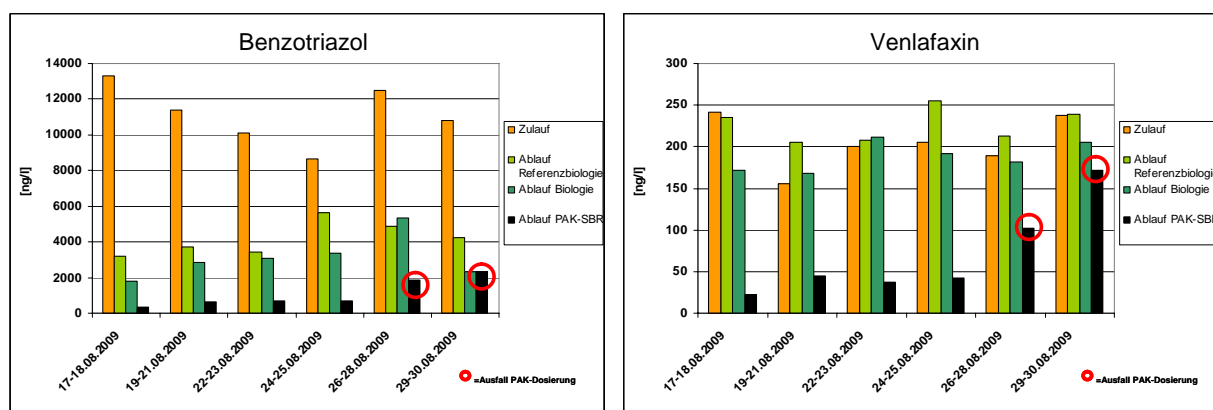


Abbildung 8: Gemessene Konzentrationen von Benzotriazol (links) und Venlafaxin (rechts) an den 4 beprobten Messpunkten. Die PAK-Dosierkonzentration betrug 10 mgPAK/l bei einem Fällmitteleinsatz von 4 mgFe/l. Die Hintergrundkonzentration an DOC lag im Schnitt bei 8.6 mgDOC/l. Die hohen Konzentrationen im Ablauf des Adsorptionsreaktors in den letzten beiden Proben sind auf einen Ausfall der Kohledosierung zurückzuführen. Betreffende Proben wurden daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Der Ausfall der Kohledosierung während der letzten beiden Messzeiträume macht sich bei allen untersuchten Stoffen - wie anhand der hohen Ablaufkonzentrationen im Adsorptionsreaktor zu sehen - deutlich bemerkbar (siehe *Abbildung 8*).

Wie aus *Abbildung 9* ersichtlich sind die Unterschiede der untersuchten Mikroverunreinigungen hinsichtlich ihrer Elimination in der biologischen Stufe zum Teil erheblich. Als besonders schlecht biologisch umsetzbar erwiesen sich dabei Sulfamethoxazol, Diclofenac, Carbamazepin und Venlafaxin, während bei Benzotriazol, Clarithromycin, Mefenaminsäure und 5-Methyl-Benzotriazol ein relativ hoher biologischer Umsatz festgestellt wurde.

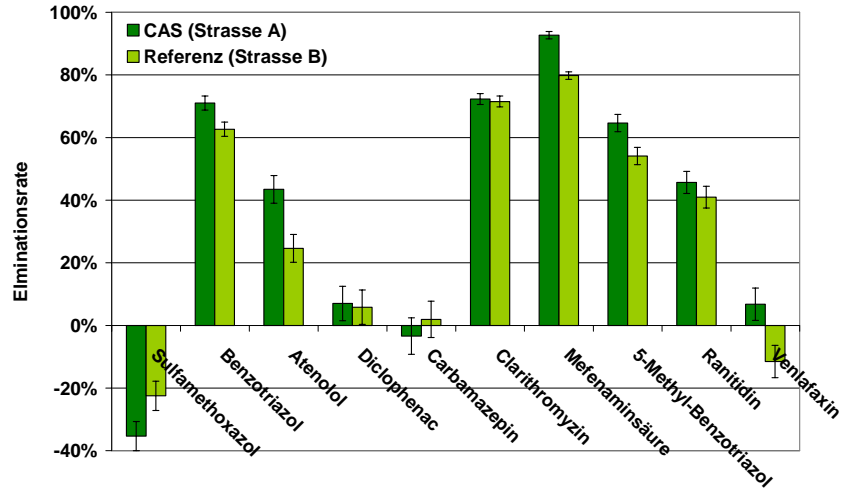


Abbildung 9: Mittlere, auf die Zulaufkonzentration des Rohabwassers bezogene Eliminationsleistung der Biologie beider Strassen im Vergleich

Des Weiteren ist zu sehen, dass sich die mittleren Eliminationsraten beider Strassen in einigen Fällen leicht unterschieden. Diese Diskrepanzen sind eventuell auf leicht unterschiedliche TS-Konzentrationen in den Belebungsbecken zurückzuführen. Insgesamt halten sich diese Unterschiede jedoch in Grenzen, so dass die biologischen Reinigungsstufen beider Strassen hinsichtlich ihrer Spurenstoff-Eliminationsleistung als relativ gut vergleichbar zueinander einzustufen sind. Als **nicht im Abwasser nachweisbar** erweisen sich die Stoffe Phenazon und Diazepam. Auffallend ist die negative Eliminationsrate von **Sulfamethoxazol**. Bei diesem Stoff muss jedoch beachtet werden, dass ein grosser Teil der Zulauffracht aus Konjugaten wie dem Metabolit N-Acetyl-Sulfamethoxazol besteht (Göbel et al., 2004) und eine Rückbildung zu Sulfamethoxazol im Abwasser nicht ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 10 zeigt die relative Elimination durch PAK-Zugabe im Adsorptionsreaktor bezogen auf den Ablauf der Nachklärung von Strasse A. Ausreichend hohe Eliminationsraten von >95% wurden bei Atenolol, Clarithromycin und Ranitidin erzielt. Mit Abstand am schlechtesten wurde Sulfamethoxazol eliminiert, wobei die exakte Zulaufkonzentration aus den oben aufgeführten Gründen nicht bestimmt werden kann. Für die restlichen untersuchten Stoffe lagen die relativen Abbauraten um die 80% mit Ausnahme von Diclofenac (66%).

