Fachhochschule Nordwestschweiz
Hochschule für Life Sciences

Aquapure

Optimierte Verfahrenskombination von Pulverkohle und Membranfiltration zur Entfernung von Mikroverunreinigungen

Ein vom Bundesamt für Umwelt in der Umwelttechnologieförderung unter Vertragsnummer UTF 349.29.10 / IDM 2006.2423.309 unterstütztes Projekt

Abschlussbericht

Projektpartner:

WABAG Wassertechnik AG

Amt für Industrielle Betriebe Kanton Basellandschaft

Dolder AG

Fachhochschule Nordwestschweiz, Hochschule für Life Sciences, Institut für Ecopreneurship

Autoren:

Dipl. Wirt.-Ing. Jonas Löwenberg, jonas.loewenberg@fhnw.ch , +41 61 467 48 02

Dr. Armin Zenker, armin.zenker@fhnw.ch , +41 61 467 42 89

Prof. Dr.-Ing. Thomas Wintgens, thomas.wintgens@fhnw.ch, +41 61 467 44 59

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 1
Verzeichnis der Abbildungen 3
Tabellenverzeichnis 5
1 Zusammenfassung 7
2 Projektübersicht und Zielsetzung 9
2.1 Hintergrund und Aufgabenstellung 9
3 Material und Methoden 12
3.1 Versuchsaufbau und Anlagenbetrieb 12
3.1.1 Phase I 12
3.1.2 Phase II 19
3.1.3 Pulveraktivkohle und Dosierung 20
3.1.4 Probennahme 22
3.2 Versuche zur Vorabtrennung der PAK 23
3.2.1 Vorabtrennung durch Hydrozyklon 23
3.2.2 Vorabtrennung durch Lamellenabscheider 26
3.3 Messmethoden 27
3.3.1 Bestimmung gelöster organischer Verbindungen mit LC-OCD 27
3.3.2 Feststoffmessungen zur Bestimmung der PAK Konzentrationen 29
3.3.3 Methodenentwicklung zur Analyse von Mikroverunreinigungen 30
3.3.4 Whisker-Box Analyse 35
4 Ergebnisse und Diskussion 37
4.1 Vergleich und Bewertung des Membranbetriebs 37
4.1.1 Bewertung des Betriebs mit getauchter Membran 37
4.1.2 Bewertung des Betriebs mit gedrückter Membran 40
4.1.3 Vergleich der Hybrid-Membranverfahren 43
4.2 Betriebsergebnisse Phase 2 45
4.2.1 Inbetriebnahme (November 2011) 45
4.2.2 Verblockung des Membranmoduls PAK und Reinigung 47
4.2.3 Steigerung der Ausbeute 48
4.3 Gelöster organischer Kohlenstoff 51
4.3.1 Phase 1 53
4.3.2 Phase II 54
4.4 Entfernung von Mikroverunreinigungen 57
4.4.1 Vergleich zweier PAK/UF Prozesse 57
4.4.2 Betrachtung des gedrückten PAK/UF Prozesses im Pilotmassstab 60
4.5 Membranintegrität - Rasterelektronenmikroskopie 69

4.6 Ergebnisse zur zusätzlichen Vorabtrennung der PAK 70
4.6.1 Hydrozyklon 70
4.6.2 Lamellenabscheider 72
5 Schlussfolgerung und Gesamtbetrachtung 74
6 Literatur 76
7 Anhang 79
7.1 Berechnung der Ausbeute des getauchten Prozesses 79
7.2 Berechnung der Ausbeute des gedrückten Prozesses (Phase I) 80

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1 – Prozessschema der untersuchten Prozesskombination 7
Abbildung 2 – Übersicht über den Projektablauf und Untersuchungsziele 10
Abbildung 3 - Inbetriebnahmen und Betriebsstatus der Versuchsanlagen 12
Abbildung 4 – Versuchsaufstellung in Projektphase 1 13
Abbildung 5 – Prinzip der getauchten Membran 14
Abbildung 6 – Prozessschema der Versuchsanlage mit getauchter Membran 15
Abbildung 7 – Ansicht der Versuchsanlage mit getauchter Membran 15
Abbildung 9 - Prozessschema der Versuchsanlage im Dead-End Betrieb 18
Abbildung 10 - Blick auf die Versuchsanlage der inge AG mit gedrückter Membran 19
Abbildung 11 – Aufsicht auf die Pilotanlage auf der ARA Birsfelden 20
Abbildung 12 - PAK Mischer der Firma Mesh AG 21
Abbildung 13 - Probennahmestellen in Phase 2 22
Abbildung 14 - Prozessschema der Test am Hydrozyklon 25
Abbildung 15 - Prozessschema des Lamellenabscheiders 26
Abbildung 16 - Prozessschema des LC-OCD Analyseverfahrens [7] 28
Abbildung 17 – Chromatoogramme der zu untersuchenden Substanzen 33
Abbildung 18 – Beispielhafte Darstellung eines Whisker-Box Plots 36
Abbildung 19 – Betriebsparameter der getauchten Membran im Versuchszeitraum 38
Abbildung 20 – Betriebsdaten: Dead-End Betrieb – tägliche Durchschnittswerte 41
Abbildung 21 - Betriebsdaten der gedrückten Membran vom 26.05.2011 - 02.06.2011 42
Abbildung 22 – Vergleich der PAK/UF Prozesse in Phase 1 44
Abbildung 23 – Betriebsdaten der Pilotanlage 2011/2012 45
Abbildung 24 – Betriebsverhalten der PAK/UF Prozesse nach Inbetriebnahme 46
Abbildung 25 – Betrieb der Pilotanlage 1. Januar 2012 – 15. Mai 2012 48
Abbildung 26 – Betrieb der Pilotanlage vom 31.05 2012 – 31 November 2012 49
Abbildung 27 – stabiler Betriebspunkt bei einer Ausbeute von 91% 50
Abbildung 28 – Exemplarische LC-OCD Messungen 51
Abbildung 29 – Exemplarische Darstellung der Quantitativen Auswertung der LC-OCD Analysen 52
Abbildung 30 – DOC Konzentrationen in Phase 1 53
Abbildung 31 – DOC und Biopolymer Entnahme durch PAK/UF Prozesse in Phase 1 54
Abbildung 32 – Repräsentatives LC-OCD Chromatogramme aus Phase 2 55
Abbildung 33 – DOC-Entfernung des Pilot PAK/UF Prozesses; Kontaktzeit 2 Stunden 56
Abbildung 34 – Entfernung von Mikroverunreinigungen Phase 1 58
Abbildung 35 – Konzentrationen von Carbamazepin in Phase 2 62
Abbildung 36 – Konzentrationen von Mecoprop in Phase 2 63
Abbildung 37 – Konzentrationsverlauf von Diclofenac in Phase 2 64

Abbildung 38 – Konzentrationsspitze von SMX in Phase 2 65
Abbildung 39 – Entfernung von Mikroverunreinigungen in Phase 2 67
Abbildung 40 – Vergleich der Entfernung von Mikroverunreinigungen Phase I und Phase II68
Abbildung 41 – REM Aufnahmen der Membranen aus Phase I 69
Abbildung 42 - Volumenströme bei unterschiedlichen Unterlaufdüsen und Zulaufvolumenströmen 71
Abbildung 43 - Abtrennleistung mit Unterlaufdüse - Innendurchmesser 5 mm 72
Abbildung 44 - Abtrennverhalten des untersuchten Lamellenabscheiders 73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 – Prozessparameter und Membraneigenschaften 13
Tabelle 2 – Charakterisierung der eingesetzten PAK 21
Tabelle 3 – PAK Typen, Kontaktzeiten und Probennahmezeiträume..... 23
Tabelle 4 - Charakteristik des verwendeten Hydrozyklons 24
Tabelle 5 - Einstellung des Lamellenabscheiders 27
Tabelle 6 – Chemische Strukturen und physikochemische Eigenschaften der analysierten Mikroverunreinigungen..... 31
Tabelle 7 - Aufarbeitungsschritte bzw. verwendete Messmethoden zu den fünf Spurenstoffen. SPE = Festphasenextraktion; APCI= Atmospheric Pressure Chemical Ionization; ESI= Elektrospray-Ionisation; EI= Elektronenstoßionisation; MeOH = Methanol; DCM = Dichlormethan. 1) Ternes et al 2005 OASIS HLB, 2) Zhang & Zhou, 2007, 3) Giger et al 2006, 4) Loos et al 2010, 5) Nödler et al 2010..... 34
Tabelle 8 - MRM Übergänge und Retentionszeiten der analysierten Mikroverunreinigungen34
Tabelle 9 – MDL der untersuchten Mikroverunreinigungen 35
Tabelle 10- Betriebsparameter der getauchten Membran 37
Tabelle 11 – Übersicht der identifizierten stabilen Betriebspunkte der gedrückten Membran 39
Tabelle 12 - Anstieg des Transmembrandrucks während der Filtration 39
Tabelle 13 - Betriebsparameter der gedrückten Membran im Zeitverlauf..... 40
Tabelle 14 – TMP Anstieg während der Filtration des gedrückten Membransystems 42
Tabelle 15 – Übersicht der identifizierten stabilen Betriebspunkte der gedrückten Membran 43
Tabelle 16 – Betriebseinstellungen bei Inbetriebnahme der Pilotanlage 46
Tabelle 17 – Betriebseinstellungen bei stabilem Betriebspunkt zum Ende von Phase 2 50
Tabelle 18 – Mikroverunreinigungen in den untersuchten Prozessströmen 57
Tabelle 19 – Verhalten der beiden PAK/UF Prozesse im Falle einer Konzentrationsspitze ... 60
Tabelle 20 – Ablaufkonzentration Mikroverunreinigungen in Pilotierungsphase 61

Verzeichnis der Abkürzungen

AIB	- Amt für Industrielle Betriebe Basel Landschaft
ARA	- Abwasserreinigungsanlage
BZT	- Benzotriazol
CBZ	- Carbamazepin
CEB	- Chemically Enhanced Backwash
DCF	- Diclofenac
ddH20	- doppelt destilliertes Wasser
GUS	- Gesamte ungelöste Stoffe
HMP	- Hybrid Membranprozess
MEC	- Mecoprop
LC-OCD	- Liquid-Chromatography-Organic Carbon Detection
PAK	- Pulveraktivkohle
PAK/UF	- Prozesskombination Pulveraktivkohle/Ultrafiltration
SBR	– Sequencing Batch Reactor
SMX	- Sulfamethoxazol
TMP	- Transmembrandruck
UF	- Ultrafiltration

1 Zusammenfassung

Der vorliegende Abschlussbericht fasst die Ergebnisse des Projektes Aquapure zusammen, welches die Realisierung und Optimierung eines Hybrid-Membran-Prozesses (HMP) zur Reduktion von Mikroverunreinigungen aus dem Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen (ARA) im Pilotmassstab zum Ziel hatte. Der HMP setzt sich in diesem Anwendungsfall aus einer Adsorption an Pulveraktivkohle (PAK) und einer nachfolgenden Ultrafiltration (UF) zusammen.

Die Versuche erstreckten sich über einen Zeitraum von nahezu 2 Jahren, von März 2011 bis November 2012, auf der ARA Birsfelden (Kanton Basel Landschaft). In einer ersten Projektphase wurden zwei unterschiedliche Membranverfahren mit vorheriger PAK Adsorptionsstufe im Versuchsmassstab erprobt und verglichen. In einer zweiten Projektphase wurde der für geeigneter befundene PAK/UF Prozess im Pilotmassstab realisiert und optimiert.

Abbildung 1 zeigt die Einbindung der neuen Verfahrenskombination als nachgeschaltete Reinigungsstufe in eine konventionelle kommunale Abwasserreinigungsanlage (ARA).

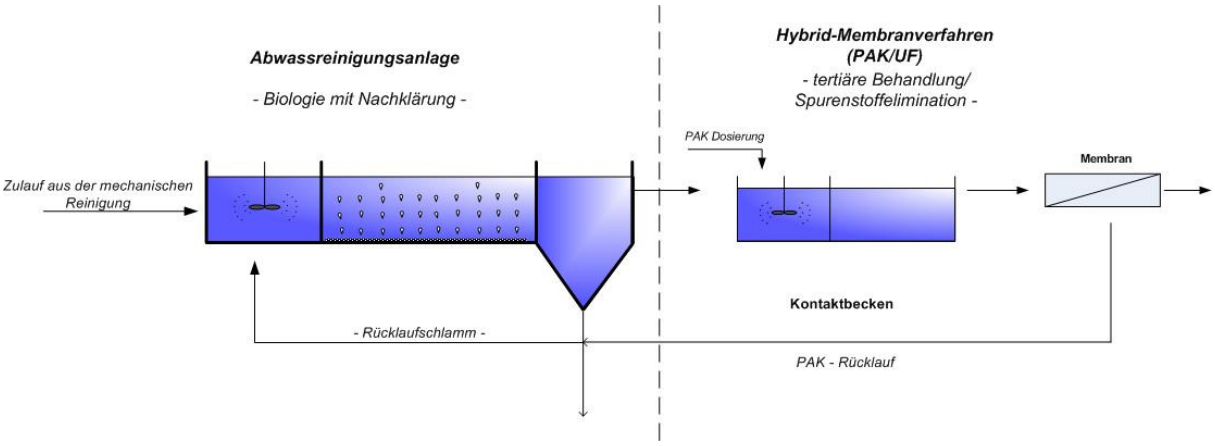


Abbildung 1 – Prozessschema der untersuchten Prozesskombination

Im Gegensatz zu den Verfahrenskombinationen von PAK-Adsorption und Sedimentation oder Sandfiltration erlaubt die Prozesskombination von PAK-Adsorption und Ultrafiltration (PAK/UF) einen vollständigen Rückhalt der zuvor dosierten PAK sowie eine weitgehende Desinfektion.

Im vorliegenden Projekt konnte der Betrieb eines getauchten und eines gedrückten PAK/UF Prozesses im Versuchsmassstab über den Zeitraum von sechs Monaten und der Betrieb eines gedrückten PAK/UF Prozesses im Pilotmassstab über den Zeitraum von einem Jahr erfolgreich umgesetzt werden. Es konnten verschiedene Zusammenhänge zwischen

Betriebsbedingungen und Membranverhalten unter Betrieb mit PAK Dosierung aufgedeckt werden.

Die Untersuchungen der Permeatqualität und Ergebnisse erster Membranautopsien zeigten, dass weder die gedrückte noch die getauchte Membran durch den Betrieb mit PAK beschädigt wurden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung der gewählten Prozesskombination für die Entfernung von Mikroverunreinigungen aus dem Ablauf einer ARA bei stabilem Betrieb und hohen Permeatqualitäten möglich ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die geforderte Entfernung von 80% der Mikroverunreinigungen durch den Gesamtprozess ARA mit einer nachgeschalteten PAK/UF Stufe bei einer Dosierung von 20 mg PAK/L und einer Kontaktzeit von 1-2 Stunden mit Rückführung der PAK in die biologische Stufe machbar ist.

Weiterhin konnten für den Standort Basel Land ungewöhnliche Bedingungen bezüglich des Eintrags von Sulfamethoxazol in die ARA Birs festgestellt werden.

2 Projektübersicht und Zielsetzung

2.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

Anhand verbesserter Analyseverfahren und toxikologischer Wirktests wurden in der jüngeren Vergangenheit in den Oberflächen- und Grundwässern eine große Anzahl an Mikroverunreinigungen und teilweise bereits auch deren negative Auswirkungen auf aquatische und terrestrische Lebewesen nachgewiesen [8]. Zu den Mikroverunreinigungen (Spurenstoffen) werden anorganische und organische Stoffe gezählt, die im Konzentrationsbereich unter 100 µg/L in Wässern aller Art beobachtet werden [9].

Während Spurenstoffe auch durch diffuse Quellen, wie etwa die Landwirtschaft, in den Wasserkreislauf gelangen, spielt der Ablauf von Abwasserreinigungsanlagen bei der Belastung der aquatischen Umwelt durch Mikroverunreinigungen eine primäre Rolle [8], [9].

In der Schweiz wird die Mikroverunreinigungs-Problematik schon seit einiger Zeit thematisiert und beschäftigt auch die Politik, was zu konkreten Bestrebungen führt, durch eine Anpassung der Gewässerschutzverordnung (GSchV) emissionsseitige Anforderungen an die Elimination organischer Mikroverunreinigungen zu definieren.

Die zu erwartenden Änderungen in der Gesetzgebung sowohl in der Schweiz als auch in anderen europäischen Ländern wird legislativ eine weitgehende Elimination von Mikroverunreinigungen in Abwasserreinigungsanlagen erfordern. Mit den Abwasserreinigungsanlagen auf dem gegenwärtigen Stand der Technik lassen sich Mikroverunreinigungen nur unzureichend zurückhalten.

In der jüngeren Vergangenheit beschäftigten sich verschiedene Arbeiten mit dem Vorkommen, der Identifikation und den Abbaumöglichkeiten verschiedener Mikroverunreinigungen in Gewässern und kommunalen Abwasserreinigungsanlagen. Bisher sind die Aktivkohleadsorption und die Ozonierung, als einer konventionellen Abwasserreinigungsanlage nachgeschaltete Verfahren, die am meisten untersuchten und erfolgversprechendsten Optionen [22] zur ARA-Nachrüstung.

Beide Verfahren gelten als effizient zur Spurenstoffentfernung aus kommunalem Abwasser [22], [15], [5], [17]. Die Umsetzung beider Verfahren fand bisher hauptsächlich in Labor- und Pilotmaßstab statt. In den letzten Jahren wurden jedoch bereits einige grosstechnische, dauerhafte betriebene Einrichtungen in Deutschland und der Schweiz implementiert.

In verschiedenen Projekten wurde die Machbarkeit, Mikroverunreinigungen zu einem ausreichenden Anteil aus dem ARA Ablauf zu entfernen, bestätigt [26], [13].

Im Rahmen des Projektes Aquapure wurde die Verfahrenskombination PAK-Adsorption und Membranfiltration zur Abtrennung von Mikroverunreinigungen aus dem Ablauf der ARA Birsfelden (Basel-Landschaft) untersucht. Die Projektziele, gegliedert nach Projektphase, sind in Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 2 – Übersicht über den Projektablauf und Untersuchungsziele

Die Erkenntnisse, die im Laufe des hier vorgestellten Projektes im Hinblick auf die Einflussfaktoren und Optimierungsmöglichkeiten des Gesamtprozesses gewonnen wurden, erlauben eine bessere Bewertung des Adsorptionsprozesses unter Einsatz einer Membranfiltration und die zu erreichende Wasserqualität.

Phase I (Januar 2011 – September 2011)

In der ersten Projektphase wurden zwei unterschiedliche PAK/UF Prozesse auf der ARA Birsfelden (Basel-Landschaft) parallel mit ARA Ablauf betrieben und optimiert. Ein getauchtes Membransystem wurde dabei einem gedrückten Membransystem gegenübergestellt. Die Optimierung des Membranbetriebs zielte auf eine Steigerung der Ausbeute durch abwechselndes Erhöhen des Filtrationsfluss und der Filtrationsdauer ab.

Im Weiteren wurde die Membran nach einer Betriebsdauer von jeweils 6 Monaten ausgebaut und einer Oberflächenanalyse mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) unterzogen, um die Integrität der Membran zu bewerten.

Die beiden PAK/UF Prozesse wurden neben den Betriebsparametern der Membranstufe ebenfalls hinsichtlich der Elimination von Mikroverunreinigungen untersucht. Dazu wurden für einen begrenzten Zeitraum Mischproben aus dem ARA Ablauf und Permeatströmen der beiden PAK/UF Prozesse gezogen und auf Konzentration von ausgewählten Mikroverunreinigungen untersucht, um deren Entfernung über die beiden PAK/UF Prozesse zu bewerten. In Laborversuchen wurde die Möglichkeit einer Vorabtrennung von PAK vor der Membranfiltration untersucht. Eine teilweise Abtrennung der PAK aus dem Zulauf zur Membranfiltration durch eine geeignete Vorbehandlung könnte den Membranbetrieb erleichtern oder Schädigungen der Membran durch PAK vorbeugen. Die Notwendigkeit einer Vorbehandlung sollte nach Ablauf der ersten Projektphase und den ersten Erfahrungen mit dem Betrieb der PAK/UF Prozesse bestimmt werden.

Mit Abschluss der ersten Projektphase wurde eine Bewertung der PAK/UF Prozesse und eine Aussage über deren Einsatzmöglichkeit zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem ARA Ablauf durchgeführt, um das für geeigneter empfundene Verfahren in der zweiten Projektphase zu pilotieren.

Phase II (September 2011 – November 2012)

In der zweiten Phase des Projektes wurde das als geeigneter befundene Verfahren im Pilotmassstab umgesetzt, um dessen Betrieb über die Dauer eines Jahres zu bewerten und zu optimieren. Dabei sollten eventuelle Unterschiede zu den in kleinem Massstab durchgeführten Versuchen aufgedeckt und Optimierungen hinsichtlich des Membranbetriebs durchgeführt werden. Die Membranintegrität nach dem Betrieb über ein Jahr und der Einfluss von schwankenden Ablaufqualitäten auf den Membranbetrieb sollten beurteilt werden.

Des Weiteren wurde das Verfahren auf den Rückhalt von Mikroverunreinigungen untersucht, wobei für einen begrenzten Zeitraum neben der hauptsächlich verwendeten PAK „SAE Super“ auch die ultrafeine PAK „SA UF“ zum Einsatz kam. Der Zeitraum der Probennahme zur Untersuchung der Abtrennung von Mikroverunreinigungen wurde ausgedehnt und die Probennahme auf den Zulauf der ARA erweitert, um eine Entfernung der Mikroverunreinigung über den Gesamtprozess (Biologie und nachgeschaltetes PAK/UF - Verfahren) bewerten zu können. In der 2. Projektphase wurden, mit 1 und 2 Stunden, zwei unterschiedliche Kontaktzeiten der PAK untersucht.

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsaufbau und Anlagenbetrieb

Im Folgenden sind die Versuchsaufbauten der PAK/UF Prozesse auf der ARA Birsfelden in den beiden Projektphasen, das PAK Dosierungssystem und die Probennahmestellen beschrieben.

3.1.1 Phase I

Drei Versuchsanlagen im Labormassstab wurden Anfang 2011 auf der ARA Birsfelden des Amts für Industrielle Betriebe Basellandschaft (AIB) aufgebaut. Für die Versuchsanlagen stand ein Betriebsraum zur Verfügung, in dem gereinigtes Abwasser der ARA in einem 2.25 m^3 fassenden Vorlagebecken bereitgestellt wurde. Das Becken wurde diskontinuierlich aus dem Ablauf der fünf Sequencing-Batch-Reaktoren (SBR) der ARA Birs befüllt und kontinuierlich mit Hilfe einer Tauchpumpe durchmischt. Die Verfügbarkeit der Anlagen und die Zeitpunkte der Inbetriebnahme sind in Abbildung 3 dargestellt.

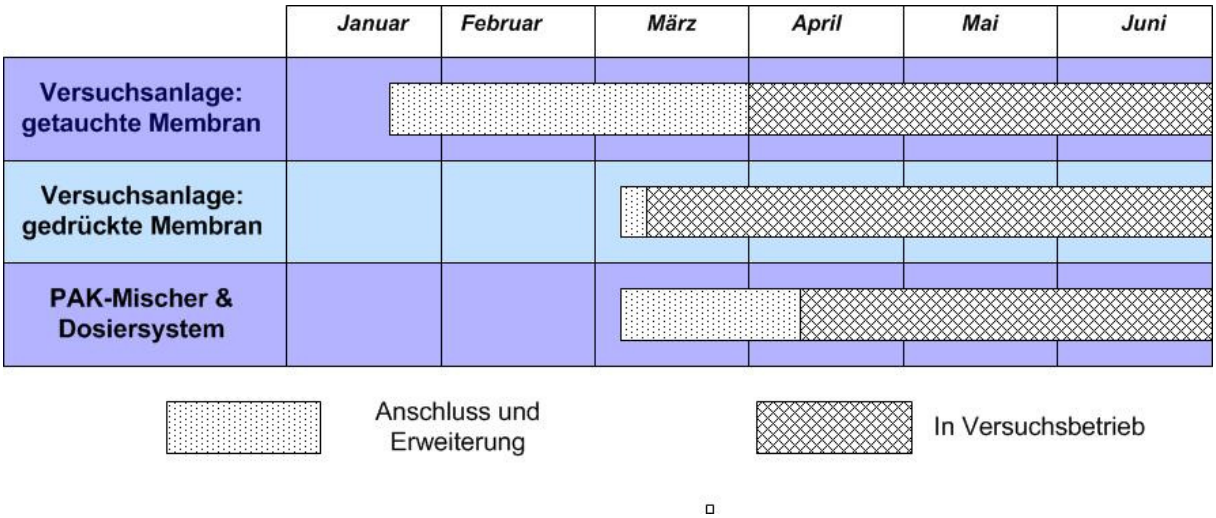


Abbildung 3 - Inbetriebnahmen und Betriebsstatus der Versuchsanlagen

Wie in Abbildung 3 zu erkennen, musste jede Anlage für eine gewisse Zeit auf den Versuchsbetrieb vorbereitet werden. Dazu gehörten Erweiterungen an der getauchten Anlage, Anschluss an das PAK-Dosiersystem oder auch die Gewährleistung der korrekten elektrischen Anschlüsse für die jeweilige Anlage.

Einen Blick in den Betriebsraum im Zustand von Anfang April 2011 gibt Abbildung 4. Zu diesem Zeitpunkt befanden sich alle Anlagen in Betrieb.

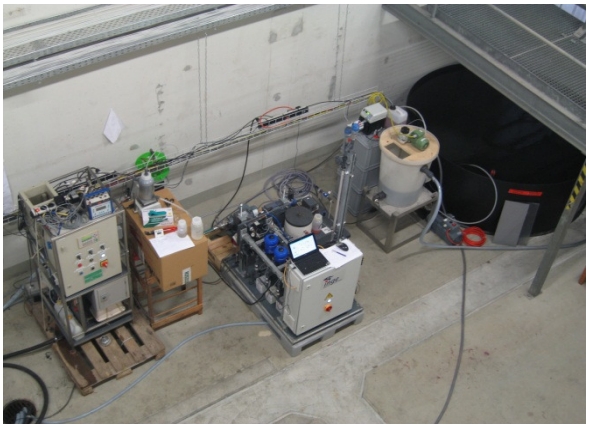


Abbildung 4 – Versuchsaufstellung in Projektphase 1

Die wichtigsten Prozessparameter sowie Membraneigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 – Prozessparameter und Membraneigenschaften

	Multibore®	**ZeeWeed® 10**
Betriebsweise	Gedrückt (inside-out)	Getaucht (outside-in)
Membranmaterial	PES	PVDF
Nominale Porenweite [nm]	20	40
Membranfläche [m^2]	0.2	0.94
Kontaktzeit PAK [h]	2.3	30
PAK Dosierung [mg/L]	17.1 ± 6.6 *	17.1 ± 6.0 **
Koagulationsmittel [mg Fe^{3+}/L]	4	4
Drain Strom [L/h]	-	1
Angewandte Reinigungsmethoden	Backwash, Forward Flush, chemical enhanced backwash (CEB)	Backwash, manueller chemical enhanced backwash (CEB)

* Basierend auf Volumenstrom und GUS Messungen: Volumenstrommessungen n = 19; GUS Messungen: n=7

** Basierend auf Volumenstrom und GUS Messungen; Volumenstrommessungen: n = 19; GUS Messungen: n=6

Die Ergebnisse des Prozessvergleichs sind in Kapitel 4.2 dieses Berichtes dargestellt.

3.1.1.1 Versuchsanlage mit getauchter Membran

Bei der Versuchsanlage mit getauchter Membran handelt es sich um eine vom Membranhersteller *GE-Zenon* gemietete Pilotanlage, welche mit dem Membranmodul *ZeeWeed® ZW10* betrieben wird.

Bei den eingesetzten Membranen handelt es sich um Hohlfaser-Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 40 nm.

Das Membranmodul wird dabei in das zu filtrierende Medium getaucht, während der für die Filtration nötige Transmembrandruck als Unterdruck im Inneren der Hohlfasern aufgebracht wird und für eine Outside-In Filtration sorgt. Die getauchte Membran wird dabei kontinuierlich belüftet, um die Deckschichtbildung, durch die entstehende Scherkraft an der Membranoberfläche, zu minimieren. Das Prinzip ist in Abbildung 5 dargestellt.

