

Abschlussbericht zum
Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben
im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt

**„Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle
und Ultrafiltration als 4. Reinigungsstufe“
UF/PAK 4.0**

Untersuchungen im Labor- und Pilotmaßstab

AZ.: 17-04.02.01-9a/2016

„Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW“
ResA

Gerichtet an das

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Projektleitung:	Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Ingenieurwissenschaften Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik (MVT/WT)
Anschrift:	Forsthausweg 2 47057 Duisburg
Ansprechpartner:	Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch E-Mail stefan.panglisch@uni-due.de
Projektpartner 1:	Sweco GmbH
Anschrift:	Graeffstr. 5 50823 Köln
Ansprechpartner:	Dr.-Ing. Demet Antakyali E-Mail demet.antakyali@sweco-gmbh.de
Projektpartner 2:	Emschergenossenschaft
Anschrift:	Kronprinzenstraße 24 45128 Essen
Ansprechpartner:	Peter Jagemann E-Mail Jagemann.Peter@eglv.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Summenparameter zur Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe	5
2.1.1	CSB	5
2.1.2	DOC	5
2.1.3	SAK ₂₅₄	6
2.1.4	SUVA	6
2.1.5	LC-OCD-Chromatografie	6
2.2	Gelöste organische Wasserinhaltsstoffe	7
2.3	Membranverfahren	7
2.3.1	Ultrafiltration	8
2.3.2	Beurteilung der Leistungsfähigkeit	9
2.3.3	Membranreinigung	11
2.3.4	Kombinierte Prozesse	12
2.4	Adsorption an Aktivkohle	14
3	Stand des Wissens	18
3.1	Mikroschadstoffproblematik	18
3.2	Mikrobiologische Aspekte bei der Abwasserreinigung	18
3.3	Optionen zur Reduzierung der Abwasserabgabe	19
4	Stand der Technik zur MikroschadstoffElimination	21
4.1	Verfahrensübersicht	21
4.2	Aktivkohleadsorption zur Mikroschadstoffelimination	22
4.2.1	Pulveraktivkohle	22
4.2.2	Granulierte Aktivkohle (GAK)	25
4.2.3	Vor- und Nachteile von PAK gegenüber GAK	26
4.3	Ozonung zur Mikroschadstoffelimination	26
4.4	Vergleich der Eliminationsleistungen für ausgewählte Spurenstoffe zwischen Ozonung und adsorptiven Verfahren	27
5	Laboruntersuchungen zur Auswahl der Pulveraktivkohle	28
5.1	Übersicht der ausgewählten Aktivkohlen	28
5.2	Eingesetzte Charakterisierungsmöglichkeiten zur Bewertung der Aktivkohlen	29
5.2.1	Jod-Zahl	29
5.2.2	BET-Oberfläche und Mikro-, Meso-, Makroporenoberfläche	29
5.2.3	Elimination der Modellsubstanzen Diclofenac und Amidotrizoesäure im mg/L-Bereich aus synthetischem Modellwasser	30
5.2.4	Elimination gelöster organischer Hintergrundsubstanzen im realen Abwasser	31
5.2.5	Elimination von Mikroschadstoffen im realen Abwasser	31

5.3	Erläuterung zur Bestimmung einer Korrelation im Rahmen der Ergebnisdiskussion	32
5.4	Ergebnisse	33
5.4.1	Jod-Zahl, BET-Oberfläche, Aktivkohleoberfläche und Gesamtporenvolumen	33
5.4.2	Elimination von Modellsubstanzen	35
5.4.3	Elimination gelöster organischer Hintergrundsubstanzen	39
5.4.4	Elimination von Mikroschadstoffen aus dem realen Abwasser	40
5.4.5	Abschließende Diskussion	42
5.5	Finale Auswahl der Aktivkohle	43
5.6	Vorversuch zum vorherigen Anfeuchten der Aktivkohle	43
6	Laboruntersuchungen zur Auswahl des Flockungsmittels	45
7	Halbtechnische Versuche	48
7.1	Versuchskläranlage	48
7.1.1	Beschreibung der Versuchskläranlage	48
7.1.2	Elimination von organischen Stoffen in der Kläranlage	49
7.2	Beschreibung der halbtechnischen Versuchsanlagen	52
7.2.1	Pilotanlage 1 – OUT/IN-Filtration	52
7.2.2	Pilotanlage 2 – IN/OUT-Filtration	54
7.3	Analytik im Rahmen der halbtechnischen Versuche	54
7.3.1	Laboranalytik von organischen Substanzen	54
7.3.2	Analytik von Phosphor und Aluminium	55
7.3.3	LC-OCD-Chromatografie	55
7.3.4	Trübungsmessung	55
7.3.5	UV-Sonde	55
7.3.6	Bakterielle Untersuchungen	56
7.4	Ergebnisse zur Auswahl eines Flockungsmittels auf Aluminiumbasis	56
7.5	Allgemeine Ablaufqualität während der halbtechnischen Versuche	57
7.5.1	Pilotierungsphase 1	58
7.5.2	Pilotierungsphase 2	59
7.5.3	LC-OCD-Chromatografie	61
7.6	Ergebnisse zur Prozessstabilität	62
7.6.1	Allgemeine Prozessstabilität	62
7.6.2	Einfluss der Zulaufqualität auf den Membranprozess	70
7.6.3	Ergebnisse zur chemischen Reinigungseffektivität	73
7.6.4	Einfluss der PAK-Dosierung auf die Prozessstabilität	76
7.6.5	Einfluss der Flockung auf die Prozessstabilität	78
7.7	Ergebnisse zur Optimierung der Pulveraktivkohledosierung	83
7.7.1	Versuche zur Untersuchung des Adsorptionsprozesses ohne Flockungsstufe	84
7.7.2	Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess	89
7.7.3	Versuche zur Untersuchung des Adsorptionsprozesses mit Flockungsstufe	92
7.8	Bewertung der Elimination der organischen Substanzen im Gesamtprozess	104

7.8.1	Erläuterungen zur Bewertung des Gesamtprozesses	104
7.8.2	Bewertung der Elimination von organischen Stoffen im Kläranlagenprozess mit und ohne PAK-Rückführung	105
7.8.3	Bewertung der Elimination der Indikatorsubstanzen Gesamtprozess – Kläranlage und 4. Stufe für den OUT/IN-Prozess	106
7.8.4	Bewertung der Elimination der Indikatorsubstanzen Gesamtprozess – Kläranlage und 4. Stufe für den IN/OUT-Prozess	107
8	Wirtschaftlichkeit	110
8.1	Erläuterung zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	110
8.1.1	Allgemeine Vorgehensweise	110
8.1.2	Eliminationsziel und zu behandelnde Wassermenge	111
8.1.3	Ermittelte Kennwerte und Betriebsmittelbedarf	111
8.1.4	Energiebedarf	112
8.1.5	Kostenvergleichsrechnung nach KVR-Leitlinie	113
8.1.6	Einsparung der Abwasserabgabegebühren	114
8.2	Fallbeispiel 1: Kläranlage Dortmund Deusen	115
8.2.1	Beschreibung der Kläranlage Dortmund Deusen	115
8.2.2	Auslegungswassermenge Dortmund Deusen	117
8.2.3	Einbindung der neuen Anlagenstufe	119
8.2.4	Betriebsmittelverbrauch und Lagerkapazitäten	122
8.3	Fallbeispiel 2: Kläranlage Herten Westerholt	123
8.3.1	Beschreibung der Kläranlage Herten Westerholt	123
8.3.2	Auslegungswassermenge Herten Westerholt	126
8.3.3	Einbindung der neuen Anlagenstufe	128
8.3.4	Betriebsmittelverbrauch und Lagerkapazitäten	131
8.4	Kostenberechnung	132
9	Zusammenfassung	136
10	Literatur	145
11	Anhang	149
11.1	Herstellung synthetisches Modellwasser	149
11.2	Partikelgrößenverteilungen der PAKs aus den halbtechnischen Versuchen	149
11.3	Auszüge aus Ergebnissen der labortechnischen Untersuchungen	151
11.3.1	Untersuchungen zur Dosierzeit der PAK	151
11.3.2	Untersuchungen zur Partikelgröße der PAK	151
11.3.3	Untersuchungen zur Agglomeratbildung der PAK	152
11.4	Gesamtübersicht zur Elimination der Mikroschadstoffe für alle Aktivkohlen	154
11.4.1	Mikroschadstoff-Versuche im Oktober 2016	154
11.4.2	Mikroschadstoff-Versuche im Juni 2017	155
11.5	Ergebnisse zum Einfluss des Energieeintrages der PAK- Dosierung im IN/OUT- Prozess	155