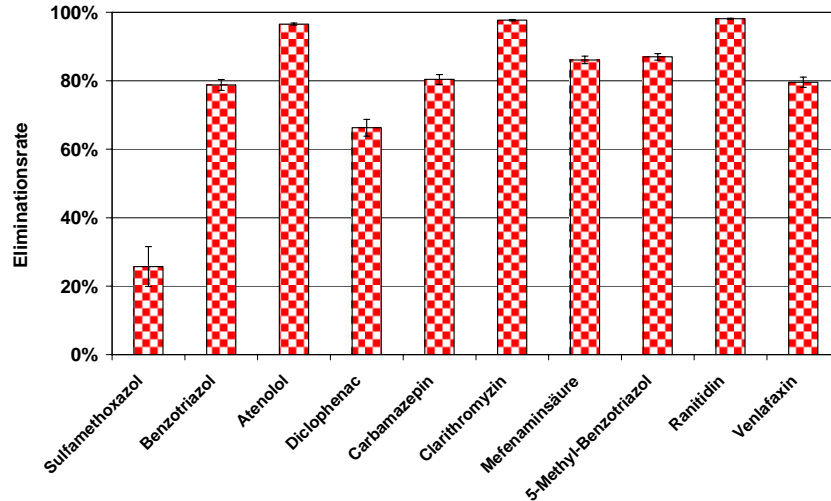


Abbildung 10: Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors (10 mgPAK/l ; 4 mgFe/l; 8.9 mgDOC/l)

Ergebnisse Analytik Bundesamt für Gewässerkunde (BfG)

Zusätzlich zu obigen erwähnten Messungen wurden Proben, die einen Zeitraum von einer Woche repräsentieren, vom Bundesamt für Gewässerkunde (BfG) auf ausgewählte Spurenstoffe hin untersucht. Nach Probenaufbereitung mittels SPE (Solid Phase Extraction) an der Eawag, wurden die mit den Spurenstoffen beladenen Kartuschen zur weiteren Analyse zum BfG gesendet. Folgende Stoffgruppen wurden seitens des BfG zusätzlich analysiert. Die Gruppen orientieren sich gemäss der analytischen Methoden, so dass auch innerhalb der Gruppen Einzelsubstanzen beinhaltet sind, welche nicht der Gruppenbezeichnung entsprechen:

- Saure Pharmaka (4 Pharmaka)
- Röntgenkontrastmittel (5 Einzelsubstanzen)
- Morphiate (12 Einzelsubstanzen davon 7 nachweisbar)
- Desweiteren erfolgt die Bestimmung diverser **Biozide** und **Antibiotika**, die Ergebnisse liegen jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht vor.

Stoffgruppe saure Pharmaka

Das folgende Diagramm zeigt die relative Eliminationsleistung der Adsorptionsstufe bezogen auf den Ablauf der Nachklärung innerhalb der Gruppe der sauren Pharmaka:

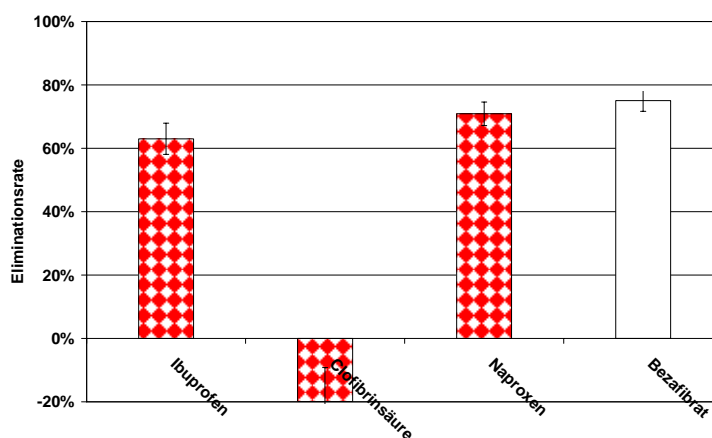


Abbildung 11: Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors für die Gruppe der sauren Pharmaka
Die Eliminationsrate von Bezafibrat ist als Mindesteliminationsrate zu verstehen (LOQ) (10 mgPAK/l; 4 mgFe/l und 8.8 mgDOC/l)

Während **Ibuprofen** und **Naproxen** lediglich zwischen rd. **60 und 70%** eliminiert wurden, liegt die Eliminationsrate für **Bezafibrat** leicht höher. Dieser Stoff wurde bereits in der Biologie zu über 70% abgebaut (siehe *Abbildung 12*), so dass Bezafibrat im Ablauf der Nachklärung nur noch in sehr tiefen Konzentrationen nachweisbar war. Anschliessend wurde Bezafibrat durch die PAK-Behandlung im Adsorptionsreaktor bis unter die Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification, LOQ) von 10ng/l eliminiert. Unter Annahme der LOQ beträgt die Eliminationsrate rd. 75%, wobei dies die Mindestelimination darstellt, da ggf. noch tiefere Restkonzentrationen im Ablauf des SBR vorhanden sein könnten.

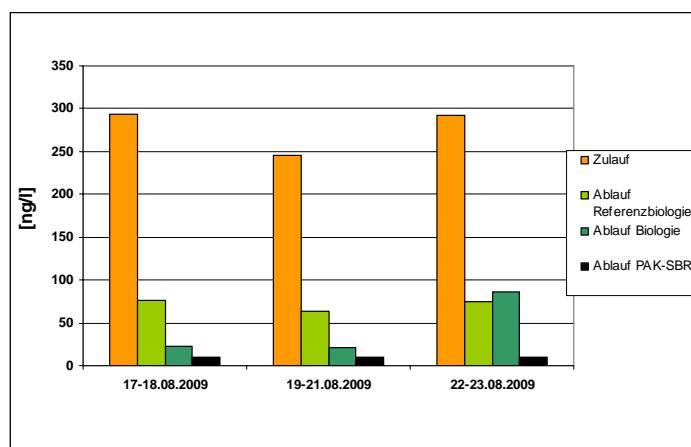


Abbildung 12: Gemessene, absolute Konzentrationen von **Bezafibrat**

Das Clofibriinsäure, vermutlich aufgrund seiner hohen Polarität, nur unzureichend durch Sorption eliminiert wird, ist bekannt (Metzger et al., 2005). Warum über einen Zeitraum von einer Woche gar eine negative Gesamteliminationsrate (Zulauf kleiner Ablauf) erzielt wurde, kann nicht erklärt werden. Zu diesem Umstand beigetragen haben könnte jedoch u.a. auch, dass der Stoff insgesamt in nur sehr geringer Konzentration, teilweise sehr nahe der Bestimmungsgrenze (10ng/l), auftrat (siehe *Abbildung 13*), wodurch sich die

Fehleranfälligkeit der Messung erhöhte. Hinzu kommt, dass Eliminationsraten im tieferen Bereich allgemein einen grösseren Fehler aufweisen (siehe Formel zur Fehlerfortpflanzung S.19)

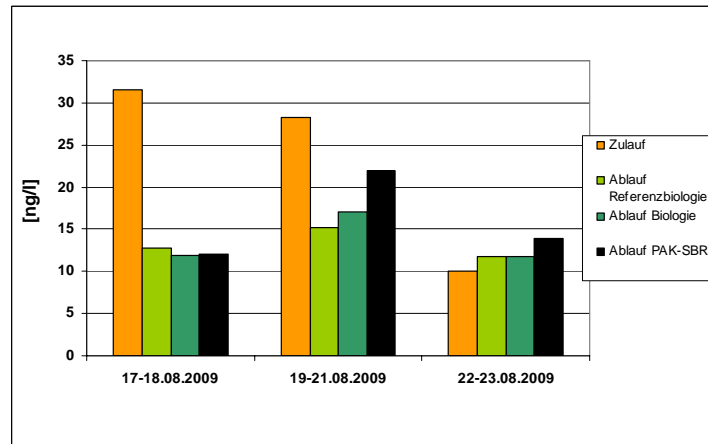


Abbildung 13: Gemessene, absolute Konzentrationen von Clofibrinsäure

Gruppe der Röntgenkontrastmittel (RKM)

Für die Gruppe der **Röntgenkontrastmittel (RKM)** wurden mit Ausnahme von Iopamidol, welches eine leicht negative Elimination zeigte, bei den gewählten Testbedingungen nur geringe Eliminationsraten von rd. 15 bis 45% erzielt. Insgesamt muss die Elimination als sehr gering bezeichnet werden, da bereits der Messfehler der Analytik bei rund ±15-20% anzusetzen ist. Zudem ist hier anzumerken, dass RKM sich i.d.R. durch hohe Zulaufschwankungen auszeichnen und es somit aufgrund der hydraulischen Verzögerung in der Anlage zu höheren Ablaufkonzentrationen als Zulaufkonzentrationen kommen kann.

