

AKTIVKOHLE-NACHWEIS IM ABWASSER

QUANTITATIVER UND SELEKTIVER NACHWEIS NIEDRIGER PAK-KONZENTRATIONEN MITTELS THERMOGRAVIMETRIE

Die Adsorption an Pulveraktivkohle (PAK) ist eine geeignete Methode zur Entfernung von Mikroverunreinigungen aus Abwasser. Allerdings können Kohlepartikel durch die Abtrennstufe in den Ablauf der Abwasserreinigungsanlage gelangen und die adsorbierten Schadstoffe in natürlichen Gewässern desorbieren. Um den PAK-Schlupf verschiedener Trennstufen zu bewerten, muss Aktivkohle im Konzentrationsbereich von wenigen mg/l im Anlagenablauf nachgewiesen werden. An der Fachhochschule Nordwestschweiz wurde im Rahmen des vom BAFU unterstützten Forschungsprojekts «Aktifilt» eine Methode zum Nachweis von PAK in Abwasserproben entwickelt.

Therese Krahnstöver; Thomas Wintgens, Fachhochschule Nordwestschweiz, Institut für Ecopreneurship*

RÉSUMÉ

DÉTECTION DU CHARBON ACTIF DANS LES EAUX USÉES AU MOYEN DE LA THERMOGRAVIMÉTRIE

Dans les analyses présentées, une méthode a été développée pour mesurer la concentration de charbon actif en poudre (CAP) dans des échantillons d'eaux usées par une analyse thermogravimétrique (ATG). L'utilisation de filtres à fibres de quartz avec une stabilité thermique jusqu'à 950 °C dans la préparation des échantillons a permis une analyse thermogravimétrique de l'échantillon de matières solides sans influence négative due à la décomposition de la matière filtrante. Grâce à une méthode de chauffage ATG à deux niveaux sous atmosphère d'azote et d'oxygène, on a pu différencier entre CAP et matrice de fond dans l'échantillon de matières solides. Le comportement de décomposition temporel et thermique de l'échantillon de matières solides pendant l'ATG a été analysé, sur la base du taux de perte de masse intégré, et converti en une concentration de CAP par le biais d'un bilan de masse, en considérant la préparation des échantillons. Il a pu être démontré que, contrairement aux méthodes disponibles jusqu'ici, comme la mesure de la turbidité ou la mesure des matières solides, la méthode ATG était adaptée pour détecter de manière sélective et quantitative des concentrations de CAP jusqu'à 0,1 mg/l. Sur la base de cette méthode, des échantillons d'eaux usées de quatre installations de CAP ont été analysés afin de déterminer leur teneur en CAP. Dans

HINTERGRUND UND MOTIVATION

Mit dem Inkrafttreten der revidierten Schweizer Gewässerschutzverordnung im Januar 2016 hat die Entfernung von Mikroverunreinigungen in der Abwasserreinigung grosstechnische Relevanz erreicht. Rund 100 Abwasserreinigungsanlagen (ARA) müssen im Rahmen der neuen Gesetzgebung bis zum Jahr 2040 so aufgerüstet werden, dass sie eine Reduktion der Mikroverunreinigungsfracht um 80% sicherstellen können. Als technische Lösungen zum Erreichen dieser Vorgaben haben sich einerseits Oxidationsverfahren – üblicherweise mittels Ozon – und andererseits Adsorptionsverfahren – häufig an Pulveraktivkohle – als geeignet erwiesen [1, 2].

Die Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Adsorption an Pulveraktivkohle (PAK) wurde in vielen Studien wissenschaftlich untersucht und auf der ARA Herisau im Grossmassstab realisiert [1, 3, 4, 5]. Die PAK wird üblicherweise in Konzentrationen von 10–20 mg/l in den Ablauf der Nachklärung dosiert und nach einer Kontaktzeit von 20–30 Minuten aus dem Abwasserstrom abgetrennt. Zur PAK-Abtrennung kommen Verfahren wie Sedimentation, Sandfiltration, Flotation oder Membranfiltration in Frage, wobei eine möglichst vollständige Abtrennung wichtig ist, um die Desorption von Mikroverunrei-

* Kontakt: thomas.wintgens@fhnw.ch

nigungen in natürliche Gewässer zu minimieren. Je nach Adsorptionsleistung und Feststoffrückhalt der Trennstufe können diejenigen Mikroverunreinigungen, die in an PAK adsorbierter Form die ARA verlassen, einen beträchtlichen Anteil an den gesamten Schadstoffemissionen ausmachen (Fig. 1). Bei einer Adsorptionseffizienz von 80% und einem PAK-Rückhalt von 90% trägt der PAK-Schlupf beispielsweise zu etwa einem Drittel zur Mikroverunreinigungslast im ARA-Ablauf bei. In diesem Kontext ist es wichtig, den PAK-Schlupf aus ARA bestimmen und gegebenenfalls Zielwerte dafür festsetzen zu können [2, 6]. Es bedarf daher einer Messmethode zum selektiven und quantitativen Nachweis von PAK schon in Konzentrationen von wenigen mg/l im Abwasser.