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Unterscheidung der druckgetriebenen Membranprozesse	8
Abbildung 2: Unterscheidung von Membranformen	9
Abbildung 3: In/out und out/in Betrieb von Kapillarmembranen	9
Abbildung 4: Auswahl unterschiedlicher Kapillarmembranen	9
Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf des Transmembrandrucks für poröse Membranen (aus DVGW W 213-5)	12
Abbildung 6: Herstellungsprozesse bei der Produktion von GAK und PAK	15
Abbildung 7: Schematische innere Struktur von Aktivkohle	16
Abbildung 8: Verfahren zur gezielten Elimination von Mikroschadstoffen in Abwasser	21
Abbildung 9: Möglichkeiten und Eindosierungsvarianten für die Anwendung von Pulveraktivkohle (KOM-M.NRW, 2016)	24
Abbildung 10: Verfahrensanordnung der GAK-Filtration nach KOM-M.NRW (2016)	25
Abbildung 11: Verfahrensanordnung der Ozonung nach KOM-M.NRW (2016)	27
Abbildung 12: Kugel-Stab-Darstellung der Moleküle Diclofenac (links) und Amidotrizoesäure (rechts) sowie der abgeschätzten Molekülgrößen	30
Abbildung 13: Verhältnis von Jod-Zahl zu BET-Oberfläche	34
Abbildung 14: Ergebnisse der Versuche zur Elimination von Störstoffen aus SMW	36
Abbildung 15: Beladung der Aktivkohlen mit ATS (links) und DFC (rechts) in Abhängigkeit von der Gesamtoberfläche der Aktivkohle (BET-Oberfläche)	36
Abbildung 16: Korrelation zwischen der Elimination von DFC und ATS	37
Abbildung 17: Kinetik-Untersuchung für die Modellsubstanzen ATS und DFC für eine Minute Kontaktzeit	38
Abbildung 18: Kinetik-Untersuchung für die Modellsubstanz DFC für 1, 3 und 5 Minuten Kontaktzeit	39
Abbildung 19: Ergebnisse der Versuche zur Elimination von DOM aus Abwasser, gemessen am SAK ₂₅₄	39
Abbildung 20: Verhältnis von DOM-Elimination zur Meso-/Makroporenoberfläche der einzelnen Aktivkohlen	40
Abbildung 21: Elimination der Gruppe der Mikroschadstoffe empfohlen vom KOM-M.NRW (PAK-Konz. = 15 mg/L)	41
Abbildung 22: Eliminationsgrad von Sulfamethoxazol und Iopromid (PAK-Konz. = 15 mg/L)	41
Abbildung 23: Ergebnisse zur nötigen Benetzungszeit der PAK8 vor dem Einsatz der Kohle	44
Abbildung 24: Jar-Tester zur Durchführung von Flockungstests (links) sowie Abbildung der Abmessungen von Becherglas und Stator (DVGW-Arbeitsblatt W-218) (rechts)	45
Abbildung 25: Ergebnisse der Vorversuche zur Flockung (verwendetes Wasser: Ablauf Nachklärung)	46
Abbildung 26: Schema Versuchskläranlage (Quelle: EG)	49
Abbildung 27: Gemessene Daten für SAK ₂₅₄ , DOC sowie CSB im Zu- und Ablauf der Kläranlage (Versuchszeitraum: August 2015 bis September 2017)	50
Abbildung 28: Verhältnis von SAK ₂₅₄ zu DOC im Zulauf zur Kläranlage (Ablauf Vorklärung)	50

Abbildung 29: Gemessene Daten für ausgewählte Mikroschadstoffe im Zu- und Ablauf der Kläranlage (Versuchszeitraum: August 2015 bis September 2017)	51
Abbildung 30: Eliminationsgrad organischer Substanzen in der Kläranlage sowie Werte für Zu- und Ablauf (ng/L)	52
Abbildung 31: Frontansicht der MEGAPURE™ Pilotanlage (links); Modul (mitte) und Anlagenschema der Pilotanlage (rechts)	53
Abbildung 32: Eingesetzte Membranfasern im IN/OUT-Prozess	54
Abbildung 33: Übersicht zur Unterteilung der drei Mikroschadstoff-Gruppen	55
Abbildung 34: Prozessparameter zum Vergleich der zwei aluminiumbasierten Flockungsmittel Gilufloc® 83 und Gilufloc® 40H	57
Abbildung 35: Abnahme von CSB, SAK ₂₅₄ , Phosphor und Aluminium - Links: Mai bis September 2017 (ohne PAK- Dosierung) - Rechts: Oktober bis November 2017 (mit PAK-Dosierung)	58
Abbildung 36: Gemessene Zu- und Ablaufwerte für CSB, SAK ₂₅₄ , Phosphor und Aluminium im September 2018 (zweite Pilotierungsphase)	60
Abbildung 37: LC-OCD-Analyse von Zu- und Ablauf des OUT/IN-Prozesses (erste Pilotierungsphase, Mai 2018)	61
Abbildung 38: LC-OCD-Analyse von Zu- und Ablauf des IN/OUT-Prozesses (zweite Pilotierungsphase, April 2019)	62
Abbildung 39: Prozessdaten vom 01.09. bis 13.10.17 (links) sowie Modulaufnahme vom 01.09.17 inkl. Fadenwurm (rechts)	65
Abbildung 40: Prozessdaten vom 14.10. bis 23.11.17 (links) sowie Modulaufnahme vom 21.11.17 (rechts)	66
Abbildung 41: Prozessdaten vom 24.11. bis 17.12.17	66
Abbildung 42: Prozessdaten vom 17.12.17 bis 03.01.18	67
Abbildung 43: Prozessdaten vom 10.09. bis 22.10.18	69
Abbildung 44: Prozessdaten vom 03.05. bis 06.05.19	70
Abbildung 45: Prozessdaten vom 27.09. bis 30.09.17	70
Abbildung 46: Prozessdaten vom 30.09. bis 02.10.17	71
Abbildung 47: Prozessdaten vom 14.12. bis 17.12.17	71
Abbildung 48: Prozessdaten vom 23.09. bis 26.09.18	72
Abbildung 49: Prozessdaten vom 16.04. bis 24.04.18	73
Abbildung 50: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den OUT/IN-Membranprozess – Teil 1	74
Abbildung 51: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den OUT/IN-Membranprozess – Teil 2	74
Abbildung 52: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den IN/OUT-Membranprozess – Teil 1	75
Abbildung 53: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den IN/OUT-Membranprozess – Teil 2	76
Abbildung 54: Prozessdaten vom 13.03. bis 24.03.18	77
Abbildung 55: Foto der Membranoberfläche vor der Intensivreinigung (links) sowie danach (rechts)	77
Abbildung 56: Prozessdaten vom 08.03. bis 24.03.19	78
Abbildung 57: Einfluss der Flockung im OUT/IN-Prozess (November 2017)	79
Abbildung 58: Einfluss einer fehlenden Flockung in der Kläranlage auf den OUT/IN-Prozess (Mai 2018)	80
Abbildung 59: Einfluss der Flockung im IN/OUT-Prozess mit PAK-Dosierung (Februar 2019)	81

Abbildung 60: Einfluss der Flockung im IN/OUT-Prozess ohne PAK-Dosierung (Februar 2019)	82
Abbildung 61: Einfluss der Reinigung nach einem Ausfall der Flockung im IN/OUT-Prozess	82
Abbildung 62: Einfluss der Dosierzeit der PAK im IN/OUT-Prozess ohne Flockung – 1. Versuchsreihe	85
Abbildung 63: Einfluss der Dosierzeit der PAK im IN/OUT-Prozess ohne Flockung – 2. Versuchsreihe	86
Abbildung 64: Kinetik-Vorversuch zur Qualitätsprüfung der PAK „Pulsorb WP 260-90“ sowie des daraus hergestellten feiner vermahlenden Produktes	87
Abbildung 65: Einfluss der Partikelgröße der PAK im IN/OUT-Prozess ohne Flockung	88
Abbildung 66: Einfluss der Kontaktzeit IN/OUT-Prozess ohne Flockung	89
Abbildung 67: Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess bei der Einmaldosierung der PAK im IN/OUT-Prozess (Versuchsreihe 1)	91
Abbildung 68: Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess bei der kontinuierlichen Dosierung der PAK im IN/OUT-Prozess (Versuchsreihe 2)	92
Abbildung 69: Elimination von Mikroschadstoffen im OUT/IN-Prozess durch die Flockungsstufe	93
Abbildung 70: Reproduzierbarkeit der Versuche im OUT/IN-Prozess (mit Flockung von 4 mg Al/L)	93
Abbildung 71: Bild aus vorhergehenden Laboruntersuchungen - gereinigte Membran sowie PAK/MF-Labormodul bei Einmaldosierung verschieden stark konzentrierter PAK-Dosiersuspensionen (Hoffmann und Panglisch, 2018)	94
Abbildung 72: Einfluss von PAK-Agglomeraten bei der PAK-Dosierung im OUT/IN-Prozess (kontinuierliche Flockung mit 4 mg Al/L)	95
Abbildung 73: Bild einer gereinigten Membran sowie des PAK/UF-Prozesses (OUT/IN) bei Einmaldosierung verschieden stark konzentrierter PAK-Dosiersuspensionen (Dosierung von 0,3 g/m ²)	96
Abbildung 74: Einfluss von PAK-Agglomeraten bei der PAK-Dosierung im IN/OUT-Prozess (kontinuierliche Flockung mit 4 mg Al/L)	98
Abbildung 75: Einfluss der Filtrationszeit im OUT/IN-Prozess mit Flockung	99
Abbildung 76: Einfluss der Dosierzeit der PAK im OUT/IN-Prozess mit Flockung – 1. Versuchsreihe	100
Abbildung 77: Einfluss der Dosierzeit der PAK im OUT/IN-Prozess mit Flockung – 2. Versuchsreihe	101
Abbildung 78: Einfluss der Partikelgröße der PAK im OUT/IN-Prozess mit Flockung (PACl, 4 mg Al/L)	102
Abbildung 79: Ergebnisse der Versuche zur optimalen Dosierstelle der PAK im IN/OUT-Prozess	104
Abbildung 80: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen in der Kläranlage (erste Pilotierungsphase) mit einer PAK-Rückführung aus dem OUT/IN-Prozess	105
Abbildung 81: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen in der Kläranlage (zweite Pilotierungsphase) ohne (links) und mit einer PAK-Rückführung aus dem IN/OUT-Prozess (rechts)	106
Abbildung 82: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (erste Pilotierungsphase) – 1	107
Abbildung 83: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (erste Pilotierungsphase) – 2	107