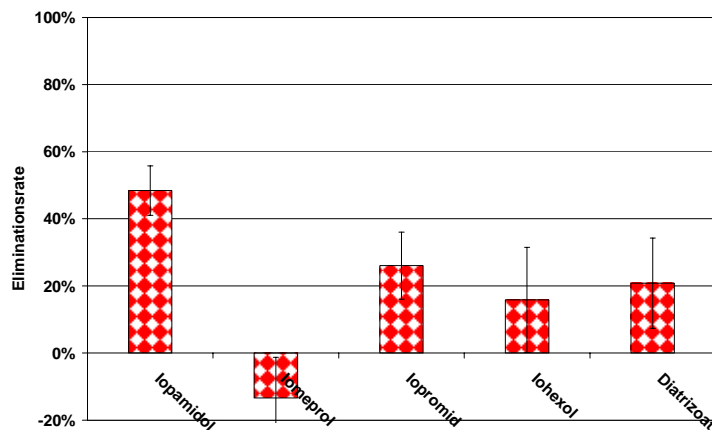


Abbildung 14: Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors bezüglich der Gruppe der Röntgenkontrastmittel (10 mgPAK/l; 4 mgFe/l und 8.8 mgDOC/l)

Bei einigen RKM, wurden hingegen bei hohen Zulaufkonzentrationen z. T. relative hohe Eliminationsraten erreicht. Traten im Anschluss Phasen mit geringen Zulauffrachten auf, schien es gemäß dem Konzentrationsgradienten zu einer verstärkten Freisetzung bzw. Desorption des Stoffes zu kommen. Dies ist beispielsweise an den absoluten Konzentrationen von Diatrizoat (hohe Ablaufwerte vom 22-23.08.2009) gut zu beobachten. Allerdings sind die Daten für die untersuchten Stoffe nicht in sich konsistent und andererseits

könnte dieses Phänomen auch auf plötzlich auftretende Konzentrationsänderungen im Zulauf zurückzuführen sein.

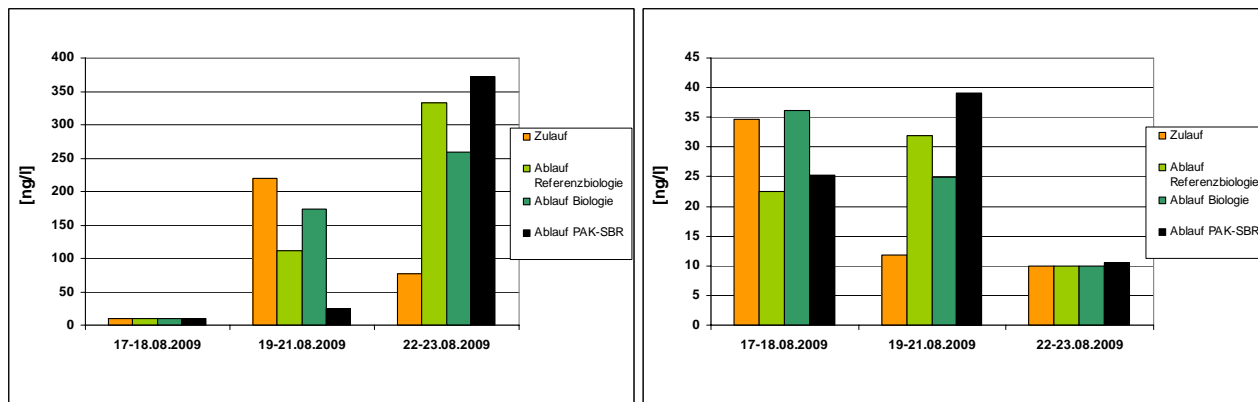
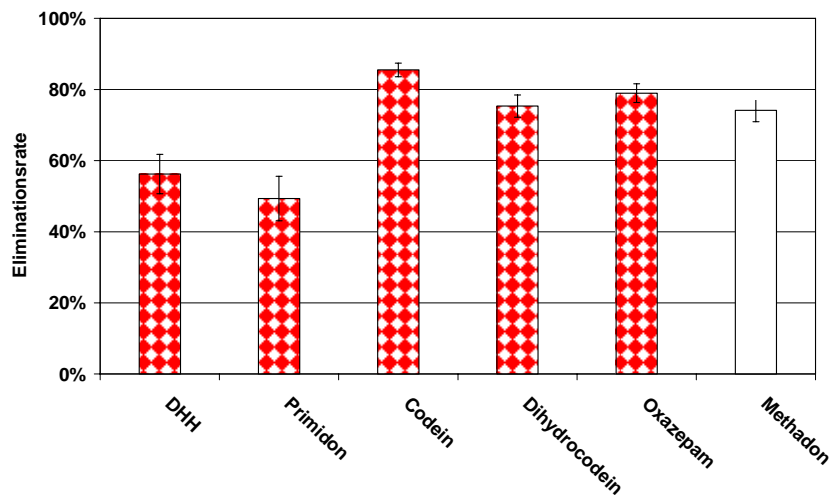


Abbildung 15: Gemessene Konzentrationen von **Diatrizoat** (links) und **lomeprol** (rechts)

Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass es zu einer nachhaltigen Reduktion von Röntgenkontrastmitteln verstärkt Massnahmen an der Quelle bedarf, da eine dauerhaft hohe Elimination vermutlich nur durch hohe und daher im Bereich der kommunalen Abwassertechnik nicht mehr wirtschaftliche PAK-Dosierkonzentration erreichbar zu sein scheint.

Gruppe der Morphiate

Für die Gruppe der Morphiate wurden Eliminationsraten zwischen 50- und 85% erzielt. Insgesamt sind die Eliminationsleistungen unter den gegebenen Testbedingungen jedoch als gering zu bewerten, da der Zielwert für eine ausreichende Elimination in der Regel mindestens 90% beträgt. Im Abwasser **nicht nachweisbar** waren die Stoffe **Dihydrocarbamazepin, Oxycodon, Diazepam, Nordiazepam, Medazepam**.