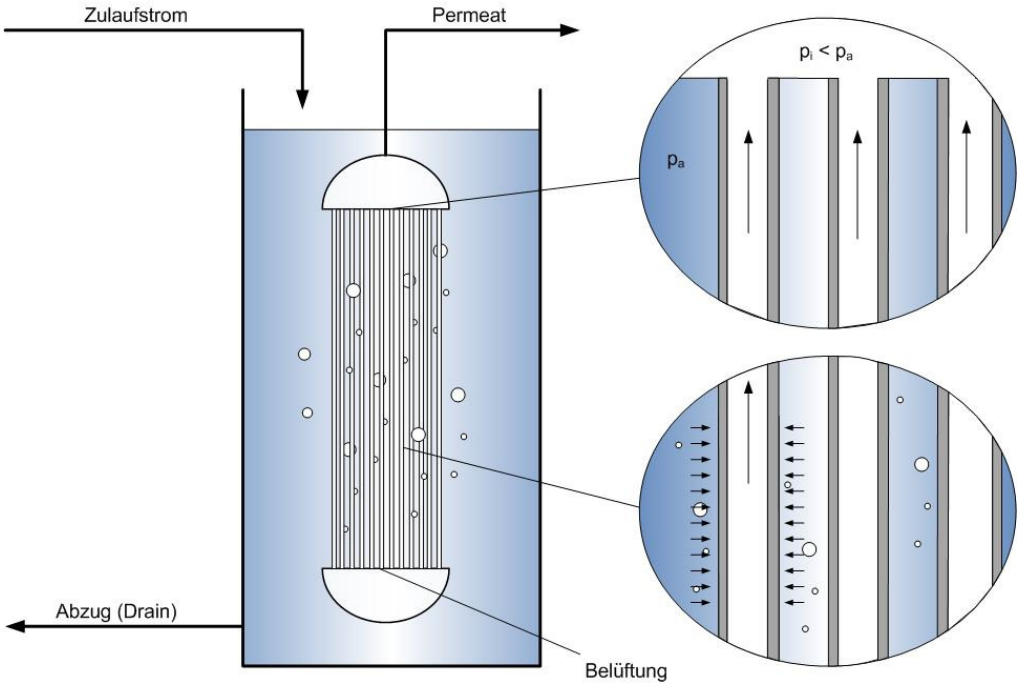


Abbildung 5 – Prinzip der getauchten Membran

Auch wurden eine zusätzliche Koagulations-/Fällungsmitteldosierung und eine PAK-Dosierung eingerichtet. Eine zusätzliche Belüftung des Filtrationsbehälters wurde installiert, um ein Absetzen der PAK zu verhindern. Ein vereinfachtes Prozessschema der Versuchsanlage, nach den erwähnten Erweiterungen (rot), ist in Abbildung 6 gegeben.

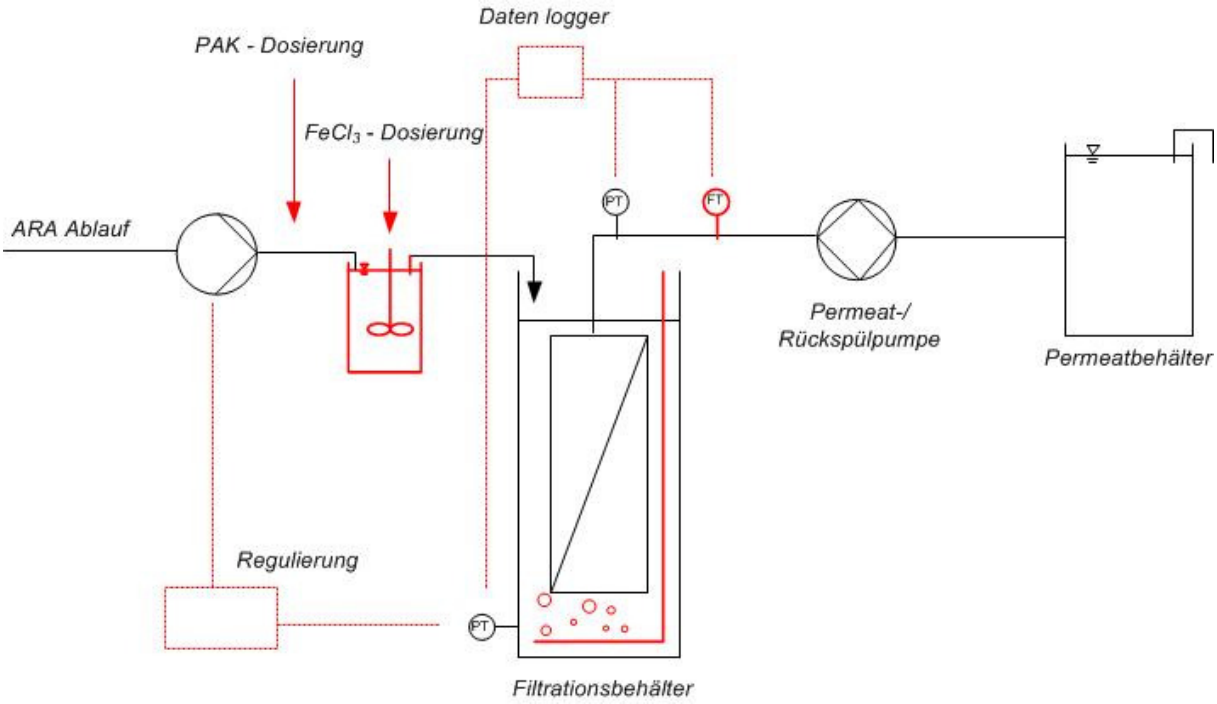


Abbildung 6 – Prozessschema der Versuchsanlage mit getauchter Membran

In Abbildung 7 ist die Versuchsanlage mit getauchter Membran nach den installierten Änderungen (links) und ein Blick in den Membranbehälter nach der Installation einer zusätzlichen Belüftung gegeben (rechts).

Abbildung 7 – Ansicht der Versuchsanlage mit getauchter Membran

Da es durch die Prozessführung zu einer Aufkonzentrierung der PAK im Filtrationsbehälter kommt, belief sich die PAK Konzentration im Filtrationsbehälter, bei einer Zudosierung von 20 mg/L auf 0.5 g/L.

3.1.1.2 Versuchsanlage mit gedrückter Membran

Bei der Versuchsanlage mit gedrückter Membran, handelt es sich um eine vom Membranhersteller *inge AG* gemietete Versuchsanlage, welche mit einem Modul mit Hohlfasermembranen *(Multibore®)* mit einem mittleren Porendurchmesser von 20 nm betrieben wird.

Bei der *Multibore®* Membran handelt es sich um eine Membranfaser mit mehreren Kanälen. Die Membran wird in Dead-End Filtration betrieben. Im Gegensatz zur getauchten Membran werden die Membranfasern von Innen nach Aussen, im so genannten „Inside-Out“ Modus betrieben.

Das verwendete Membranmodul bietet eine aktive Membranfläche von 0.2 m^2. Das Funktionsprinzip der gedrückten Membran ist in Abbildung 8 dargestellt.

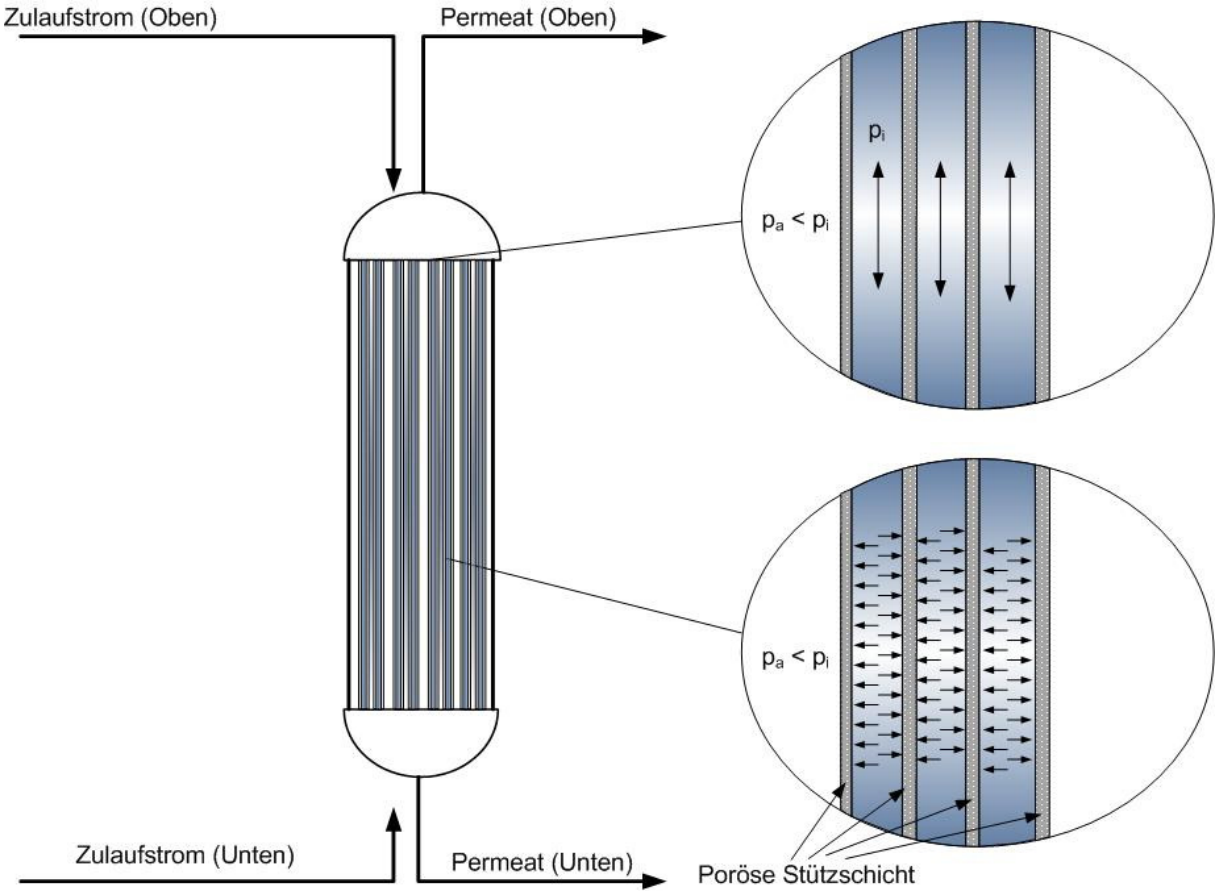


Abbildung 8 – Prinzip der gedrückten Membran

Die Versuchsanlage verfügte über eine Automatisierungssoftware, welche es ermöglicht, periodische Rückspülungen, Forward Flushes und chemischen Reinigungen (CEB) mit unterschiedlichen Reinigungschemikalien in definierten Zeitintervallen durchzuführen.

Die Anlage wurde mit einer Erweiterung geliefert, welche eine Vorfällung (Koagulation) in den Prozess integriert und ebenfalls an die Prozessautomatisierung angeschlossen ist.

Das Prozessschema der verwendeten Versuchsanlage ist in Abbildung 9 gegeben.

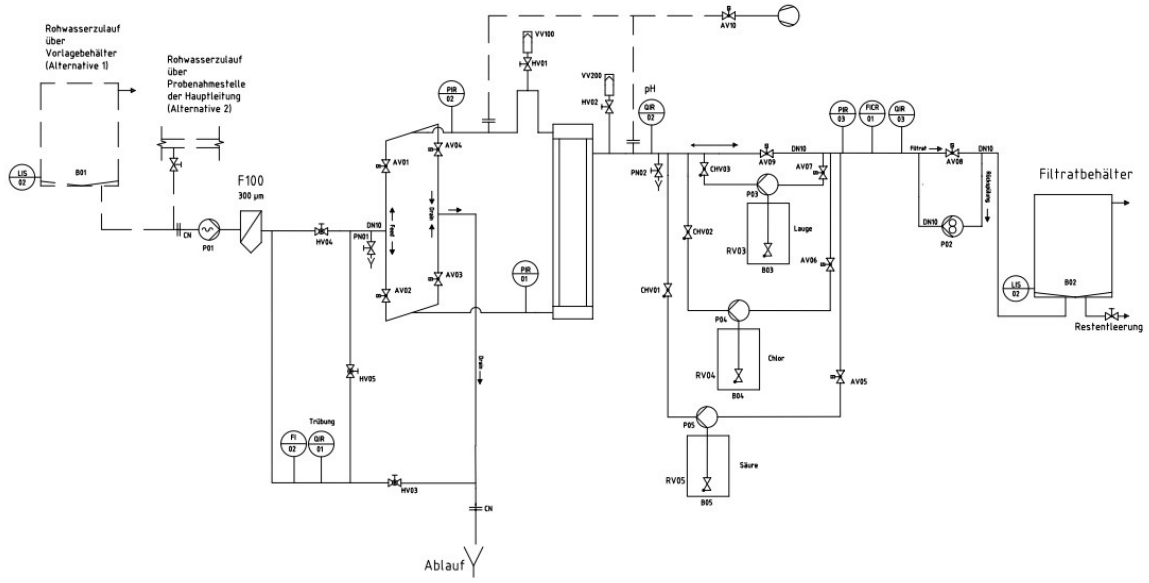


Abbildung 9 - Prozessschema der Versuchsanlage im Dead-End Betrieb

Um für eine ausreichende Kontaktzeit der PAK zu sorgen, wurde ein zusätzlicher Kontaktbehälter mit Mischer installiert, der durch eine über Füllstandsmessung gesteuerte Pumpe aus dem Vorlagebehälter mit ARA-Ablauf beschickt wird.

Die PAK-Dosierung wurde mit Hilfe der bereits für die Fällungsmitteldosierung auf die getauchte Membran genutzten Mehrkanalpumpe realisiert.

Ein Mikrofilter mit einer Porenweite von 300 µm, der vor der Fällungsmitteldosierung installiert war, wurde für den Einsatz von PAK entfernt, um ein Verblocken desselben zu vermeiden.

Abbildung 10 gibt einen Eindruck der Versuchsaufstellung (links) und dem installierten Kontaktbehälter (rechts).

Abbildung 10 - Blick auf die Versuchsanlage der inge AG mit gedrückter Membran

3.1.2 Phase II

Auf Grund der Ergebnisse aus Phase 1 wurde das gedrückte Membranverfahren im Dead-End Betrieb als PAK/UF Prozess im Pilotmassstab umgesetzt.

Die verwendete Versuchsanlage ist Eigentum der WABAG Wassertechnik AG und wurde im Oktober 2011 auf der ARA Birsfelden angeliefert.

Die Membrananlage ist mit einer Inge Multibore® Membran mit einer Membranfläche von 7 m^2 und einem Hohlfaserinnendurchmesser von 1.5 mm ausgestattet. Die Membrananlage ist vollständig automatisiert und erlaubt den kontinuierlichen Betrieb des Hybridverfahrens.

Neben der Pilotanlage wurden zwei durchmischte Kontaktbehälter mit einem Volumen von jeweils 500 Liter installiert. Das Dosiersystem für die PAK wurde aus Phase 1 übernommen, wobei die Konzentration von PAK im YSTRAL Mischer auf 5 g/L angehoben wurde. Die Dosierung von Fällungsmitteln in Form von $FeCl_3$ erfolgte direkt in einen der Kontaktbehälter bei einer Zielkonzentration von 4 mg Fe^{3+} /L.

Ein Blick auf die Pilotinstallation inklusive Kontaktbehälter und Dosiersystem ist in Abbildung 11 gegeben.

Abbildung 11 – Aufsicht auf die Pilotanlage auf der ARA Birsfelden

Die Ergebnisse des Betriebs der Pilotanlage während der zweiten Projektphase sind in Kapitel 4.2 dieses Berichtes dargestellt.

3.1.3 Pulveraktivkohle und Dosierung

Hauptsächlich wurde die PAK SAE Super von Norit Activated Carbon (Niederlande) für die Versuche auf den Versuchsanlagen als auch auf der Pilotanlage genutzt.

Nur im Zeitraum vom 21. August 2012 bis 17. September 2012 in der zweiten Projektphase wurde die PAK SA UF von Norit Activated Carbon auf die Adsorption von Mikroverunreinigungen hin untersucht. Zur Einmischung der PAK wurde in beiden Projektphasen ein YSTRAL - Strahlmischer der Firma MESH AG verwendet. Der Mischer besteht aus einem ca. 300 Liter fassenden Behälter, der mit Hilfe eines Rührwerks kontinuierlich durchmischt wird. Ein mit dem Mischwerk verbundener Saugstutzen erlaubt das direkte Einsaugen der PAK in den Behälter und gewährleistet damit eine direkte Einmischung der PAK. Der Mischer ist in Abbildung 12 dargestellt.

Die von der Firma Dolder AG bereitgestellte PAK wurde in dem Mischbehälter in einer bestimmten Konzentration mit Leitungswasser angemischt. Die PAK/UF Prozesse wurden mit Hilfe von Peristaltikpumpen mit der PAK Suspension beschickt.

Abbildung 12 - PAK Mischer der Firma Mesh AG

Eine Charakterisierung der eingesetzten PAK ist in Tabelle 2gegeben.

Tabelle 2 – Charakterisierung der eingesetzten PAK

	PAK SAE Super	**PAK SA UF**
Spezifische Oberfläche [m^2/g]	1300	1200
Mittlere Korngrösse [µm]	15	5
Jod Zahl	1050	1100
Methylene Blau Adsorption [g/100 g]	28	24

Die Dosierung von PAK auf die beiden Versuchsanlagen wurde durch Volumenstrommessungen und Feststoffmessungen der PAK Suspension vor dem Dosierpunkt überwacht. Den Messungen zufolge lag die PAK Dosierung in der ersten Projektphase mit

17.1 (±6.6) mg/L für das gedrückte Membransystem und 17.1 (± 6.0) mg/L für das getauchte System leicht unterhalb des Zielwertes von 20 mg/L.

3.1.4 Probennahme

In der ersten Projektphase wurden Proben des ARA Ablaufs aus einem Puffertank, der mit einer Tauchpumpe aus dem Ablaufkanal der ARA Birsfelden befüllt wurde, gezogen. Die Permeatproben der PAK/UF Prozesse wurde direkt aus den Permeatbehältern gezogen. Die Probennahme wurde kontinuierlich über einen Zeitraum von 48 – 72 Stunden durchgeführt.

In der zweiten Phase des Projektes wurde die Probennahme auf den Zulauf der ARA Birsfelden nach der mechanischen Vorreinigung ausgeweitet, um die Entfernung der untersuchten Mikroverunreinigungen über die biologische Stufe mit erfassen zu können und so eine Abschätzung hinsichtlich der Entfernung über den Gesamtprozess zu gewinnen.

Eine Darstellung der Probennahmestellen im Gesamtprozess ist in Abbildung 13 gegeben.

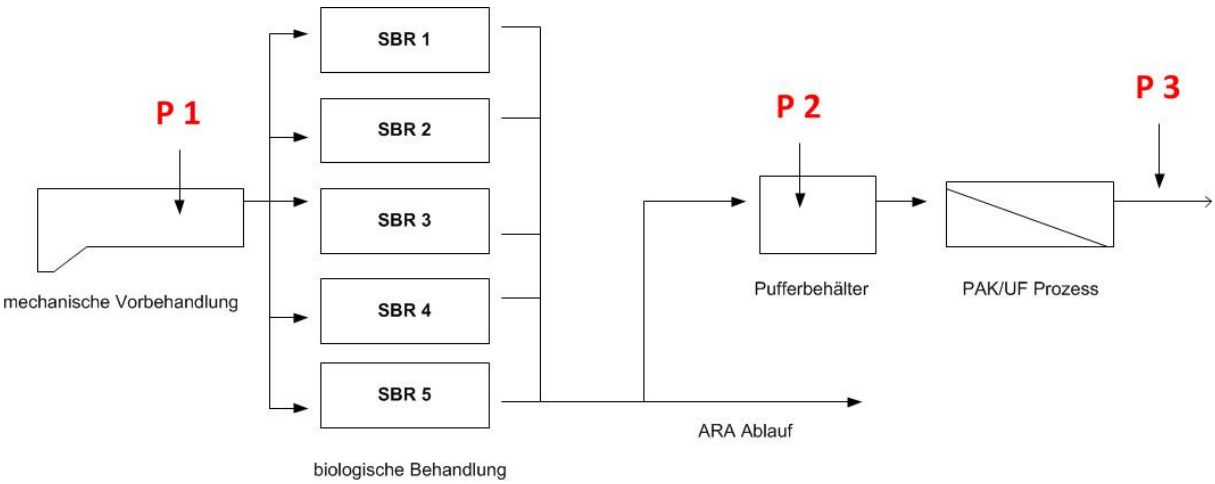


Abbildung 13 - Probennahmestellen in Phase 2

Die Mischproben, welche an Probennahmestelle P 1 gezogen wurden, setzen sich aus volumenproportional gezogenen Stichproben über 48 - 72 Stunden zusammen. An den Probennahmestellen P 2 und P 3 wurden die Proben kontinuierlich über einen der Zulaufprobennahmedauer entsprechenden Zeitraum gezogen. Die Probennahme an den Stellen P 2 und P 3 wurden 8-10 Stunden später gestartet als die Zulaufprobennahme, da die Aufenthaltszeit in den SBR miteinbezogen werden musste.

In der zweiten Projektphase wurde neben der PAK SAE Super ebenfalls die PAK SA UF auf ihre Adsorption hinsichtlich der untersuchten Mikroverunreinigungen getestet. Die untersuchten PAK, die Kontaktzeiten und die Untersuchungszeiträume sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 – PAK Typen, Kontaktzeiten und Probennahmezeiträume

Probennahmezeitraum	Verwendete PAK	Kontaktzeit
08.07.2011 – 09.08.2011	SAE Super	2 Stunden
04.12.2011 – 06.08.2012	SAE Super	2 Stunden
21.08.2012 – 17.09.2012	SA UF	1 Stunde
26.09.2012 – 25.10.2012	SAE Super	1 Stunde

3.2 Versuche zur Vorabtrennung der PAK

Die Versuche zur Vorabtrennung wurden im Labor auf einem Hydrozyklon und einem Lamellenabscheider durchgeführt. Für die Versuche wurde kein gereinigtes Abwasser der ARA verwendet, sondern die PAK in verschiedenen Konzentrationen mit Leitungswasser in den jeweiligen Prozess geführt.

Nachstehend sind die Versuchsaufstellungen für die Vorabtrennung von Feststoffen mit einem Hydrozyklon und einem Lamellenabscheider dargestellt.

3.2.1 Vorabtrennung durch Hydrozyklon

Für die Tests zur Abtrennung von Pulveraktivkohle wurde ein kommerziell erhältlicher Hydrozyklon der Firma AKW, Modell RWS 75, eingesetzt, welcher durch Variation des Unterlaufdurchmessers eine Optimierung in gewissen Grenzen zuliess. So konnte auf bereits durchgeführte Optimierungen des Herstellers hinsichtlich der Strömungsführung im Hydrozyklon zurückgegriffen und auf den Bau eines Hydrozyklons verzichtet werden.

Bei der Auswahl eines geeigneten Hydrozyklons wurde auf die Grösse und das Verhältnis von Oberlauf- zu Unterlaufdurchmesser geachtet. Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurde ein Hydrozyklon mit austauschbaren Unterlaufdüsen verwendet.

Tabelle 4 - Charakteristik des verwendeten Hydrozyklons

Typ	Durchmesser [mm]	Trennkorngrösse [µm]	Druckverlust [bar]	Kapazität [m^3/h]
RWS 75	35	4-8	1.5-3.5	0.8-2.9

In der Regel sind mit einem Hydrozyklon hohe Abscheidegrade erreichbar, allerdings sind die dafür angebrachten Druckunterschiede für die Anwendung in der Abwasserreinigung energetisch nicht vertretbar. Es wurde daher ein Hydrozyklon gewählt, der auf Grund seiner geringen Grösse in der Lage ist, sehr kleine Partikel abzutrennen, um bei einer Verringerung des aufzubringenden Druckes noch immer eine ausreichende Abtrennung der PAK zu erzielen. Das Verhalten bei unterschiedlichen Unterlaufdurchmessern sollte untersucht werden.

Das abzutrennende Aufgabegut ist, im hier betrachteten Fall, Pulveraktivkohle mit einem mittleren Korngrössendurchmesser von 15 µm.

Beim verwendeten Hydrozyklon wurden drei unterschiedliche Unterlaufdüsen, welche sich in ihrem Innendurchmesser voneinander unterscheiden, untersucht. Zur Verfügung standen die Durchmesser 7 mm, 5 mm und 3 mm. Der Überlauf hatte einen Durchmesser von 9 mm.

Für die Bestimmung der Feststoffabtrennung durch den Hydrozyklon und den Einfluss der unterschiedlichen Unterlaufdurchmesser wurde eine am Institut vorhandenen Versuchsanlage zur Einbindung des Zyklons umgebaut. Das Prozessschema ist in Abbildung 14 dargestellt.

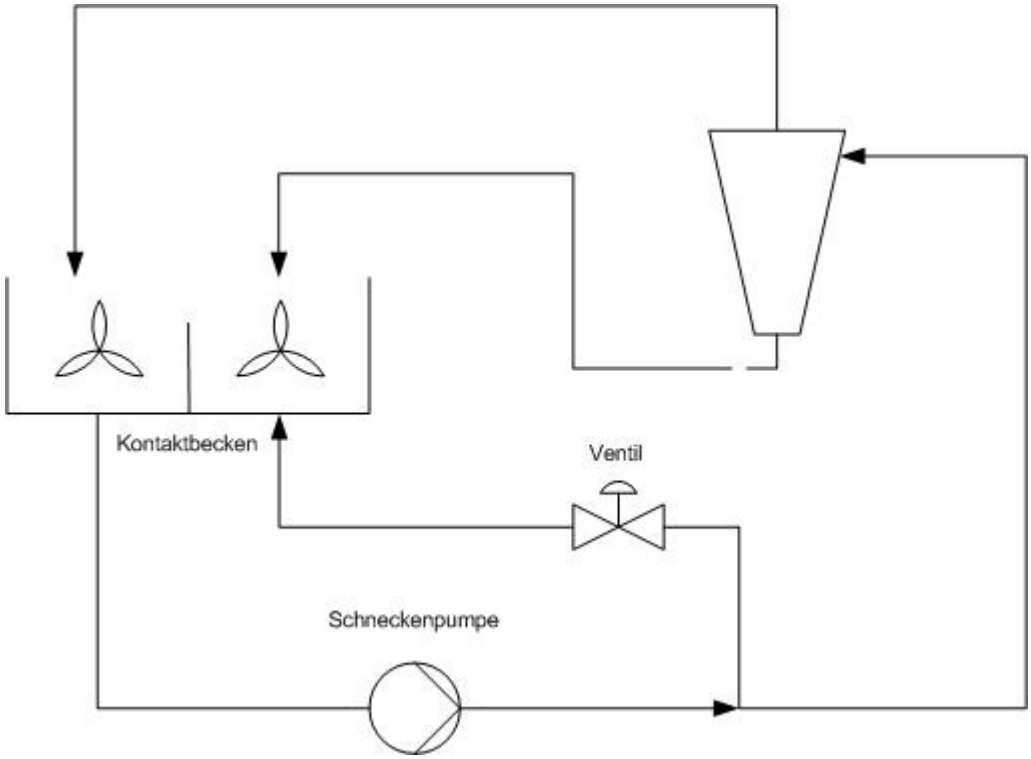


Abbildung 14 - Prozessschema der Test am Hydrozyklon

Vor Beginn der Untersuchungen wurde das System auf eine Konzentration von 1 g PAK/L eingestellt. Während der Experimente kam es durch Probennahme und Ablagerungen von PAK an den Wänden des Kontaktbeckens und den Schläuchen zu geringfügigen Schwankungen in der PAK Konzentration. Diese Schwankungen wurden im Versuchszeitraum durch Nachdosierung von PAK ausgeglichen.

Da sowohl die Produktausbeute als auch die Produktqualität einer Vorbehandlung für die Gesamteffizienz des Systems von Bedeutung sind, wurden die unterschiedlichen Unterlaufdüsen nicht nur auf ihren Einfluss auf das Trennvermögen des Hydrozyklons hin untersucht, sondern auch auf ihren Einfluss auf die Produktausbeute, bei verschiedenen Zulaufvolumenströmen.

Der Hydrozyklon wurde im Rahmen der Untersuchungen zur Ausbeute mit unterschiedlichen Zulaufvolumenströmen beschickt und der Zusammenhang zwischen Zulaufvolumenstrom, Druckanstieg und Produktausbeute, bei verschiedenen Unterlaufdüsen, gemessen.

Um den Einfluss der Unterlaufdüsen auf den Feststoffrückhalt des Hydrozyklons zu bestimmen, wurden jeweils das Kontaktbecken, der Unterlauf und der Überlauf, beprobt. Die Proben wurden auf den Gehalt an Feststoffen untersucht. Die Versuche zur Feststoffabtrennung wurden sowohl mit Zugabe Fällungsmittel (100 mg/L Fe^{3+} aus $FeCl_3$-Lösung) als auch ohne die Zugabe von Fällungsmittel durchgeführt.

Für genauere Informationen zur Dimensionierung und Entscheidungsfindung hinsichtlich der Wahl eines geeigneten Hydrozyklons ist auf den *Zwischenbericht 07/2011* verwiesen.

3.2.2 Vorabtrennung durch Lamellenabscheider

Bei dem verwendeten Lamellenabscheider handelt es sich um ein am Institut gebautes Modell. Im Lamellenabscheider wird das zu reinigende Fluid durch die Geometrie des Abscheiders gezwungen, entlang mehrerer, parallel zueinander angeordneten, Lamellen zu strömen.

Der verwendete Lamellenabscheider besitzt 10 Lamellen mit einer jeweiligen Länge von 25 cm, einer Breite von 5 cm und einem Neigungswinkel α von 65%.

Für die Versuche, die in der Regel zwischen drei und vier Stunden andauern, wurde eine PAK-Suspension in einem Mischbehälter erstellt, aus welcher der Lamellenabscheider mit Hilfe einer Pumpe beschickt wurde. Während der Versuche musste der Mischbehälter regelmäßig nachgefüllt werden, so dass kontinuierliche Tests möglich waren. Eine zweite Pumpe sorgte für den kontinuierlichen Abzug eines kleinen Volumenstroms am Boden des Lamellenabscheiders. In regelmässigen Zeitabständen wurden alle drei Volumenströme um den Lamellenabscheider beprobt und deren Feststoffgehalt bestimmt, um den Feststoffrückhalt bei den eingestellten Betriebsparametern zu ermitteln. Die verwendete Versuchsaufstellung ist in Abbildung 15 dargestellt.