Abbildung 84: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (zweite Pilotierungsphase) – 1	108
Abbildung 85: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (zweite Pilotierungsphase) – 2	108
Abbildung 86: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (zweite Pilotierungsphase) - 3	109
Abbildung 87: Luftbild der Kläranlage Dortmund Deusen (GeoBasis-DE/BKG 2009)	116
Abbildung 88: Auftragung der stündlichen Regen- und Trockenwetterabflüsse der Jahre 2014-2016 für die Kläranlage Dortmund Deusen sowie das 3-Jahresmittel der maximalen stündlichen Trockenwetterabflüsse $Q_{T,h,max,3aM}$	117
Abbildung 89: Auftragung des mit unterschiedlichen Behandlungswassermengen behandelbaren Anteils der Jahresschmutzwassermenge sowie der Jahresabwassermenge der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Dortmund Deusen	118
Abbildung 90: Auftragung der Regenwetterdurchflüsse und der in der Membrananlage zu behandelnden Durchflüsse der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Dortmund Deusen	118
Abbildung 91: Verfügbare Freiflächen (rot) auf dem Gelände der Kläranlage Dortmund Deusen (nach GeoBasis-DE/BKG 2009)	119
Abbildung 92: Abmessungen eines Skids (Angaben in inch) (KMS 2018)	120
Abbildung 93: Beispielhafte Darstellung der gewählten Aufstellungsvariante der 40 Skids mit Darstellung des Zulaufs (Feed), des Permeatablaufs sowie des Spülwasserablaufs für Dortmund Deusen	120
Abbildung 94: Anordnung der Halle für die Membranen, der PAK-Silos sowie des FM-Lagers sowie Möglichkeit der Anbindung der Membranstufe	121
Abbildung 95: Ausschnitt des hydraulischen Längsschnitts zwischen Nachklärung und Einleitung in die Emscher der Kläranlage Dortmund Deusen (Quelle: EGLV)	122
Abbildung 96: Luftbild der Kläranlage Herten Westerholt (GeoBasis-DE/BKG 2009)	124
Abbildung 97: Verfahrensfliessbild der Kläranlage Herten Westerholt (Quelle: EGLV)	125
Abbildung 98: Auftragung der stündlichen Regen- und Trockenwetterabflüsse der Jahre 2014-2016 für die Kläranlage Herten Westerholt sowie des 3-Jahresmittels der maximalen Trockenwetterabflüsse $Q_{T,h,max,3aM}$	127
Abbildung 99: Auftragung des mit unterschiedlichen Behandlungswassermengen behandelbaren Anteils der Jahresschmutzwassermenge sowie der Jahresabwassermenge der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Herten Westerholt	127
Abbildung 100: Auftragung der Regenwetterdurchflüsse und der in der Membrananlage zu behandelnden Durchflüsse der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Herten Westerholt	128
Abbildung 101: Luftbild mit Darstellung der verfügbaren Freiflächen (rot) auf dem Gelände der Kläranlage Herten Westerholt (nach GeoBasis-DE/BKG 2009)	129
Abbildung 102: Beispielhafte Darstellung der gewählten Aufstellungsvariante der 4 Skids mit Darstellung des Zulaufs (Feed), des Permeatablaufs sowie des Spülwasserablaufs für Herten Westerholt	130
Abbildung 103: Anordnung der Halle für die Membranen, des PAK-Silos sowie des FM-Lagers sowie Möglichkeit der Anbindung der Membranstufe	130
Abbildung 104: Ausschnitt aus dem hydraulischen Längsschnitt der Kläranlage Herten Westerholt zwischen der Nachklärung und dem Kanal zum Hasseler Mühlenbach mit den Wasserspiegeln bei Q_M in m ü. NN (Quelle: EGLV)	131

Abbildung 105: Partikelgrößenverteilung der Chemviron Pulsorb WP 260 UF	149
Abbildung 106: Partikelgrößenverteilung der Chemviron Pulsorb WP 260 UF nach Nassvermahlung im Labor (Planetenkugelmühle)	150
Abbildung 107: Partikelgrößenverteilung der Chemviron Pulsorb WP 260-90	150
Abbildung 108: Partikelgrößenverteilung der vermahlenden Chemviron Pulsorb WP 260-90	150
Abbildung 109: Relative Ablaufkonzentrationen von Diclofenac - Vergleich von kontinuierlicher und Einmaldosierung der PAK (JACOBI PAC-MG) beim Einsatz im Laborfilter (PALL OUT/IN PVDF Kapillar-Labormodul)	151
Abbildung 110: Relative Ablaufkonzentrationen von DFC - Vergleich einer PAK mit typischer Partikelgröße (JACOBI PAC-S) und der weitergehend vermahlenden PAK beim Einsatz im Laborfilter (PALL OUT/IN PVDF Kapillar-Labormodul)	152
Abbildung 111: Relative Konzentrationen von DFC im Ablauf der Membran (PALL OUT/IN PVDF Kapillar-Labormodul) bei Einmaldosierung unterschiedlich konzentrierter PAK-Dosiersuspensionen (Jacobi PAC-MG)	153
Abbildung 112: Übersicht über die Elimination der Mikroschadstoffe (Okt 2016)	154
Abbildung 113: Übersicht über die Elimination der Mikroschadstoffe (Juni 2017)	155
Abbildung 114: Ergebnisse der Versuche zum Einfluss eines Energieeintrages bei der PAK-Dosierung im IN/OUT- Prozess	156

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Eliminationsleistungen für ausgewählte Spurenstoffe - (Austermann-Haun et al., 2017)	27
Tabelle 2: Eingesetzte Aktivkohlen und deren Indizes, Rohmaterialien und gemessene Partikelgrößen	29
Tabelle 3: Untersuchungsprogramm Mikroschadstoffe und jeweilige Messunsicherheiten	32
Tabelle 4: Stärke des linearen Zusammenhangs in Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten R nach Zöfel (2011)	33
Tabelle 5: Übersicht der Ergebnisse für Jod-Zahl, Daten der Stickstoff-Isotherme sowie verfügbare Herstellerangaben für Jod-Zahl und BET-Oberfläche	34
Tabelle 6: Übersicht Versuche mit Modellsubstanzen	35
Tabelle 7: Korrelation der untersuchten Parameter	42
Tabelle 8: Berechnete G-Werte und Verweilzeiten des Wassers in der Pilotanlage sowie Rührgeschwindigkeiten im Jar-Test	46
Tabelle 9: Betriebsdaten der Kläranlage während des Versuchszeitraums	48
Tabelle 10: Produkteigenschaften und Preisangaben zu aluminiumbasierten Flockungsmitteln der Gilufloc®-Reihe	56
Tabelle 11: Gemessene Daten des CSB im Feed der Anlage (Ende Mai/Anfang Juni)	57
Tabelle 12: Untersuchung zur Rückhaltung von Legionellen, coliformen Bakterien und Escherichia coli	60
Tabelle 13: Übersicht zu den Betriebsparametern in den ausgewählten Zeiträumen zur Diskussion der Betriebsstabilität (OUT/IN-Prozess) und zur Verwendung in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	64
Tabelle 14: Übersicht zu den Betriebsparametern in den ausgewählten Zeiträumen zur Diskussion der Betriebsstabilität (IN/OUT-Prozess) und zur Verwendung in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	68
Tabelle 15: Übersicht der Versuche zur optimalen Dosierstelle der PAK im IN/OUT-Prozess	103
Tabelle 16: Maßgebende Betriebseinstellungen für die Anlagenauslegung	112
Tabelle 17: Überwachungswerte für die Kläranlage Dortmund Deusen	115
Tabelle 18: Zusammenfassung der Auslegungsgrößen für Dortmund Deusen	116
Tabelle 19: Statistische Auswertung der Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Dortmund Deusen aus dem Jahr 2016	116
Tabelle 20: Auslegungsgrößen und Dimensionierung der Membrananlage für Dortmund Deusen	119
Tabelle 21: Überwachungswerte für die Kläranlage Herten Westerholt	123
Tabelle 22: Zusammenfassung der Auslegungsgrößen für Herten Westerholt	125
Tabelle 23: Statistische Auswertung der Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Herten Westerholt aus dem Jahr 2016	126
Tabelle 24: Auslegungsgrößen und Dimensionierung der Membrananlage für Herten Westerholt	129
Tabelle 25: Investitionskosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Dortmund-Deusen	133
Tabelle 26: Laufende Kosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Dortmund-Deusen	133
Tabelle 27: Investitionskosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Herten Westerholt	134
Tabelle 28: Laufende Kosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Herten Westerholt	135

Abkürzungen

AbwAG	Abwasserabgabengesetz
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AP	Arbeitspaket
ARA	Abwasserreinigungsanlage
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATS	Amidotrizoesäure
BET	spez. Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
BT	Bautechnik
DOM	dissolved organic matter
BSB	biologischer / biochemischer Sauerstoffbedarf (engl. BOD)
BV	durchsetzbares Bettvolumen
CDOC	chromatografischer DOC
CEB	chemical enhanced backwash
CEFIC	Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf (engl. COD)
DFC	Diclofenac
DOC	dissolved organic carbon
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
<i>E.coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EAWAG	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung
EBCT	Leerbettkontaktzeit (engl. empty bed contact time)
EG	Emschergenossenschaft
ET	Energietechnik
FeCl ₃	Eisen(III)-chlorid
FM	Flockungsmittel
GAK	granulierte Aktivkohle
HOC	hydrophobe organische Kohlenstoffe
HRT	hydraulische Aufenthaltszeit Belebung
IOP	Iopromid
KA	Kläranlage
KLEM	Klärwerk Emschermündung
KMS	Koch Membrane Systems
KOM-M.NRW	Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LC-OCD	liquid chromatography – organic carbon detection