DHH = Dihydrodihydroxycarbamazepin

Abbildung 16: Auf den Ablauf der Nachklärung bezogene mittlere Spurenstoffeliminationsrate des Adsorptionsreaktors für die Gruppe der Morphiate (10 mgPAK/l ; 4 mgFe/l und 8.8 mgDOC/l)

Weitere Ergebnisse und Ergebnisse einer abgeschlossenen Messkampagne zur Rückführung der ÜSS-PAK in die Biologie befinden sich derzeit in der Auswertung

4.2 Einfluss des DOC auf die Sorption

Im Rahmen von Batchversuchen wurde der Einfluss des DOC-Gehaltes auf die Spurenstoff-Elimination vier unterschiedliche Kläranlagen untersucht. Die Auswahl der Kläranlagen erfolgte unter dem Gesichtspunkt, ein möglichst breites DOC-Spektrum abzudecken. Hierbei wurden die Abwässer mit definierter PAK-Konzentration von 10- und 20 mgPAK/l versetzt und die Suspension anschliessend im Überkopfschüttler für 24h geschüttelt. Die Eliminationsrate wurde aus der Differenz der Anfangs- und Endkonzentration berechnet. Die Analytik wurde ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem BfG durchgeführt. Hierbei erweisen sich viele Stoffe als nicht oder nur in sehr geringer Konzentration im Abwasser nachweisbar, so dass diese selbst bei hohen DOC-Gehalten und niedrigen PAK-Dosierkonzentrationen von 10 mgPAK/l meist unter, bzw. knapp über die Bestimmungsgrenze eliminiert wurden. Für diese Stoffe ist daher keine eindeutige Aussage hinsichtlich des DOC-Einflusses auf die Adsorptionsleistung der PAK möglich.

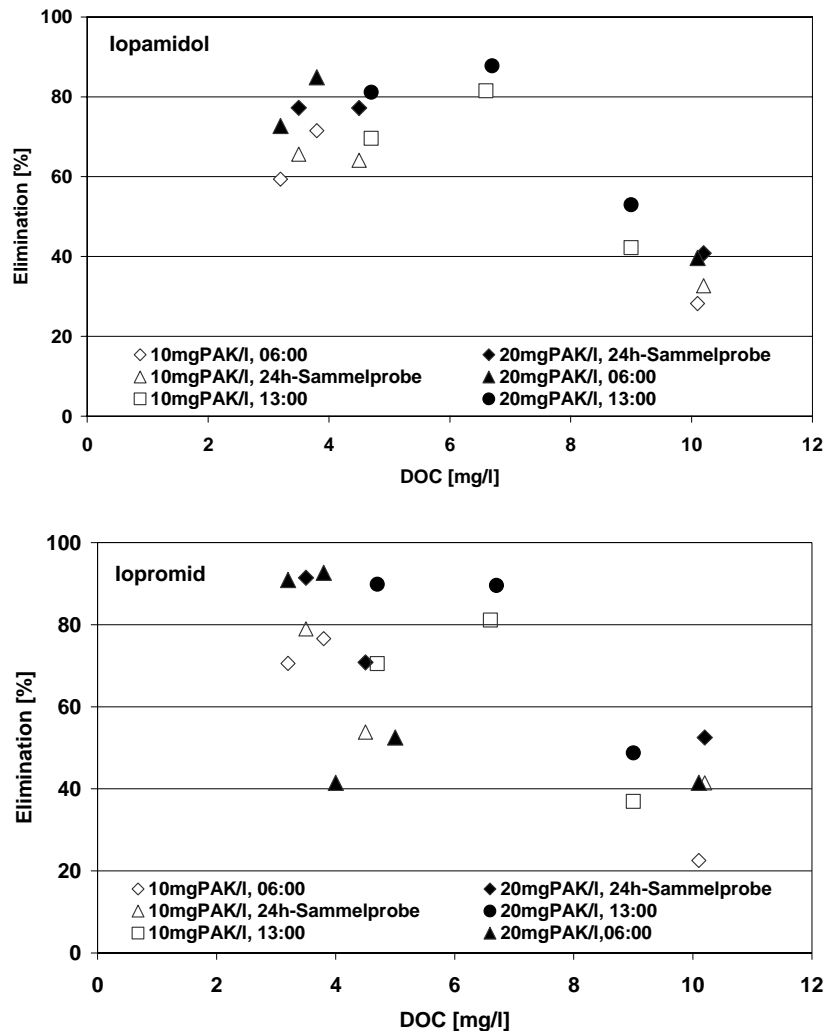


Abbildung 17: Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für die Röntgenkontrastmittel **lopamidol** (oben) und **lopromid** (unten)

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

Wie aus *Abbildung 17* ersichtlich, ergaben sich an einigen Stellen Abweichungen (beispielsweise bei DOC-Gehalten zwischen 6 und 8 mg/l). Dennoch ist für die Stoffe Iopamidol und Iopromid eine deutliche Abnahme der Leistung mit steigender DOC-Konzentration zu erkennen.

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

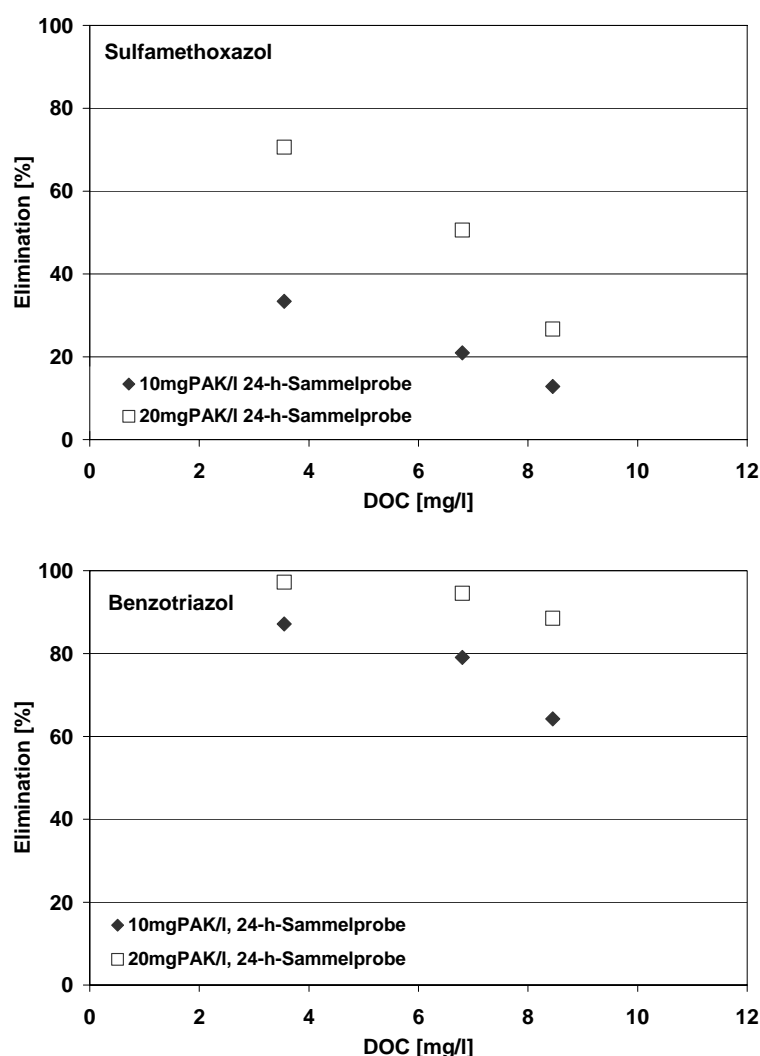


Abbildung 18: Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für **Sulfamethoxazol** (oben) und **Benzotriazol** (unten).