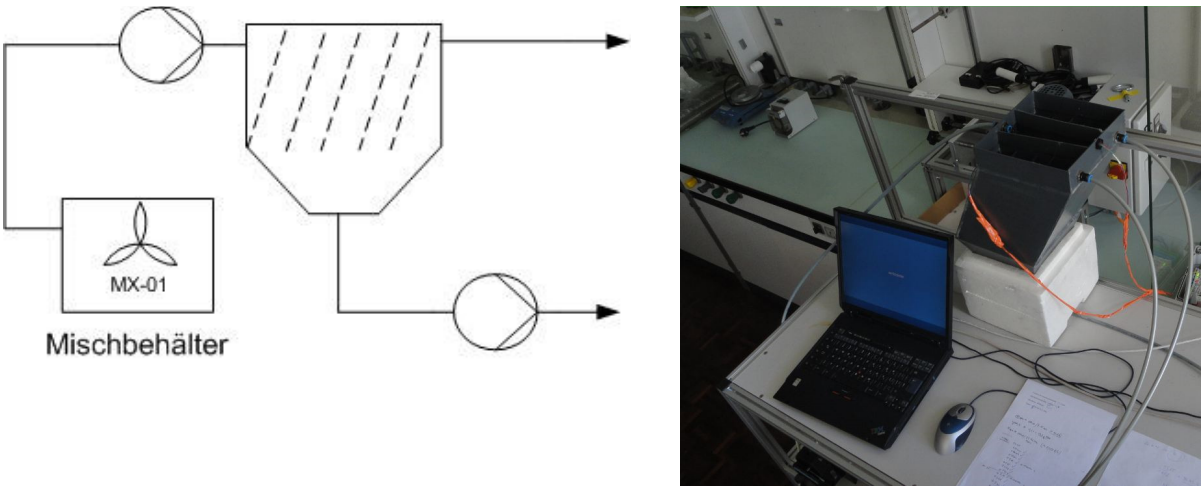


Abbildung 15 - Prozessschema des Lamellenabscheiders

Die Versuche wurden mit Suspensionen von 1 g PAK/L durchgeführt. Betriebsparameter die im Laufe der Versuche angepasst wurden, war die Dosierung von $FeCl_3$ und unterschiedliche

Flächenbelastung des Lamellenabscheiders. Die unterschiedlichen Einstellungen des Lamellenabscheiders sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5 - Einstellung des Lamellenabscheiders

Versuch	PAK Konzentration [g/L]	Fe^{3+} Konzentration [mg/L]	Oberflächenbelastung [m/h]
1	1	100	0.3
2	1	10	0.3

3.3 Messmethoden

Im Folgenden werden die im Rahmen des Projektes verwendeten Methoden beschrieben zu denen im Besonderen die Entwicklung der analytischen Methoden zur Bestimmung von Mikroverunreinigungen zählt.

3.3.1 Bestimmung gelöster organischer Verbindungen mit LC-OCD

Das LC-OCD (Liquid-Chromatography mit Organic Carbon Detection) ist ein Analysegerät, in dem neben einem UV-Detektor ebenfalls ein Kohlenstoff-Detektor zur Anwendung kommt, um Flüssigproben auf gelöste Stoffe hin zu analysieren. Mit Hilfe der parallel durchgeführten Messungen des Kohlenstofffraktionen und der gesamten UV-Absorption können Aussagen über die Anteile bestimmter Substanzgruppen gemacht werden (vgl. beispielsweise Abbildung 28).

Das Gerät wurde im Rahmen des Projektes sowohl zur Analyse des Zulaufs zu den Membrananlagen (Ablauf der ARA Birs) als auch für die Qualitätsbestimmung der Permeatströme verwendet. So konnten unter anderem die Adsorptionsleistung unterschiedlicher PAK-Konzentrationen als auch die Trennleistungen der Membranen im Zeitverlauf beurteilt werden. Ein Prozessschema des Analysegerätes ist in Abbildung 16 dargestellt.

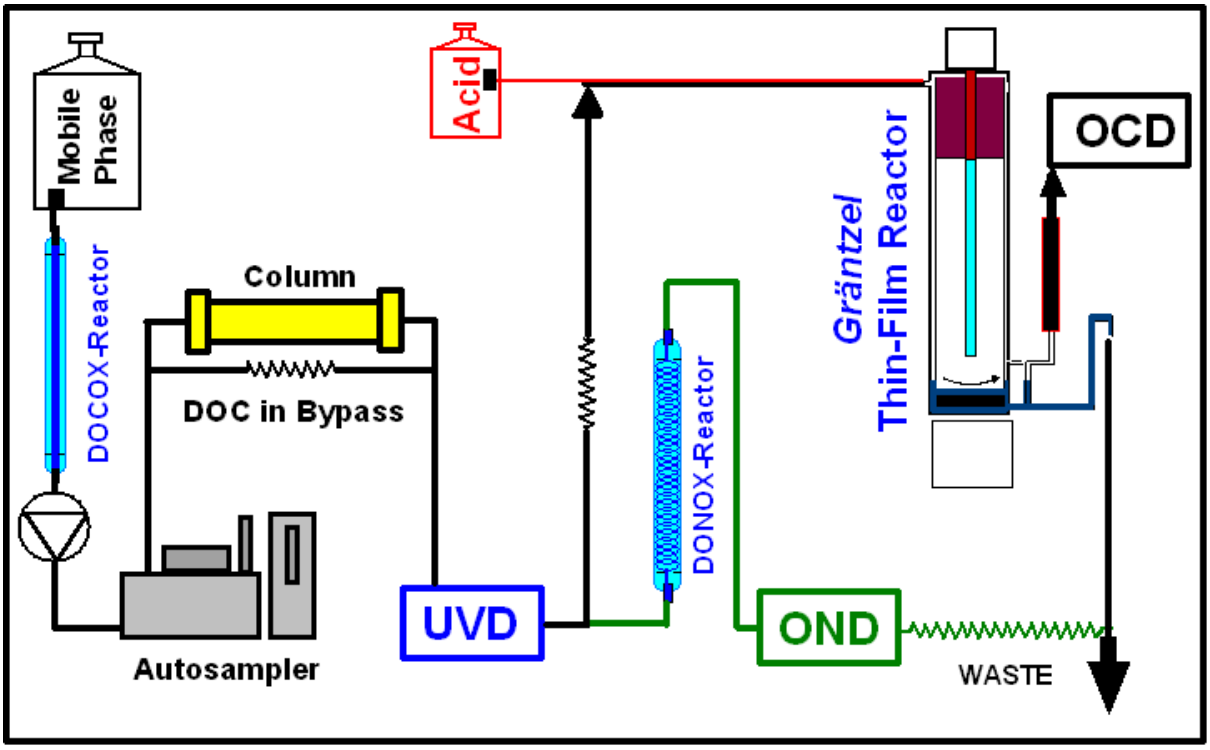


Abbildung 16 - Prozessschema des LC-OCD Analyseverfahrens [7]

Die chronographische Trennung des DOC wird durch eine Trennsäule nach dem Prinzip der Grössenausschlusschromatographie erreicht. Dabei werden Substanzgruppen nach ihrer Molekülgrösse getrennt. Die Analyse im LC-OCD geschieht in folgenden Stufen:

1) Fraktionierung des DOC durch die Säule
2) Bestimmung des spektralen Absorptionskoeffizienten im UV-Detektor
3) Ansäuerung
4) Oxidation der organischen Substanzen durch UV-Bestrahlung
5) Messung der CO_2-Konzentration mittels Infrarotabsorption (NDIR)
6) Auswertung der Daten durch
    a. Total- /Partial-Integration der Chromatogramme
    b. Bestimmung der Retentionsvolumina von Signalmaxima
    c. Differenzbildung Säulen-/ Bypassmessung
    d. Chromatogrammvergleich

Neben der Identifikation von Substanzgruppen und deren Konzentration in einer Probe kann ein untersuchtes Wasser mit Hilfe einer vom Hersteller zur Verfügung gestellten Software im

Verhältnis zu anderen Wässern, deren Daten in einer Datenbank hinterlegt sind, verglichen und klassifiziert werden.

Im Projektverlauf sind in regelmässigen Abständen Proben des ARA Ablaufs und der drei Permeatströme der Membrananlagen genommen und mit Hilfe des LC-OCD analysiert worden.

Die Proben werden mit einem 0.45 µm Filter von Feststoffen befreit und auf dem LC-OCD über eine Trennsäule (Grössenausschlusschromatographie) geführt. In der Folge erreichen grössere Moleküle den Organischen Kohlenstoff (OC) Detektor schneller als kleine Moleküle.

Das durch den Detektor generierte Chromatogramm zeigt in einem ersten Peak den Messwert eines Teils der Probe, der in einem Bypass den OC Detektor erreicht, und deren Wert für die quantitative Bestimmung des DOC genutzt wird (vgl. beispielsweise Abbildung 28).

Der Rest der Probe erreicht den Detektor nach Passage der Trennsäule nach ungefähr 30 Minuten. Die entstehenden Peaks können Substanzgruppen zugeordnet werden und sind in den jeweiligen Diagrammen dargestellt. Die Substanzgruppen, die an Hand der Analyse unterschieden werden können, sind: Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks sowie niedermolekulare Säuren und Huminstoffe.

Die Aussagen, die im Projektverlauf durch Messungen der verschiedenen Wasserströme durch das LC-OCD hinsichtlich der Membranintegrität und der Permeatqualität getroffen werden konnten, sind in Kapitel 4.3 dargestellt.

Die LC-OCD Analyse ist für eine Überprüfung der Membranintegrität im laufenden Betrieb nicht geeignet, da die Probenaufbereitung und die Dauer der Messungen keine direkten Informationen auf eine Schädigung der Membran zulassen. Eine Beschädigung der Membran wäre durch LC-OCD Messungen nur über längere Zeiträume bei einem ständig abnehmenden Rückhalt von Biopolymeren durch den Prozess zu erkennen. Zur schnellen und direkten Überprüfung der Membranintegrität sind Drucklufttests, Trübheitsmessungen oder GUS Messungen des Permeats zu empfehlen.

3.3.2 Feststoffmessungen zur Bestimmung der PAK Konzentrationen

Feststoffmessungen wurden im Projektverlauf aus verschiedenen Gründen durchgeführt. Während der Bewertung der Vorbehandlungsoptionen wurden Feststoffmessungen durchgeführt, um den PAK-Rückhalt zu bestimmen.

Auch die PAK-Konzentrationen in den Membrananlagen und im PAK-Dosiersystem wurden mit Feststoffmessungen überprüft, um auftretende Störungen schnellstmöglich beheben zu können.

Bei der Feststoffmessung mittels Vakuumfiltration wurde nach folgender Methode vorgegangen:

Zunächst wurde der zu verwendende Filter (*Macherey-Nagel, Membranfilter porafil, Typ RC, 0.45 µm, Ø 50 mm*) für mindestens 2 Stunden bei 105 °C getrocknet und anschliessend in einem Exsikkator für mindestens 30 Minuten abgekühlt.

Das Probenvolumen betrug bei der Filtration durch den Filter mindestens 50 mL. Vor der Filtration wurde der Filter vor Anlegen des Unterdrucks mit Nanopur Wasser angefeuchtet. Nach Filtration der Probe wurden das Probengefäss und der Glasaufsatz der Filterapparatur mit Nanopur Wasser gespült, um verbleibende Feststoffe abzulösen und auf den Filter zu bringen. Nanopure Wasser wird am Institut durch eine Umkehrosmose-Anlage als Permeat gewonnen.

Nach der Filtration wurde der mit Feststoffen beladene Filter wieder mindestens 2 Stunden bei 105°C im Ofen getrocknet und mindestens eine Stunde im Exsikkator abgekühlt.

Die Wägung der Filter geschah dabei jeweils unmittelbar nach der Entnahme aus dem Exsikkator (sowohl vor als auch nach der Filtration).

Der GUS (Gesamte Ungelöste Stoffe)-Wert wurde an Hand folgender Formel bestimmt:

(1) $$GUS = \frac{m_{Nachher} - m_{Vorher}}{V_{Probe}}$$

3.3.3 Methodenentwicklung zur Analyse von Mikroverunreinigungen

Die fünf zur Messung ausgewählten Substanzen waren sowohl hydrophilere Stoffe wie Sulfamethoxazol mit einem log P = - 1.51 als auch apolarere Stoffe wie Diclofenac mit einem log P = 4.548 (siehe Tabelle 6). Die Auswahl der Mikroverunreinigungen erfolgte auf Grund einer Auswahlliste aus dem Micropoll-Projekt des BAFU [3]. Es sind dies die drei Pharmazeutika Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac, das Pestizid Mecoprop und der Korrosionsinhibitor Benzotriazol.

Nach Aufkonzentration mittels Festphasenextraktion sollten die Spurenstoffe direkt mittels Flüssigkeitschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS) gemessen werden, um sich Derivatisierungsschritte zu ersparen und zugleich die Sensitivität der Methode zu steigern.

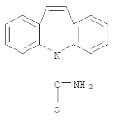
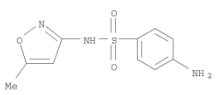
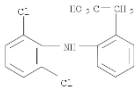
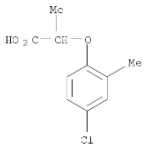
Zur Detektion der drei Pharmazeutika, des Röntgenkontrastmittels, des Pestizids, des Hormons bzw. des Lösungsmittels wurde in Anlehnung an aktuelle Literatur eine einstündige Methode ausgearbeitet. Diese Methode wurde auf einem 1100 HPLC System gekoppelt zu einer LC/MSD Trap XCT mit einer orthogonalen ESI-Quelle bzw. APCI-Quelle (Agilent, Waldbronn, Germany) etabliert. Die chromatographische Trennung erfolgte bei einer Säulentemperatur von 30°C auf einer Zorbax SB-C18 Säule (150 mm×3.0 mm, 3.5 µm Partikelgrösse) mit einer C-18 Vorsäule (Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA). Ein binärer Eluentengradient mit 0.1% (v/v) Ameisensäure in Wasser und 100% Methanol wurde

mit einem Fluss von 0.35 mL/min für die beste chromatographische Trennung verwendet. Die eluierten Analyten wurden alle ausnahmslos im MS/MS Mode beobachtet und detektiert. Um den besten Ionisationsmodus in der Ionen-Quelle bzw. die anderen optimalen Massenspektrometrie-Parameter der verschiedenen Pharmazeutika zu erreichen, wurde jede der zu messenden Substanzen separat in das Massenspektrometer injiziert und entsprechend abgeglichen.

Als erstes wurde für vorläufige Messungen eine Methode für die drei Pharmazeutika ausgearbeitet, die dann um die Detektion der anderen Analyten erweitert wurde. Wie aus dem Chromatogramm einer mit allen drei Pharmazeutika versetzten Standardprobe hervorgeht (siehe Abbildung 17), konnte eine gute Auftrennung zwischen den Substanzen erzielt werden.

In Tabelle 6 sind die chemischen Strukturen und physikochemischen Eigenschaften der Analyten zusammengefasst.

Tabelle 6 – Chemische Strukturen und physikochemische Eigenschaften der analysierten Mikroverunreinigungen

Analyten	Chemische Struktur	Molekulare Masse (g/mol)	Log P*	CAS number
Carbamazepin		236.27	1.895	298-46-4
Sulfamethoxazol		253.28	0.659	723-46-6
Diclofenac		296.15	4.548	15307-86-5
Mecoprop		214.65	2.558	93-65-2
Benzotriazol		119.12	1.440	95-14-7

Abkürzungen: CAS, Chemical Abstracts Service; Log P = Logarithmus des Verteilungskoeffizienten, der das Verhältnis der Konzentrationen einer Chemikalie in einem Zweiphasensystem aus 1-Octanol und Wasser angibt;

* Berechnet durch Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V9.04 for Solaris (© 1994-2010 ACD/Labs)

Wie sich herausstellte, lässt die ESI-Ionisation Benzotriazol nicht in dem Masse ionisieren als dass eine empfindliche MS/MS Methode daraus abgeleitet werden könnte. So wurde dafür eine Methode mittels APCI-Quelle ausgearbeitet, die ein geringes Rauschen und eine niedrige

Detektionslimite bei den Komponenten erkennen liess. Die separate Detektion der Analyten in eigenen Messfenstern liess es zu, dass für jeden Analyten die idealen Ionisationseinstellungen sowie die optimalen massenspektrometrischen Parameter programmiert werden konnten, wodurch eine erhöhte Selektivität als auch eine höhere Sensitivität des Analyseverfahrens erreicht wurde (siehe Abbildung 17).

Ein Vergleich mit kürzlich publizierten Arbeiten aus dem analytischen Bereich ergab, dass unabhängig vom gesuchten Spurenstoff eine vergleichbare Methode der Festphasenextraktion verwendet wurde [27], [28].

Wie aus der Tabelle 6 welche die Aufarbeitungsschritte bzw. verwendeten Messmethoden zu den Spurenstoffen wiedergibt, zu ersehen ist, lassen sich ein Grossteil der Analyten mittels initialer Filtration der Probe, einer anschliessenden Verwendung von Oasis HLB Festphasenkartuschen und einer Elution mit Methanol aus der wässrigen Phase (des ARA Prozesswassers bzw. des Vorfluters) gewinnen. Einzig Diclofenac musste angesäuert (pH=2.9) und mit Oasis MCX Kartuschen aufgearbeitet werden.

Sämtliche LC-MS Parameter konnten nicht aus der Literatur übernommen werden, da bisher publizierte Methoden zumeist keinen vergleichbaren Messaufbau im Vergleich zu unserem Labor aufwiesen. So wurden in neueren Publikationen Mikroverunreinigungen entweder mit TripleQuad HPLC-MS oder HLPC-QTOF-MS bestimmt. Folglich wurden auf unseren Geräten wie oben beschrieben die Parameter für jeden Analyten optimiert. Zusammenfassend sind zum derzeitigen Stand drei Messdurchgänge (HPLC-ESI-MS, HPLC-APCI-MS,) notwendig, um die fünf Analyten aus einer wässrigen Probe bestimmen zu können. Diese sind in den Abbildung 17 wiedergegeben.

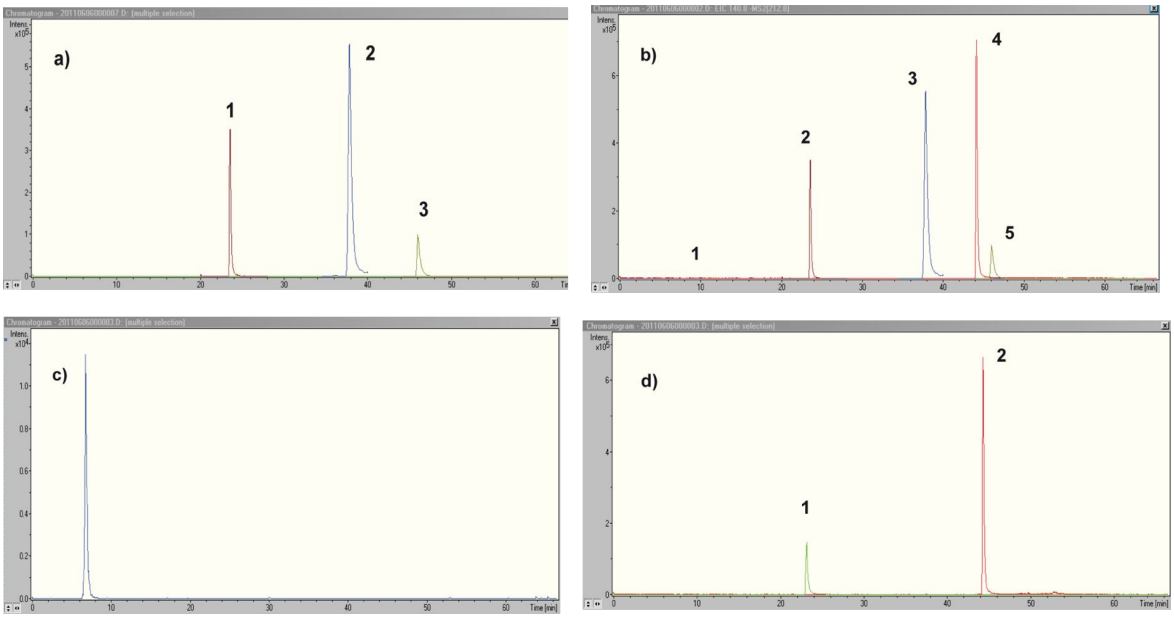


Abbildung 17 – Chromatoogramme der zu untersuchenden Substanzen

Die Abbildung zeigt in den vier Chromatogrammen:

a) Chromatogramm mit drei Pharmazeutikastandards in einer Konzentration von 1000 pg/µL in Methanol gelöst. 1= Sulfamethoxazol, 2= Carbamazepin, 3= Diclofenac
b) Chromatogramm mit drei Pharmazeutikastandards, Mecoprop und Iopamidol (letzteres ist kaum zu sehen, da 20 mal geringere Messintensität, siehe Y-Achse im Vergleich zu Abb. 1c) in einer Konzentration von 1000 pg/µL in Methanol gelöst. 1= Iopamidol, 2= Sulfamethoxazol, 3= Carbamazepin, 4= Mecoprop, 5= Diclofenac
c) Chromatogrammausschnitt nur von Iopamidol in einer Konzentration von 1000 pg/µL in Methanol gelöst
d) Chromatogramm von Estron- und Benzotriazolstandard in einer Konzentration von 1000 pg/µL in Methanol gelöst. 1= Benztriazol, 2= Estron

Tabelle 7 - Aufarbeitungsschritte bzw. verwendete Messmethoden zu den fünf Spurenstoffen. SPE = Festphasenextraktion; APCI= Atmospheric Pressure Chemical Ionization; ESI= Elektrospray-Ionisation; EI= Elektronenstoßionisation; MeOH = Methanol; DCM = Dichlormethan. 1) Ternes et al 2005 OASIS HLB, 2) Zhang & Zhou, 2007, 3) Giger et al 2006, 4) Loos et al 2010, 5) Nödler et al 2010.

Analyten	Probenfiltration	SPE	Eluenten	GC-MS/LC-M Ionisationsquelle
Carbamazepin[1]	0.45 µm Glasfaser	Oasis HLB	MeOH	LC-MS, ESI
Sulfamethoxazol[1]	0.45 µm Glasfaser	Oasis HLB	MeOH	LC-MS, ESI
Diclofenac[1]	0.45 µm Glasfaser	Oasis MCX	Aceton	LC-MS, ESI
Mecoprop[2]	nicht gefiltert	Oasis HLB	MeOH	LC-MS, ESI
Benzotriazol[3]	0.7 µm Glasfaser	Oasis HLB	DCM / MeOH	LC-MS, APCI

Die MRM Übergänge bzw. die Mutter- und Tochterionen der beschriebenen Multimethode sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Alle Analyten wurden mittels MS/MS gemessen, um erstens weniger Rauschen durch co-eluierende Stoffe in den Umweltprobenmessungen zu erhalten bzw. um eine noch bessere Zuordnung zu den Mikrospuren gewährleisten zu können.

Als interne Standards zur Kontrolle der Wiederfindungsrate in den Umweltproben wurde bisher deuteriertes Sulfamethoxazol-d4 und Carbamazepin-d2 ausgewählt. Beide Stoffe besitzen die gleichen Retentionszeiten und Ionisationseigenschaften wie das nicht-deuterierte Sulfamethoxazol bzw. Carbamazepin und sind nicht in der Umwelt anzutreffen.

Tabelle 8 - MRM Übergänge und Retentionszeiten der analysierten Mikroverunreinigungen

Analyten	t_R(min)	Mutterion	Tochterion
Carbamazepin	37.2-38.5	237 [M+H]	194
Sulfamethoxazol	23.3-23.9	254 [M+H]	156
Diclofenac	45.6-47.8	294 [M-H]	250
Mecoprop	44.0-45.2	213 [M-H]	141
Benzotriazol	22.8-24.2	120 [M+H]	65.4

Ionen (m/z) und Retentionszeiten für die quantitativen Analysen der Pharmazeutika im LC–MS. t_R = Retentionszeit für 1000 pg/µL je Analyt, Ionen und ihre strukturspezifischen Fragments bzw. der Ionisationsmodus (–H)/(+H). [M]+, Molekülion.

Die Messergebnisse, die im Laufe des Projektes erzielt wurden, und die daraus errechnete Entfernung von Mikroverunreinigungen durch die PAK/UF Prozesse sind in Kapitel 4.4 dieses Berichtes dargestellt.

3.3.3.1 Bestimmungsgrenze und Wiederfindungsrate

Bestimmungsgrenze der einzelnen Pharmazeutika variierte im HPLC-MS zwischen LOQ (Limit of Quantitation) 30 und 110 pg. Die niedrigsten LOQs wiesen Sulfamethoxazol und Carbamazepin mit 30 pg auf, während Diclofenac einen LOQ von 110 pg besass.

Die MDL (Method detection limits) der entwickelten Methode sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9 – MDL der untersuchten Mikroverunreinigungen

Substanz	MDL (Method detection limit)
Diclofenac	0.5 ng/L
Carbamazepin	0.1 ng/L
Sulfamethoxazol	0.1 ng/L
Mecoprop	0.5 ng/L
Benzotriazol	0.2 ng/L

3.3.4 Whisker-Box Analyse

Ein Whisker-Box Plot ist eine graphische Darstellung der Verteilung eines Datensatzes. Er dient dazu, die zentrale Tendenz, die Streuung, die Spannweite und mögliche Ausreisser eines Datensatzes in einem Bild zusammenzufassen. Ein Box-Plot besteht aus einer Box, welche die mittleren 50% der Datenpunkte eines Datensatzes umfasst und somit vom unteren 25% Quartil bis zum oberen 75% Quartil reicht. Der Median des Datensatzes wird als waagerechter Strich in der Box dargestellt.
Die so genannten Antennen des Box-Plots umfassen, in der in diesem Bericht verwendeten Darstellung, alle Datenpunkte, welche maximal innerhalb des 1.5 fachen Abstandes zwischen unteren und oberen Quartils liegen. Datenpunkte welche Ausserhalb dieser Grenzen liegen werden als Kreise dargestellt und stellen Ausreisser dar. In Abbildung 18 ist beispielhaft ein Box-Plot dargestellt.

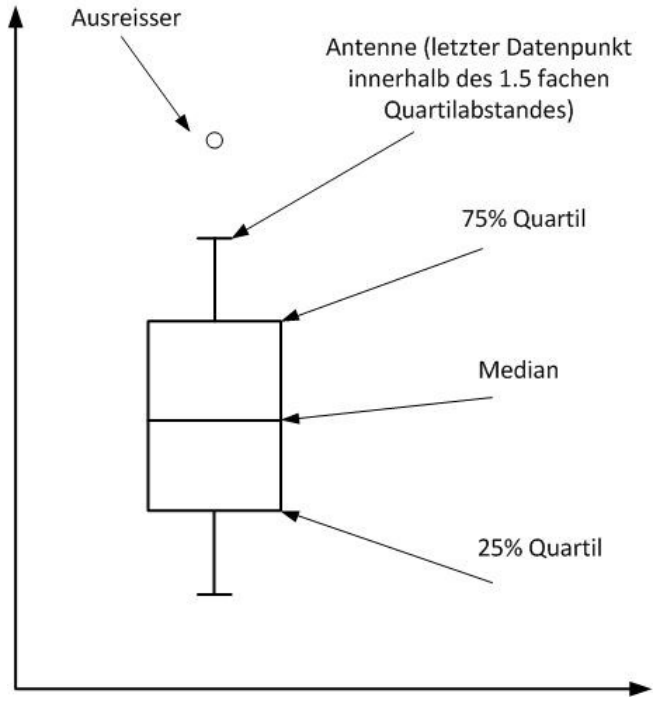


Abbildung 18 – Beispielhafte Darstellung eines Whisker-Box Plots

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vergleich und Bewertung des Membranbetriebs

4.1.1 Bewertung des Betriebs mit getauchter Membran

Ebenso wie die gedrückte Membran wird die getauchte Membran speziell bezüglich des Betriebsverhaltens mit PAK untersucht. Die Untersuchungen an der getauchten Membran begannen am 29.03.2011.

Die Betriebseinstellungen der Membran im Verlauf des Versuchsbetriebs sind in Tabelle 10 gegeben. Als Drain wird der Volumenstrom bezeichnet, der kontinuierlich aus dem Membranbehälter abgeführt wird, um eine kontinuierliche Aufkonzentrierung der Feststoffe zu vermeiden.

Tabelle 10- Betriebsparameter der getauchten Membran

Datum	**Fluss [L/(m² h)]**	**Fe^{3+} Dosierung [mg/L]**	**PAK Dosierung [mg/L]**	**Drain [L/h]**
29.03.2011	20	--	--	1.3
04.04.2011	20	--	--	1
13.04.2011	20	3	--	1
19.04.2011	20	3	20	1
26.04.2011	23	3	20	1
12.05.2011	Start einer wöchentlich durchgeführten chemischen Reinigung mit 200 ppm aktiven Chlor (aus NaOCl)			

Der Verlauf des Transmembrandrucks, der Temperatur des Wassers im Filtrationsbehälter, des Permeatvolumens und der daraus errechneten Permeabilität sind in Abbildung 19 dargestellt.