LFU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
LMH	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
LRV	log removal value
MBR	Membranbioreaktor
MF	Mikrofiltration
MT	Maschinentechnik
MULNV	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
NaOH	Natriumhydroxid, Natronlauge
NF	Nanofiltration
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff
NPOC	non purgeable organic carbon
P _{ges}	Gesamtphosphor
PAK	Pulveraktivkohle
PES	Polyethersulfon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Q _{zu}	Zulaufvolumenstrom
RO	Umkehrosmose (engl. reverse osmosis)
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SE	Schadeinheiten
SMW	synthetisches Modellwasser
SMZ	Sulfamethoxazol
SUVA	spezifischer spektraler Absorptionskoeffizient (engl. specific UV absorbance)
TMP	Transmembrandruck
TOC	total organic carbon
UF	Ultrafiltration
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

1 Einleitung

Mikroschadstoffe gelangen bspw. durch die Einnahme und Ausscheidung von Arzneimitteln, die Nutzung von Kosmetik- und Reinigungsprodukten, durch die Landwirtschaft sowie die Industrie, aber auch durch niederschlagsbedingte Abspülungen von Straßen und Häusern in das Abwasser. In konventionellen kommunalen Kläranlagen werden einige dieser Mikroschadstoffe nicht oder nur teilweise in der biologischen Abwasserbehandlung abgebaut und gelangen über den Kläranlagenablauf dann in die Gewässer. Im Sinne der EU-Wasserrahmenrichtlinie sollte der Vorsorgegedanke beachtet werden, um dem Qualitätsanspruch an unsere Gewässer gerecht zu werden. In Nordrhein-Westfalen wird dazu ein sogenanntes Multibarrierenkonzept verfolgt, bei dem neben der Vermeidung und Verminderung von Mikroschadstoffen bei der Herstellung und Anwendung auch nachgeschaltete Maßnahmen auf Kläranlagen Beachtung finden. Zur Elimination der Mikroschadstoffe in kommunalen Kläranlagen werden derzeit die Verfahren der oxidativen und adsorptiven Behandlung großtechnisch erprobt. In Deutschland, insbesondere in Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen sind bereits Anlagen zur Mikroschadstoffelimination mit Pulveraktivkohle (PAK) im Einsatz. Diese nutzen zur Abtrennung der PAK vorwiegend mechanische Verfahren wie Sedimentationsbecken sowie Filtrationsanlagen.

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle und Ultrafiltration als 4. Reinigungsstufe“, das vom Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik/Wassertechnik (MVT/WT) der Universität Duisburg-Essen gemeinsam mit den Projektpartnern Sweco GmbH und der Emschergenossenschaft (EG) durchgeführt wurde, sollte die Leistungsfähigkeit des hybriden Prozesses hinsichtlich der Mikroschadstoffelimination, der weitergehenden Elimination von CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) und Phosphor untersucht und die Wirtschaftlichkeit der Verfahrenskombination bewertet werden. Das Projekt dient damit der Weiterentwicklung des Stands der Technik im Bereich der Abwasserbehandlung und trägt maßgeblich dazu bei, Konzepte für die nachhaltige Qualität des gereinigten Abwassers und die Gewässerqualität nachhaltig zu verbessern.

Das untersuchte Verfahren der Kombination aus PAK-Dosierung und Ultrafiltration (UF) stellt ein derzeit noch wenig untersuchtes Verfahren im Abwasserbereich dar. Die Membran gewährleistet dabei die vollständige Rückhaltung auch feinsten PAK-Partikel. Dadurch ist es möglich, die PAK feiner als für konventionelle Konzepte zu vermahlen. Beim Einsatz von UF-Membranen kann aufgrund der sehr kleinen Porengröße der Membran eine gleichzeitige Hygienisierung des gereinigten Abwassers erfolgen. Ein weiterer in diesem Forschungsvorhaben untersuchter Aspekt dieses Verfahrens ist die Bildung einer PAK-Schicht auf der Membranoberfläche, welche durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe der PAK erfolgen kann.

Das Forschungsvorhaben umfasste neben der Projektkoordination drei weitere Arbeitspakete (AP).

- Laborversuche im kleintechnischen Maßstab zur Identifizierung der am besten geeigneten PAK (AP1: verantwortliche Durchführung MVT/WT)
- halbtechnische Versuche im TECHNIKUM auf dem Gelände der Kläranlage Emschermündung (AP2: verantwortliche Durchführung MVT/WT)

-
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (auf Basis der Ergebnisse der halbtechnischen Untersuchungen) für zwei ausgewählte Kläranlagen der EG (AP3: verantwortliche Durchführung Sweco).

Ziele der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung waren es, die notwendigen Investitions- und Betriebskosten, die bei der Etablierung dieses Verfahrens in den Kläranlagenprozess entstehen, zu ermitteln und das Verfahren mit anderen Verfahren und Verfahrenskombinationen zu vergleichen. Die für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ausgewählten Kläranlagen sind die Kläranlage Dortmund Deusen mit Einwohnerwerten von 705.000 EW sowie die Kläranlage Herten Westerholt mit 36.000 EW. Um für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung verlässliche Werte zu erhalten, wurden über einen Zeitraum von ca. einem Jahr umfangreiche Pilotversuche mit einer UF Pilotanlage der Firma Koch Membrane Systems (KMS) im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Die KMS Pilotanlage wird im OUT/IN-Modus mit Polyvinylidenfluorid (PVDF) Membranen betrieben. In einer nur das AP2 betreffenden Projektverlängerung wurde eine zweite Pilotierungsphase von ca. acht Monaten mit einer Pilotanlage der Firma inge GmbH (Tochtergesellschaft der BASF) durchgeführt. Die inge Pilotanlage wird im IN/OUT-Modus mit Polyethersulfon (PES) Membranen betrieben. Die Versuchsergebnisse der Projektverlängerung sollten u. a. ermitteln, ob die Leistungsfähigkeit des PAK/UF- Prozesses vom gewählten Membransystem abhängt. Zudem wurde in dieser Pilotierungsphase aufgrund weitergehender technischer Möglichkeiten der inge Pilotanlage umfangreichere Versuche zur Optimierung der PAK Dosierung durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Summenparameter zur Charakterisierung organischer Wasserinhaltsstoffe

Im Abwasser sind mehrere Millionen organische Verbindungen enthalten, die sich einzeln nicht mit analytisch vertretbarem Aufwand bestimmen lassen. Deshalb kommen als Wassergüteparameter sogenannte Summenparameter zum Einsatz, die zusammenfassend Wirkungs- und Stoffkenngrößen einer oder mehrerer Stoffgruppen beschreiben. Die wichtigsten Abwasserparameter sind der Biochemische oder Biologische Sauerstoffbedarf (BSB, engl. BOD), der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB, engl. COD), der gesamte organische Kohlenstoff (TOC - total organic carbon) und der gelöste organische Kohlenstoff (DOC - dissolved organic carbon). Der TOC (bzw. nach Filtration über einen 0,45 µm Filter der DOC) spiegelt die organischen Verunreinigungen anhand einer direkten Kohlenstoffbestimmung wider. Die anderen Parameter basieren auf der Sauerstoffkonzentration, die benötigt wird, um die Probeninhaltsstoffe biologisch abzubauen oder chemisch zu oxidieren. Außerdem Anwendung findet die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK). Wird der SAK auf die DOC-Konzentration normiert, erhält man den spezifischen spektralen Absorptionskoeffizienten (SUVA) und eine Aussage über die Aromatizität eines Wassers. Möchte man noch tiefergehende Informationen über die organische Zusammensetzung eines Wassers erhalten, kann eine LC-OCD-Analyse (LC-OCD: liquid chromatography – organic carbon detection) durchgeführt werden, die ebenfalls nachfolgend erläutert wird.

2.1.1 CSB

Der CSB (angegeben in mg O₂/L) ist die Konzentration an Sauerstoff, die zur Oxidation der gesamten im Wasser enthaltenen organischen Inhaltsstoffe – sowohl partikulärer als auch gelöster Substanzen - verbraucht wird. Zur Bestimmung des CSB wird die Menge an verbrauchtem Sauerstoff äquivalent zur Menge des verbrauchten Oxidationsmittels Kaliumdichromat berechnet. Das Oxidationsmittel wird der homogenisierten Probe zugesetzt und dessen Verbrauch anschließend bestimmt. Die Werte liegen in der Regel zwischen 200 – 1.500 mg/L CSB im Kläranlagenzulauf und zwischen 20 - 60 mg/L CSB im Kläranlagenablauf. Die Reinigungsleistung für CSB von Kläranlagen (Wirkungsgrad) liegt in der Regel bei 90 - 95 % (Stetzer, 2007). Wird der CSB nach Filtration bestimmt, so spricht man vom gelösten CSB.

2.1.2 DOC

Der DOC (angegeben in mg/L) ist der Teil des TOC, der nach Filtration über einen Membranfilter der Porenweite von 0,45 µm nachweisbar ist. Etwa 50 – 80 % des DOC bestehen aus Huminstoffen (Reuter und Perdue, 1976), deren chromophore Bestandteile Wässer Gelb bis Braun färben. Die häufig großen und schweren Moleküle sind mikrobiell schwer abbaubar, wobei die Abbaubarkeit durch Photodegradation, dem Zerfall von hochmolekularen in niedermolekulare Substanzen durch den Einfluss von Sonnenlicht, erhöht wird. (Fasching und Battin, 2012).

Zur Bestimmung des TOC/DOC wird in der Regel zunächst der in der Probe enthaltene anorganische Kohlenstoff (CO₂ und dessen gelöste Ionen) ausgetrieben. Dazu wird die Probe angesäuert, um die enthaltenen Carbonate in CO₂ zu überführen, das nachfolgend durch Spülen mit

einem inerten Gasstrom ausgetrieben wird. Da bei dieser Vorgehensweise auch leichtflüchtige organische Kohlenstoffverbindungen ausgetrieben werden, bestimmt man mit dieser Methode den „non purgeable organic carbon“, kurz NPOC. Nach dem Austreiben des anorganischen Kohlenstoffanteils wird der noch in der Probe vorhandene organische Kohlenstoff durch vollständige Oxidation und infrarotspektroskopische Detektion des dabei entstehenden CO₂ quantifiziert. Da in natürlichen Wässern und in den Abläufen kommunaler Kläranlagen in der Regel keine oder kaum leichtflüchtige Substanzen enthalten sind, kann der so bestimmte NPOC näherungsweise mit dem TOC/DOC gleichgesetzt werden.