Auch für Sulfamethoxazol und Benzotriazol (siehe *Abbildung 18*) sowie für N-Acetyl-Sulfamethoxazol (siehe Anhang A1) wurde ein ähnlich abwärtsgerichteter Trend festgestellt. Jedoch sind hier, aufgrund der geringen Zahl der Messungen, weitere Untersuchungen nötig, um diese Tendenzen zu bestätigen.

Des Weiteren wurden auch Biozide untersucht. Diese wurden jedoch selbst bei hohen DOC-Gehalten und niedrigen PAK-Konzentrationen von 10 mgPAK/l meist unter, bzw. knapp über die Bestimmungsgrenze eliminiert, so dass hier keine eindeutige Aussage bezüglich des Einflusses des Hintergrund DOC möglich ist. Auch für die untersuchten Morphiate ist es nicht möglich, eine allgemeingültige Aussage zu treffen, da unter den gegebenen Testbedingungen durchgehend hohe Eliminationsraten von rd. 80-100% erzielt wurden.

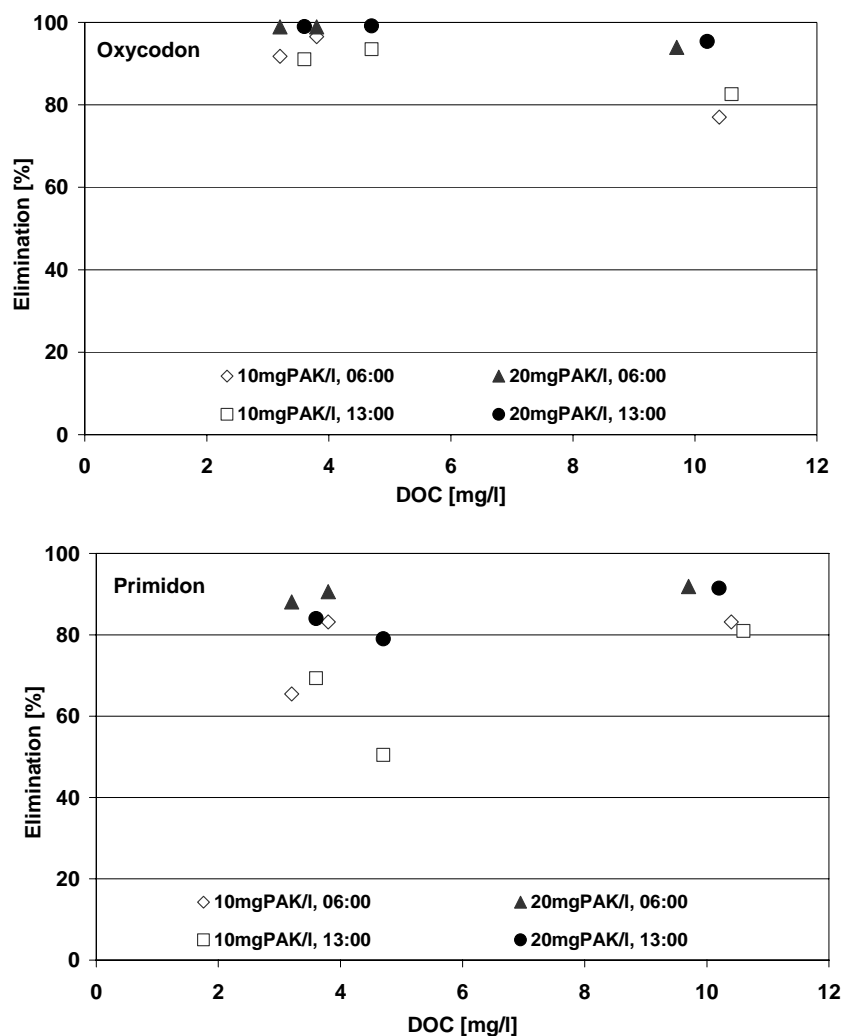


Abbildung 19: Erzielte Eliminationsraten aus Abwässern verschiedener Kläranlagen mit unterschiedlichen Gehalten an Hintergrund DOC bei PAK-Konzentrationen von 10- und 20 mgPAK/l für Oxycodon (oben) und Primidon (unten).

Abbildung 19 zeigt die Eliminationsraten des Opioids Oxycodon sowie des Psychopharmakons Primidon. Während sich für Oxycodon noch ansatzweise sehr leichte Trends nach unten ableiten liessen, konnte bei Primidon keinerlei Zusammenhang zwischen der Höhe der DOC-Konzentration im Abwasser und der Adsorptionsleistung der PAK hergestellt werden.

4.3 Einfluss auf die Nitrifikation

Derzeit gibt es widersprüchliche Aussagen zum Einfluss von PAK auf die biologischen Prozesse im Belebtschlamm. Aus diesem Grund werden derzeit fortlaufend, vergleichende Batchversuche zur Nitrifikationsleistung der verschiedenen Belebtschlämme durchgeführt. Ziel ist es bei einer Rückführung der Überschussschlämme aus dem Adsorptionsreaktor in die Biologie eine mögliche Hemmung der Nitrifikanten zu untersuchen.

Durch die Rückführung der Überschussschlämme nimmt die Schlammproduktion respektive der TS-Gehalt bei gleichbleibendem Überschussschlammabzug aus der Biologie zu. Das Schlammalter bleibt jedoch nahezu konstant. Die PAK und der Fällschlamm aus dem Adsorptionsreaktor sind jedoch nicht am eigentlichen Nitrifikationsprozess beteiligt, da inert. Hingegen erhöht sich der spezifische CSB_{tot}-Gehalt im Belebtschlamm, da PAK selbst einen sehr hohen CSB-Gehalt aufweist, jedoch keinen BSB.

Um eine spezifische Nitrifikationsleistung definieren zu können, bedarf es einer Bezugsgrösse. Als Bezugsgrößen werden hier die Parameter TS und CSB_{tot}-Gehalt gewählt.

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

Beiden Behältern wurde jeweils eine genau definierte Menge an NH₄HCO₃-Lösung als Substrat dosiert, so dass sich eine Startkonzentration von ca. 20 mgNH₄-N/l in den Reaktoren einstellte. Während der gesamten ca. 3,5-stündigen Versuchszeit wurden die Behälter belüftet. Beide Reaktorbehälter wurden in zeitlichen Abständen von rd. 15- 30 Minuten beprobt. Anschliessend wurde das Filtrat mittels IC bezüglich NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N hin untersucht. Die Nitrifikationsrate wurde über die zeitliche Abnahme der NH₄-N-Konzentration bestimmt.