Die Permeabilität P_{20} wird dabei mit der folgenden Formel aus der gemessenen Permeabilität P temperaturkorrigiert:

$$P_{20} = P \cdot 1{,}024^{20-T} \text{ [L/(m}^2 \text{ h bar)]}$$

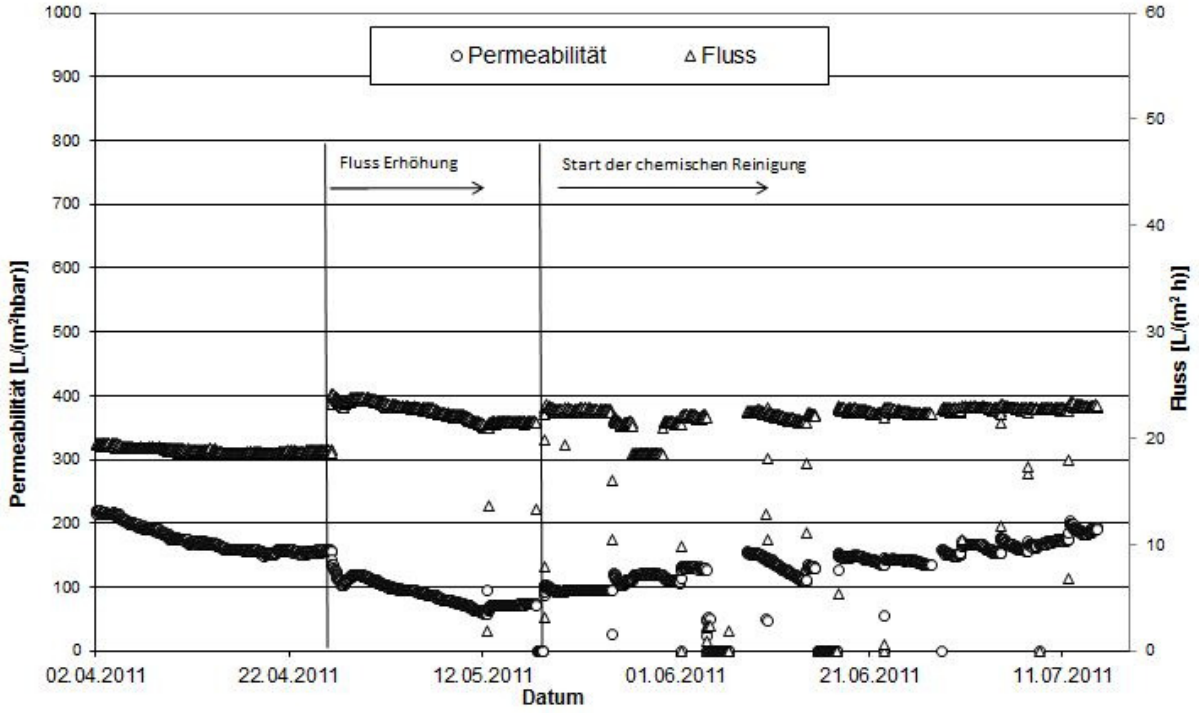


Abbildung 19 – Betriebsparameter der getauchten Membran im Versuchszeitraum

Die Versuchsphase zeigt eine abnehmende Permeabilität. Während der Abfall der Permeabilität meist kontinuierlich und schwach ist, gibt es zwei Effekte, die diesen Verlauf verändern.

Zum einen sorgt eine Steigerung des Flusses für einen plötzlichen Rückgang der Permeabilität (26.04.2011).

Der zweite Effekt stellt sich bei Einführung einer wöchentlichen chemischen Reinigung ein, die am 13.05.2011 das erste Mal durchgeführt wurde. Diese sorgte für einen Anstieg der Permeabilität über einen Zeitraum von mehreren Wochen.

Zur Bewertung der Membranleistung ist es nötig, stabile Betriebspunkte zu finden, in denen die Membran über einen gewissen Zeitpunkt stabile Permeabilitätswerte aufweist.

Bei Ansicht von Abbildung 19 wird deutlich, dass sich kein eindeutig stabiler Betriebspunkt identifizieren lässt. Für die Berechnung einer Ausbeute werden daher die Betriebsdaten vom 17.07.2011 herangezogen, obwohl zu erwarten ist, dass die Leistung der Membran im sich bei den Betriebsparametern einstellendem stabilen Betriebspunkt höher liegt. Die Betriebsparameter für die Berechnung sind in Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 11 – Übersicht der identifizierten stabilen Betriebspunkte der gedrückten Membran

Betriebszeit	Fluss [L/(m^2 h)]	Permeabilität [L/(m^2 h bar)]	CEB Frequenz [Tage]	Filtrationszeit [min]	Rückspülzeit [min]
Ab 11.07.2011	23	190	7	10	0.5

Für die genannten Betriebspunkte ist im Folgenden der TMP-Anstieg mit der Zeit der Membran gegeben, um deren Bewertung und Einordnung zu der gedrückten Membran zu ermöglichen.

Tabelle 12 - Anstieg des Transmembrandrucks während der Filtration

Fluss [L/(m^2 h)]	PAK Dosierung [mg/L]	Fe^{3+} Dosierung [mg/L]	TMP Anstieg [mbar/min]
20	0	0	3.0 (+/- 0.5)
20	0	4	2.8 (+/- 0.2)
20	20	4	3.0 (+/- 0.3)
23	20	4	6.3 (+/- 0.5)
23	20	4	3.6 (+/- 0.6)*

* = Chemische Reinigungen wurden wöchentlich durchgeführt

Die in Tabelle 12 dargestellten Druckanstiege einer Filtration bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, zeigen auf, dass weder der Einsatz von PAK noch der Einsatz von Fällungsmittel einen erheblichen Einfluss auf den Druckanstieg während der Filtration hatten. Die Durchführung einer wöchentlichen chemischen Reinigung jedoch zeigte eine Verringerung des TMP Anstiegs.

Die Erhöhung des Fluss von 20 L/(m^2 h) auf 23 L/(m^2 h) führte zu einem spontanen Abfall und im Zeitverlauf weiter abfallenden Verlauf der Permeabilität. Durch die Einführung einer wöchentlich durchgeführten chemischen Reinigung konnte ein Anstieg der Permeabilität bis auf ungefähr 190 L/(m^2 h bar) beobachtet wird. Weiteres Optimierungspotential liegt in der Ausweitung der chemischen Reinigungen durch die Erweiterung mit einer zusätzlichen Säurereinigung.

4.1.2 Bewertung des Betriebs mit gedrückter Membran

Ebenso wie die getauchte Membran wird die gedrückte Membran nicht nur hinsichtlich der Materialstabilität untersucht, sondern speziell bezüglich des Betriebsverhaltens mit PAK. Die Untersuchungen an der gedrückten Membran begannen am 03.03.2011.

Die Betriebseinstellungen der Membran im Verlauf des Versuchsbetriebs sind in Tabelle 13 gegeben.

Tabelle 13 - Betriebsparameter der gedrückten Membran im Zeitverlauf

Datum	Fluss [L/(m² h)]	Fe^{3+} Dosierung [mg/L]	PAK Dosierung [mg/L]	CEB Alle n Filtrationszyklen	Filtrationszeit [min]
03.03.2011*	60	3	--	10	20
1.04.2011**	60	3	20	10	20
26.04.2011	70	3	20	30	20
04.05.2011	70	3	20	30	30
20.05.2011	80	3	20	30	30
27.05.2011	80	3	20	15	30
03.06.2011	80	3	20	10	30

* bis zum 7.04.2011: Luft im CEB Dosiersystem / kein CEB

**1.04.2011 - 11.04.2011: Schwankende PAK Dosierung

Die Anlage wurde gemäss den vom Membranhersteller vorgeschlagenen Betriebsparametern angefahren, während Optimierungen hinsichtlich der Ausbeute jeweils nach mindestens einer Woche Laufzeit einer bestimmten Betriebseinstellung bei stabilem Membranbetrieb durchgeführt wurden.

Die Permeabilität, der Transmembrandruck (TMP) und der eingestellte Fluss über die Membran sind als tägliche Durchschnittswerte für die Versuchsdauer in Abbildung 20 dargestellt.

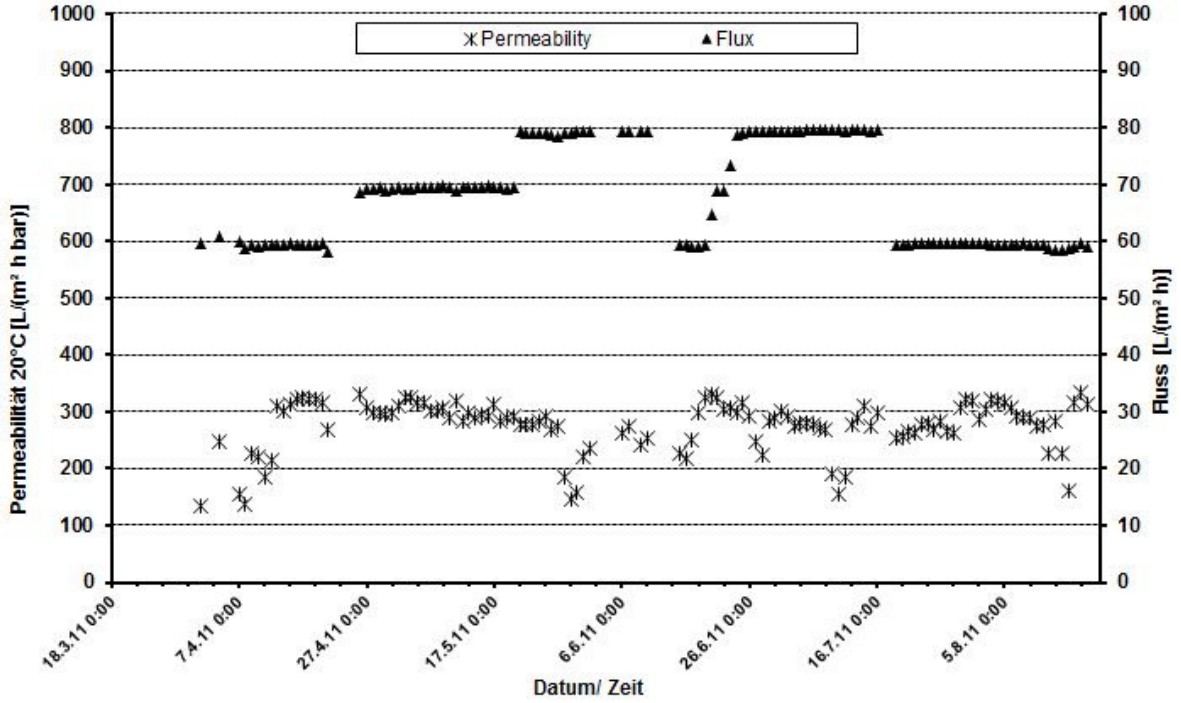


Abbildung 20 – Betriebsdaten: Dead-End Betrieb – tägliche Durchschnittswerte

Bei der Betrachtung der Daten ist zu beachten, dass bis zum 7.04.2011 aufgrund von Lufteintritt in das Dosierungssystem der Reinigungschemikalien, keine chemische Reinigung stattgefunden hat. In diesem Zeitraum wurde die Anlage mit gefälltem Ablauf und für kurze Zeit (ab dem 1.04.2011) mit zusätzlicher PAK-Dosierung betrieben.

Ein instabiler, abfallender Permeabilitätsverlauf war die Folge der nicht durchgeführten CEB. Nachdem das Problem der fehlenden chemischen Reinigung erkannt und behoben wurde, fiel die Fällungsmitteldosierung am 9.04 - 11.04.2011 aus, was zu einem starken Anstieg des Transmembrandrucks (TMP) führte. Nach dem Austausch einer verblockten Dosierspritze konnte die Fällungsmitteldosierung wiederhergestellt und eine Erholung der Membran beobachtet werden. Die Permeabilität stieg im Folgezeitraum an und stabilisierte sich bei 350 L/(m^2 h bar) über mehrere Tage.

Nach einem Softwareabsturz, der die Anlage für 4 Tage außer Betrieb setzte, konnte die Permeabilität, auch nach einer Erhöhung des Flusses auf 70 L/(m^2 h), bei 300 L/(m^2 h bar) gehalten werden. Eine Erhöhung der Intervalle zwischen den CEBs führte zu einem geringfügigen Rückgang der Permeabilität bis auf knapp unter 300 L/(m^2 h bar).

Der starke Rückgang der Permeabilität einige Tage nach der Erhöhung des Flusses auf 80 L/(m^2 h) ist auf einen erneuten Ausfall der Fällungsmitteldosierung zurückzuführen.

Tabelle 14 – TMP Anstieg während der Filtration des gedrückten Membransystems

Fluss [L/(m^2 h)]	Fe^{3+} Dosierung [mg/L]	TMP Anstieg [mbar/min]
60	4	2.6 (+/- 0.8)
60	4	1.8 (+/- 0.3)
60	0	3.7 (+/- 1.2)
70	4	3.4 (+/- 0.8)
70	4	2.6 (+/- 0.4)
80	4	4.8 (+/- 0.5)
80	4	5.0 (+/- 1)
80	0	8.0 (+/- 2.8)
80	0	14.7 (+/- 4.4)

Aus den dargestellten Daten kann der positive Einfluss der Eisendosierung klar entnommen werden.

Um einen grafischen Eindruck eines Fällungsmittelausfalls zu geben ist, die Permeabilität, TMP und Fluss während einer der Ausfälle in Abbildung 21 gegeben.

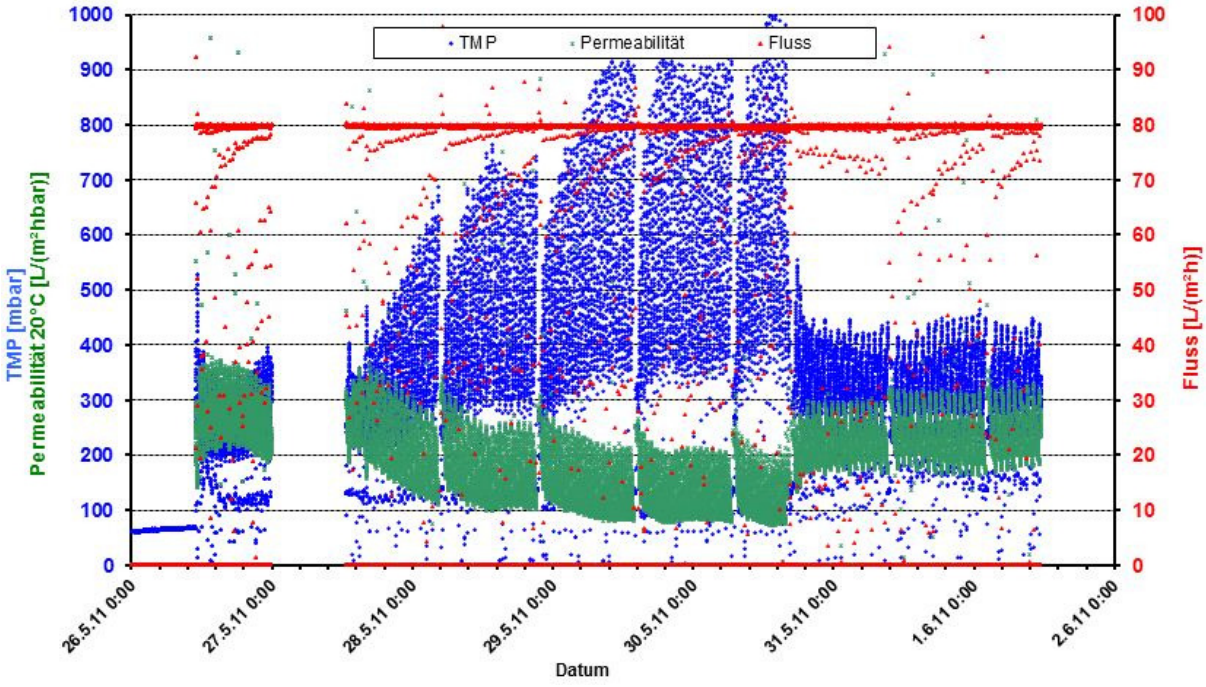


Abbildung 21 - Betriebsdaten der gedrückten Membran vom 26.05.2011 - 02.06.2011

Auch in diesem Fall konnte die, vor dem Ausfall herrschende Permeabilität, nach Wiederherstellung der Dosierung schnell erreicht werden.

Zur Bewertung der Membranleistung ist es nötig, stabile Betriebspunkte zu finden, in denen die Membran über einen gewissen Zeitpunkt stabile Permeabilitätswerte aufweist.

Bei Ansicht von Abbildung 20 können die in Tabelle 15 aufgelisteten stabilen Betriebspunkte identifiziert werden.

Tabelle 15 – Übersicht der identifizierten stabilen Betriebspunkte der gedrückten Membran

Betriebszeit	**Fluss [L/(m² h)]**	**Permeabilität [L/(m² h bar)]**	**CEB Frequenz [Stunden]**	**Filtrationszeit [min]**	**Nummer**
14.04. – 21.04.	60	320	10	20	1
27.04. – 9.05.	70	300	20/30	20/30	2
13.05. – 20.05.	70	300	30	30	3
21.05. – 27.05	80	290	15	30	4
04.07 – 17.07.	80	290	15	40	5

Zur Veranschaulichung des Betriebes bei den genannten stabilen Betriebspunkten sind diese in Abbildung A 1 bis Abbildung A 4 im Anhang dargestellt.

Das gedrückte Membransystem konnte bei Flüssen bis 80 L/(m² h) und Filtrationszeiten von bis zu 40 Minuten stabil betrieben werden. Auffällig war der sichtbar positive Einfluss der Eisenfällung auf den TMP Anstieg während der Filtration, was die Wichtigkeit einer in-line Fällung aufzeigt.

4.1.3 Vergleich der Hybrid-Membranverfahren

Die in der ersten Phase miteinander verglichenen PAK/UF Prozesse konnten über den Zeitraum von 6 Monaten stabil, bei guten Permeabilitäten und bei Ausbeuten von über 90% betrieben werden.

Das getauchte Membranverfahren wurde bei geringen Flüssen von 20 - 23 L/(m² h) betrieben. Dabei kam es im Zeitverlauf zu einer sinkenden Permeabilität, welche erst durch den Einsatz einer regelmässigen chemischen Reinigungen auf bis 190 L/(m² h bar) gesteigert werden

konnte. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine weitere Optimierung der chemischen Reinigung zu einer höheren Permeabilität im stabilen Betrieb geführt hätte.

Der gedrückte PAK/UF Prozess konnte bei einem Fluss von 80 L/(m^2 h) bei einer Permeabilität von 290 L/(m^2 h bar) stabil betrieben werden, wobei eine chemische Reinigung in regelmässigen Abständen durchgeführt wurde. Des Weiteren war auffällig, dass der gedrückte Prozess im Gegensatz zum getauchten, stark von der implementierten Fällungsmitteldosierung abhängig.

Ein Vergleich der Membranparameter und der erreichten DOC Entfernung durch die beiden PAK/UF Prozesse ist in Abbildung 22 gegeben.

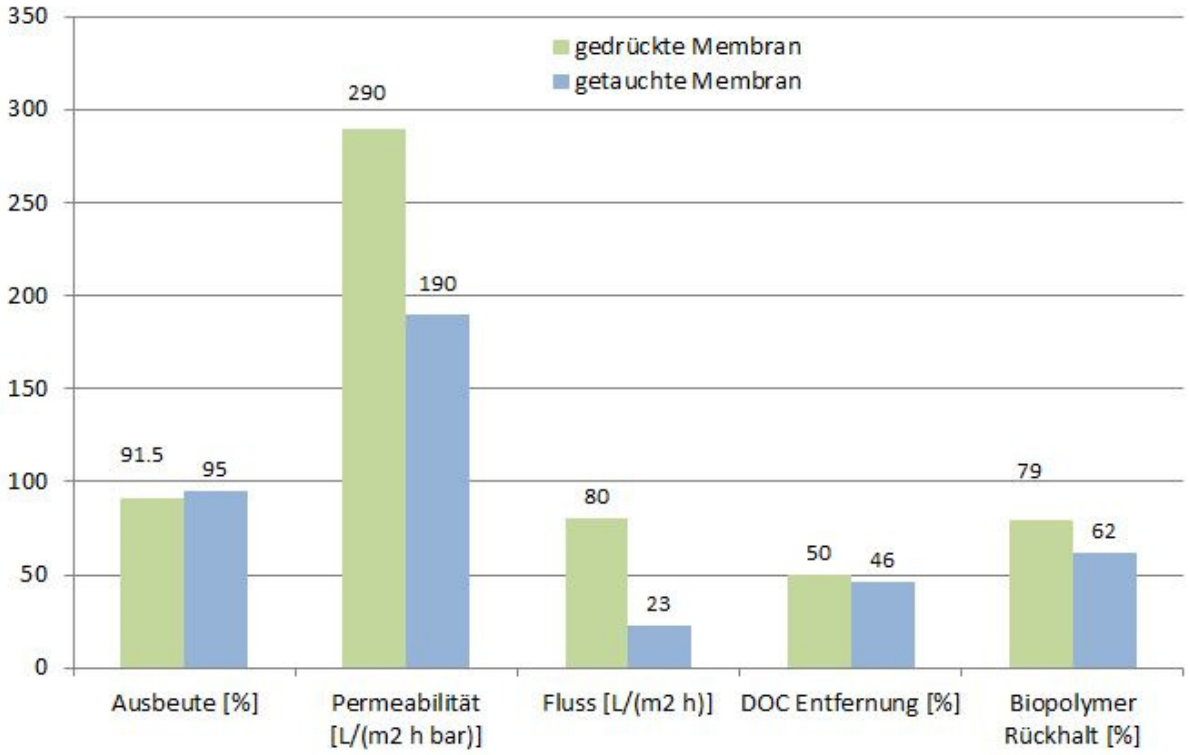


Abbildung 22 – Vergleich der PAK/UF Prozesse in Phase 1

Abbildung 22 zeigt hinsichtlich vieler hier betrachteten Betriebsparameter ein besseres Abschneiden der gedrückten Membran. Eine höhere Permeabilität und ein höherer Fluss bedeuten eine höhere Flexibilität und einen geringeren Flächenbedarf für das gedrückte System. Der höhere DOC Rückhalt ist auf die geringere Porenweite der gedrückten Membran zurückzuführen, die für einen erheblich höheren Biopolymer Rückhalt sorgte. Zusammen mit den Ergebnissen der Abtrennung von Mikroverunreinigungen durch die beiden Systeme, auf

die in Kapitel 4.4 eingegangen wird, wurde entschieden das gedrückte System in Phase 2 des Projektes zu pilotieren.

4.2 Betriebsergebnisse Phase 2

Der Membranbetrieb wurde im November 2011 aufgenommen, wobei die Betriebseinstellungen auf Grundlage des stabilen Betriebs in Phase 1 gewählt wurden.

In Abbildung 23 ist der Betrieb der Pilotanlage an Hand der Permeabilität und des eingestellten Flusses für die gesamte Projektphase 2 dargestellt.

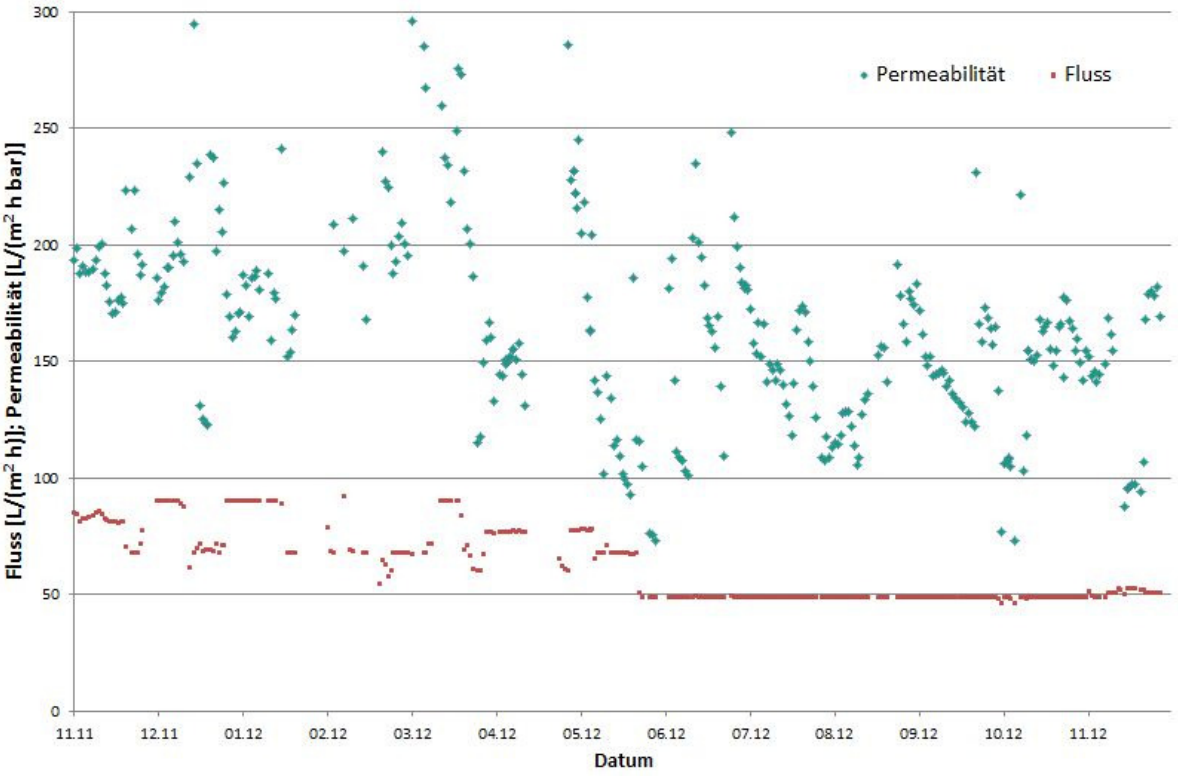


Abbildung 23 – Betriebsdaten der Pilotanlage 2011/2012

Es ist zu erkennen, dass sowohl Fluss als auch Permeabilität in der 2. Projektphase in gewissen Grenzen schwankten, worauf im Folgenden genauer eingegangen wird.

4.2.1 Inbetriebnahme (November 2011)

Die Pilotanlage wurde zum November 2011 in Betrieb genommen. Zunächst wurden die Betriebseinstellungen, welche in der ersten Phase mit der Versuchsanlage zum stabilen Betrieb führten, übernommen, wobei hinsichtlich Filtrations- und spülzeit konservative Einstellungen gewählt wurden.

Des Weiteren war es auf Grund der Betriebssoftware nicht möglich, einen vergleichbaren Forward flush durchzuführen. Die Betriebseinstellungen bei der Inbetriebnahme waren daher wie in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16 – Betriebseinstellungen bei Inbetriebnahme der Pilotanlage

	Phase 1	**Pilotanlage**
Filtrationsfluss [L/(m^2 h)]	80	90
Filtrationszeit [Sek]	2400	1800
Ausbeute [%]	92.5	87

Die Permeabilität und der Fluss der ersten acht Wochen Betrieb ist in Abbildung 24 dargestellt. Die in der Abbildung dargestellten Werte sind tägliche Durchschnittswerte. Falls ein Ausfall dazu führte, dass während eines Tages keine Filtration stattfinden konnte, ist für diesen Tag kein Wert in der Abbildung angegeben.

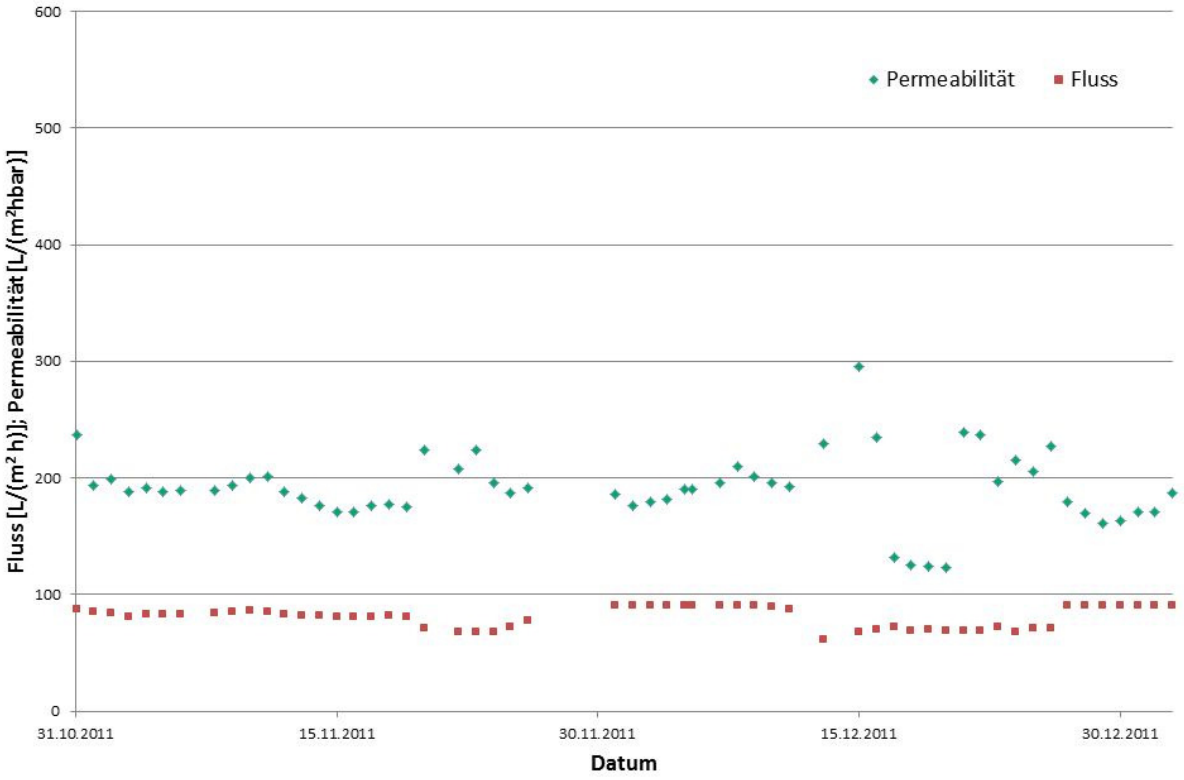


Abbildung 24 – Betriebsverhalten der PAK/UF Prozesse nach Inbetriebnahme

In den ersten acht Wochen Membranbetrieb ist zu erkennen, dass die Permeabilität bei ca. 200 L/(m^2 h bar) lag, während der Fluss 70 – 90 L/(m^2 h) betrug. Der leicht schwankende Fluss ist auf eine teilweise nicht entlüftete Pumpe zurückzuführen, was zur Folge hatte, dass bei steigendem Transmembrandruck der geförderte Volumenstrom und damit der Fluss durch die Membran durch die Pumpe nicht gehalten werden konnte.