2.1.3 SAK₂₅₄

Der SAK (angegeben in m⁻¹) wird über die Absorption eines Lichtstrahls im ultravioletten Bereich gemessen. Beim SAK₂₅₄ wird ein Lichtstrahl der Wellenlänge $\lambda=254$ nm verwendet. Er dient dazu, die Summe der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe mit Hilfe von Labor- oder Prozessphotometern zu bestimmen, erfasst dabei jedoch nur UV-aktive Substanzen, die das ultraviolette Licht absorbieren. Grundsätzlich wird der spektrale Absorptionskoeffizient in filtrierten Proben bestimmt (Filterporenweite: 0,45 µm). Online-Photometer sind meist in der Lage, den SAK₂₅₄ auch in trübstoffhaltigen Wässern zu ermitteln. Dafür wird zusätzlich eine Referenzmessung bei einer größeren Wellenlänge (meist 550 nm) durchgeführt und der gemessene Streulichtanteil/Trübungsanteil von der bei 254 nm gemessenen Absorption abgezogen. Diese Trübungskorrektur kann jedoch mit zunehmender Trübung in der Probe zu Abweichungen führen, weshalb Online-Photometer zwar im Zulauf von Kläranlagen der Überwachung dienen können, eine regelmäßige Messung in einer filtrierten Probe jedoch zu empfehlen ist.

Auch wenn mit dem SAK₂₅₄ nur UV-aktive Substanzen erfasst werden, so ist es ein in der Praxis etabliertes Verfahren, da er in der Regel mit anderen Parametern wie dem DOC oder dem CSB korreliert. Beispielsweise lag in einer Studie von Frimmel et al. (1999) zur Bewertung verschiedener natürlicher Gewässer (n=32 Wässer) die Korrelation von SAK₂₅₄ und DOC bei R=0,98 und in einer weiteren Studie zur Bewertung der Qualität von Talsperrenwasser (n=83 Wässer) bei R=0,97 (Paul, 2013). Zur Korrelation des SAK₂₅₄ mit dem CSB fanden Thöle et al. (2018) einen linearen Zusammenhang von R=0,96 für den homogenisierten CSB und ebenfalls R=0,96 für den filtrierten CSB (n=12 Messungen eines Abwassers).

2.1.4 SUVA

Wird der SAK₂₅₄ auf die DOC-Konzentration normiert, so wird ein spezifischer SAK erhalten, der einen Vergleich verschiedener Gewässertypen ermöglicht oder aber die Änderung der Zusammensetzung organischer Bestandteile eines Wassers z. B. vor oder nach verschiedenen Aufbereitungsprozessen. Er findet Verwendung im internationalen Wasserfach und wird deshalb als SUVA (engl.: Specific UV Absorbance) bezeichnet. Der SUVA (angegeben in L·mg⁻¹·m⁻¹) wird in der Regel verwendet, um den aromatischen Charakter von gelösten organischen Stoffen einer Probe genauer zu beschreiben.

2.1.5 LC-OCD-Chromatografie

Bei einer LC-OCD Chromatographie wird einem DOC-Detektor eine chromatographische Trennsäule vorgeschaltet, die die organischen Bestandteile in Stoffklassen auftrennt.

Das Analysenverfahren fraktioniert den DOC in:

- Chromatographierbare Anteile (CDOC); hier auch definiert als hydrophil:

-
- Huminstoffe (inkl. Charakterisierung nach Aromatizität und Molekularität)
 - Building Blocks (Abbauprodukte der Huminstoffe)
 - Biopolymere (inkl. Stickstoffkonzentration)
 - Niedermolekulare Säuren
 - Niedermolekulare Neutralstoffe
- Nicht chromatographierbarer Anteil (HOC); hier auch definiert als hydrophob (z. B. Humine, Tannine). Dieser Anteil wird mit der eigentlichen Analyse nicht erfasst und ergibt sich aus dem Gesamt-DOC abzüglich des CDOC.

Weitere Details zu diesem Parameter finden sich auf der Webseite vom DOC-Labor Dr. Huber (www.doc-labor.de).

2.2 Gelöste organische Wasserinhaltsstoffe

Neben den in der aquatischen Umwelt bzw. in einem Kläranlagenablauf nur vergleichsweise sehr geringen Konzentrationen an organischen Mikroschadstoffen sind in dem Wasser weitere gelöste organische Substanzen natürlicher und anthropogener Herkunft in unterschiedlichen Konzentrationen und Größen bzw. Molekulargewichten enthalten. Da sie im Vergleich zu den Mikroschadstoffen den Hauptteil an organischen Substanzen ausmachen, werden sie auch allgemein als Hintergrundorganik bezeichnet und mit DOM (aus dem Englischen für Dissolved Organic Matter) abgekürzt. In der Trinkwasseraufbereitung erfasst man diese Substanzen üblicherweise über die Messung des DOC und in der Abwasserreinigung über die Messung des gelösten CSB. Die Summe der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe hat zwar eine für jedes Wasser spezifische Zusammensetzung, ein wesentlicher Bestandteil der Gesamtmasse ist jedoch höhermolekular und weist aromatische Strukturen auf, die aufgrund der Doppelbindungen stark UV-aktiv sind. Daher wird zur Quantifizierung des DOM häufig der einfach und schnell zu bestimmende SAK_{254} verwendet und der DOC oder der gelöste CSB mittels einer Korrelation abgeschätzt.

2.3 Membranverfahren

Druckgetriebene Membranverfahren sind aufgrund intrinsischer Vorteile im Vergleich zu konventionellen Verfahren und wegen ihrer Vielseitigkeit bspw. zur Wasseraufbereitung, -reinigung, und -wiederverwendung ein national und international anerkannt wesentliches Element in einer nachhaltigen Wasserwirtschaft. Bei den druckgetriebenen Membranprozessen werden generell vier Varianten unterschieden: Umkehrosmose (RO von Reverse Osmosis), Nanofiltration (NF), Ultrafiltration (UF) und Mikrofiltration (MF) (siehe Abbildung 1).

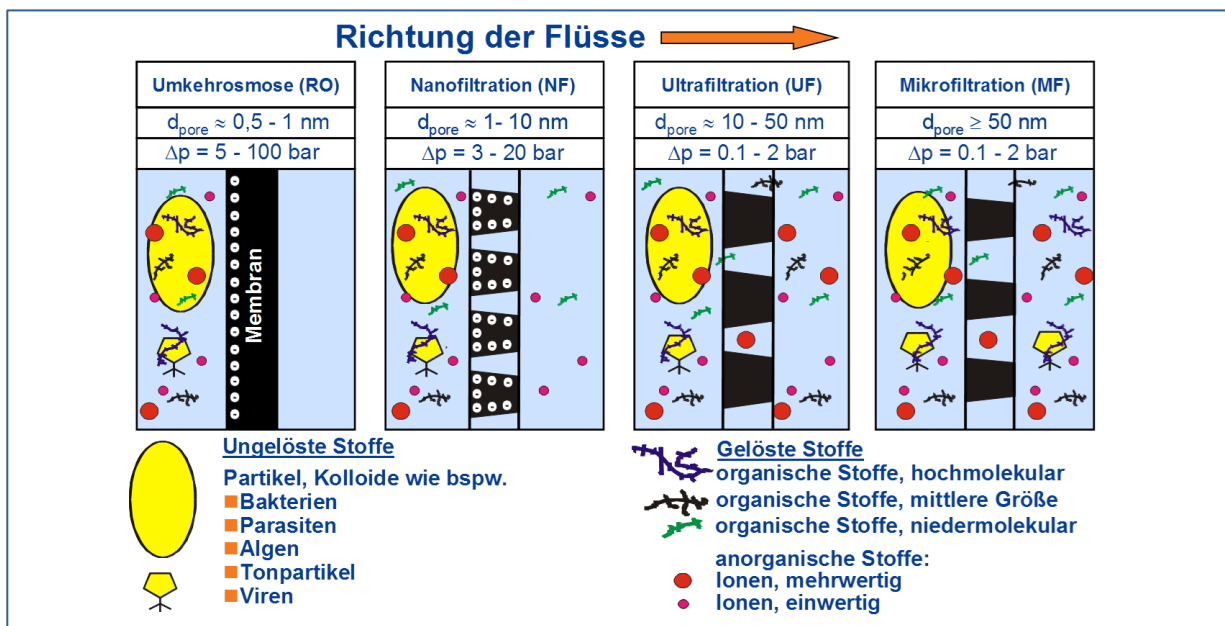


Abbildung 1: Unterscheidung der druckgetriebenen Membranprozesse (TMP = Transmembrandruck, d_{pore} = mittlerer Porendurchmesser)

2.3.1 Ultrafiltration

UF-Membranen besitzen Poren im Bereich von ca. 10 nm bis 50 nm und werden als poröse Membranen bezeichnet. Mit der UF lassen sich partikuläre Wasserinhaltsstoffe mit hohem Wirkungsgrad bspw. bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser (Fluss, See, Talsperre), Quellwasser, Oberflächenwasser beeinflusstem Grundwasser, schlammhaltigem Wasser (z. B. aus der Filterspülung) oder von Grundwasser eliminieren. Auch bei der Behandlung von kommunalem und industriellem Abwasser kommt die UF zunehmend zum Einsatz, da sie in der Lage ist, ein Wasser von konstanter Qualität zu liefern. Aufbereitungsziel ist die praktisch vollständige Elimination von partikulären Wasserinhaltsstoffen wie bspw. Ton, Eisen- und Manganverbindungen, Silikate, Algen, Plankton, Bakterien (u. a. E.coli, coliforme Bakterien, Fäkalstreptokokken, Enterokokken, Clostridien, Legionella), Parasiten (z. B. Cryptosporidien, Giardien) und Viren.