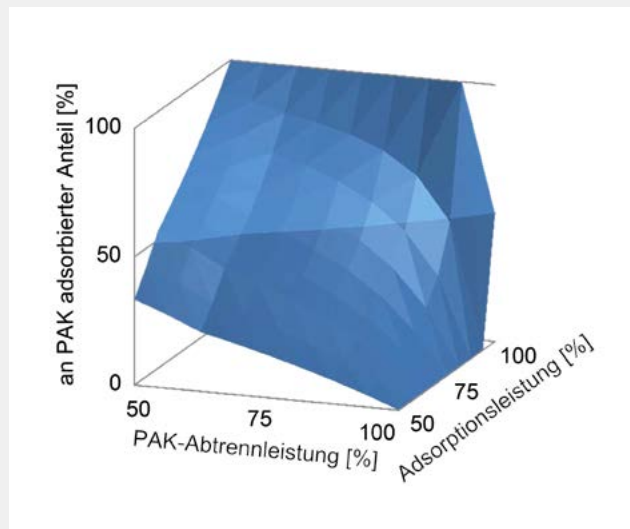


Fig. 1 Anteil der an PAK adsorbierten Mikroverunreinigungen an der gesamten Mikroverunreinigungsfracht im Ablauf einer ARA, abgeschätzt in Abhängigkeit von der Effizienz der Adsorptions- und Abtrennstufe

Quote-part des micropolluants adsorbés au niveau du CAP pour toute la charge de micropolluants dans l'effluent d'une STEP, évaluée en fonction de l'efficacité de l'étage d'adsorption et de séparation

Keine der bisher verfügbaren Methoden ist in der Lage, zwischen Aktivkohle und anderen suspendierten Stoffen, z. B. biologischer Abwassermatrix, zu unterscheiden [7]. Für die Bewertung von Abtrennverfahren nach PAK-Anwendungen ist allerdings der selektive Nachweis von beladener Aktivkohle von besonderem Interesse. Um dieser Fragestellung gerecht zu werden, wurde an der Fachhochschule Nordwestschweiz eine Methode zum quantitativen und selektiven Nachweis von Pulveraktivkohle in Abwasserproben erarbeitet, deren Entwicklung, Validierung und Anwendung im Folgenden beschrieben wird [8].

MATERIAL UND METHODEN

METHODENENTWICKLUNG

Zum Zweck der Methodenentwicklung wurden Stichproben aus dem Ablauf der Nachklärung auf der kommunalen Abwasserreinigungsanlage (ARA) Ergolz 1 in Sissach BL verwendet. Durch Zudosieren verschiedener, definierter Mengen an Pulveraktivkohle in die Wasserproben wurden unterschiedliche PAK-Konzentrationen zwischen 0 und 2 mg/l nachgebildet. Diese Proben,

die sowohl biologische Abwassermatrix als auch PAK enthielten, wurden in Dreifachdurchführung erzeugt und verwendet, um die Nachweismethode zu kalibrieren und validieren.

THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE

Die Probenvorbereitung für die thermogravimetrische Analyse (TGA) bestand aus der Vakuumfiltration einer definierten Probenmenge zwischen 0,3 und 0,6 l über einen zuvor getrockneten Quarzfaserfilter (Macherey-Nagel, MN QF-10). Die Filter hatten eine Filtrationsfläche von 1 cm² und sind laut Herstellerangaben bis 950 °C stabil. Jeder Filter wurde vor und nach der Probenfiltration 24 h lang bei 105 °C getrocknet und anschliessend gewogen, um die Menge an abfiltriertem Feststoff zu bestimmen. Schliesslich wurden die mit Feststoffen beladenen Filter in keramische Probenhalter gefüllt und eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt (PerkinElmer, TGA4000). Die Probenmasse in der TGA betrug zu Beginn der Messungen 5–10 mg und wurde im Verlauf der thermogravimetrischen Heizmethode in Abhängigkeit von der Proben temperatur erfasst. Zu Vergleichszwecken mit vorherigen Untersuchungen wurde einerseits eine TGA-Messung unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Um eine vollständige Unterscheidung zwischen PAK und Hintergrundmatrix zu ermöglichen, wurde andererseits eine TGA-Heizmethode verwendet, die aus einer ersten Heizstufe unter Stickstoff- und einer zweiten Heizstufe unter Sauerstoffatmosphäre bestand (Tab. 1). Der Verlauf von

O ₂ -Methode			N ₂ /O ₂ -Methode		
Schritt	Temperatur	Atmosphäre	Schritt	Temperatur	Atmosphäre
1	Heizen von 30 °C auf 900 °C mit 5 °C/min	20 ml/min O ₂	1	Heizen von 30 °C auf 350 °C mit 5 °C/min	20 ml/min N ₂
2	Kühlen auf 30 °C	20 ml/min O ₂	2	Temperatur bei 350 °C halten für 300 min	20 ml/min N ₂
			3	Kühle auf 30 °C	20 ml/min N ₂
			4	Temperatur bei 30 °C halten für 300 min	20 ml/min O ₂
			5	Heizen von 30 °C auf 900 °C mit 5 °C/min	20 ml/min O ₂
			6	Kühlen auf 30 °C	20 ml/min O ₂