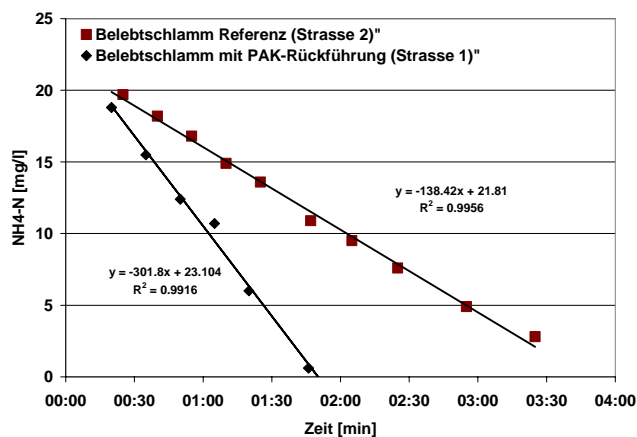


Abbildung 20: Zeitliche Abnahme der NH₄-N-Konzentration im Batchversuch (PAK-haltiger Schlamm mit c_{TS} =5.9 gTS/l bzw. Schlamm der Referenzbiologie mit c_{TS}=2.1 gTS/l)

Um eine spezifische Nitrifikationsrate zu ermitteln, wird die pro Zeiteinheit abgebaute Menge an NH₄-N auf die TS-Konzentration bzw. auf die CSB_{tot}-Konzentration des Schlammes bezogen. Die Rückführung der PAK erfolgte ab dem 49. Betriebstag (1.09.2009). Hierbei ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 1: Vergleichende Gegenüberstellung der ermittelten Nitrifikationsraten beider Biologien

	Belebtschlamm mit Überschuss-PAK aus Adsorptionsstufe		Belebtschlamm ohne PAK (Referenzbiologie)	
	spezifische Nitrifikationsrate			
	mgNH ₄ -N/(gTS·h)	mgNH ₄ -N/(gCSB·h)	mgNH ₄ -N/(gTS·h)	mgNH ₄ -N/(gCSB·h)
08.09.2009	2.1	1.9		
25.09.2009	1.4	1.2		
09.10.2009	1.5	1.3	2.8	2.1
11.10.2009	1.8	1.7	3.1	2.9
16.10.2009	1.5	1.3	2.7	2

Auf den ersten Blick entsteht der Eindruck, die Kohle habe einen negativen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung. In diesem Zusammenhang muss allerdings daraufhingewiesen werden, dass beide Strassen eine unterschiedliche mittleren Ammoniumvolumenbelastung aufweisen, was dazu führt, dass sich unterschiedliche Gehalte an nitrifizierenden Bakterien in den Systemen akkumulieren können und dieses die spezifische Nitrifikationsleistung beeinflusst.

Um zu überprüfen ob eine Hemmung der Nitrifikanten vorliegt wird daher der Sicherheitsfaktor (SF_{nit}) gegen Spitzenbelastung herangezogen. Gemäss ATV-DVWK-A 131 ist der Sicherheitsfaktor erforderlich um

- Zulaufschwankungen der Stickstofffracht
- Die Höhe der mittleren NH₄-N-Ablaufkonzentration
- Schwankungen der maximalen Wachstumsrate der Nitrifikanten (in Abhängigkeit von Temperatur, pH-Wert, etc.)

zu berücksichtigen.

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

$$SF_{nit} = \frac{\text{maximale Abbauleistung}}{\text{mittlere Abbauleistung}} = \frac{\text{maximale Belastung}}{\text{mittlere Belastung}}$$

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

- $c_{NH_4-N,Zulauf}$ = NH_4 -N Konzentration im Zulauf [$kgNH_4-N/m^3$]
- Q_{Zulauf} = Volumenstrom Zulauf [m^3/h]
- $V_{BB,aerob}$ = Volumen des nitrifizierenden Teils des Belebungsbeckens = belüftetes, aerobes Volumen [m^3]
- $c_{TS,BB}$ = TS-Konzentration im Belebungsbecken [$kgTS/m^3$]

$$VB_{NH_4-N} = \frac{c_{NH_4-N,Zulauf} \cdot Q_{Zulauf}}{V_{BB,aerob} \cdot c_{TS,BB}}$$

Für **Strasse A** ergibt sich bei den gegebenen Betriebsbedingungen ohne PAK-Rückführung eine Ammoniumvolumenbelastung von:

$$VB_{NH_4-N} = \frac{27 g_{NH_4-N} m^{3^{-1}} \cdot 0.038 m^3 h^{-1}}{0.235 m^3 \cdot 6 kg_{TS} m^{3^{-1}}} = \mathbf{0.73 \text{ mg}NH_4-N/(gTS \cdot h)}$$

Die mittlere, maximale Nitrifikationsrate der Batchversuche beträgt $1.66 \text{ mg}NH_4-N/(gTS \cdot h)$, so dass sich ein Sicherheitsfaktor von:

$$SF = \frac{1.66 \text{ mg}_{NH_4-N}/(g_{TS} \cdot h)}{0.73 \text{ mg}_{NH_4-N}/(g_{TS} \cdot h)} = \mathbf{2.3}$$
 ergibt.

Für **Strasse B** ergibt sich eine mittlere Volumenbelastung von:

$$VB_{NH_4-N} = \frac{27 g_{NH_4-N} m^{3^{-1}} \cdot 1 m^3 h^{-1}}{7 m^3 \cdot 2.8 kg_{TS} m^{3^{-1}}} = \mathbf{1.37 \text{ g}NH_4-N/(gTS \cdot h)}$$

Die mittlere, maximale Nitrifikationsrate der Batchversuche beträgt $2.87 \text{ mg}NH_4-N/(gTS \cdot h)$ so dass sich ein Sicherheitsfaktor von

$$SF = \frac{2.87 \text{ mg}_{NH_4-N}/(g_{TS} \cdot h)}{1.37 \text{ mg}_{NH_4-N}/(g_{TS} \cdot h)} = \mathbf{2.1}$$
 ergibt.

Beide Werte liegen etwa in der gleichen Grössenordnung, wodurch eine Hemmung der Nitrifikanten durch PAK als unwahrscheinlich gilt.

Der leicht niedrigere Sicherheitsfaktor von Strasse B ist auf das niedrigere aerobe Schlammalter (rd.6d) gegenüber Strasse A (rd.10d) zurückzuführen sein.

Um die ausschliesslich durch die PAK-Dosierung verursachte Einflussnahme auf die Nitrifikationsleistung genau dokumentieren zu können, sind Parallelversuche mit ein und dem selben Schlamm geplant, wobei einem Kohle zudosiert wird und beide Schlämme in Batchreaktoren über einen längeren Zeitraum unterhalten und untersucht werden.

Literaturverzeichnis

ATV (2000), ATV-DVWK-Arbeitsblatt A 131 - Bemessung von Belebungsanlagen, GFA, Henef, 2000.

Baumgarten, S. (2007), Membranbioreaktoren zur industriellen Abwasserreinigung Dissertation, RWTH, 2007.