Die bei der Ultrafiltration am häufigsten verwendeten Materialien sind Polyethersulfon (PES) und Polyvinylidenfluorid (PVDF). Es werden generell zwei Membranformen unterschieden: die Flachmembran und die Tubularmembran (siehe Abbildung 2). In Abhängigkeit des Durchmessers der kreisförmigen Querschnitte können weiterhin Hohlfasermembranen mit $d < 0,5 \text{ mm}$, Kapillarmembranen mit $0,5 \text{ mm} < d < 5 \text{ mm}$ und Rohrmembranen mit $d > 5 \text{ mm}$ unterschieden werden.

Einen Sonderplatz nehmen Kapillarmembranen ein, bei der die aktive, d. h. trennende Schicht innen oder außen liegen kann. Beim Betrieb dieser Membranen wird zwischen in/out (aktive Schicht innen) und out/in (aktive Schicht außen) unterschieden (siehe Abbildung 3).

Marktüblich sind derzeit so genannte Singlebore-Kapillaren mit einer einzigen Kapillaröffnung pro Faser sowie Multibore-Kapillaren, bei der pro Faser sieben Kapillaröffnungen vorhanden sind (siehe Abbildung 4). Der Innendurchmesser handelsüblicher Kapillarmembranen liegt zwischen ca. 0,8 und 1,5 mm bei einer Länge zwischen 1 und 2 m.

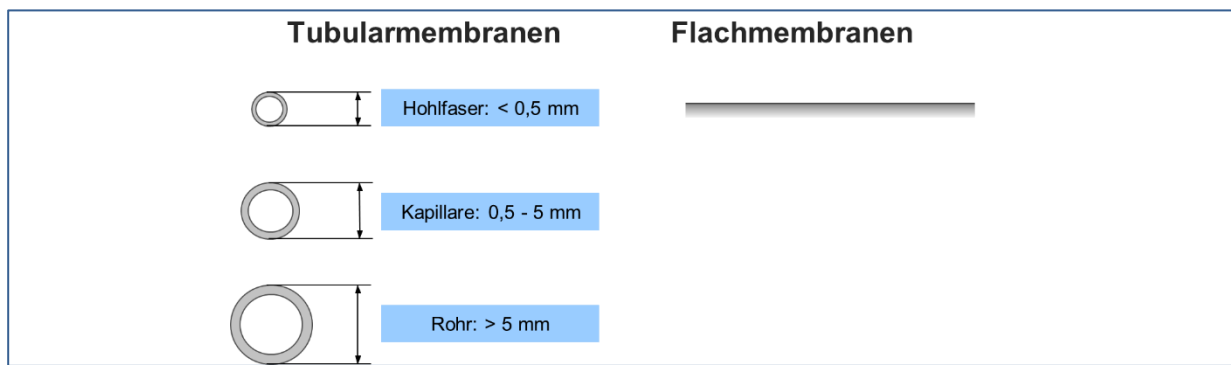


Abbildung 2: Unterscheidung von Membranformen

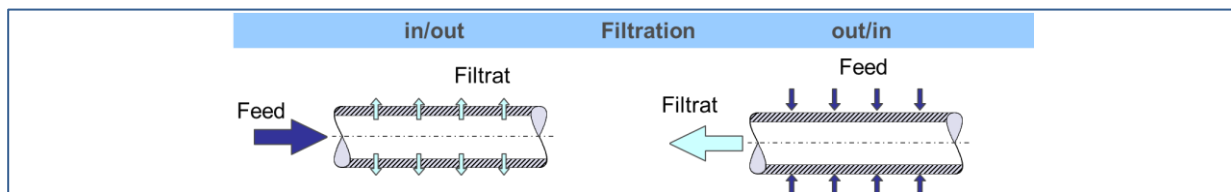


Abbildung 3: In/out und out/in Betrieb von Kapillarmembranen

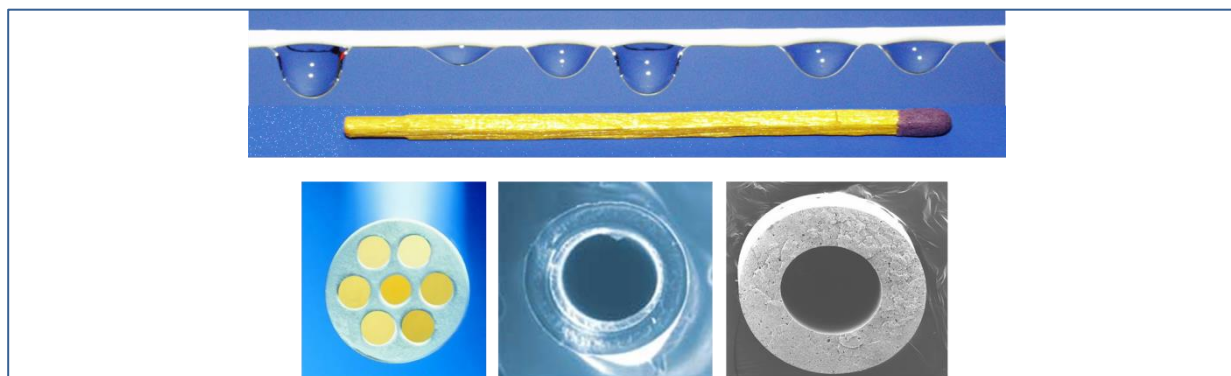


Abbildung 4: Auswahl unterschiedlicher Kapillarmembranen

2.3.2 Beurteilung der Leistungsfähigkeit

Die wesentlichen Parameter zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer Anlage sind Membranflux (J) (auch Flux, Permeatflux, Filtratflux oder Flächenbelastung), transmembraner Druck (TMP), Permeabilität (P), Rückhaltung (R) und Ausbeute (Φ). Der Membranflux J entspricht der auf die Membranfläche bezogenen und pro Zeiteinheit durchgesetzten Menge an Filtrat (Einheit: $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) und der TMP der Differenz der mittleren Drücke auf der Feed- und Filtratseite einer Membran bzw. eines Membranmoduls (Einheit: bar).

$$J = \frac{Q}{A_M}$$

Formel 1

J = Membranflux
Q = Volumenstrom
 A_M = Membranfläche

Der mit einer Aufbereitungsanlage erreichbare mittlere Membranflux ist in erster Linie abhängig von der Qualität des aufzubereitenden Wassers. Für Wässer, die eine starke Foulingneigung aufweisen, liegt er im Bereich von $50 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; für Wässer mit geringer bis nicht vorhandener

Foulingneigung im Bereich von bis zu $120 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Die Konstanz der Aufbereitungsmenge bzw. des Membranfluxes wird durch die Anpassung des TMP an die Permeabilität der Membran erreicht. Der TMP ist abhängig vom Membranprozess und der eingesetzten Membran.

Die Permeabilität P stellt das Verhältnis aus Leistung und Aufwand, also Membranflux und TMP, dar. Als Einheit der Permeabilität ergibt sich damit $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

$$P = \frac{J}{\text{TMP}} \quad \text{Formel 2}$$

P = Permeabilität

TMP = Transmembrandruck

Da sich in Abhängigkeit der Temperatur die Viskosität des Wassers ändert, ändert sich auch die Membranpermeabilität mit der Temperatur. Für einen Vergleich verschiedener Membranpermeabilitäten muss also auf eine bestimmte Betriebstemperatur standardisiert werden.

Neben der Permeabilität P ist die Rückhaltung R ein weiterer wichtiger Überwachungsparameter beim Betrieb einer Aufbereitungsanlage, da sie ebenso wie die Permeabilität bei Verschmutzung, Defekt oder Alterung absinken kann oder aber insbesondere bei porösen Membranen bei Deckschichtbildung sogar ansteigen kann. Die Rückhaltung wird prozentual oder in Logarithmenstufen angegeben und setzt die Filtratkonzentration ins Verhältnis zur Feedkonzentration.

$$R = 1 - \frac{C_{\text{Filtrat}}}{C_{\text{Feed}}} \quad \text{Formel 3}$$

R = Rückhaltung

C_{Filtrat} = Konzentration im Filtrat

C_{Feed} = Konzentration im Feed

Die Ausbeute Φ eines Membranprozesses entspricht dem Verhältnis zwischen dem in einem Zeitraum erzeugten Filtrat zu dem im gleichen Zeitraum bei der Aufbereitung eingesetzten Feed. Die Ausbeute Φ ergibt sich aus dem Verhältnis von Netto- und Brutto-Flux.

$$\Phi = \frac{J_{\text{Netto}}}{J_{\text{Brutto}}} \quad \text{Formel 4}$$

Φ = Ausbeute

J_{Netto} = Netto-Flux

J_{Brutto} = Brutto-Flux

Der Netto-Flux J_{Netto} stellt den bereits beschriebenen Membranflux dar. Da es jedoch in gewissen Zeitintervallen zu mechanischen oder chemischen Reinigungen der Membran kommt, reduziert sich das produzierte Filtratvolumen um einen gewissen Verlust-Flux. Die Summe aus Netto- und Verlust-Flux ergibt den Brutto-Flux. Der maximale Brutto-Flux J_{Brutto} entspricht dem maximal möglichen Membranflux, der mit dem Membransystem eingestellt werden kann bzw. soll, und ergibt sich entweder aus Erfahrungswerten oder aus zuvor durchgeführten Pilotversuchen.