Tab. 1 TGA-Heizmethoden unter Sauerstoffatmosphäre (links) und in erweiterter Form mit zweistufiger Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre (rechts)
Méthodes de chauffage ATG sous atmosphère d'oxygène (à gauche) et sous une forme élargie avec une atmosphère d'azote et d'oxygène à 2 étages (à droite)

Probenmasse und -temperatur wurde nach Abschluss der Messung mit einer TGA-Software (PerkinElmer, Pyris Software, Version 2009) ausgewertet.

BERECHNUNG DES PAK-GEHALTS

Um den PAK-Gehalt einer Probe quantitativ zu bestimmen, wurde die zeitliche Ableitung der Probenmasse, die sogenannte Massenverlustkurve, aus der zweistufigen TGA-Heizmethode verwendet. Die absoluten Werte der Massenverluste unter N₂- und O₂-Atmosphäre wurden durch Integration der Massenverlustkurve im Zeitraum eines klar identifizierbaren, charakteristischen Peaks berechnet. Die weiterführenden Berechnungen

beruhen auf der Grundlage, dass der Massenverlust unter N_2 -Atmosphäre gänzlich der Hintergrundmatrix zuzuschreiben ist, während sich der Massenverlust unter O_2 -Atmosphäre aus Hintergrund- und PAK-Oxidation zusammensetzt. Weiterhin fließen in die Berechnung Annahmen über das Oxidationsverhalten von Hintergrundmatrix und PAK ein, wie beispielsweise deren zuvor experimentell ermittelten spezifischen Aschegehalte am Ende der oxidativen Heizstufe. Über eine Massenbilanz lässt sich daraus ein linearer Zusammenhang zwischen den mittels TGA bestimmten Massenverlusten unter N_2 - und O_2 -Atmosphäre und dem PAK-Anteil der ausgewerteten Feststoffprobe berechnen. Unter Berücksichtigung der zuvor abfiltrierten gesamten Feststoffmasse kann daraus auf die Konzentration an PAK in der verwendeten Abwasserprobe geschlossen werden [8]:

$$C_{PAK} = \frac{F_{Degr} \cdot m_{tot}}{V} \cdot \left[(1 + F_{Matrix}) \cdot \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{N_2}} - F_{Matrix} \right]$$

Dabei gilt:

C_{PAK}	Konzentration an PAK in der Abwasserprobe
V	filtriertes Abwasservolumen
m_{tot}	abfiltrierte Feststoffmasse
m_{O_2}	Massenverlust unter O_2 -Atmosphäre
m_{N_2}	Massenverlust unter N_2 -Atmosphäre
F_{Degr} und F_{Matrix}	Parameter zum spezifischen Oxidationsverhalten

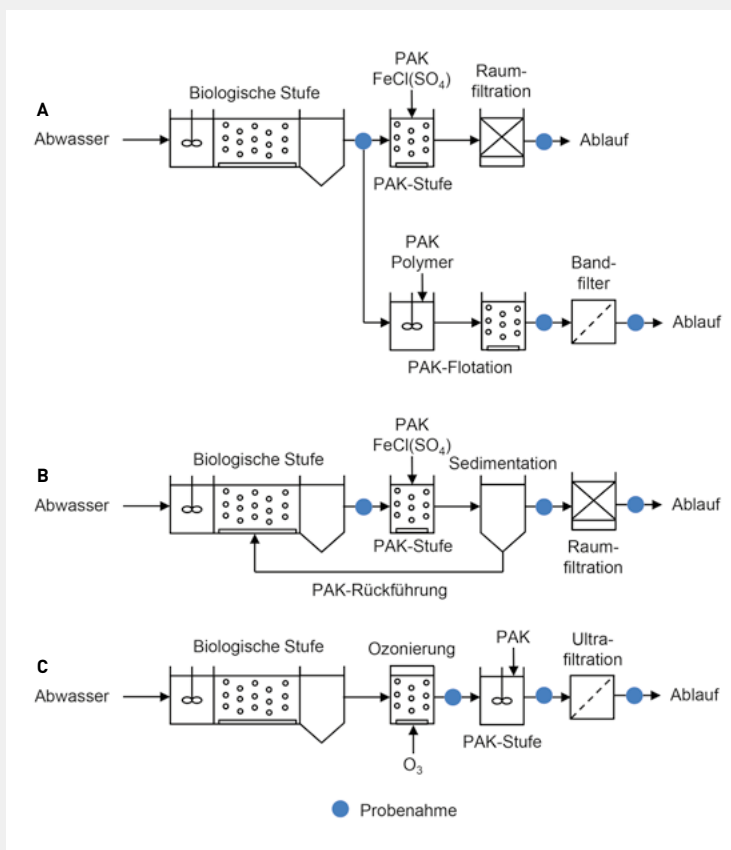


Fig. 2 Fließbilder der beprobten PAK-Prozesse auf den ARA Ergolz 1 (A), Herisau (B) und Basel (C)