Des Weiteren kam es in den ersten acht Wochen zu einigen unvorhergesehen Ausfällen der Anlage, die zumeist auf externe Gründe oder Sicherheitsprotokolle der Anlage zurückzuführen waren.

Unregelmässige Ausfälle der Anlage führten dazu, dass nicht abschliessend beurteilt werden konnte, ob ein stabiler Betrieb mit den Einstellungen über einen längeren Zeitraum möglich war. Während der Filtration sank die Permeabilität trotz chemischer Reinigungsintervalle stetig ab, wobei ein Ausfall der Anlage häufig eine kurzzeitige Verbesserung des Betriebs herbeiführte.

Auf Grund des leicht steigenden TMP wurde im Verlauf der ersten acht Wochen in zwei Schritten der Rückspülfluss auf zunächst 250 L/(m^2 h) und dann 275 L/(m^2 h) angehoben, was zu einer Reduktion der Ausbeute auf 85 % führte jedoch keine sichtbare Verbesserung der Membranleistung zur Folge hatte.

4.2.2 Verblockung des Membranmoduls PAK und Reinigung

In der Zeit von Januar 2012 bis Ende März 2012 kam es zu einem weiteren Anstieg des TMP, was eine Reduktion des Fluss nötig machte, um TMP bedingte Notabschaltungen der Betriebssoftware zu umgehen.

Der hohe TMP Anstieg während einer Filtration veranlasste Anpassungen an der Eisendosierung der Membran, da davon ausgegangen wurde, dass die Eisendosierung nicht effizient genug war.

Es kam weiterhin unregelmässig zu Stillständen der Membran durch Sicherheitsprotokolle.

Ein Ausbau des Membranmoduls und eine Inspektion zeigte eine Verblockung der Membran mit PAK im Februar 2012. In der Folge wurde die Membran durch kurze Filtrationsintervalle hohe Rückspülflüsse und ausgedehnte Forward flushes von der PAK befreit.

Um sicherzustellen, dass die Membran komplett von PAK befreit ist, wurde die Membran komplett gereinigt und die Reinwasserpermeabilität bestimmt.

Die Membran wurde in dem betrachteten Zeitraum zweimal komplett gereinigt, wobei die Permeabilität innerhalb der ersten Tage nach Wiederinbetriebnahme von anfangs 400 L/(m^2 h bar) auf 100 L/(m^2 h bar) fiel.

Die Reduktion des Flusses und der Filtrationszeit sorgten für einen Abfall der Ausbeute auf 69% am 1.05.2012.

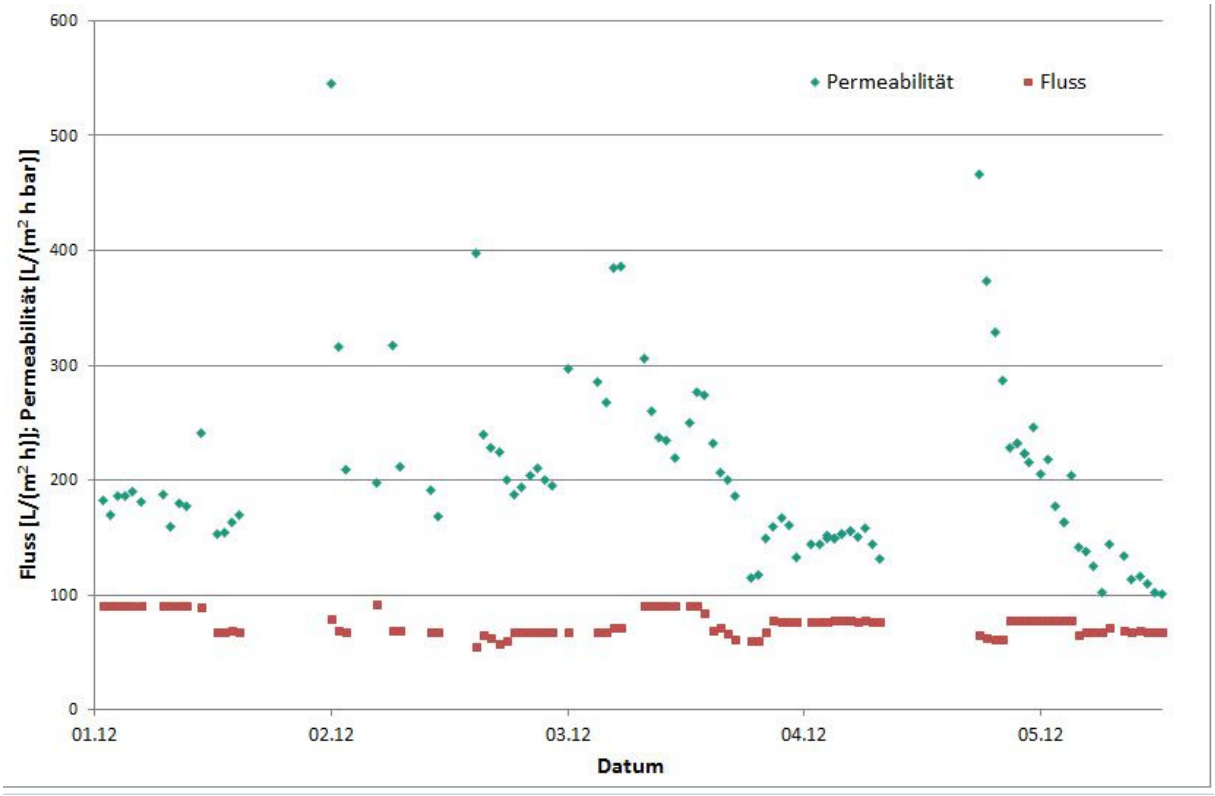


Abbildung 25 – Betrieb der Pilotanlage 1. Januar 2012 – 15. Mai 2012

4.2.3 Steigerung der Ausbeute

Am 25. Mai 2012 wurde eine Reduktion des Membranflusses auf 50 L/(m^2 h) vorgenommen bei gleichzeitiger Erhöhung der Filtrationszeit, um die Ausbeute der Anlage konstant zu halten.

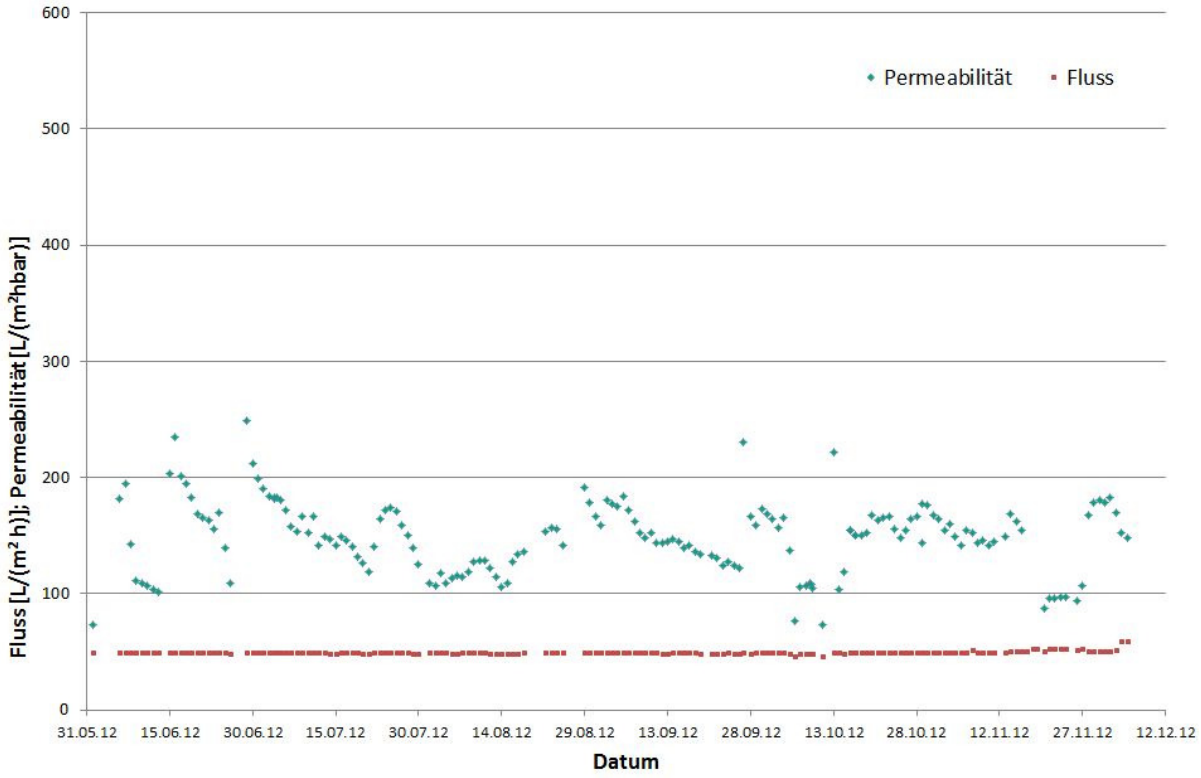


Abbildung 26 – Betrieb der Pilotanlage vom 31.05 2012 – 31 November 2012

Der Reduktion des Flusses folgend, wurde eine Optimierung der chemischen Reinigungsintervalle als auch der eingesetzten Chemikalien durchgeführt.

In der Folgezeit konnte durch Anheben der Filtrationszeit, des Flusses und einer Reduktion der Rückspülzeit die Ausbeute gesteigert werden.

Ein stabiler Betriebspunkt konnte erst Mitte Oktober bei einem Fluss von 60 L/(m^2 h) und einer Ausbeute von 86% erzielt werden. Durch weiteres Anheben der Filtrationszeit konnte zum Ende des Projektes in der Zeit vom 27.11.2012 – 04.12.2012 eine Ausbeute von 91% bei stabilem Membranbetrieb erreicht werden. Der Verlauf der Permeabilität und des Flusses während der dieser Zeit ist in Abbildung 27 dargestellt.

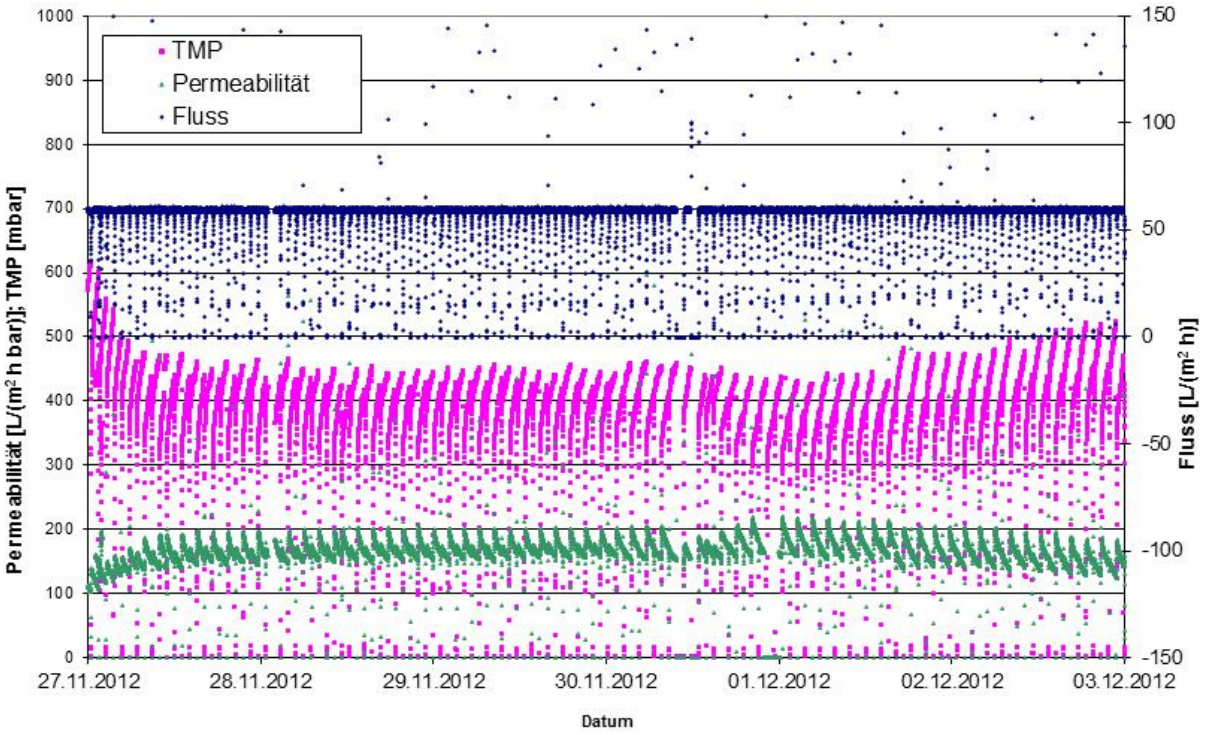


Abbildung 27 – stabiler Betriebspunkt bei einer Ausbeute von 91%

In Tabelle 17 sind die Betriebseinstellungen der Pilotanlage im stabilen Betriebspunkt denen aus Phase 1 gegenübergestellt.

Tabelle 17 – Betriebseinstellungen bei stabilem Betriebspunkt zum Ende von Phase 2

	Phase 1	**Pilotanlage**
Filtrationsfluss [L/(m^2 h)]	80	60
Filtrationszeit [Sek]	2400	3600
Ausbeute [%]	92.5	91

Die Pilotanlage zeigte trotz konservativerer Betriebseinstellungen hinsichtlich des Filtrationsflusses und des Rückspülflusses ein gegenüber dem Betrieb der Versuchsanlage höheren TMP und damit eine schlechtere Permeabilität. Mögliche Ursachen stellt der im Vergleich zu Phase 1 grössere Poreninnendurchmesser von 1.5 zu 0.9 da. Auch leichte Unterschiede in der Einmischung des Eisens uns dessen Kontaktzeit sind als Ursache für den das unterschiedliche Membranverhalten denkbar.

Ein stabiler Betriebspunkt konnte bei einem Fluss von 60 L/(m^{2}h) einer Filtrationszeit von einer Stunde bei einer Ausbeute von 91% gefunden werden.

4.3 Gelöster organischer Kohlenstoff

An Hand von LC-OCD Messungen ist es möglich, sowohl die Gesamtkonzentration von gelöstem organischen Kohlenstoff als auch dessen Profil zu bestimmen. An Hand des DOC-Profils lassen sich einzelne Fraktionen des DOC bestimmen, deren Rückhalt durch die unterschiedlichen Prozesse eine Bewertung der Adsorptionsleistung von PAK und der Trennleistung der Membran zulässt. Des Weiteren wurde der Rückhalt der Biopolymerfraktion genutzt, um Hinweise auf die Membranintegrität zu erhalten, da diese Fraktion des DOC zu einem grossen Teil von der Membran zurückgehalten wird.

In Abbildung 28 sind beispielhaft die Ergebnisse einer graphischen LC-OCD Analyse dargestellt, um einen Eindruck über die Aussagekraft und die Nutzung der Ergebnisse zu geben.

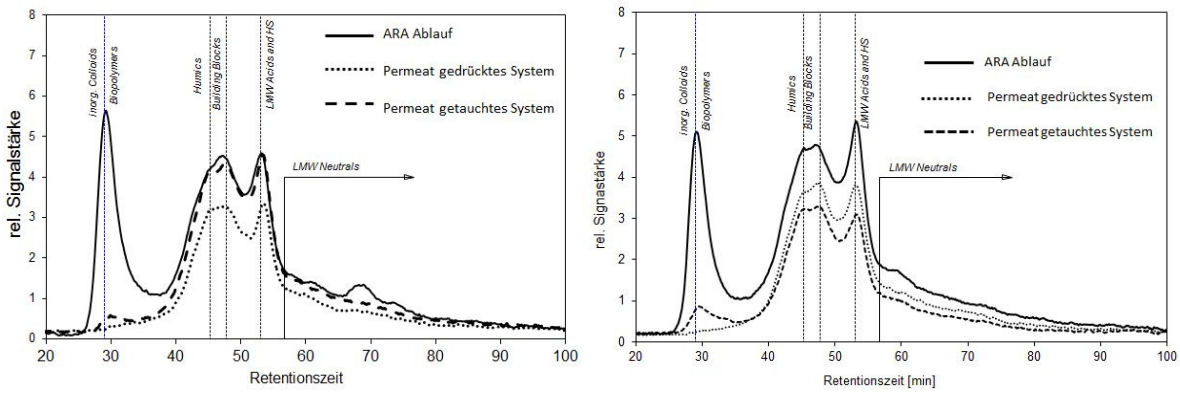


Abbildung 28 – Exemplarische LC-OCD Messungen

In Abbildung 28 (links) ist sind drei Chromatogramme gegeben, welche durch die Analyse der Proben aus ARA Ablauf, Permeat der getauchten Membran und des Permeats der gedrückten Membran am 15.04.2011 erstellt wurden. Zum Zeitpunkt der Probennahme wurde die getauchte Membran ohne die Zugabe von PAK betrieben, was die fehlende Entfernung von Huminstoffen und niedermolekularen Stoffen erklärt. Die Entnahme der Biopolymerfraktion des DOC, sowohl durch das getauchte als auch der gedrückte PAK/UF Prozesse ist der Porenweite der Membranen zuzuschreiben. Auf Grund der leicht dichteren gedrückten Membran ist die Biopolymerentnahme bei intakter Membran hier stets höher. Die Entnahme von Huminstoffen und niedermolekularen Stoffen durch den gedrückten PAK/UF Prozesse zeigt deutlich die Entnahme durch die dosierte PAK im Zeitraum der Probennahme.

In Abbildung 28 (rechts) sind die Ergebnisse einer Messreihe vom 29.04.2011 bei aktiver PAK Dosierung der beiden Membransysteme gezeigt. Das gedrückte System zeigt eine hohe Entnahme von Biopolymeren, welcher durch die mittleren Porendurchmesser der Membran

von 20 nm zu erklären ist. Der Unterschied des Porendurchmessers von 20 nm zu 40 nm zur getauchten Membran ist deutlich durch die geringere Biopolymerentnahme durch den getauchten PAK/UF Prozess ersichtlich. Die abnehmende Entnahme von Huminstoffen und niedermolekularen DOC Fraktionen ist durch die unterschiedliche PAK Konzentration und Kontaktzeiten der PAK in den unterschiedlichen Systemen zu erklären. Während die Kontaktzeit des gedrückten PAK/UF Prozesses im Dead-End Betrieb bei nur 2 Stunden lag, war diese mit 30 Stunden bei dem getauchten System erheblich höher.

Neben den grafischen Darstellungen der OC-Messungen steht eine quantitative Auswertung in tabellarischer Form zur Verfügung, welche den DOC-Wert einer Probe und die quantitativen Anteile der Substanzgruppen in der Probe angibt. Diese Darstellung ist exemplarisch für in Abbildung 29 gegeben.

D·O·C LABOR	DOC	HOC	CDOC	>>20.000				approximate molecular weights (g/mol): ~1000 (see separate HS-diagram)						300-500	<350	<350		
				BIO-polymers	DON	N/C	% Proteins	Humic Subst.	DON	N/C	Aromaticity	Mol-Weight	Position in	Building Blocks	LMW Neutrals	LMW Acids	Inorganic Colloids	SUVA
	Dissolved	Hydrophobic	Hydrophilic		(N/org)		in BIOpol.*	(HS)	(N/org)		(SUVA-HS)	(Mn)	HS diagram				SAC	(SAC/DOC)
	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-C	ppb-N	µg/ µg	% BIOpol.	ppb-C	ppb-N	µg/ µg	L/(mg*m)	g/mol	--	ppb-C	ppb-C	ppb-C	(m ^-1)	L/(mg*m)
	% DOC	% DOC	% DOC	% DOC	--	--	--	% DOC	--	--	--	--	--	% DOC	% DOC	% DOC	--	--
Ablauf ARA 10.05.2011	12186	2753	9432	2446	294	0.12	36	3503	148	0.04	1.76	462	A	1419	2064	n.q.	0.68	1.77
	100%	22.6%	77.4%	20.1%	--	--	--	28.7%	--	--	--	--	--	11.6%	16.9%	--	--	--
Permeat gedrückte Membran 10.05.2011	12186	6646	5539	387	28	0.07	22	2630	98	0.04	1.99	404	B	1119	1403	n.q.	0.02	1.77
	100%	54.5%	45.5%	3.2%	--	--	--	21.6%	--	--	--	--	--	9.2%	11.5%	--	--	--
Permeat Cross-Flow Membran 10.05.2011	6010	1292	4718	159	17	0.10	31	2429	98	0.04	2.01	404	C	1070	1060	n.q.	n.q.	1.62
	100%	21.5%	78.5%	2.6%	--	--	--	40.4%	--	--	--	--	--	17.8%	17.6%	--	--	--
Permeat getauchte Membran 10.05.2011	9142	1740	7403	949	105	0.11	33	3267	131	0.04	1.98	429	D	1434	1754	n.q.	n.q.	1.70
	100%	19.0%	81.0%	10.4%	--	--	--	35.7%	--	--	--	--	--	15.7%	19.2%	--	--	--
Ablauf ARA 13.05.2011	12301	2852	9449	1694	284	0.17	50	3975	126	0.03	2.19	442	E	1644	2137	n.q.	0.43	2.04
	100%	23.2%	76.8%	13.8%	--	--	--	32.3%	--	--	--	--	--	13.4%	17.4%	--	--	--
Permeat Cross-Flow Membran 13.05.2011	7325	1289	6036	196	6	0.03	10	3134	129	0.04	2.05	440	F	1231	1475	n.q.	0.04	1.99
	100%	17.6%	82.4%	2.7%	--	--	--	42.8%	--	--	--	--	--	16.8%	20.1%	--	--	--
Permeat gedrückte Membran13.05.2011	6990	1769	5221	131	17	0.13	38	2759	111	0.04	2.09	437	G	1099	1231	n.q.	0.00	1.82
	100%	25.3%	74.7%	1.9%	--	--	--	39.5%	--	--	--	--	--	15.7%	17.6%	--	--	--
Permeat getauchte Membran 13.05.2011	7212	1369	5843	676	105	0.15	46	2793	102	0.04	2.34	432	I	1047	1327	n.q.	0.05	1.66

Abbildung 29 – Exemplarische Darstellung der Quantitativen Auswertung der LC-OCD Analysen

4.3.1 Phase 1

Die in Phase 1 durchgeführten LC-OCD Messungen hinsichtlich der DOC Konzentration ARA Ablauf ist Abbildung 30 dargestellt.

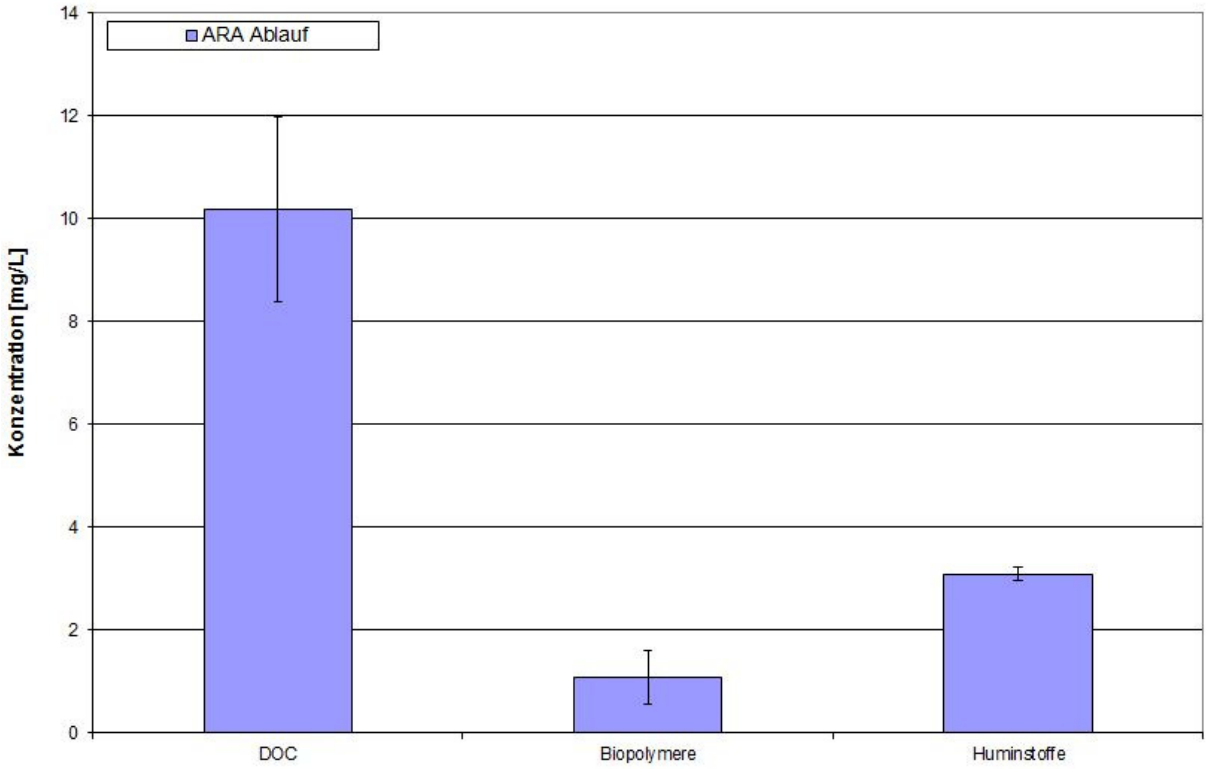


Abbildung 30 – DOC Konzentrationen in Phase 1

Im ARA-Ablauf wurde im Durchschnitt eine vergleichsweise hohe DOC-Konzentration von 10 mg/L im Versuchszeitraum festgestellt. Der hohe Hintergrund-DOC hat auf die Adsorption von Mikroverunreinigungen, abhängig von der betrachteten Substanz einen erheblichen Einfluss und muss bei der Bewertung der Adsorption im betrachteten Zeitraum berücksichtigt werden [26].

Die durchschnittliche DOC- und Biopolymer-Entnahme durch die beiden PAK/UF Prozesse ist in Abbildung 31 dargestellt.

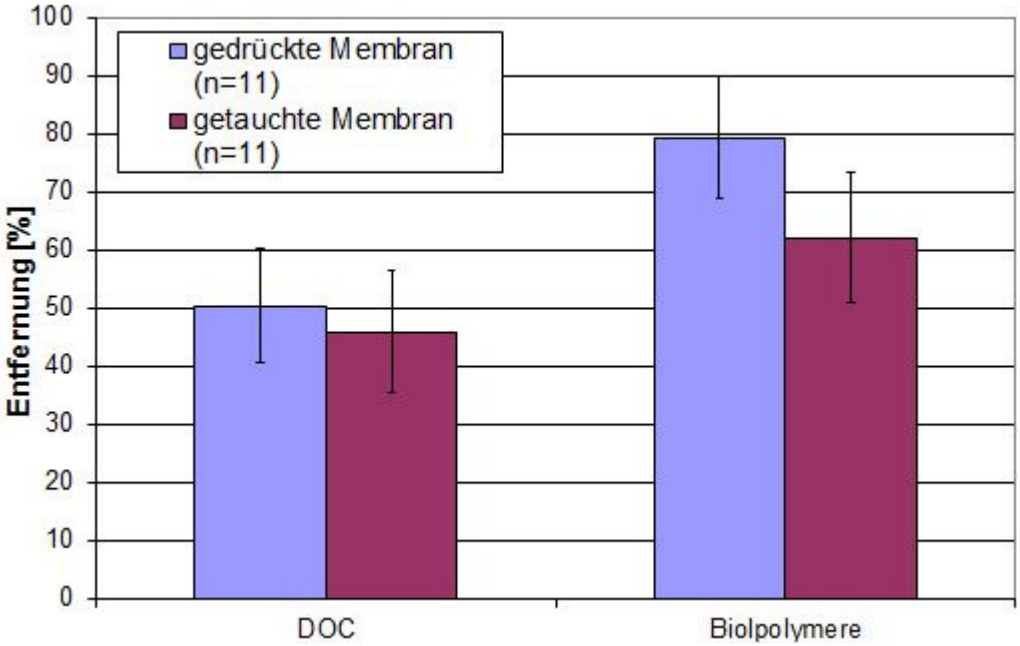


Abbildung 31 – DOC und Biopolymer Entnahme durch PAK/UF Prozesse in Phase 1

Beide PAK/UF Prozesse waren in der Lage, die DOC-Konzentration des Ablaufs um knapp 50% zu reduzieren. Die stabile Biopolymer-Entnahme durch beide Verfahren deutet darauf hin, dass beide Membranen über die Betriebszeit von 6 Montagen keine Membranschäden aufwiesen.

4.3.2 Phase II

Die Analyse von Stichproben aus dem ARA Ablauf im Puffer Tank, nach der Feed Pumpe zur Membran nach PAK- und Eisendosierung sowie des Permeat der Pilotanlage mit Hilfe des LC-OCD wurde in Phase II fortgesetzt. Probennahmen fanden unregelmässig und nur bei störungsfreiem Betrieb der Pilotanlage statt.

In Abbildung 32 sind repräsentative DOC-Chromatogramme aus Phase 2 dargestellt.