Die Qualität des Zulaufwassers zu einer Membrananlage hat eine starke Auswirkung auf deren Leistungsfähigkeit und Verfügbarkeit. So können Wasserinhaltsstoffe, deren Konzentration dauerhaft oberhalb einer kritischen Konzentration oder kurzzeitig oberhalb einer Maximalkonzentration liegen, dazu führen, dass der Membranflux bzw. die erreichbare Permeabilität sowie die Ausbeute unterhalb der entsprechenden Designwerte liegen. Auch können bei Überschreitungen der Konzentrationen die Frequenzen der Spülungen mit und ohne Chemikalienunterstüt-

zung sowie die Häufigkeit der chemischen Intensivreinigungen zur Abreinigung von stark haftenden Foulingsubstanzen deutlich ansteigen, um den Erhalt einer stabilen Permeabilität zu gewährleisten. Dabei erhöht sich der Chemikalienverbrauch und die Verfügbarkeit der Anlage sinkt.

2.3.3 Membranreinigung

Je nach Zulaufqualität kommt es bei der Membranfiltration zu einem mehr oder weniger ausgeprägten Permeabilitätsverlust während des Betriebes. Dieser Verlust kann durch eine Spülung mit Filtrat (hydraulische Reinigung) teilweise rückgängig gemacht werden, man spricht von reversiblen Fouling. Ein weiterer Teil, in der Regel bestehend aus organischen Foulingsubstanzen, kann nur durch die regelmäßig durchzuführende chemische Reinigung (CEB -chemical enhanced backwash) wieder entfernt werden. Hier spricht man vom sogenannten irreversiblen Fouling. Üblicherweise überwiegt der Anteil des mechanisch Reversiblen gegenüber dem Irreversiblen deutlich, so dass der Abfall der Permeabilität über einen längeren Zeitraum allein durch mechanische Spülungen in Grenzen gehalten werden kann.

In der Regel erfolgt die mechanische Spülung nach betrieblichen Vorgaben, z. B. nach einem festgelegten Zeitintervall, weit vor Erreichen eines maximal zulässigen Druckes (präventive Spülung). In der Praxis erreichte Filterlaufzeiten liegen je nach Feedqualität üblicherweise im Bereich zwischen 30 und 120 min. Eine Spülung erfolgt mit Filtrat entweder entgegen der Filtrationsrichtung und mit mehrfach höherem Wasserfluss (bis zu ca. 250 l/m²h) als bei der Filtration (Rückspülung) und/oder in Kombination mit einer feedseitigen Überströmung der Membranoberfläche ggf. bei Unterstützung mit einer Luftdosierung mit einem Luftblasen/Wasser-Gemisch. Bei dieser Art der Spülung sind die Module so zu installieren, dass die Luft nach der Spülung vollständig aus dem Modul ausgetragen werden kann.

Der nach der Spülung verbleibende Anteil mechanisch nicht entfernbaren Foulings wächst mit der Zeit an, so dass die Permeabilität der Membranen mit der Betriebszeit abnimmt. Wesentlich für das irreversible Fouling sind Wechselwirkungen zwischen den zurückgehaltenen Stoffen und der Membran und den Stoffen untereinander. Die Substanzen adsorbieren auf der Oberfläche und in den Poren der Membran, ändern damit die Oberflächeneigenschaften der Membran (wie Hydrophobizität und Ladung) und verengen außerdem den effektiven Porendurchmesser, was zum Anstieg des Filtrationswiderstandes führt (Melin u. Rautenbach, 2007). Da es sich in der Regel um Anziehungen durch van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Anziehungskräfte oder kovalente Bindungen handelt, ist die Entfernung der Substanzen hydraulisch irreversibel und nur durch den Einsatz von Chemikalien möglich. Dafür kann eine Chemikalie in den Rückspülstrom dosiert werden (CEB = chemical enhanced backwash bzw. Chemikalien unterstützte Rückspülung). Auch eine Überströmspülung kann durch eine Chemikaliendosierung in den Feedstrom unterstützt werden. Im Anschluss an die Dosierung und dem Einbringen der Chemikalienlösung in das Modul muss die Chemikalie eine gewisse Zeit einwirken, bevor die Lösung wieder aus dem System ausgespült wird. Die Auswahl der Chemikalien ist abhängig von der chemischen Beständigkeit der damit in Berührung kommenden Werkstoffe, insbesondere der Membranen. Üblicherweise werden Hypochlorit, Mineralsäuren und Natronlauge eingesetzt, wobei ein vollständiges Ausspülen der verbrauchten Chemikalienlösung zu beachten ist.

Für eine Entfernung organischer Substanzen werden in der Regel alkalische Chemikalien, wie z. B. NaOH verwendet, da die Membranoberfläche bei hohem pH-Wert stark negativ geladen ist

und auch die negative Ladung vieler gelöster organischer Substanzen zunimmt, was dazu führt, dass die gebildete Fouling-Schicht gelockert wird und besser entfernt werden kann.

Den grundsätzlichen zeitlichen Verlauf des TMP beim Betrieb mit konstantem Membranflux zeigt Abbildung 5. Beginnend vom Anfangswert steigt der TMP durch die zurückgehaltenen Wasserinhaltsstoffe bis zum Ende des Filtrationsintervalls an. Nun erfolgt eine Rückspülung, die möglichst den Anfangswert wiederherstellen soll. Gelingt es nicht, den Anfangswert wiederherzustellen, steigt der TMP im Laufe der Zeit weiter an. Wird ein vom Betreiber zu definierender Grenzwert erreicht, wird zunächst eine chemikalienunterstützte Spülung (bspw. CEB) ausgelöst, in deren Anschluss möglichst der Anfangswert wiederhergestellt sein sollte. Gelingt auch dieses mit der Zeit immer schlechter, werden intensivere chemische Reinigungen erforderlich.

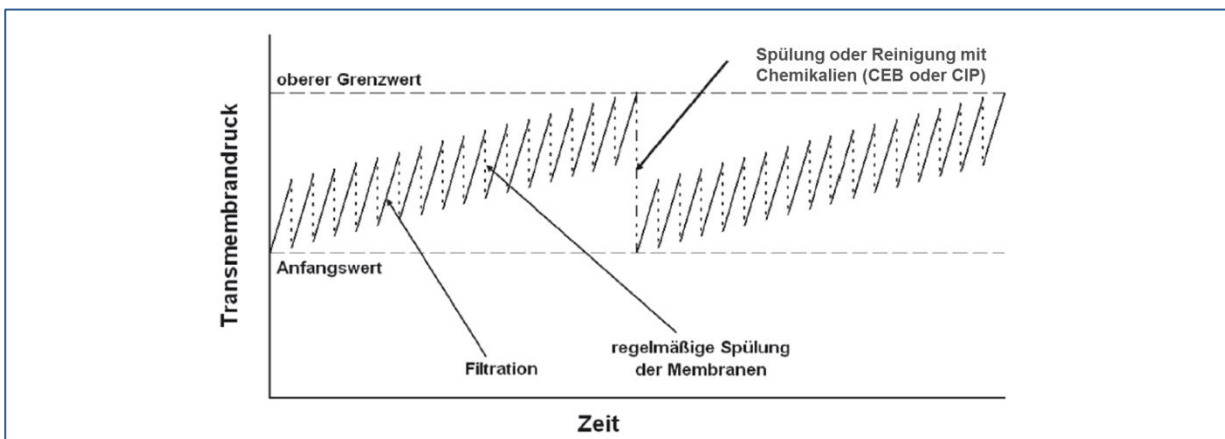


Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf des Transmembrandrucks für poröse Membranen (aus DVGW W 213-5)

2.3.4 Kombinierte Prozesse

Neben der Optimierung von Membranen und Membranmodulen rücken seit einiger Zeit die Anpassung der Membranprozesse und insbesondere deren Kombination mit weiteren Aufbereitungsverfahren stärker in den Fokus der Ingenieurwissenschaften. Hierbei wird der Membranprozess nicht mehr singulär verstanden, sondern als Bestandteil einer Prozesskette, die durch das Aufbereitungsziel definiert wird. Als zentrales Element kann die UF mit einem oder mehreren weiteren Verfahren kombiniert werden, wie bspw. der Flockung, der Aktivkohlefiltration oder einer Ozonung. Auf diese Weise können neben Mikroorganismen bspw. auch kolloidal oder molekular gelöste organische Wasserinhaltsstoffe ohne gleichzeitige Entsalzung eliminiert werden, wie das mit dichten Membranen (bei der NF oder RO) zwangsläufig der Fall ist.

2.3.4.1 Flockung und Membranfiltration

Die Zugabe eines Flockungsmittels vor der Membranstufe gehört zur gängigen Praxis, da sie ein Fouling der Membran mindert und die Ablaufqualität verbessert (Guigui et al., 2002). Außerdem wird der Filtrationswiderstand verringert und die Effektivität der mechanischen Spülung verbessert (Choi und Dempsey, 2004).

Als Flockungsmittel werden vorwiegend hydrolisierbare Salze des Aluminiums und/oder des dreiwertigen Eisens als Chloride und Sulfate sowie Mischungen dieser Salze eingesetzt. Löst man diese Salze in Wasser, dissoziieren sie unmittelbar in Metallkationen ($\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) und in Anionen. In Sekundenbruchteilen bilden die Metallkationen je nach vorliegendem pH-Wert unterschiedliche Hydrolyse-Produkte. Wegen ihrer hohen Ladung lagern sich zunächst sechs Wassermoleküle an, unter Bildung von Hexaquo-Komplexen $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Mit steigenden

pH-Werten geben die Hexaquokomplexe Protonen ab und reagieren somit als Säuren. Es bilden sich dabei stufenweise verschiedene Hydroxo-Aquo-Verbindungen, bis die unlöslichen Hydroxide $\text{Me}(\text{OH})_3$ als voluminöse Niederschläge in Flockenform ausfallen. Um in den optimalen, für Eisen- und Aluminiumsalze unterschiedlichen, pH-Bereich der Hydroxid-Bildung und auch entsprechende Restkonzentrationen zu kommen, ist i. d. R. eine pH-Wert-Einstellung erforderlich. Flockungsmittel auf Basis von Aluminium- und/oder Eisenverbindungen stellen überwiegend saure Lösungen dar. Sie bewirken demnach eine pH-Absenkung in Abhängigkeit des Puffervermögens (Säurekapazität) des zu behandelnden Wassers. Die Einstellung des optimalen pH-Wertes erfolgt in diesem Fall durch Zugabe von Laugen.