Schéma fonctionnel des échantillons de processus CAP dans les STEP d'Ergolz 1 (A), de Herisau (B) et de Bâle (C)

DURCHFÜHRUNG VON TESTMESSUNGEN

Nach Abschluss der Methodenentwicklung wurden Testmessungen mit Proben von drei Schweizer ARA durchgeführt, die über eine mechanische Vorbehandlung, eine biologische Reinigung mit Nachklärung sowie über eine PAK-Adsorptionsstufe verfügen (Fig. 2). Die untersuchten PAK-Prozesse unterscheiden sich vor allem hinsichtlich ihrer Durchflusskapazität, der Herkunft des Abwassers und der verwendeten Technologie zur PAK-Abtrennung (Tab. 2). Die PAK-Dosierungen lagen in allen Anlagen im Bereich von 12–15 mg/l.

Zu Vergleichszwecken wurde neben der neu entwickelten TGA-Messung auch die Trübung in den Abwasserproben bestimmt (WTW, Turb 355 IR/T). Darüber hinaus wurde der Gehalt an gesamten ungelösten Stoffen (GUS) gemäss DIN 38 409-2 unter Verwendung von Cellulosenitrat-Filtern (Macherey-Nagel, PORA NC) und einer Präzisionswaage (Mettler Toledo, XS 205) gemessen. Ausserdem wurde, wie in einer vorherigen Studie vorgeschlagen, die Schwarzfärbung der Quarzfaserfilter nach der Probenfiltration visuell bestimmt und mit der von Referenzfiltern verglichen [5].

ERGEBNISSE

PROBENVERHALTEN IN DER TGA

Das generelle Massenverhalten der Probe während der thermogravimetrischen Analyse unter Sauerstoffatmosphäre bestätigte zuvor veröffentlichte Ergebnisse [6, 9]. In vielen Fällen wurde innerhalb der ersten Minuten der Messung bei Temperaturen unter $150^\circ C$ ein Massenverlust beobachtet, der auf das Verdampfen einer geringen Restfeuchte im Probenmaterial zurückzuführen ist. Im Temperaturbereich 200 – $400^\circ C$ findet die Verflüchtigung und Oxidation der Kohlenhydrate, Proteine und Fettsäuren statt, aus denen sich die biologische Abwassermatrix zusammensetzt. Bei höheren Temperaturen um 400 – $700^\circ C$ ist ein deutlicher Massenverlust durch die Oxidation von Pulveraktivkohle zu beobachten. Dabei spielen vor allem Reaktionen an der Phasengrenze zwischen Feststoff und Gas eine Rolle, die bis etwa $500^\circ C$ durch eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie und ab etwa $600^\circ C$ durch die beschränkte Gasdifffusion in den Poren der Aktivkohle limitiert werden [10, 11]. Bei Temperaturen über $700^\circ C$ erreicht die Probenmasse einen nahezu stabilen Wert, der dem Aschegehalt der Probe entspricht. Die thermische Zersetzung des Quarzfaserfilters setzt bei 700 – $800^\circ C$ ein, beeinträchtigt aber nicht die Probenauswertung, da in diesem Temperaturbereich die Zersetzung von Hintergrundmatrix und Aktivkohle bereits abgeschlossen ist.

Da zwischen der temperaturabhängigen Oxidation von Hintergrundmatrix und PAK Überschneidungen auftreten, lassen sich beim Aufheizen unter Sauerstoff die beiden Fraktionen nicht eindeutig voneinander abgrenzen. Durch eine vorgeschaltete Heizstufe unter Stickstoffatmosphäre wird hingegen eine teilweise Pyrolyse der Hintergrundmatrix erreicht, während sich die PAK unter diesen Bedingungen nicht zersetzt [11]. Aus einer Kombination von N_2 - und O_2 -Atmosphäre lassen sich somit Aussagen über den Massenanteil an Filtermaterial, Hintergrundmatrix und PAK treffen (Fig. 3).

BERECHNUNG DES PAK-GEHALTS

Um die beschriebenen Reaktions- und Massentransportkinetiken zu berücksichtigen, wurde zur rechnerischen Auswertung

ARA	Lage	EW	Abwasser Kommunal:Industriell	PAK-Dosis	PAK-Abtrennung	Massstab	DOC im PAK-Zulauf
Ergolz 1	Sissach	40 000	100:0	12 mg/l	Raumfiltration	Grosstechnisch	6,7 mg/l
					Flotation + Polstofffilter	Pilotanlage	6,7 mg/l
Bachwis	Herisau	35 000	50:50	15 mg/l	Sedimentation + Raumfiltration	Vollmassstab	13,2 mg/l
Basel	Basel	250 000	90:10	15 mg/l	Ultrafiltration	Pilotanlage	11,6 mg/l