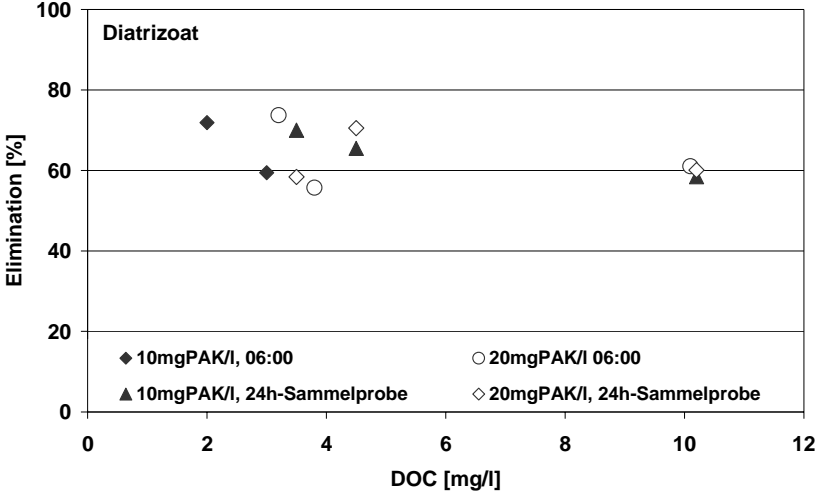
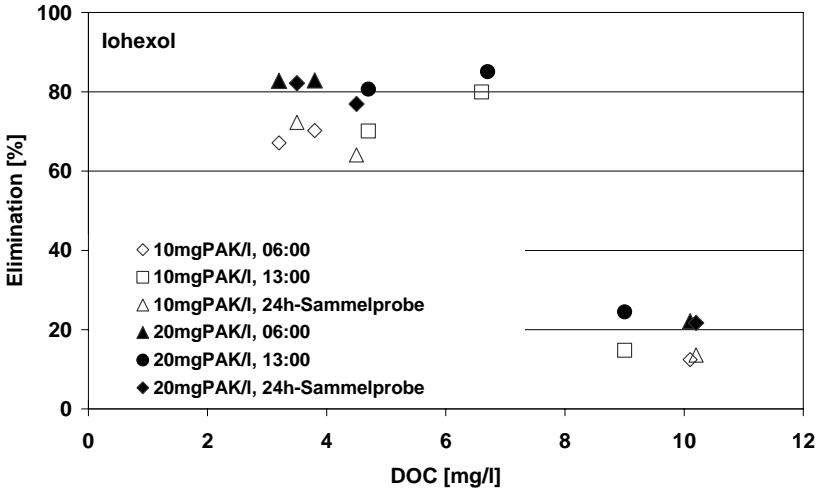
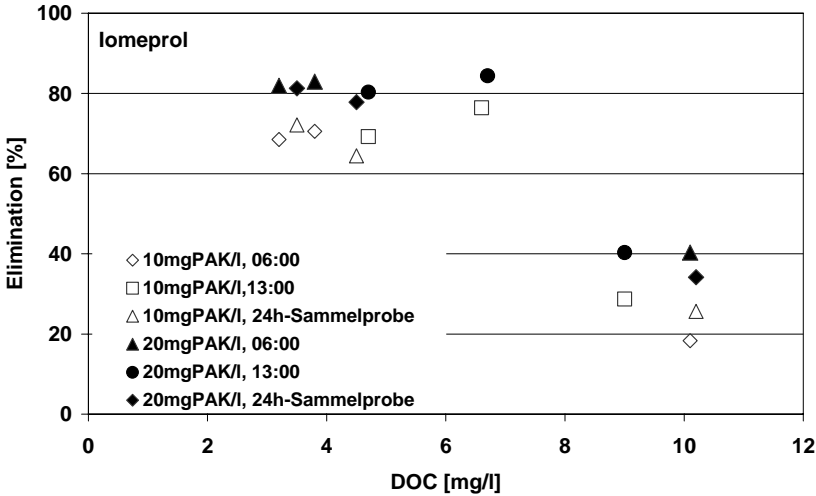
Göbel, A.; McArdell, C. S.; Suter, M. J.-F.; Giger, W. (2004), Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 76, 4756-4764, 2004.

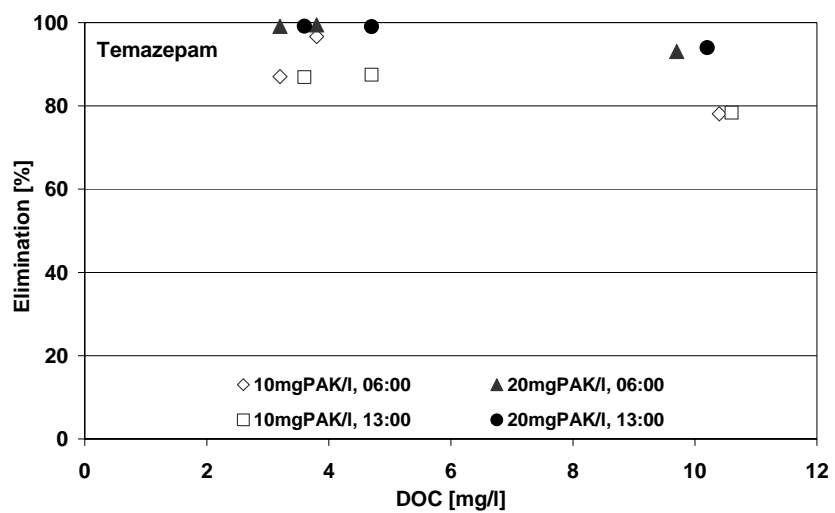
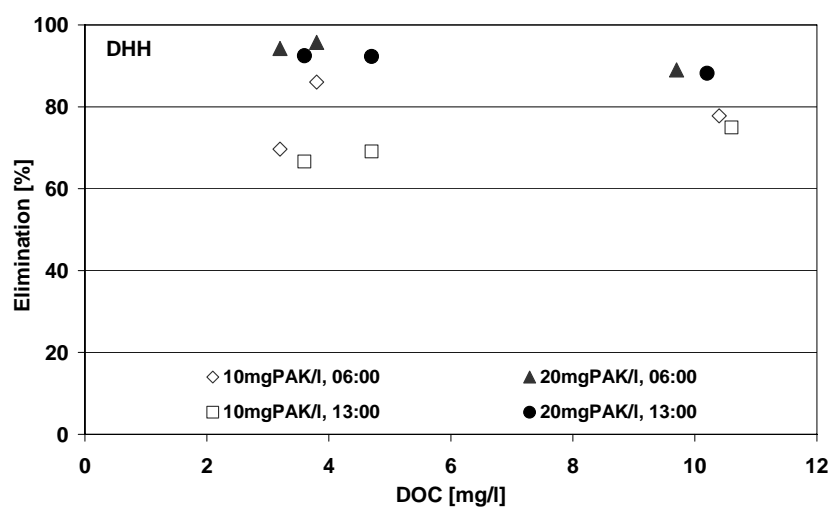
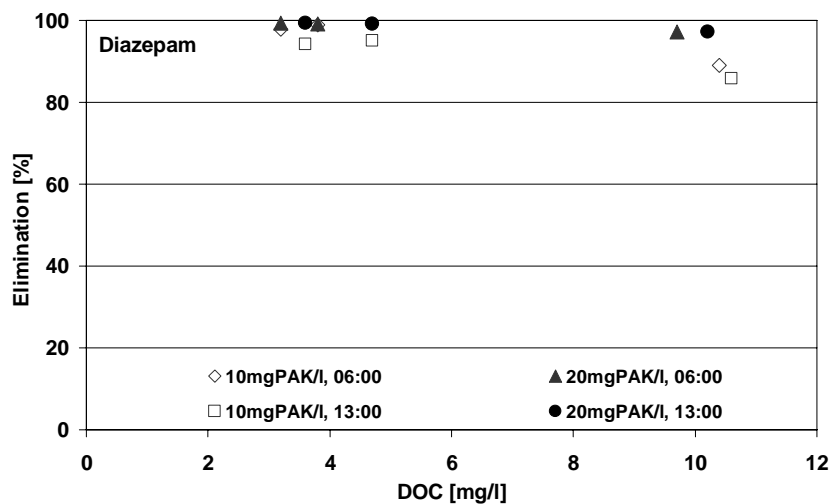
Krampe, J.; Laufer, R. (2005): Betriebserfahrungen mit der kommunalen Membranbelebungsanlage der Stadtwerke Schramberg in Waldmössingen. *Wasser und Abfall* 11, 2005.