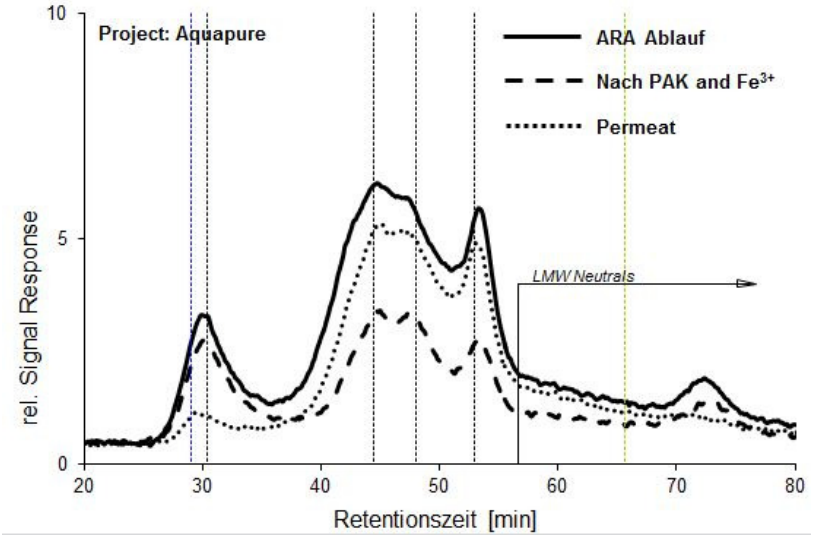


Abbildung 32 – Repräsentatives LC-OCD Chromatogramme aus Phase 2

Die Probennahme wurde in der zweiten Phase auf den Kontaktbehälter und einen Messpunkt vor der Membran ausgedehnt. Die Messungen zeigen, dass am Messpunkt vor der Membran regelmässig weniger gelöster Kohlenstoff in der Probe vorhanden war als im Permeat des PAK/UF Prozesses, ein Phänomen welches in Phase 1 nicht beobachtet werden konnte.

Die Analyse von 10 Stichproben im Zeitraum von Juli 2012 bis November 2012 zeigten eine geringe DOC-Konzentration von 6.0 (+/- 0.8) mg/L im ARA Ablauf im Vergleich zu Phase 1 als die DOC-Konzentration im Probennahmezeitraum noch bei 10 mg/L lagen.

Eine mögliche Erklärung ist eine in Phase 2 optimierten Probenaufbereitung durch Verwendung eines neuen Filters zur Vorfiltration. Es wurde festgestellt, dass die in Phase 1 zur Probenvorbereitung verwendeten Filter unregelmässig gelösten Kohlenstoff freigaben und so die Messergebnisse beeinflusst haben könnten.

Die aus den Konzentrationsmessungen berechnete Entnahme des DOC und dessen Fraktionen durch die Pilotanlage ist in Abbildung 33 dargestellt.

Die Entfernung der unterschiedlichen DOC Fraktionen in der zweiten Projektphase bei unterschiedlichen Kontaktzeiten der PAK SAE Super ist in Abbildung 33 dargestellt.

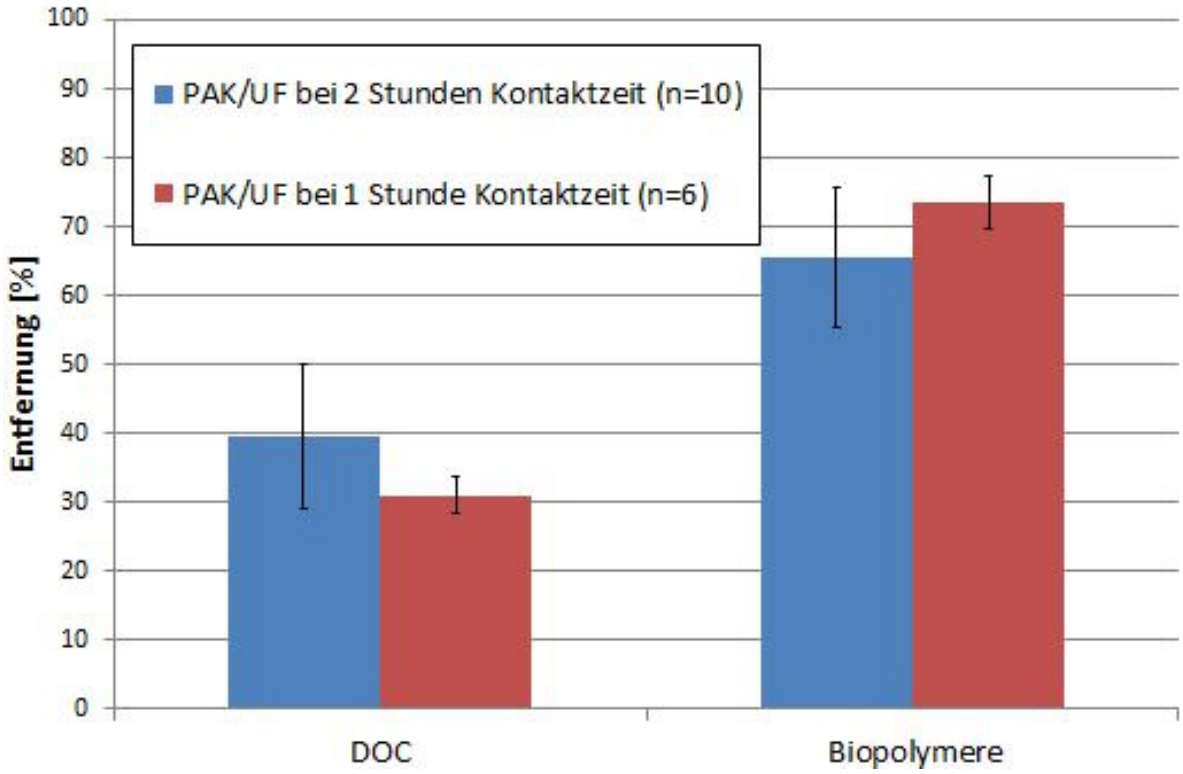


Abbildung 33 – DOC-Entfernung des Pilot PAK/UF Prozesses; Kontaktzeit 2 Stunden

Im Zeitraum von November 2011 bis 21. August 2012 war die Kontaktzeit der PAK auf zwei Stunden eingestellt. Es zeigt sich eine um etwa 10% höhere DOC Entfernung bei einer Kontaktzeit der PAK von 2 Stunden gegenüber einer Kontaktzeit von einer Stunde beim Einsatz der PAK SAE Super.

In Phase 1 wurde bei gleicher PAK und Kontaktzeit von 2 Stunden eine DOC Reduzierung von 50% gezeigt. Die Entfernung von Biopolymeren, die hauptsächlich der Membran zuzuschreiben ist, lag im Probennahmezeitraum sehr stabil bei leicht über 70% was auf die Integrität der Membran auch nach dem Betrieb mit PAK für 12 Monate hindeutet.

4.4 Entfernung von Mikroverunreinigungen

Während in der ersten Projektphase sowohl der ARA Ablauf als auch die beiden Permeatströme der PAK/UF Prozesse auf die Konzentration von Mikroverunreinigungen hin untersucht wurden, wurde in der zweiten Projektphase ebenfalls der Zulauf zur biologischen Stufe der ARA Birs auf Mikroverunreinigungen hin untersucht. Im Folgenden werden die Konzentrationen von Mikroverunreinigungen und deren Entfernung durch die PAK/UF Prozesse in Phase 1 und Phase 2 dargestellt und diskutiert.

4.4.1 Vergleich zweier PAK/UF Prozesse

In der ersten Projektphase wurden der ARA Ablauf, sowie die beiden Permeatströme der PAC/UF Prozesse im Zeitraum von 08.07.2011 bis 09.08.2011 beprobt und auf deren Konzentration von Mikroverunreinigungen untersucht. Die aufgetretenen Konzentrationen in diesem Zeitraum sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18 – Mikroverunreinigungen in den untersuchten Prozessströmen

[µg/L]	Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Mecoprop	Diclofenac	Benzotriazol
ARA Birs Ablauf (n=12)	3.6 ± 8.8 (median: 217 ng/L)	1.1 ± 0.3	0.4 ±0.3	4.1 ± 2.4	4.4 ± 1.1
Permeat gedrücktes System (n=11)	2.0 ± 4.5 (median: 205 ng/L)	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1	1.2 ± 1.4	0.6 ± 0.4
Permeat getauchtes System (n=9)	3.3 ± 6.7 (median: 160 ng/L)	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.04	0.7 ± 0.5	0.7 ± 0.4

Die auftretenden Konzentrationen von Mikroverunreinigungen im ARA Birs Ablauf sind im Vergleich zu anderen Studien in Lausanne und Dübendorf relativ hoch für die Mikroverunreinigungen Sulfamethoxazol, Diclofenac und Carbamazepin [13][26]. Die Konzentration von Diclofenac lag in den Abläufen der ARA in Lausanne und Dübendorf im Bereich von 1 – 1,5 µg/L und die Konzentration von Carbamazepin im Bereich von 0.2 – 0.5 µg/L. Es bleibt zu bemerken, dass es im Zeitraum der Beprobung zu einer erheblichen Spitzenbelastung durch Sulfamethoxazol kam, welche die Durchschnittskonzentration stark erhöhte. Bei Nichtberücksichtigung dieser Konzentrationsspitze liegt die Durchschnittskonzentration im Bereich von 300 ng/L was im was vergleichbar mit den

gemessenen Konzentration in Lausanne und Dübendorf ist [13][26]. Die Konzentration von Benzotriazol lag bei 4.4 µg/L im Vergleich zu 9 – 18 µg/L in anderen ARA Abläufen der Schweiz und damit deutlich niedriger. Die Konzentration von Mecoprop lag im Bereich der Konzentration in Lausanne und Dübendorf.

Die in Phase 1 erzielte Entfernung der untersuchten Mikroverunreinigungen durch die beiden PAK/UF Prozesse ist in Abbildung 34 dargestellt.

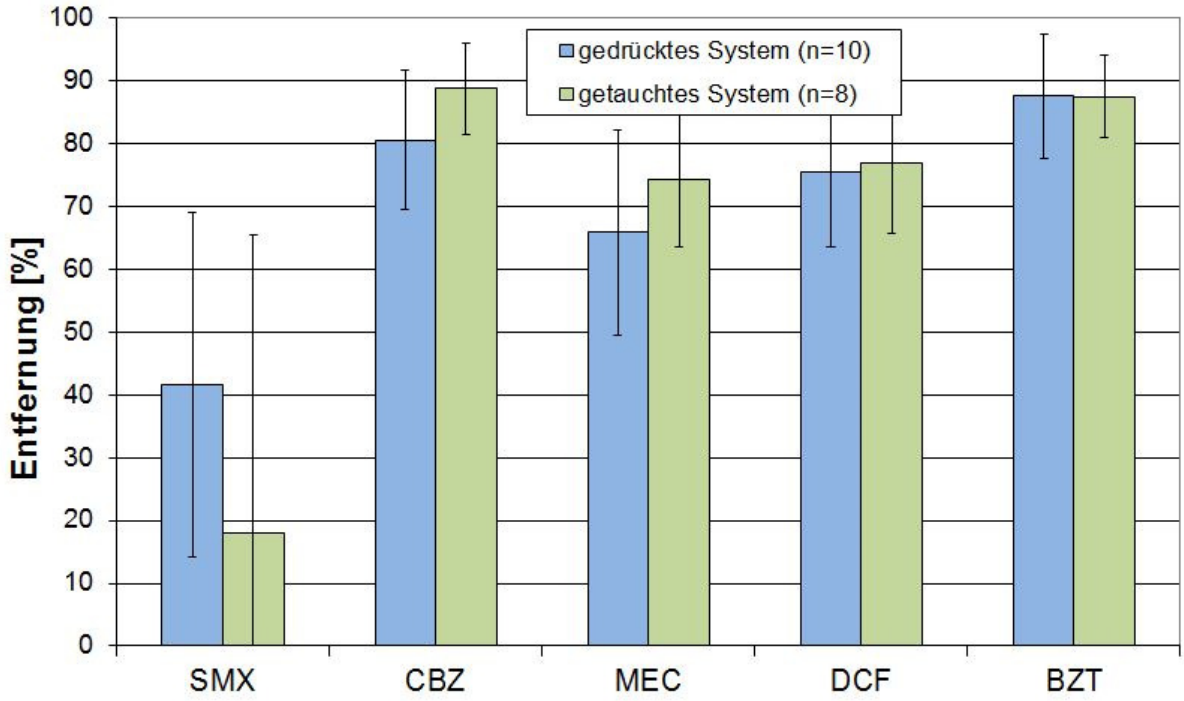


Abbildung 34 – Entfernung von Mikroverunreinigungen Phase 1

Die Berechnung der Rückhalte durch die beiden PAK/UF Prozesse zeigen, dass alle untersuchten Mikroverunreinigungen mit Ausnahme von SMX durch beide PAK/UF Prozesse zu mindestens 60% aus dem ARA Ablauf abgetrennt werden konnten. Des Weiteren ist zu sehen, dass trotz der mit 30 Stunden weitaus höheren Kontaktzeit der PAK im getauchten System eine nur um 10% – 15% höhere Adsorption über den Prozess erreicht werden konnte. Dies ist möglichweise durch die Aufkonzentration von Festoffen und eine sichtbare Schlammbildung im Filtrationsbehälter des getauchten Systems erklärbar.

Im Projekt Micropoll zum „Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser“ wurde gezeigt, dass die Entfernung der meisten Mikroverunreinigungen deutlich vom Hintergrund DOC abhängig ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Betrieb mit Rückführung der PAK in die biologische Reinigungsstufe und die dadurch erreichte höhere Verweilzeit der PAK im Gesamtsystem zu einer Reduktion des DOC nach der biologischen Stufe führt und die Entfernung von

Mikroverunreinigungen im Vergleich zur Einmaldosierung ohne Rückführung erheblich steigert. In der Untersuchung konnte durch die PAK-Rückführung bei einer Dosierung 10 mg PAK/L die Entfernung für SMX von -5% ± 7% auf 51 ±2, für Carbamazepin 77% ± 2% auf 96% ± 0%, für Diclofenac von 68% ± auf 86 ±1 und für Benzotriazol von 95% ± 0 auf 99% ±0 gesteigert werden [26].

Unter der Voraussetzung, dass die hier gezeigte Entfernung nur auf die PAK/UF Stufe bezogen ist und keine Rückführung der PAK in die biologische Stufe der ARA vorgenommen werden konnte, wurde auf Grundlage der Ergebnisse aus dem Projekt Micropoll für die hier untersuchten Mikroverunreinigungen konservativ eine weitere Entfernung von 20% durch die Rückführung in die biologische Stufe angenommen.

Die niedrige Adsorption von SMX lässt sich durch zwei Phänomene erklären. Zum einen ist SMX eine Substanz, die schlecht an PAK adsorbiert und deren Adsorption stark vom Hintergrund DOC abhängig ist. Der Hintergrund DOC wurde während des Probennahmezeitraums auf 10 mg/L bestimmt und lag damit im Vergleich zu anderen Abwässern in der Schweiz sehr hoch.

Des Weiteren wurde ein Phänomen beobachten, welches die Adsorptionsleistung des PAK/UF Prozesses im Falle einer auftretenden Konzentrationsspitze stark herabsenkte. Im Probennahmezeitraum kam es zu einer Konzentrationsspitze von SMX, die mit einer Konzentration von 30 µg/L, um den Faktor 100 höher lag, als die in anderen Proben gemessene durchschnittliche Konzentration von SMX. In den Proben vor und nach dem Auftreten des Peaks lag die gemessene SMX Konzentration meist um die 300 ng/L. Das Verhalten der PAK/UF Prozesse im Falle einer starken Konzentrationsspitze, was als Erklärung für die starken Standardabweichungen und die niedrigere Adsorption von SMX gedeutet wird, ist in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19 – Verhalten der beiden PAK/UF Prozesse im Falle einer Konzentrationsspitze

	ARA Ablauf	**Gedrückte Membran**		**Getauchte Membran**	
	Konzentration [ng/L]	Konzentration [ng/L]	Entfernung [%]	Konzen-tration [ng/L]	Entfernung [%]
Konzentra-tionsspitze (Tag 0)	29856	14902	50.09	19790	33.72
Tag 3-5	10412	4712	54.75	8063	22.56
Tag 7-9	552	467	15.36	817	-48.08
Tag 9-11	342	330	3.54	371	-8.21

Im Falle des Auftretens einer Konzentrationsspitze zeigt sich, dass das getauchte Membransystem innerhalb von wenigen Tagen eine höhere Konzentration der betreffenden Substanz im Permeat aufweist und somit ein negativer Rückhalt vorliegt. Das gedrückte System zeigt einen Rückgang der Entfernung, jedoch bleibt der Rückhalt positiv. Dieser Effekt deutet auf Desorptionseffekte im getauchten System hin, welche möglicherweise durch die höhere PAK Konzentration im Filtrationstank und die höhere Kontaktzeit zu erklären sind.

Es wird davon ausgegangen, dass sich im Falle einer auftretenden Konzentrationsspitze ein Adsorptionsgleichgewicht auf hohem Konzentrationsniveau einstellt. Bei Abschwächung der Konzentrationsspitze wandert das Gleichgewicht zu niedrigeren Konzentrationen und SMX kann von der PAK desorbieren. Die weniger deutliche Ausprägung des Effektes beim gedrückten System ist damit zu erklären, dass mit jeder Rückspülung die beladene PAK aus dem System ausgetragen wird und es somit nicht zu starken Desorptionseffekten kommen kann.

4.4.2 Betrachtung des gedrückten PAK/UF Prozesses im Pilotmassstab

In der zweiten Projektphase wurde neben dem ARA Ablauf und dem Permeat des pilotierten gedrückten PAK/UF Prozesses auch der Zulauf der ARA Birsfelden beprobt, um einen Hinweis auf die Elimination der untersuchten Mikroverunreinigungen über die biologische Stufe zu erhalten. An Hand der gemessenen Konzentrationen an den unterschiedlichen Prozessstellen sollte eine Abschätzung der zu erreichenden Gesamtelimination über die gesamte ARA inklusive tertiäre PAK/UF Stufe getroffen werden.

Im Folgenden werden die gemessenen Konzentrationen von Mikroverunreinigungen im Ablauf der ARA Birsfelden über den Zeitraum von Dezember 2011 – Ende Oktober 2012 dargestellt und diskutiert. Es wurden die beiden PAK Typen SAE Super und SA UF bei Kontaktzeiten von einer und zwei Stunden untersucht.

In Tabelle 20 sind die gemessenen Konzentrationen der untersuchten Mikroverunreinigungen im Zulauf zum PAK/UF Prozess in den unterschiedlichen Probennahmezeiträumen dargestellt.

Tabelle 20 – Ablaufkonzentration Mikroverunreinigungen in Pilotierungsphase

Ablaufkonzentration [ng/L]		**SMX**	**CBZ**	**MEC**	**DCF**	**BZT**
SAE Super 2 Stunden Kontaktzeit (4.12.2011 – 16.01.2012; 02.07.2012 – 03.08.2012)	Durchschnittliche Konzentration	3546	1006	295	2379	6436
	Standartabweichung	7736	510	263	1092	1297
	Median	363	812	249	2200	6294
	Anzahl Proben	14	14	14	14	6
SAE Super 1 Stunde Kontaktzeit (12.03.2012 – 02.04.2012; 26.09.2012 – 24.10.2012)	Durchschnittliche Konzentration	413	1761	117	2630	6229
	Standartabweichung	111	762	84	1569	906
	Median	411	1505	112	2468	6228
	Anzahl Proben	12	12	12	12	9
SA UF; 1 Stunde Kontaktzeit (23.08.2012 – 15.09.2012)	Durchschnittliche Konzentration	347	1132	368	2577	4318
	Standartabweichung	189	169	277	1396	841
	Median	278	1163	243	2346	4744
	Anzahl Proben	10	10	10	10	5

Die Daten zeigen für die meisten untersuchten Mikroverunreinigungen ein ähnliches Konzentrationsniveau während des Einsatzes unterschiedlicher PAK und Kontaktzeiten, mit Ausnahme von Sulfamethoxazol. Auch im Vergleich zur ersten Projektphase liegen die Mikroverunreinigungen in ähnlichen Konzentrationsniveaus vor. Wie bereits in Projektphase 1 während des Vergleichs der zweier unterschiedlicher PAK/UF Prozesse wurde auch in der Pilotierungsphase eine Konzentrationsspitze für Sulfamethoxazol während der Untersuchung der PAK SAE Super bei einer Kontaktzeit von 2 Stunden.

Im Folgenden werden die Konzentrationen der untersuchten Mikroverunreinigungen in den Prozessströmen dargestellt, wobei die Substanz SMX auf Grund der aufgetretenen Konzentrationsspitze gesondert behandelt wird.

Die Konzentrationen von Carbamazepin, Mecoprop und Diclofenac sind in Abbildung 35 bis Abbildung 37 dargestellt.

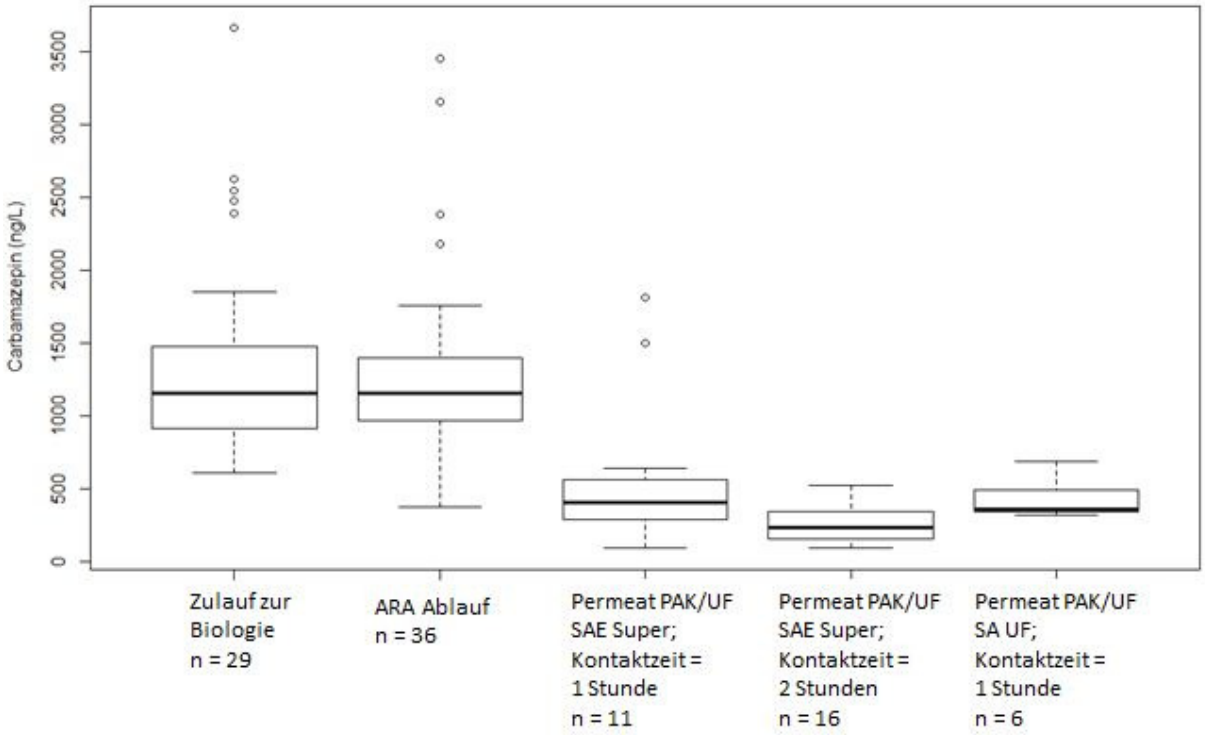


Abbildung 35 – Konzentrationen von Carbamazepin in Phase 2 – (Jeder Box-Whisker-Plotboxplot wird durch den Median als Linie, das obere 75% Quartil und das untere 25% Quartil dargestellt. Die Whiskers werden durch die Minimal- und Maximalwerte des Datensatzes bestimmt, die innerhalb eines 1.5 fachen des Interquartilabstands liegen. Die Ausreisser des Datensatzes werden als offene Kreise dargestellt.)

Die Darstellung zeigt keine erkennbare Reduktion der Carbamazepinkonzentration durch die biologische Reinigungsstufe. Eine Entfernung von Carbamazepin durch den PAK/UF Prozess ist bei Einsatz aller PAK und Kontaktzeiten deutlich erkennbar, wobei die geringsten Konzentration von Carbamazepin im Permeat des Prozesses bei Einsatz der PAK SAE Super bei einer Kontaktzeit von 2 Stunden gemessen wurde. Im Vergleich zu anderen Studien aus Lausanne und Dübendorf lag die Konzentration im Zulauf der ARA im hier betrachteten Fall deutlich höher. Die in Lausanne und Dübendorf gemessenen Konzentrationen von Carbamazepin im Zulauf der ARA lagen bei 250 – 500 ng/L. Weder in Lausanne noch in Dübendorf konnte eine Reduktion von Carbamazepin über die biologische Stufe gezeigt werden.

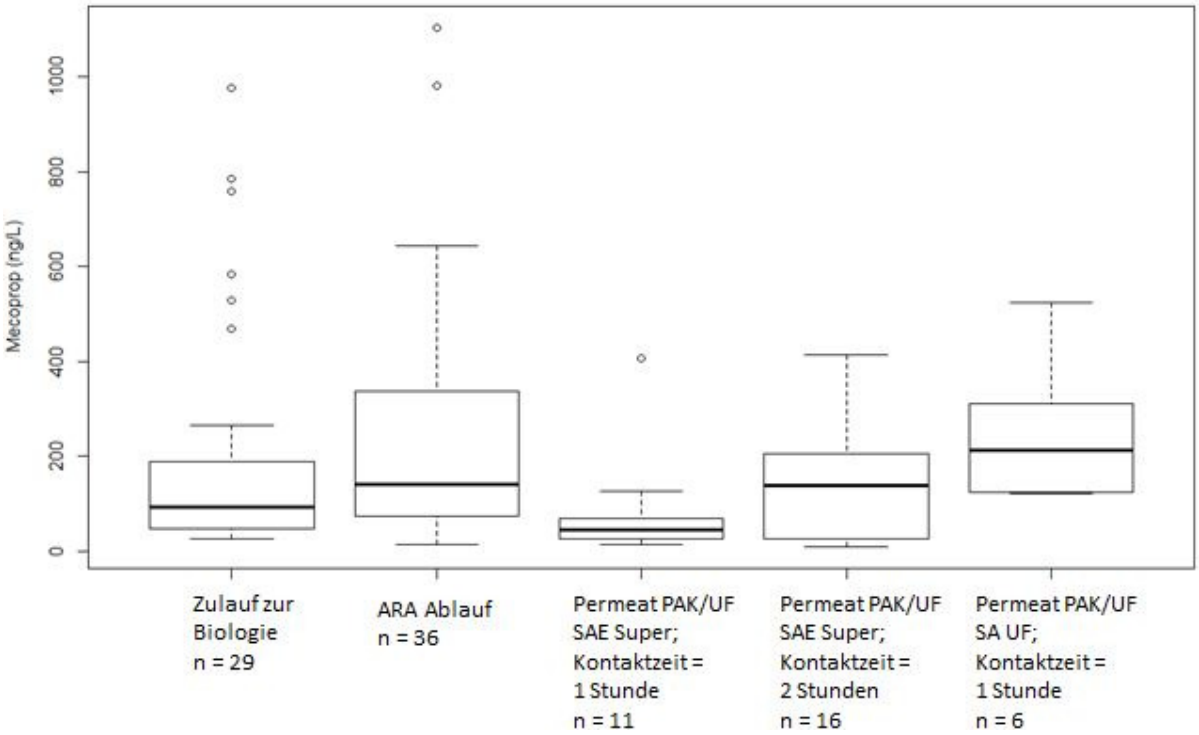


Abbildung 36 – Konzentrationen von Mecoprop in Phase 2 - (Jeder Box-Whisker-Plotboxplot wird durch den Median als Linie, das obere 75% Quartil und das untere 25% Quartil dargestellt. Die Whiskers werden durch die Minimal- und Maximalwerte des Datensatzes bestimmt, die innerhalb eines 1.5 fachen des Interquartilabstands liegen. Die Ausreisser des Datensatzes werden als offene Kreise dargestellt.)

Für Mecoprop liegt die Konzentration in allen Prozessströmen durchschnittlich unter 400 ng/L mit einigen kleineren Konzentrationserhöhungen im Zulauf und Ablauf der biologischen Reinigungsstufe. Eine signifikante Reduktion ist weder durch die biologische Stufe, noch durch die PAK/UF Prozesse erkennbar. Die niedrigsten Konzentrationen von Mecoprop konnten im Permeat des PAK/UF Prozesses bei Einsatz der PAK SAE Super bei einer Kontaktzeit von einer Stunde gemessen werden, wobei zu bemerken bleibt, dass in dieses Periode die Zulaufkonzentration zum PAK/UF Prozess mit 117 ± 84 ebenfalls am niedrigsten lag.

In anderen Studien in der Schweiz wurden unterschiedliche Konzentrationen von Mecoprop im Zulauf gemessen. So lag die Konzentration von Mecoprop im Zulauf der ARA Lausanne bei 400 – 600 ng/L während die Konzentration im ARA Zulauf in Dübendorf in zwei unterschiedlichen Messkampagnen bei 75 ng/L und 1602 ng/L. Sowohl in Lausanne als auch in Dübendorf konnte eine messbare Reduktion der Mecoprop Konzentration durch die biologische Reinigungsstufe gezeigt werden. Die Reduktion lag in Lausanne im Bereich von 30% über die Biologie während in Dübendorf in einer Messkampagne eine Reduktion von 90% erreicht wurde [26][13].