Tab. 2 Zusammenstellung von Merkmalen der beprobten ARA und PAK-Prozesse
Assemblage des caractéristiques des échantillons de processus CAP et des STEP

der TGA-Messung das zeitliche Verhalten der Probenmasse verwendet. Da der Temperaturgradient während der Heizstufen linear war, liess sich die Temperaturachse direkt mit einer Zeitachse korrelieren. Die Auswertung der Messung bestand im Wesentlichen aus dem Ablesen der integrierten Massenverlustraten unter O₂ und N₂. Die TGA-Messung und die Bestimmung der Integrale mittels TGA-Software stellten sich als robust und gut reproduzierbar heraus. Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde ein mathematischer Zusammenhang zur Berechnung der PAK-Konzentration in einer Wasserprobe auf Grundlage der TGA-Messwerte hergeleitet. Durch Messung von Proben bekannten PAK-Gehalts (n = 19) konnten die Parameter F_{Matrix} und F_{Degr} auf die Werte F_{Matrix} = 0,55 und F_{Degr} = 0,60 bestimmt

werden. Unter Verwendung dieser Parameter wurden die PAK-Konzentrationen in Abwasserproben gemessen und mit den bekannten Werten verglichen (Fig. 4). Die Berechnung der PAK-Konzentration spiegelte gut die tatsächlichen Werte wider (R²=0,959) und wies mit einem Pearson-Korrelationskoeffizienten von 0,98 eine gute Linearität auf. Die Standardabweichung der Messungen lag bei ±0,04 mg/l, was etwa 10% der tatsächlichen Konzentration entspricht, und nahm mit steigender PAK-Konzentration ab. Unter Berücksichtigung der Hintergrundschwankungen wird die Nachweisgrenze der Methode um 0,1 mg PAK/l geschätzt. Die Wiederfindung der dosierten PAK lag bei 83,8% und es zeigte sich, dass diese im Wesentlichen abhängig war von der Zuverlässigkeit der Massenbilanz wäh-

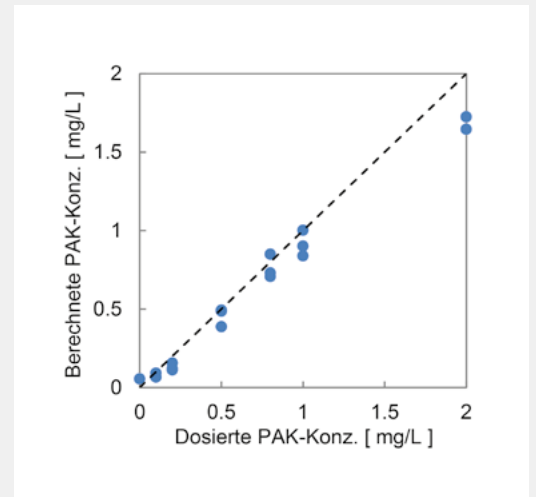


Fig. 4 Gegenüberstellung der bekannten PAK-Dosis in eine Abwasserprobe und der mittels TGA gemessenen PAK-Konzentration in der entsprechenden Probe

Comparaison entre la dose de CAP connue dans un échantillon d'eaux usées et la concentration de CAP mesurée au moyen de l'ATG dans l'échantillon correspondant

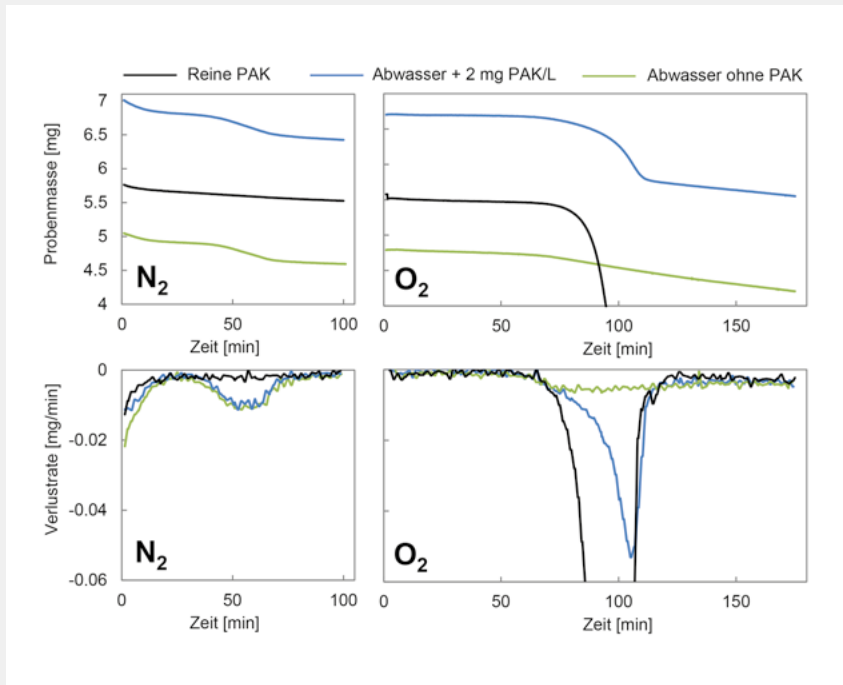


Fig. 3 Massenverlust (oben) und Massenverlustrate (unten) von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung in einer zweistufigen Heizmethode unter N₂-Atmosphäre (links) und anschliessender O₂-Atmosphäre (rechts)

Perte de masse (en-haut) et taux de perte de masse (en-bas) d'échantillons de compositions différentes, dans une méthode de chauffage à deux étapes sous atmosphère N₂ (à gauche) et sous atmosphère O₂ subséquente (à droite)

rend der Probenaufbereitung durch Vakuumfiltration.