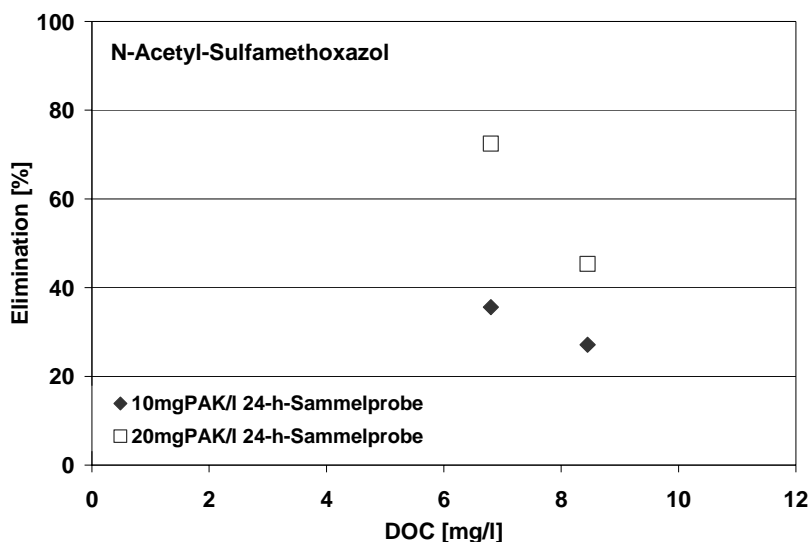
Metzger, S., et al. (2005), Entfernung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle, *GWF Wasser Abwasser*, 2005.

A Anhang

A.1 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorptionskapazität der PAK

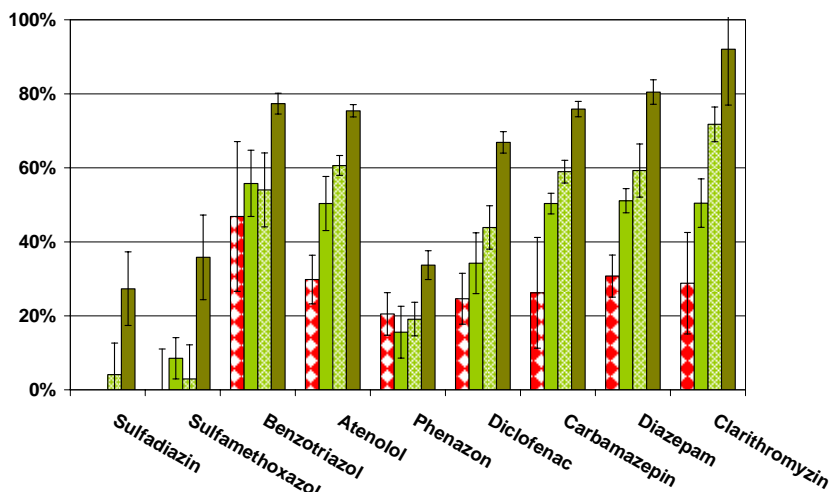






A.2 Abschliessende Ergebniszusammenstellung zu Phase 1

Im 2. Zwischenbericht wurden 6 Messkampagnen bei unterschiedlichen Betriebszuständen beschrieben. Ziel der Untersuchungen war es, die massgeblichen Einflussfaktoren auf den Adsorptionsprozess zu evaluieren. In einer 7. Messkampagne sollten die Grenzen des Verfahrens erestet werden. Untersucht wurde hierbei die Eliminationsleistung der weniger leistungsfähigen Kohle „SAE2“ bei vergleichsweise geringer Konzentration von rd. 3.9 mgPAK/l und geringem Schlammalter der PAK von 2.3d im Reaktor. Während der Versuche wurde der Abwasserzulauf nicht wie bei allen vorangegangenen untersuchten Betriebszuständen aus einem biologischen SBR bezogen, sondern aus der Nachklärung einer konventionellen Durchlaufanlage, was im Vergleich zu vorigen Untersuchungen zu einer deutlichen Erhöhung des DOC-Gehalts im zu behandelnden Abwasser auf durchschnittlich 11.3 mg_{DOC}/l führte. In *Abbildung 21* werden die in „Betriebszustand 7“ erzielten mittleren Eliminationsraten mit denen voriger Untersuchungen verglichen, bei denen das biologisch gereinigte Abwasser ebenfalls mit einer verhältnismäßig geringen PAK-Konzentration behandelt wurde.







	BZ	PAK-Konz.	PAK-Aufenthaltszeit im Reaktor	Fällmittel-dosierung	DOC-Konz. des Abwassers
	7	3.9 mgPAK/l	2.3d	20 mgFe/l	11.3 mgDOC/l
	4	4.4 mgPAK/l	2.1d	6 mgAl/l	8.5 mgDOC/l
	6	4.4 mgPAK/l	2.4d	23 mgFe/l	9.0 mgDOC/l
	5	4.2 mgPAK/l	7.0d	23 mgFe/l	6.0 mgDOC/l

Abbildung 21: Mittlere Eliminationsraten für die untersuchten Betriebszustände bei vergleichsweise geringer PAK-Dosiermenge um 4 mgPAK/l Abwasserzulauf. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung über die verschiedenen beprobten Zyklen an.

Die Art der Beprobung während einer Messkampagne ist im Kapitel 4.2 des 1. Zwischenberichts beschrieben.

Aus *Abbildung 21* geht deutlich hervor, dass bei Betriebszustand 7 mit Abstand die niedrigsten mittleren Eliminationsraten erzielt wurden. Diese bewegten sich für die untersuchten Stoffe mit Ausnahme von Sulfadiazin und Sulfamethoxazol, die nicht eliminiert wurden bei Werten zwischen 20-50 %.

Die niedrige Elimination kann u.a. darauf zurückgeführt werden, dass bei diesem Test das Aktivkohleprodukt „Norit SAE 2“ verwendet wurde, während bei allen übrigen untersuchten Betriebszuständen „Norit SAE Super“ eingesetzt wurde. In Kapitel 4.3.3 des 2. Zwischenberichts wurden beide Produkte getestet, wobei sich „Norit SAE 2“ hinsichtlich Spurenstoffelimination, obwohl vom Hersteller selbst zum Einsatz in diesem Bereich empfohlen, als deutlich weniger Leistungsfähig gegenüber „Norit SAE Super“ erwies.

Einen wesentlich grösseren Beitrag zu den niedrigen Eliminationsraten scheint vermutlich jedoch die vergleichsweise hohe Konzentration an Hintergrund-DOC von 11.3 mgDOC/l geleistet zu haben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen geben erneut Hinweise auf die massive Abhängigkeit der erzielbaren Eliminationsleistung von der im Abwasser vorherrschenden DOC-Konzentration und verdeutlichen des Weiteren dass PAK-Konzentrationen in dieser Grössenordnung nicht ausreichen, um die untersuchten Stoffe in gewünschtem Mass zu eliminieren.