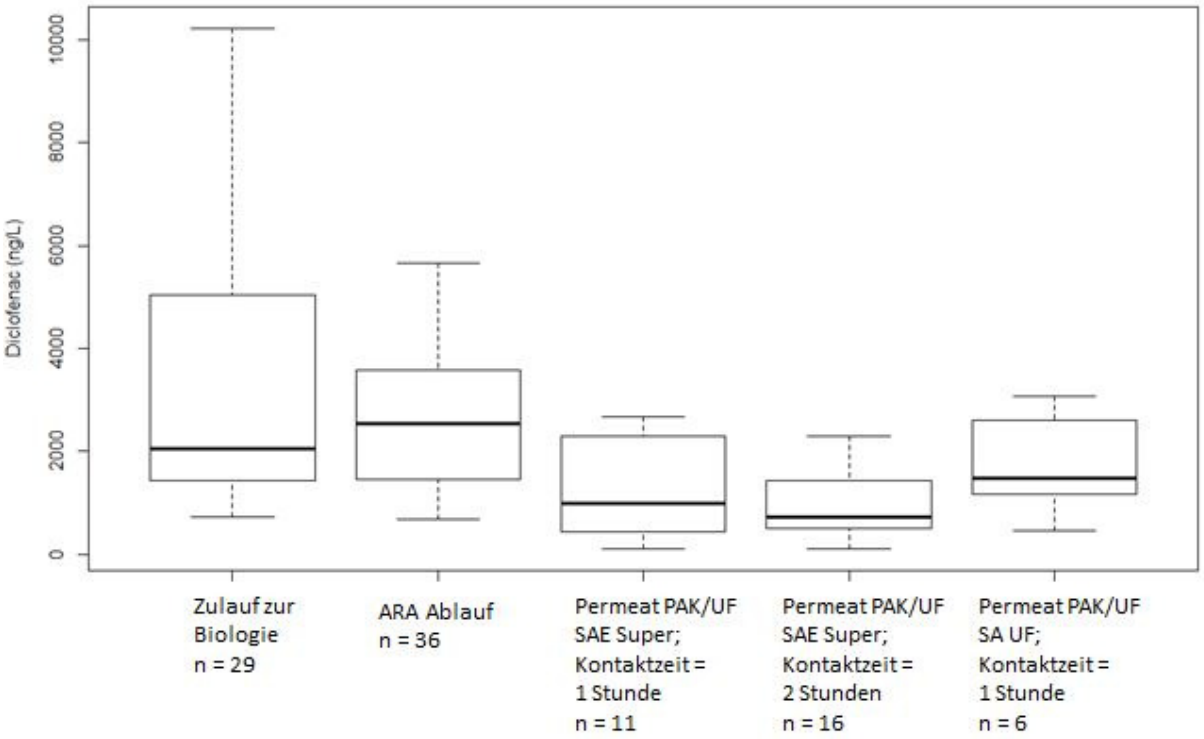


Abbildung 37 – Konzentrationsverlauf von Diclofenac in Phase 2 – (Jeder Box-Whisker-Plotboxplot wird durch den Median als Linie, das obere 75% Quartil und das untere 25% Quartil dargestellt. Die Whiskers werden durch die Minimal- und Maximalwerte des Datensatzes bestimmt, die innerhalb eines 1.5 fachen des Interquartilabstands liegen. Die Ausreisser des Datensatzes werden als offene Kreise dargestellt.)

Die Konzentration von Diclofenac im Zulauf zur ARA Birsfelden liegt in einem weiten Bereich bis zu Konzentrationen von 10 µg/L. Eine deutliche Verringerung der Konzentration von Diclofenac durch die biologische Reinigungsstufe ist an Hand der durchgeführten Messungen nicht ersichtlich. Diclofenac wird erst durch die PAK/UF Prozesse deutlich aus dem Ablauf der biologischen Stufe entfernt, wie in Abbildung 37 zu sehen ist. Dabei kann kein deutlicher Unterschied hinsichtlich der verwendeten PAK oder einer Kontaktzeit gezeigt werden, wobei die niedrigste Konzentration von Diclofenac bei Einsatz von SAE Super und einer Kontaktzeit von 2 Stunden gemessen wurde.

Bei einem im Project Micropoll verwendeten Abwasser aus Dübendorf (vgl. Zwickenpflug et al., 2010) und einem Abwasser aus Lausanne lagen die Konzentrationen von Diclofenac im Zulauf der im Bereich von 1000 – 1500 ng/L womit die in dieser Studie gemessenen Konzentrationen deutlich höher lagen. Auch die Konzentrationsschwankungen im Zulauf bis zu 10 µg/L sind auffällig hoch [13],[26].

Konzentrationsspitze von Sulfamethoxazol und deren Auswirkungen

Wie in der ersten Projektphase in der zwei unterschiedliche PAK/UF Prozesse untersucht und verglichen wurden, konnte auch in der Pilotierungsphase eine Konzentrationsspitze von Sulfamethoxazol im Zulauf der ARA nachgewiesen werden. Die Konzentrationsspitze lag im Bereich von 30 µg/L wobei der Median in der Pilotierungsphase im Zulauf der ARA Birs bei 930 ng/L lag. Die Konzentrationsspitze und deren Auswirkungen in den untersuchten Prozessströmen ist in Abbildung 38 dargestellt.

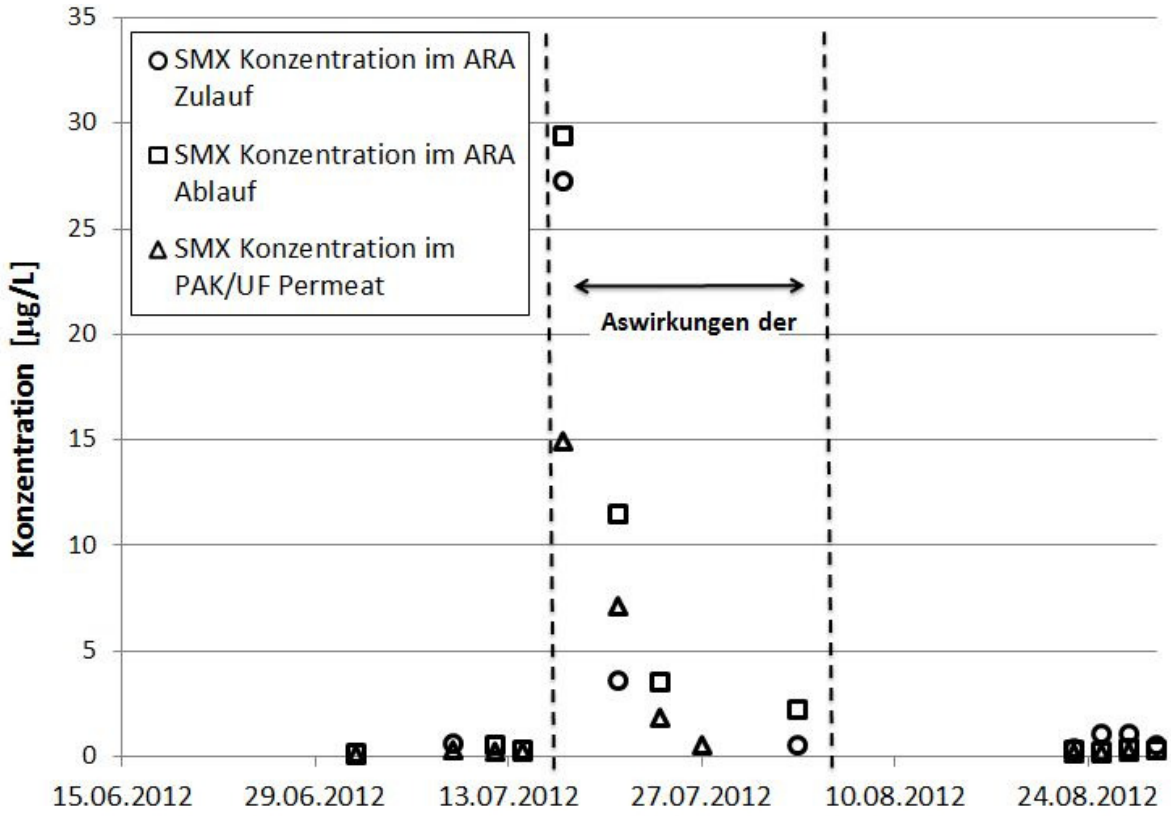


Abbildung 38 – Konzentrationsspitze von SMX in Phase 2

Besonders deutlich ist zu sehen, dass die Konzentration von SMX im ARA Ablauf im gleichen Probennahmezeitraum höher ist als die des Zulaufs und damit die errechnete Entfernung über die biologische Stufe für den Zeitpunkt negativ ist. Auch in den Probennahmezeiträumen nach dem Auftreten der Konzentrationsspitze liegen die Konzentrationen im ARA Ablauf höher als die des Zulaufs.

Dies ist hauptsächlich mit der Betriebsweise der SBR und der Art der Probennahme zu erklären. Da die SBR nicht komplett entleert werden, verbleibt ein Teil des, als Konzentrationsspitze, auftauchenden Stoffes über einen längeren Zeitraum im SBR und wird mit, im Zeitverlauf abnehmender Konzentration, über mehrere Teilentleerungszyklen in den Ablauf freigegeben. Somit kommt es zu einer Abflachung aber auch Verbreiterung der

Konzentrationsspitze im ARA Ablauf. Für Substanzen mit Konzentrationsspitzen im Zulauf bedeutet dies eine „scheinbar“ negative Entfernung durch die Biologie.

Der zweite Einflussfaktor auf die verzerrte Darstellung der Abtrennung durch die Biologie ist die volumenproportionale Probennahme vor den SBR im Gegensatz zu der kontinuierlichen in im Zulauf und Permeat des PAK/UF Prozesses.

Die Betriebsweise der SBR in Kombination mit der unterschiedlichen Probenahmeweise vor der biologischen Stufe und der im Zulauf zu den PAK/UF Prozessen lässt keine zuverlässige Aussage über die Entfernungsleistung der biologischen Stufe zu. Hauptgrund ist die zeitlich variierende Zulaufwassermenge zur ARA Birsfelden und die zeitlich variierende Aufenthaltszeit des Wassers in den SBRs die bei der Probennahme im Zulauf zu den PAK/UF Prozessen nicht berücksichtigt werden konnte.

In weiteren Studien zur Entfernung von Mikroverunreinigungen in der Schweiz wurden Konzentrationen von Sulfamethoxazol im Zulauf zu einer ARA in Lausanne und einer ARA in Dübendorf im Bereich von 300 - 900 ng/L nachgewiesen. Bei Nichtberücksichtigung der Konzentrationsspitze lagen die Konzentrationen in der ARA Birs unter Normalbedingungen im gleichen Bereich. Für den Stoff Sulfamethoxazol konnte sowohl in Lausanne als auch in Dübendorf, mit Ausnahme einer Messkampagne, eine leichte Reduktion über die biologische Reinigungsstufe festgestellt werden.

4.4.2.1 Entfernung durch den PAK/UF Prozess

Die in der Pilotierungsphase berechnete Entfernung von Mikroverunreinigungen für die beiden untersuchten PAK bei unterschiedlichen Kontaktzeiten über den PAK/UF Prozess ist in Abbildung 39 illustriert.

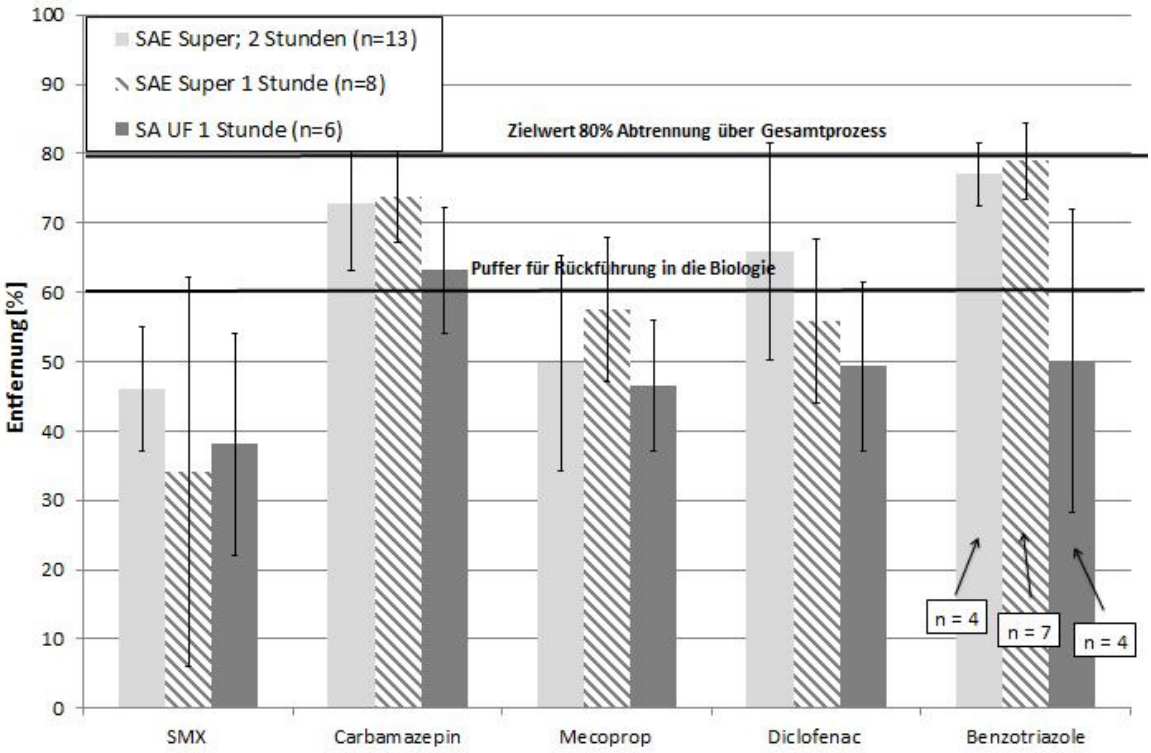


Abbildung 39 – Entfernung von Mikroverunreinigungen in Phase 2

Wie in Abbildung 39 zu sehen, liefert die PAK SAE Super bei 2 Stunden Kontaktzeit die beste Abtrennung hinsichtlich der untersuchten Mikroverunreinigungen. Die PAK SA UF bei einer Kontaktzeit von einer Stunde als auch die SAE Super bei gleicher Kontaktzeit zeigen ähnliche etwas niedrigere mittleren Entfernungen bei höheren Standartabweichungen.

Bei der Entfernung in Phase zwei kam es bei der zu Phase 1 vergleichbaren Kontaktzeit von 2 Stunden zu einer leicht geringeren mittleren Entfernung (vgl. Abbildung 40). Die Unterschiede liegen jedoch im Bereich der Standardabweichung und werden mit den etwas höheren Konzentrationsschwankungen im Zulauf der ARA und einer etwas schwächeren Durchmischung des Kontaktbehälters erklärt.

Der Effekt von Konzentrationsspitzen auf den PAK/UF Prozess konnte in Phase 2 nicht beobachtet werden. Dies wird damit erklärt, dass der Prozess mit 350-420 L/h (im Gegensatz zu 12 – 16 L/h in Phase I) wesentlich mehr Wasser aus dem Puffertank bezogen hat, und somit für eine schnellere Anpassung der Konzentrationen im Puffertank gesorgt hat als noch in Phase 1. Somit wurde der Effekt der Verzerrung von Konzentrationsspitzen im Puffertank stark verringert.

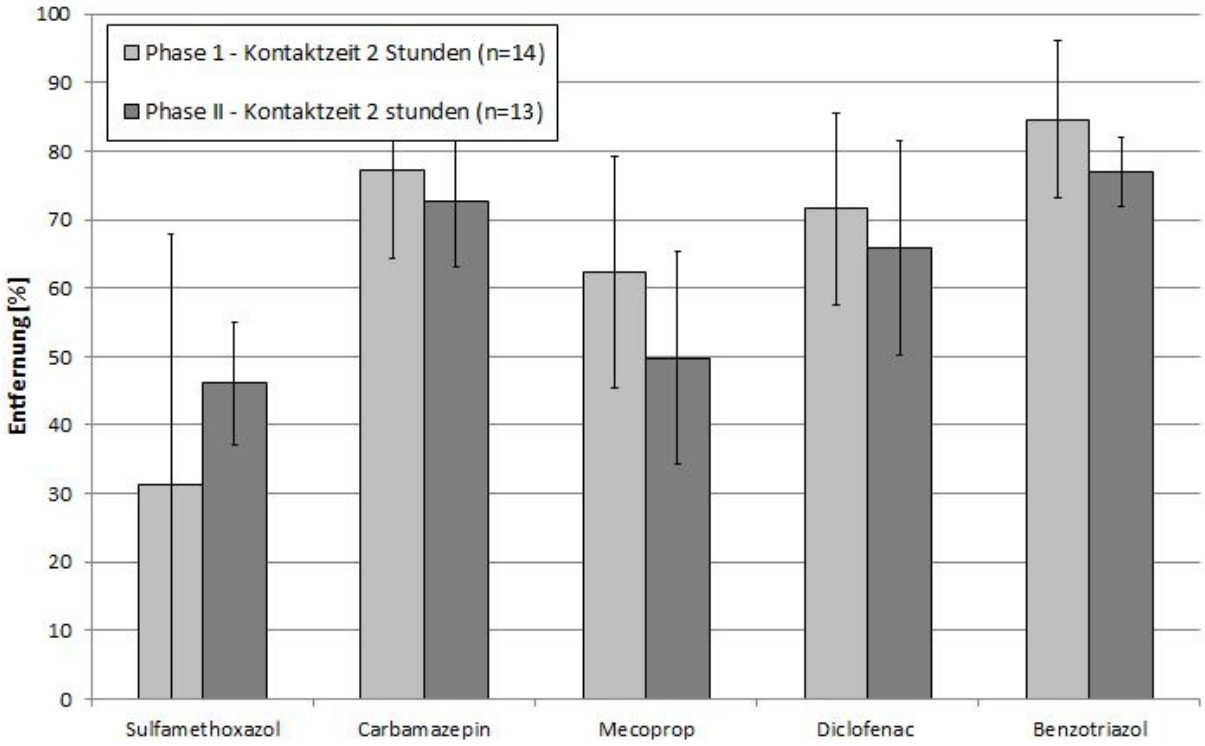


Abbildung 40 – Vergleich der Entfernung von Mikroverunreinigungen Phase I und Phase II

4.5 Membranintegrität - Rasterelektronenmikroskopie

Von denen in Phase 1 eingesetzten Membranen wurden nach dem Betrieb über sechs Monate verschiedene Proben aus verschiedenen Stellen des Moduls genommen. Die Proben waren ungefähr 5 cm lang und wurden zunächst in einer Natriumhypochlorit-Lösung (50 ppm aktives Chlor) über die Dauer von 24 Stunden eingelegt, um organisches Fouling auf der Membran abzulösen. Im Folgenden wurden die Membranen mit ddH2O abgewaschen und für die REM Untersuchung vorbereitet.

Ausgewählte Bilder der REM Analyse der gedrückten und getauchten Membran ist in Abbildung 41 dargestellt.

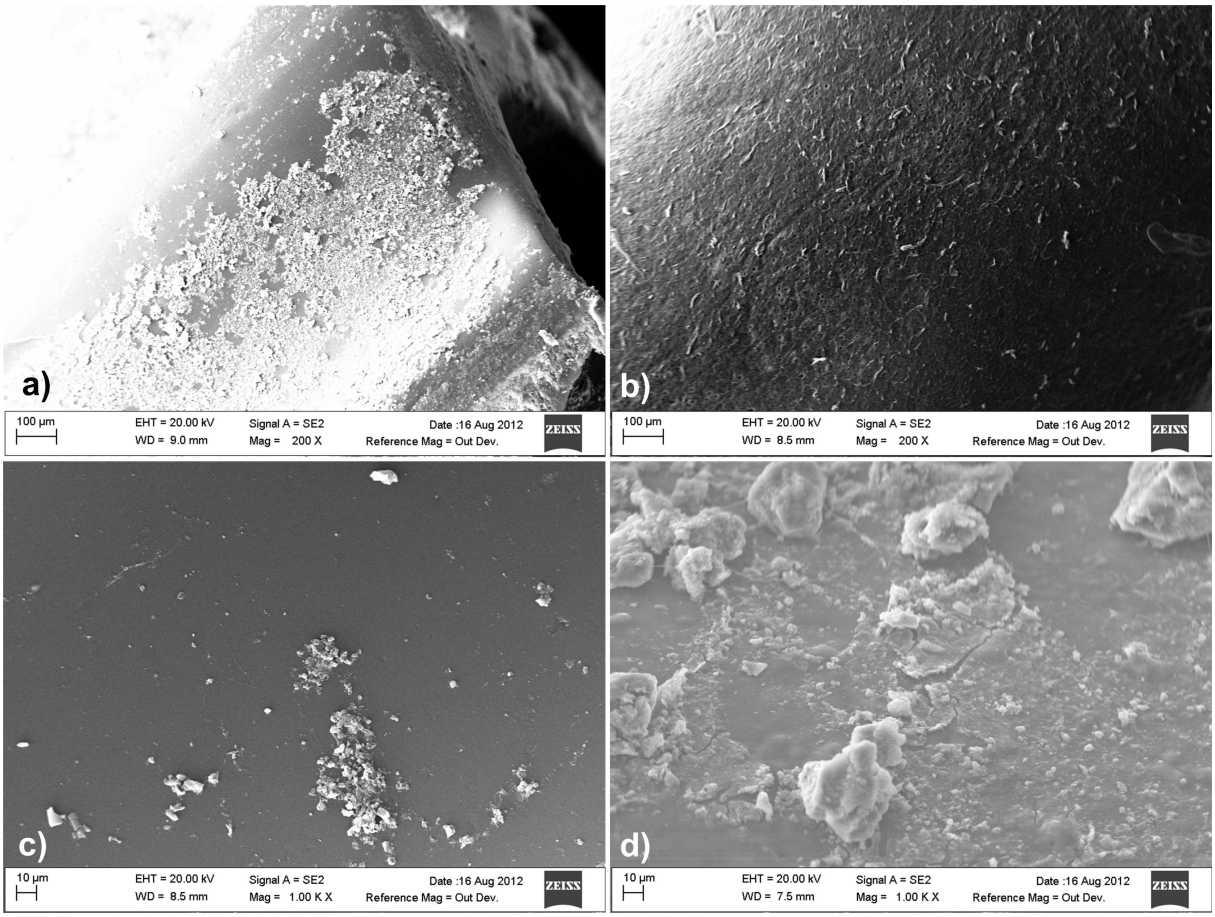


Abbildung 41 – REM Aufnahmen der Membranen aus Phase I

Abbildung 41 a) und b) zeigen die gedrückte und getauchte Membranoberfläche bei einer Vergrösserung um den Faktor 200 während Abbildung 41 c und d) eine Vergrösserung um den Faktor 1000 darstellt.

Nach der Vorbereitung der Membranproben konnte auf der gedrückten Membran eine nahezu flächendeckende schwarze Deckschicht beobachtet werden, während sich die Oberfläche der getauchten Membran bräunlich darstellte.

Bei Betrachtung der gedrückten Membranoberfläche unter dem REM (a) ist ersichtlich, dass sich im Laufe des Betriebs eine Deckschicht aus PAK auf der Membranoberfläche gebildet hat. Eine Vergrösserung um den Faktor 1000 zeigt, dass die PAK Deckschicht aus der kleinen PAK Fraktion <10 µm besteht (c).

Die Ansicht der getauchten Membran zeigt nahezu keine PAK auf der Membranoberfläche. Vielmehr zeigt sich, dass die bräunliche Färbung der Membran von einer als organisches Fouling angesehenen Schicht bedeckt ist (siehe (b)). Bei einer Vergrösserung um den Faktor 1000 wurde an einigen Stellen ein Aufbrechen der Deckschicht, durch das Trocknen der Proben vor der REM Untersuchung, sichtbar. Die Fouling Schicht bedeckte die Membran komplett.

Es wird davon ausgegangen, dass die PAK Schicht auf der gedrückten Membran durch die vergleichbar hohen Flüsse und die Dead – End Betriebsweise begünstigt wurde und zur guten Membranleistung beigetragen hat. Es kann weiter davon ausgegangen werden, dass eine solche Deckschicht, die Beanspruchung der Membran durch Abrasion durch PAK stark mindert und somit zu einer längeren Lebensdauer der Membran beiträgt.

Das Fehlen einer solchen PAK Schicht auf der getauchten Membran wird dem geringeren Fluss und der Betriebsweise mit Belüftung zugeschrieben. Durch die kontinuierliche Belüftung der Membran bei geringen Flüssen wurde der PAK keine Möglichkeit gegeben, sich an der Membranoberfläche abzusetzen.

4.6 Ergebnisse zur zusätzlichen Vorabtrennung der PAK

4.6.1 Hydrozyklon

Der Hydrozyklon wurde mit Unterlaufdüsen mit einem Innendurchmesser von 3 mm, 5 mm und 7 mm bei ansteigenden Zulaufvolumenströmen betrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Produktausbeute sind in Abbildung 42 dargestellt. Da die Druckentwicklung unabhängig von der verwendeten Unterlaufdüse war, ist der Druckverlauf repräsentativ für alle Versuche.

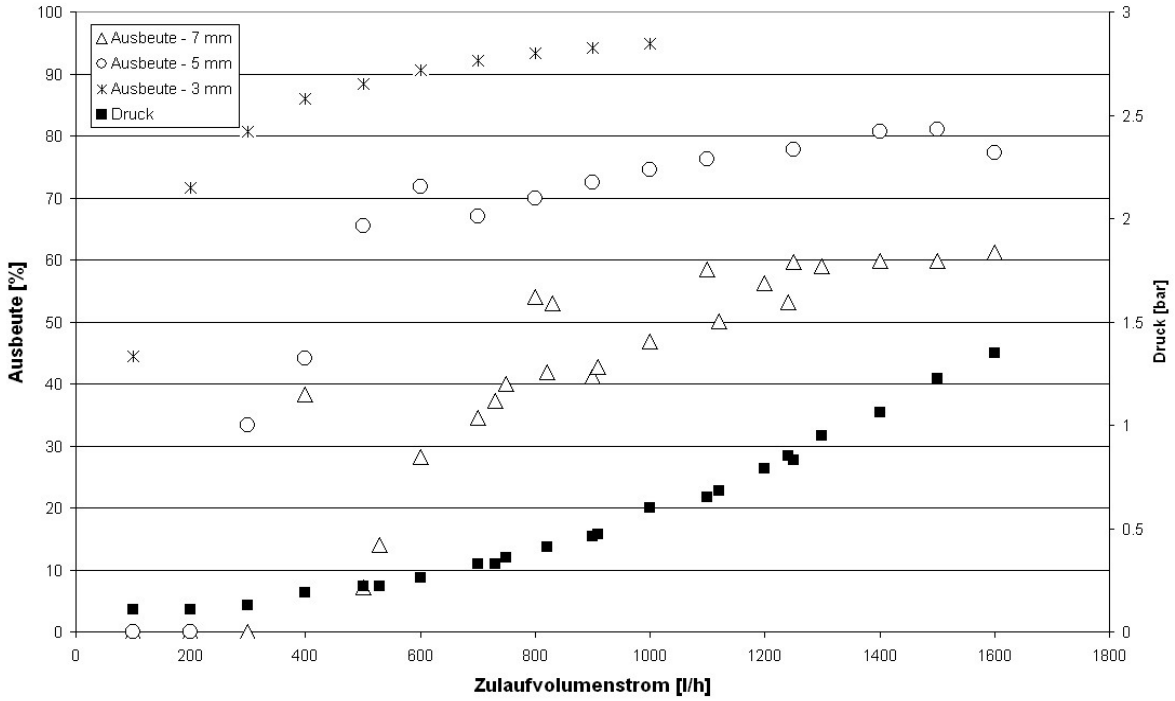


Abbildung 42 - Volumenströme bei unterschiedlichen Unterlaufdüsen und Zulaufvolumenströmen

Die Tests zeigten, dass mit einem Unterlaufdurchmesser von 7 mm keine ausreichende Ausbeute erzielt werden konnte. Die Ergebnisse deuten einen instabilen Betrieb des Hydrozyklons bei geringen Zulaufvolumenströmen an, was sich in schwankenden Ausbeuten bemerkbar macht. Auch während der Tests wurden in unregelmässigen Abständen plötzliche Druckabfälle beobachtet, welche mit einer Veränderung der Volumenstromauftrennung einhergingen. Dies kann mit einem Zusammenbrechen des sich ausbildenden Wirbels im Zyklon erklärt werden. Es scheint einen Druckbereich zu geben, in dem sich ein nicht stabiler Wirbel ausbildet. Dies war besonders bei Einsatz des Unterlaufs mit Innendurchmesser 7 mm zu beobachten.

Deshalb wurden die weiterführenden Untersuchungen zur Feststoffabtrennung mit Unterlaufdüsen mit Innendurchmesser 3 mm und 5 mm fortgesetzt.

Der Einsatz der Unterlaufdüse mit 3 mm Innendurchmesser erzielte nahezu keine Feststoffabtrennung. Der Grund hierfür ist zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt, deshalb sind ausschliesslich Ergebnisse der Versuche an der Unterlaufdüse mit 5 mm Innendurchmesser in Abbildung 43 dargestellt.