TESTMESSUNGEN

Die entwickelte TGA-Methode wurde angewendet, um den PAK-Gehalt im Ablauf von vier verschiedenen PAK-Anlagen zu messen. Auf der Abwasserreinigungsanlage (ARA) Ergolz 1 wurden die Verfahren Flotation und Raumfiltration zur Abtrennung von PAK verglichen. Die PAK-Konzentration im Ablauf der Flotation betrug 0,4 mg/l, sodass ein nachfolgender Filtrationsschritt notwendig ist, um einen mit der Raumfiltration vergleichbaren PAK-Rückhalt zu erreichen (Fig. 5A). Die ARA Herisau wird mit dem sogenannten «Ulmer Verfahren», d.h. mit der Abtrennung von PAK mittels Sedimentation und Raumfiltration und mit anschliessender PAK-Rückführung in die Biologiestufe betrieben. Aus diesem Grund waren bereits im Ablauf der Nachklärung Spuren von PAK nachweisbar

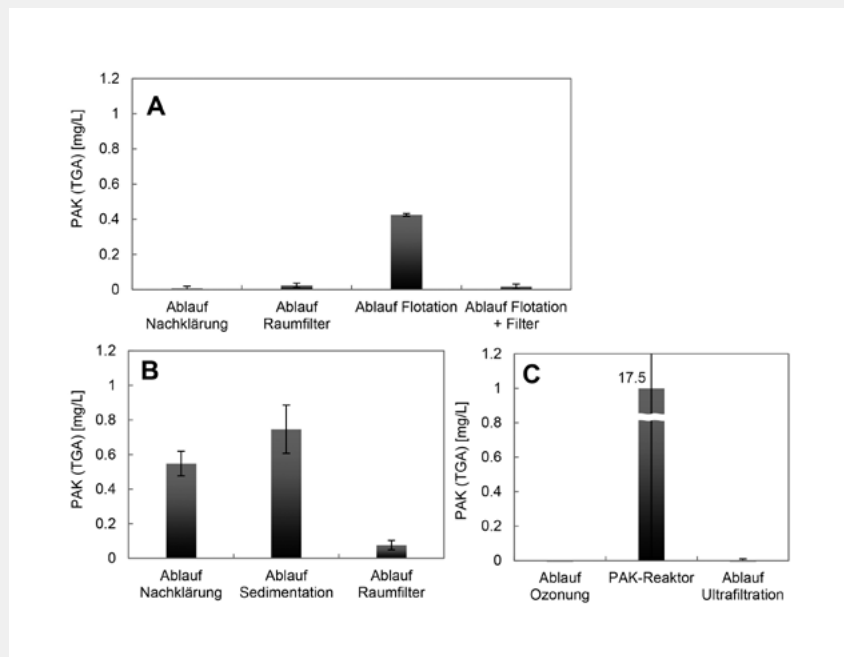


Fig. 5 Mittels TGA gemessene PAK-Konzentrationen in Abwasserströmen der ARA Ergolz 1 (A), Herisau (B) und Basel (C) (n = 3)

Concentrations de CAP mesurées au moyen de l'ATG dans les flux d'eaux usées des STEP d'Ergolz 1 (A), de Herisau (B) et de Bâle (C) (n = 3)

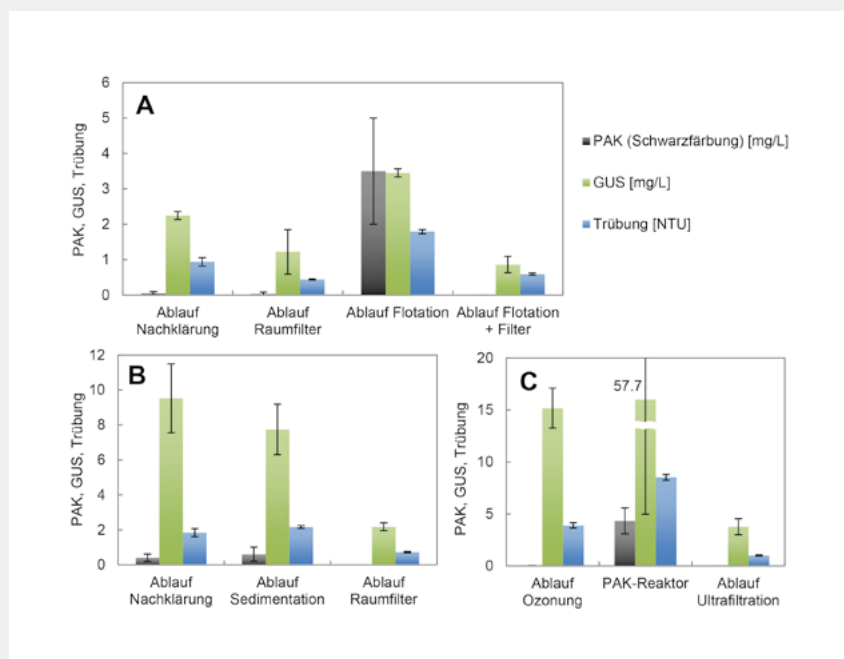


Fig. 6 Charakterisierung von Abwasserströmen der ARA Ergolz 1 (A), Herisau (B) und Basel (C) mittels Trübung, GUS und visueller Bestimmung der Schwarzfärbung (n = 3)

Caractérisation des flux d'eaux usées des STEP d'Ergolz 1 (A), de Herisau (B) et de Bâle (C) par turbidité, MES et détermination visuelle du noircissement (n = 3)

(Fig. 5B). Die Sedimentation ermöglicht allerdings nur eine teilweise Feststoffabtrennung, sodass in ihrem Ablauf PAK-Konzentrationen um 0,5 mg/l gemessen wurden. Die nachgeschaltete Raumfiltration erreichte schliesslich einen PAK-Rückhalt von über 99%, vergleichbar mit der ARA Ergolz 1. Auf der ARA Basel wird

der Ablauf des Nachklärbeckens zunächst in einer Pilotanlage ozoniert, bevor er in die Adsorptionsstufe gelangt. Die ermittelte PAK-Konzentration von 17,5 mg/l im Adsorptionsreaktor deckt sich gut mit der Soll-Dosierung von 15 mg/l PAK. Im Ablauf der Ultrafiltration konnte keine PAK nachgewiesen werden, sodass von einem

vollständigen Rückhalt ausgegangen werden kann (Fig. 5B).

Zu Vergleichszwecken wurden dieselben PAK-Anlagen auch anhand von GUS-, Trübungs- und Schwarzgradmessungen bewertet (Fig. 6). Die verbleibenden PAK-Konzentrationen im Ablauf der Trennstufen konnten durch visuelle Beurteilung verwendeter Filter nicht bestimmt werden, da keine Schwarzfärbung des abfiltrierten Feststoffs erkennbar war. Trübungsmessungen im Anlagenablauf eignen sich möglicherweise zur dauerhaften Überprüfung der Abtrennstufe im laufenden Betrieb, stellten sich zum quantitativen Vergleich verschiedener Trennverfahren aber als zu wenig sensitiv heraus. Der GUS-Rückhalt der untersuchten Verfahren lag bei 76–91% und war damit deutlich niedriger als der Rückhalt von PAK. Auf der ARA Ergolz 1 bestanden die Feststoffe im Ablauf der Raumfiltration beispielsweise nur zu etwa 2% aus Aktivkohle. Während im Ablauf der Ultrafiltration (Trenngrenze ca. 10–100 nm) auf der ARA Basel erwartungsgemäss keine PAK gefunden wurde, wurden dort überraschend hohe GUS-Werte um 3,8 mg/l gemessen. Es kann daraus geschlossen werden, dass die untersuchten Verfahren unterschiedlich gute Rückhalte bezüglich GUS und PAK erzielen, dass beide Rückhaltewerte allerdings deutlich voneinander abweichen können. Der PAK-Rückhalt der letzten Trennstufe lag bei allen untersuchten Verfahren über 99% und die Ablaufkonzentrationen somit im Bereich der Nachweisgrenze.

BEWERTUNG DER ENTWICKELTEN METHODE

Im Vergleich der Abtrennleistungen bezüglich PAK und anderen Feststoffen haben die Untersuchungen gezeigt, dass die Bestimmung von GUS oder Trübung nur bedingt geeignet ist, um den PAK-Schlupf im Anlagenablauf zu bewerten. Die Eigenschaft der bisherigen Referenzmethoden, nicht zwischen Aktivkohle und Hintergrundmatrix differenzieren zu können, wird insbesondere dadurch zum Nachteil, dass in vielen Verfahren PAK und andere Feststoffe offenbar unterschiedlich gut zurückgehalten werden. Die Selektivität der entwickelten TGA-Methode für PAK ist demnach ein wichtiger Beitrag, um den Schlupf von PAK in natürliche Gewässer bewerten zu können. Hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit erwies sich die Methode als einfach durchführbar unter Laborbedingungen. Die vollständige Analyse