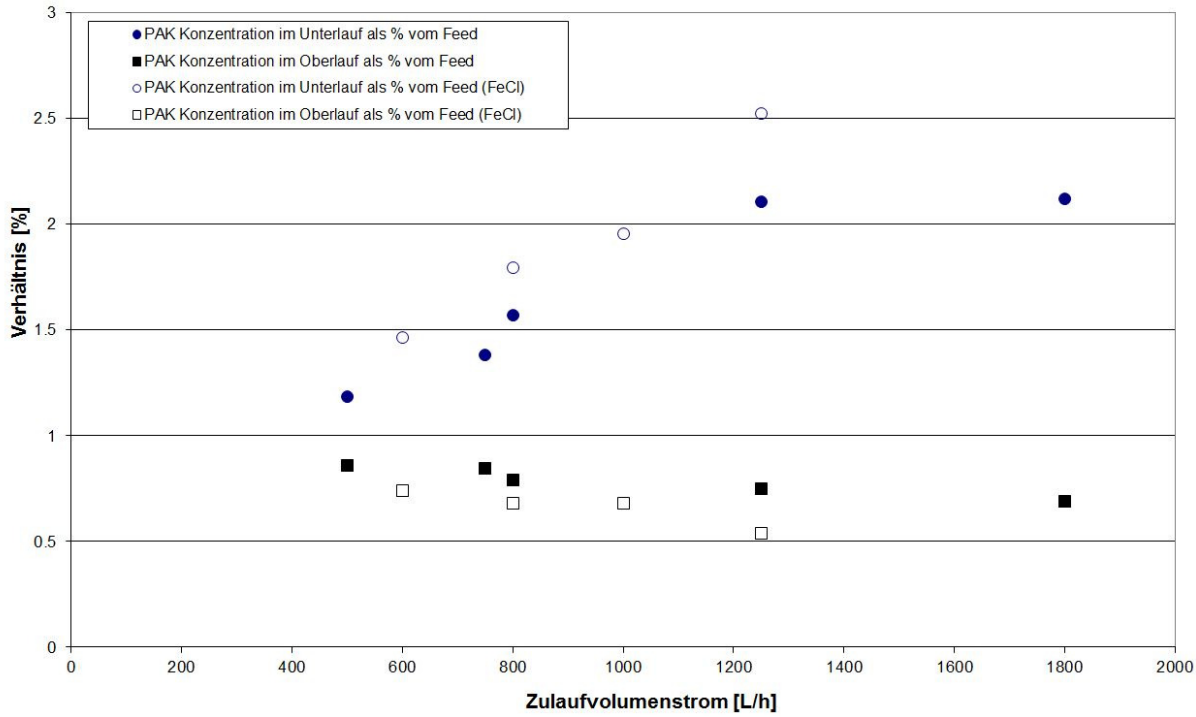


Abbildung 43 - Abtrennleistung mit Unterlaufdüse - Innendurchmesser 5 mm

Durch die Zugabe von 100 mg/L Fe^{3+} konnte eine geringfügige Steigerung des Rückhalts erzielt werden.

Der Rückhalt der PAK konnte in keinem Betriebszustand über 50% gesteigert werden. Des Weiteren ist die Ausbeute des Hydrozyklons für den vorliegenden Anwendungsfall nicht ausreichend.

4.6.2 Lamellenabscheider

Es wurden zwei Versuche, über einen Zeitraum von je drei Stunden erfolgreich durchgeführt. Proben wurden in Abständen von 30 Minuten an allen drei Volumenströmen genommen und durch GUS-Bestimmung der Rückhalt berechnet.

Die berechneten Rückhalten für die zwei Betriebszustände des Lamellenabscheiders sind in Abbildung 44 gegeben.

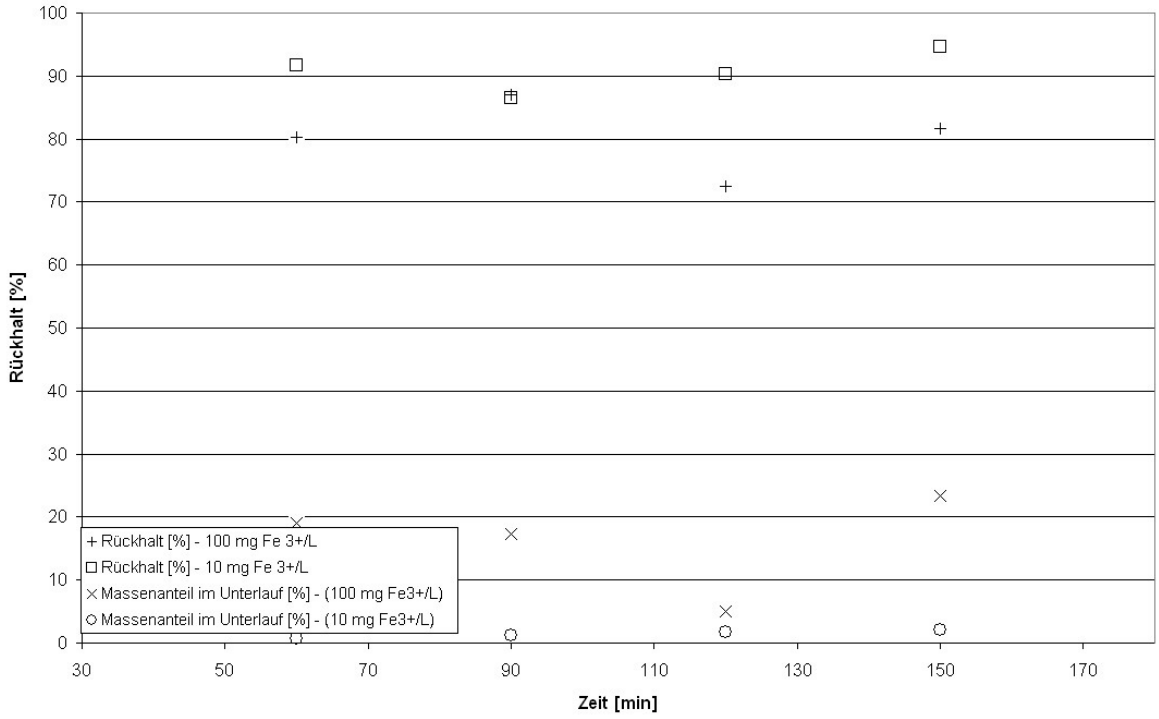


Abbildung 44 - Abtrennverhalten des untersuchten Lamellenabscheiders

Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass der PAK Rückhalt des Lamellenabscheiders im Zeitverlauf über 2 Stunden bei ungefähr 90% der Ausgangsdosierung bei zusätzlicher Dosierung von 10 mg Fe^{3+}/L und 80% bei zusätzlicher Dosierung von 100 mg Fe^{3+}/L liegt. Eine nähere Betrachtung der Volumenströme um den Lamellenabscheider und deren Feststoffkonzentration zeigt ebenfalls, dass der Feststoffanteil, der über den Unterlauf aus dem Lamellenabscheider ausgetragen wird, bei einer Dosierung von 100 mg Fe^{3+}/L ungefähr 20% des Zulaufmassenstroms beträgt, während er bei einer Dosierung von 10 mg Fe^{3+}/L bei nur 2% liegt. Da die Membransysteme in Phase I auch nicht-vorbehandelte PAK-Suspension gut filtrieren konnten, wurde auf eine weitere Einbindung einer Vorbehandlung verzichtet.

5 Schlussfolgerung und Gesamtbetrachtung

Membranbetrieb

Die Prozesskombination PAK/UF zeigte sich als mögliche tertiäre Reinigungsstufe für die Entfernung von Mikroverunreinigungen aus dem Ablauf von ARAs. Sowohl in der Ausführung als gedrückter Prozess als auch als getauchter Prozess, war ein stabiler Betrieb bei guten Permeabilitäten und hohen Ausbeuten von über 90% möglich.

Der Betrieb des gedrückten PAK/UF Prozess war dabei energetisch günstiger und, durch die variierbaren Permeatflüsse, flexibler. Der Einsatz von $FeCl_3$ hatte einen stark positiven Einfluss auf den Betrieb der gedrückten Membran.
Unterschiedliches Prozessverhalten des gedrückten Prozesses in der Versuchsphase und der Pilotierungsphase zeigen weitere Optimierungsmöglichkeiten auf.
Bei Verwendung einer Membranfiltration zur Abtrennung von PAK aus dem Ablauf einer ARA ist sicherzustellen, dass das periodisch durchgeführte Reinigungsprogram ausreicht, um ein Verblocken der Membranfasern mit PAK zu verhindern. Dazu können Feststoffmessungen im Rückspülwasser behilflich sein, um festzustellen ob die eingetragene PAK über die periodischen Reinigungsschritte ausgetragen wird. Eine eventuelle Verblockung ist vergleichsweise schnell mit Standartreinigungsmechanismen wie Rückspülung oder Forward flush zu beheben.
Mit der erreichten Permeabilität von 290 $L/m^2/h/bar$ bei einem Fluss von 80 $L/m^2/h$ kann der resultierende durchschnittliche TMP auf 0.28 bar bestimmt werden. Für den Energiebedarf einer grosstechnischen Ausführung des PAK/UF Prozesses, kann unter Einbeziehung eines zusätzlichen Druckverlustes über die gesamte Anlage, Korrekturen für die Wirkungsgrade der Pumpen, anderer Betriebspunkte und dem Energieverbrauch für die Fällung ein Bedarf von 0.075 kWh/m^3 angenommen werden.

Membranintegrität

Beide in der ersten Projektphase untersuchten Membranen zeigten keinerlei Schädigungen durch den Betrieb mit PAK.
Der Betrieb der gedrückten Membran mit PAK resultierte in der Ausbildung einer nahezu flächendeckenden PAK Schicht auf der Membran, vor der ausgegangen wird, dass diese die Membran vor Abrasion durch die PAK schützt.
Untersuchungen des Biopolymer Rückhalts durch die untersuchten Membranen zeigte über die gesamte Betriebszeit einen stabilen Rückhalt, was als zusätzliches Anzeichen einer intakten Membran gedeutet wird.

Abtrennung von Mikroverunreinigungen

Über die Projektlaufzeit konnten erhebliche Konzentrationsspitzen der Substanz Sulfamethoxazol nachgewiesen werden. Die Konzentrationsspitzen hatten unterschiedliche Auswirkungen auf die beiden untersuchten PAK/UF Prozesse und reduzierten die Entfernung unterschiedlicher Mikroverunreinigungen teilweise erheblich. Das getauchte System war stärker von der Konzentrationsspitze betroffen, was auf Desorptionseffekte im getauchten System hindeutet.

Unter normalen Betriebsbedingungen waren beide PAK/UF Prozesse in der Lage die untersuchten Mikroverunreinigungen zu 60%-90% aus dem Ablauf der ARA zu entfernen.

Die Untersuchung unterschiedlicher PAK Typen und Kontaktzeiten während der Pilotierung des gedrückten PAK/UF Prozesses zeigte eine bessere Eignung der PAK SAE Super im Vergleich zu SA UF bei einer Kontaktzeit von einer Stunde. Obwohl die höchste Entfernung von Mikroverunreinigungen durch die PAK SAE Super bei einer Kontaktzeit von 2 Stunden erzielt, wurde war die Steigerung gegenüber einer Kontaktzeit von einer Stunde nur gering.

Auf Grund der Ergebnisse anderer Studien, in denen gezeigt werden konnte, dass eine Rückführung der PAK in die biologische Reinigungsstufe die Entfernung von Mikroverunreinigungen deutlich steigert, kann davon ausgegangen werden, dass der hier untersuchte PAK/UF Prozess, bei einer Realisierung mit Rückführung der PAK in die biologische Stufe, eine Entfernung aller hier untersuchten Mikroverunreinigungen in Höhe der gesetzlich vorgeschlagenen 80% erreicht.

6 Literatur

[1] Babick Frank, Übungsaufgaben, Strömungsprobleme der MVT, TU Dresden, LS Mechanische Verfahrenstechnik. URL: http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_maschinenwesen/ifvu/mvt/downloads/seminar_strpr/zyklon_1.pdf; gefunden: 05.03.2011

[2] Funktionsprinzip der Wasseraufbereitung; URL: http://web.unitracc.de/unitracc/learning/presentations/detail/presentation_modus.vm?position=34&name=0000025886

[3] Götz, C.W., C. Abegglen, C.S. McArdell, M. Koller. H. Siegrist, J. Hollender, M. Schärer (2010): Mikroverunreinigungen - Beurteilung weitergehender Abwasserreinigungsverfahren anhand Indikatorsubstanzen. gwa 4/2010: 1-9

[4] Giger W., C. Schaffner, H.P. Kohler (2006): Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. Environmental Science & Technology 40: 7186-7192

[5] Hollender et al., Elimination of organic micropollutants in a municapal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration, Environmental Science and Technology, 2009, (20), 7862-7869.

[6] Huber Stefan. A., Characterisation of NOM in Drinking and Waste Waters with Special Emphasis on Membrane Techniques using LC-OCD (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection - Organic Nitrogen Detection), DOC-LABOR Dr. HUBER, Karlsruhe, Germany. *[Presentation]*

[7] Huber Stefan. A., DOC-LABOR Dr. HUBER, Presentation Huber UNI_AS 2010-07-05, Karlsruhe, Germany

[8] Ivashechkin Pavel, Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser, Dissertation, Fakultät für Bauingenieurwesen, RWTH, 2006.

[9] Jekel Martin, Verminderung von organischen Spurenstoffen im Abwasserbereich zur Gewässerentlastung, Symposium Aktivkohle, Mannheim, 2010

[10] Katzner Christian, Nanofiltration und Pulverkohle; Ein Hybridverfahren für die Behandlung von Kläranlagenablauf zur hochwertigen Wasserwiederverwendung, i-net BASEL, GreentechEvent – 14. Oktober 2010

[11] Kraipech Wanwilai et al., The performance of the empirical models on industrial hydrocyclone design, Int. J. Miner. Process. 80 (2006) 100-115.

[12] Loos R., G. Locoro, S. Contini (2010): Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. Water Research 44: 2325–2335

[13] Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., de Alencastro, F., Rossi, L. (2011) Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne).. Ville de Lausanne, http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11218/11223/index.html?lang=de

[14] Mayer Gabriele et al., Numerische Simulation des Betriebsverhaltens von Hydrozyklonen.

[15] Metzger Steffen, Abwasserbehandlung mit Pulveraktivkohle - Ein Verfahrensvergleich, Symposium Aktivkohle, Mannheim, 2010.

[16] Nödler K., T. Licha, K. Bester, M. Sauter (2010) Development of a multi-residue analytical method, based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry, for the simultaneous determination of 46 micro-contaminants in aqueous samples. Journal of Chromatography A, 1217: 6511–6521

[17] Novotny et al., Quanitification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon. Environmental Science and Technology, 2007, (6), 2050-2055.

[18] Numerische Simulation des Betriebsverhaltens von Hydrozyklonen; Chemie Ingenieur Technik (75) 3/2003 S. 227-232.

[19] Rovinsky Lev A., Application of Seperation Theory to Hydrocyclone Design, Journal of Food Engineering 26 (1995) 131-146

[20] Saravia Florencia, Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchungen von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe 2009.

[21] Schröder Reinhard et al., Einsatz von Lamellenabscheidern, Acta Montanisstica Slovaca, Rocnik 6 (2001), 3, 195-200.

[22] Stalter Daniel et al., Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon sewage effluents using an in vivo tests battery, Water research 44 (2010) 2610-2620.

[23] Ternes T.A., M. Bonerz, N. Herrmann, D. Löffler, E. Keller, B. Bago Lacidab, A.C. Alder (2005): Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC/tandem MS and GC/MS. Journal of Chromatography A, 1067: 213–223

[24] Tomas J., Vorlesungsskript Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 11.03.2010

[25] Zhang Z.L., J.L. Zhou (2007): Simultaneous determination of various pharmaceutical compounds in water by solid-phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1154: 205–213

[26] Zwickenpflug B., et al. , Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Abschlussbericht Dübendorf 2010

[27] Hummel, D., D. Loeffler, G. Fink, T.A. Ternes (2006). Simultaneous Determination of Psychoactive Drugs and Their Metabolites in Aqueous Matrices by Liquid Chromatography Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol. 40: 7321-7328

[28] - Loos, R., G. Locoro, S. Contini (2010). Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis. Wat. Res. 44: 2325 – 2335

7 Anhang

7.1 Berechnung der Ausbeute des getauchten Prozesses

Die Ausbeute des getauchten Membransystems ist durch folgende Formel gegeben:

(1)-1 $$Ausbeute = \Phi = \frac{\mathrm{Pr}\,odukt}{Rohwasser}$$

Für die Berechnung der Ausbeute ist die Prozessführung und die im Folgenden gegebenen Parameter zu berücksichtigen:

Filtrationszeit = t_F

Rückspülzeit = t_R

Rückspülzeit während CEB = $t_{R,CEB}$

Anzahl der Rückspülungen pro Reinigung = $n_{R,CEB}$

Filtrationsfluss = $\dot{V}_F$

Rückspülfluss = $\dot{V}_R$

Rückspülfluss während CEB = $\dot{V}_{R,CEB}$

Zeit zwischen zwei Reinigungen = RI

(1)- 2

$$\Phi = \frac{\frac{RI}{(t_F + t_B)} \cdot \left(t_F \cdot \dot{V}_F - t_B \cdot \dot{V}_B\right) - t_{R,CEB} \cdot \dot{V}_{R,CEB} \cdot n_{R,CEB}}{\frac{RI}{(t_F + t_B)} \cdot (t_F + t_B) \cdot \dot{V}_B + t_F \cdot \dot{V}_F}$$

7.2 Berechnung der Ausbeute des gedrückten Prozesses (Phase I)

Die Ausbeute einer Membranfiltration ist durch folgende Formel gegeben:

(1) -3

$$Ausbeute = \Phi = \frac{\text{Pr}\,odukt}{EingeststesRohwasser} = 1 - \frac{Abwasser}{Verwen\,\text{det}\,esRohwasser}$$

Für die Berechnung der Ausbeute ist die Prozessführung und die im Folgenden gegebenen Parameter zu berücksichtigen:

$$Filtrationszeit = t_F$$
$$Rückspülzeit = t_R$$
$$Forwardflushzeit = t_{FF}$$
$$Einweichzeit = t_W$$
$$Aussühlzeit = t_{R,CEB}$$
$$Dosierzeit, CEB = t_{D,CEB}$$
$$Zwischenfiltrationszeit = t_{F,CEB}$$

$$Filtrationsfluss = f_F$$
$$Rückpülfluss = f_R$$
$$Forwardflushvolumenstrom = \dot{V}_{FF}$$
$$Membranfläche = A$$

$$CEB_Intervall = ZZ$$

(1) - 4

$$\Phi = \frac{ZZ \cdot 2 \cdot (t_F \cdot f_F - t_R \cdot f_R) + t_{F,CEB} \cdot f_F - 2 \cdot f_R (t_{R,CEB} + t_{D,CEB})}{2 \cdot ZZ \cdot (f_F \cdot t_F + \frac{\dot{V}_{FF}}{A} \cdot t_{FF}) + t_{F,CEB} \cdot f_{F,CEB}}$$

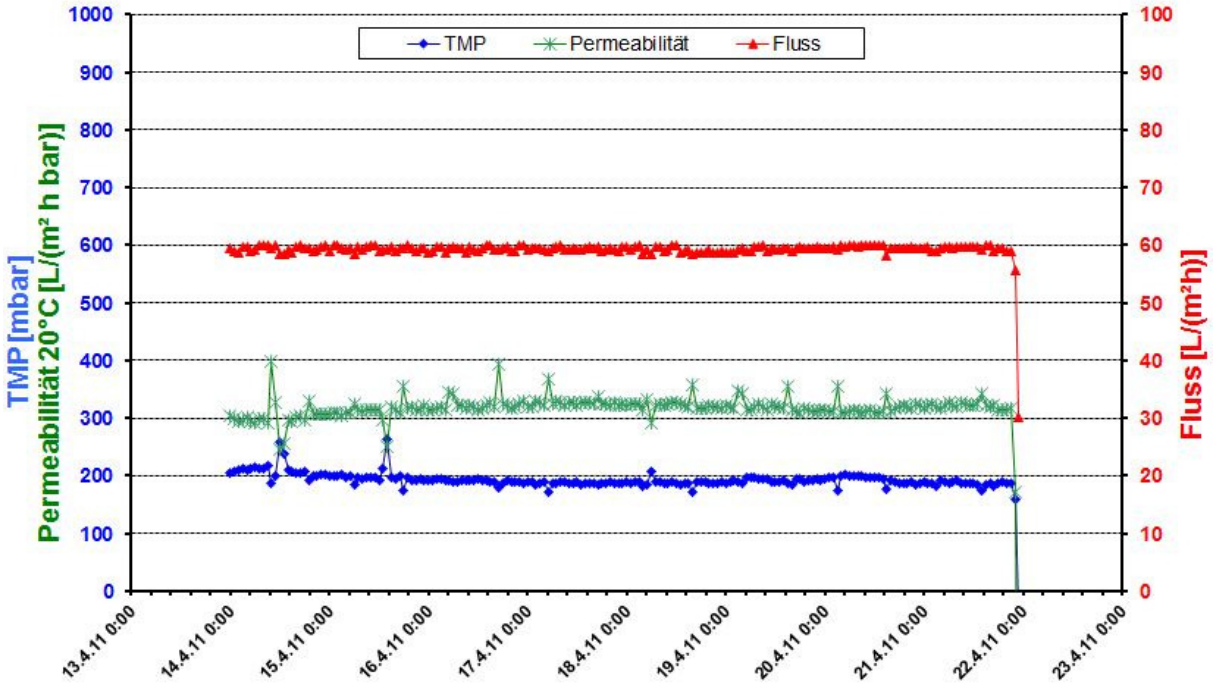


Abbildung A 1 – Gedrückte Membran: Stabiler Betriebspunkt 1

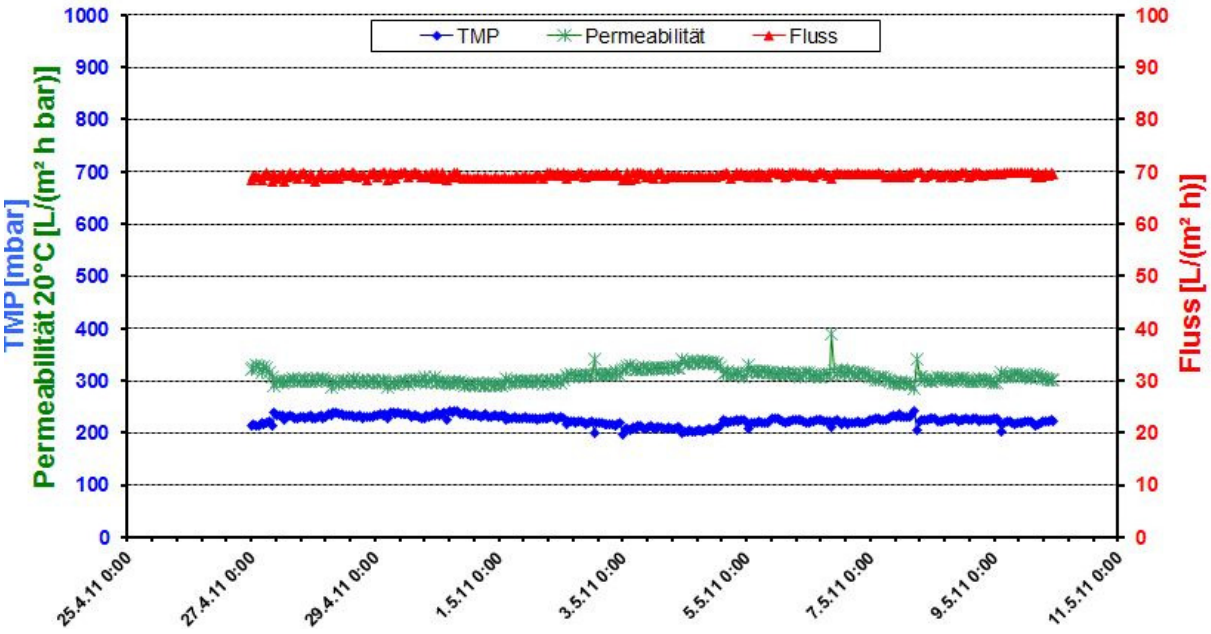


Abbildung A 2 – Gedrückte Membran: Stabiler Betriebspunkt 2

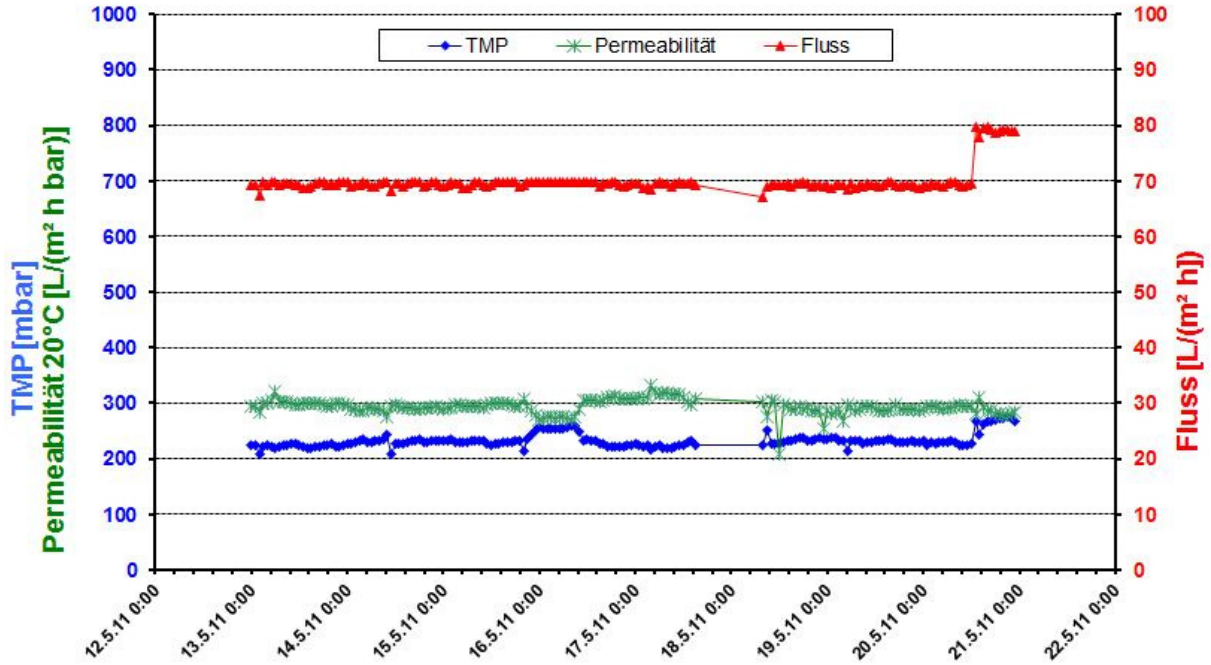


Abbildung A 3 – Gedrückte Membran: Stabiler Betriebspunkt 3

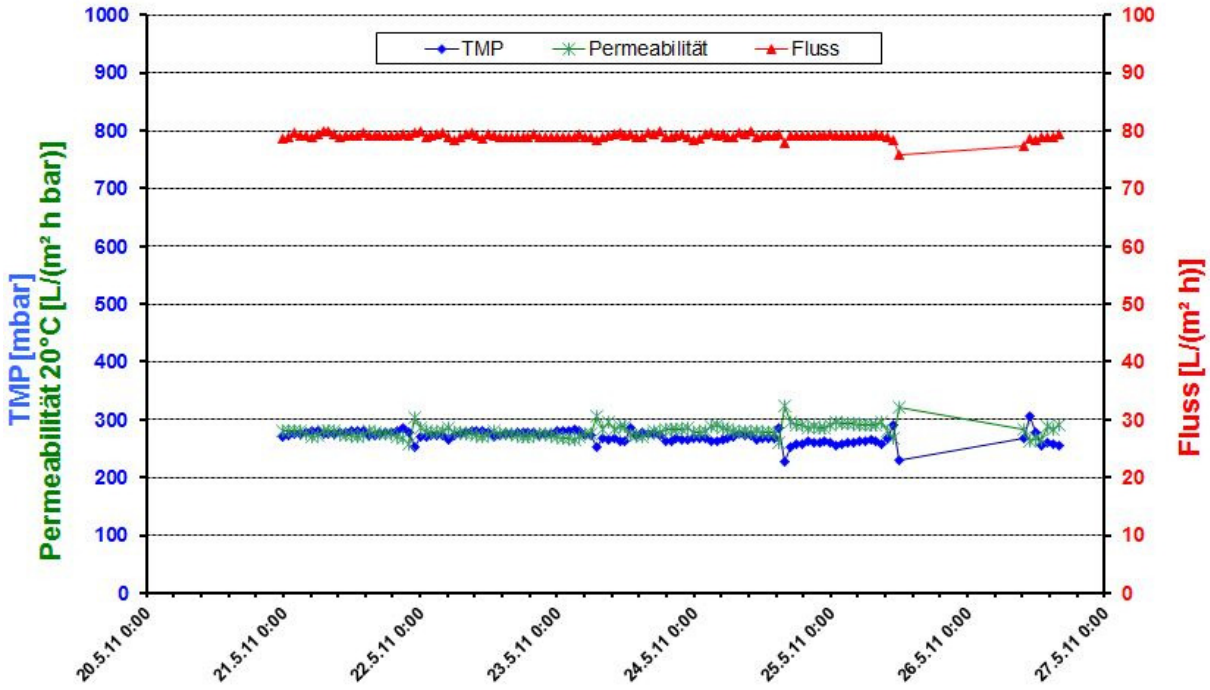


Abbildung A 4 – Gedrückte Membran: Stabiler Betriebspunkt 4