DANKSAGUNG

Die Autoren danken dem Bundesamt für Umwelt für die finanzielle Förderung der Untersuchungen im Rahmen des Umwelttechnologieförderungs-Projekts «Aktifilt» unter der Vertragsnummer UTF 450.06.13/IDM 2004.2423.391. Zusätzlicher Dank geht dem Amt für Industrielle Betriebe, der Gemeindeverwaltung Herisau und der ProReno AG, die freundlicherweise die Probenahmen auf den jeweiligen ARA ermöglichten. Den FHNW-Mitarbeitern *Felix Thiele*, *Antje Langbein* sowie *Jan Stemann* wird für ihre hilfreiche Unterstützung gedankt.

einer Abwasserprobe dauerte etwa 18 Stunden, hauptsächlich bedingt durch das Trocknen des Filters (mindestens 12 Stunden, beispielsweise über Nacht) und die automatische TGA-Messung (5,5 Stunden). Der effektive Arbeitsaufwand je Messung beträgt hingegen nur 15–20 Minuten und setzt sich zusammen aus der Probenfiltration, dem Auswiegen des Filters und der rechnerischen Auswertung der TGA-Messung. Die benötigten Probenvolumen lagen je nach Feststoffgehalt im praktikablen Bereich von 0,3–0,6 l. Es ist davon auszugehen, dass die Reproduzierbarkeit der Methode sich durch eine Verbesserung der Probenvorbereitung erhöhen liesse, etwa durch die Auswahl weniger hygroskopischer Filter mit gleichzeitig hoher Temperaturbeständigkeit. Weiterhin bleibt zu prüfen, ob die Anpassung der Parameterwerte für F_{Degr} und F_{Matrix} an das jeweils beprobte Abwasser zu einer weiteren Verbesserung der Methodengenauigkeit führt. Die rechnerische Auswertung der TGA-Messdaten erfolgte in den bisherigen Untersuchungen

manuell, liesse sich möglicherweise aber automatisieren, sobald eine ausreichende Menge an Datensets zur Verfügung steht.

SCHLUSSFOLGERUNG

Die entwickelte Methode ermöglicht mittels thermogravimetrischer Analyse den quantitativen und selektiven Nachweis von Pulveraktivkohle in Wasserproben verschiedener Abwasserreinigungsanlagen [8]. Es zeigte sich, dass die in der Probenaufbereitung verwendeten thermisch stabilen Filter die TGA-Messung nicht beeinträchtigen und dass sich eine zweistufige Heizmethode unter N_2 - und O_2 -Atmosphäre gut zur Differenzierung zwischen Aktivkohle und Hintergrundmatrix eignet. Die Berechnung des PAK-Gehalts auf Grundlage der TGA-Messwerte erwies sich als gut reproduzierbar und sensitiv mit einer Nachweisgrenze um 0,1 mg PAK/l. Dank der unkomplizierten Probenaufbereitung und vergleichsweise niedrigen TGA-Gerätepreise erscheint die Bestimmung des PAK-Schlupfes im Rahmen einer regelmässigen Überwachungsroutine auf den betreffenden ARA als machbar.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Jekel, M. et al. (2016): «Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken». Berlin: TU Berlin. ISBN 978-3-7983-2806-8*
- [2] *Abegglen, Ch.; Siegrist, H. (2012): «Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen». Bern: Bundesamt für Umwelt*
- [3] *Böhler, M. et al. (2011): «Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser». Schlussbericht*
- [4] *Löwenberg, J. et al. (2016): «Upgrade of deep bed filtration with activated carbon dosage for compact micropollutant removal from wastewater in*

technical scale». Water Research 94, S. 246–256

- [5] *Metzger, St. (2010): «Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser». Oldenbourg Industrieverlag GmbH. ISBN-13 978-3-8356-3231-8*
- [6] *Vu, T. et al. (2012): «Nachweis von Pulveraktivkohle in Abwässern mithilfe der Thermogravimetrie». Korrespondenz Abwasser, Abfall 59, S. 208–218*
- [7] *Vogel, A. (2013): «Thermogravimetrischer Nachweis von Pulveraktivkohle im Ablauf von Kläranlagen». OnSet: NETZSCH-Gerätebau GmbH. S. 6–8*
- [8] *Krahnstöver, Th.; Plattner, J.; Wintgens, Th. (2016): «Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA)». Water Research 101, S. 510–518*
- [9] *Otero, M. et al. (2008): «Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis». Bioresource Technology 99, S. 6311–6319*
- [10] *Basu, P. (2010): «Biomass gasification and pyrolysis – practical design and theory». Elsevier, ISBN 978-0-12-374988-8*
- [11] *Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. (2006): «Activated Carbon». Elsevier, ISBN 0-08-044463-6*

> SUITE DU RÉSUMÉ

les procédés de séparation analysés, des retenues de CAP dans une plage de 95 à 100% ont été obtenues avec une séparation nettement plus mauvaise (76 à 91%) de matières non dissoutes. Cela a mis en évidence le fait que les méthodes d'analyse conventionnelles ne sont que partiellement adaptées à l'analyse de la dérive du CAP et que la détection sélective du CAP est une contribution importante à l'évaluation du procédé d'étages de séparation dans les installations à CAP.