Verstärkt zur Anwendung kommen auch bereits teilhydrolysierte, mehrkernige Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxidchlorid und Aluminiumhydroxidchloridsulfat mit unterschiedlichen Hydrolysegraden (häufig als Polyaluminiumchlorid bezeichnet). Bei diesen Flockungsmitteln sind bereits mehrere Metallionen zu größeren Komplexen, bspw. gemäß der Formel $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ ($n \leq 15$), miteinander verbunden. Polyaluminiumchloride sind bereits durch den Hersteller teilneutralisiert und weisen somit höhere pH-Werte auf als die Lösungen von Aluminiumsulfat und -chlorid. Diese als Basizität¹ bezeichnete Eigenschaft sorgt dafür, dass eine geringere pH-Wert-Absenkung bei der Dosierung in das Wasser stattfindet und somit auch geringe Mengen an pH-Wert-Korrekturmittel erforderlich sind. Die Basizitäten gängiger teilhydrolysierter Flockungsmittel auf Basis von Aluminium liegen zwischen 0 % und ca. 82 %.

Bei der Kombination mit Membranverfahren wird das Flockungsmittel in der Regel direkt mit einer sogenannten in-line-Flockung in die Zulaufleitung der Membrananlage dosiert und eingemischt, wobei nach Zugabe des Flockungsmittels keine zusätzliche separate Abtrennung der Flockung durch Flotation oder Sedimentation erfolgt. Die Wirksamkeit der Flockung beruht auf der Entfernung kolloidaler Partikel und gelöster organischer Substanzen und wird im Allgemeinen anhand zwei verschiedener Mechanismen erklärt: erstens der Ladungsneutralisation negativ geladener Kolloide durch kationische Spezies des Flockungsmittels sowie zweitens der Einschluss von gelösten Verunreinigungen in einem amorphen Hydroxidniederschlag, der sog. "Sweep Flocculation" (Duan und Gregory, 2003). Im Gegensatz zur Sedimentation und auch zur Tiefenfiltration, bei denen aufwändig größere Makroflocken gebildet werden müssen, ist bei der Membranfiltration die Koagulation mit anschließender Mikroflocculation ausreichend. Dies hat die Vorteile, dass nur geringere Dosiermengen notwendig sind und damit auch eine geringere Schlammmenge anfällt.

Eine gut funktionierende Flockung kann, je nach pH-Wert und Art des Flockungsmittels, die Fouling verursachenden Substanzen minimieren und somit maßgeblich zu einem stabileren Betrieb des Prozesses beitragen (Gao et al., 2011). Allerdings machen Kosten für die Flockungschemikalien einen erheblichen Anteil der Betriebskosten eines UF-Prozesses aus, weshalb es zunehmend Bestrebungen gibt, den Einsatz der Flockung zu minimieren, z. B. durch eine diskontinuierliche Flockung, ein sogenanntes Precoating (Buchta et al., 2017).

¹ Maß für die Vorneutralisation eines aluminiumhaltigen Flockungsmittels durch den Hersteller. Sie wird berechnet als Basizität = $(m/3n) \times 100 \%$ mit m = molare Stoffmenge OH^- und n = molare Stoffmenge Al^{3+}

2.3.4.2 Pulveraktivkohle und Membranfiltration

Bei der Verschaltung der UF mit der Dosierung von PAK sind die Ziele der Einzelprozesse, organische Mikroschadstoffe zu eliminieren (durch die PAK) sowie Partikel (inkl. der PAK) und Bakterien zurückzuhalten (durch die MF/UF). Doch durch die besonderen Eigenschaften der porösen Membranen und die in der Wasseraufbereitung übliche Dead-End Betriebsweise bei porösen Membranen können durch spezifische Anpassungen erhebliche Verbesserungen der Effizienz eines der beiden oder sogar beider Einzelprozesse erreicht werden. Weitergehende Ziele einer hybriden Verschaltung sind, irreversibles Fouling an der Membran zu minimieren und gleichzeitig die Effektivität und Effizienz der Adsorption zu steigern. Ersteres wird erreicht, weil die aus Kohlepartikeln gebildete Deckschicht Fouling verursachende Substanzen bindet und zugleich die Effektivität der Rückspülung erhöht (Oh et al., 2006). Letzteres geschieht dadurch, dass durch die geringe Trenngrenze der Membran feinst vermahlene Aktivkohle (Partikelgröße ca. 1- 5 µm) eingesetzt werden kann, die eine erheblich bessere Kinetik der Adsorption aufweist, als üblicherweise verwendete PAK (Matsui et al., 2005). Allerdings sollte die Pulverkohle trotz der kurzen Filtrationszeiten bei der Dead-End Filtration möglichst hoch beladen werden und dennoch eine ausreichende Elimination gewährleisten.

2.3.4.3 Ozon und Membranfiltration

Ozon kann in der Wasseraufbereitung verschiedene Aufgaben erfüllen. Hierzu gehören die Desinfektion sowie die Oxidation von anorganischen Inhaltsstoffen (z. B. Eisen, Mangan), von organischen Stoffen wie Geschmacks- und Geruchsstoffen oder anthropogenen Spurenstoffen wie bspw. Pestiziden oder Arzneimitteln. Ozonbeständige keramische Membranen lassen sich dabei ideal mit einer Vorozonung kombinieren, denn die Permeabilität der keramischen Membranen steigt bei höheren Ozondosen im Vergleich zum Betrieb ohne Ozonung an. In der Kombination mit nicht ozonbeständigen polymeren Membranen und einer Flockung vor der Membran kann in der Regel in einer Nachozonung die Dosiermenge an Ozon im Verhältnis zu einer Vorozonung reduziert werden. Der Grund ist, dass bei einer Vorbehandlung mit Flockung und Membranfiltration ein Teil der Wasserinhaltsstoffe, insbesondere Huminstoffe, zurückgehalten werden, die dann keinen Anteil mehr an der Ozonzehrung haben (Panglisch et al., 2010).

2.4 Adsorption an Aktivkohle

Aktivkohle wird aus verschiedenen organischen Rohstoffen gewonnen, wie z. B. aus Steinkohle, Braunkohle, Holzkohle, Kokosnussschalen oder Olivenkernen. Sie ist als Pulveraktivkohle (PAK) oder granuliert Aktivkohle (GAK) erhältlich. Die PAK wird dem zu reinigenden Wasser zudosiert, wohingegen die GAK als Schüttung in einem durchströmten Festbettfilter eingesetzt wird. Bei PAK handelt es sich um gemahlene Aktivkohle, welche laut DIN EN 12903 (2009) einem prozentualen Massenanteil > 95 % unterhalb eines mittleren Korndurchmessers von 150 µm aufweisen muss.

Eine Übersicht der verschiedenen Herstellungsprozesse bei der Produktion von GAK und PAK zeigt Abbildung 6. Üblicherweise werden zur Aktivkohleherstellung Holz, Torf, Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle aber auch Kokosnussschalen oder Olivenkerne verwendet. Bei der Herstellung wird das kohlenstoffhaltige Material in einem Verkokungsprozess zum Großteil in sp²-hybridisierten Kohlenstoff überführt (Graphitstruktur). Anschließend wird in einem Aktivierungsprozess selektiv Kohlenstoff entfernt, was zur Ausbildung eines polydispersen Porensystems führt.

Die üblicherweise angewendeten Herstellungsprozesse für Aktivkohle sind die thermische und die chemische Aktivierung. Bei der chemischen Aktivierung werden pflanzliche Rohstoffe in unverkohltem Zustand (Sägemehl oder Torf) mit dehydratisierenden Chemikalien (bspw. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Zinkchlorid, Calciumchlorid) vermischt und anschließend unter Luftabschluss bei 300 bis 600°C karbonisiert und aktiviert. Aufgrund steigender Anforderungen an Produktreinheit und Umweltschutz hat die chemische Aktivierung in den letzten Jahrzehnten jedoch massiv an Bedeutung verloren. Für die Herstellung von Wasserreinigungskohlen verwendet man heute größtenteils die thermische Aktivierung, da sie eine feinporige Struktur bei der Aktivkohle erzeugt und außerdem keine Chemikalienrückgewinnung erfolgen muss wie bei der chemischen Aktivierung. Die Aktivierung erfolgt hier bei ca. 800°C bis 1000°C, üblicherweise mit Wasserdampf, Kohlendioxid und ggf. auch mit Sauerstoff oder Luft. Die Zugabe der entsprechenden Prozessgase sorgt dabei für eine teilweise Oxidation des Kohlenstoffes und damit für die Ausbildung des Porensystems. Je nach Vorbehandlung des Rohmaterials spricht man bei den erzeugten Aktivkohlen von „Direktaktivaten“, „Extrudaten“ oder „Re-Agglomeraten“.

Nach der Karbonisierung (Verkokung) kann Aktivkohle durch zwei unterschiedliche Prozesse aktiviert werden, zum einen durch die thermische und zum anderen durch eine chemische Aktivierung. Durch beide Produktionsverfahren entstehen die in Abbildung 7 dargestellten Porensysteme mit sehr unterschiedlichen Verteilungen der Porendurchmesser (Makroporen mit Durchmesser $d > 50$ nm, Mesoporen mit $50 \text{ nm} > d > 2$ nm und Mikroporen mit $d < 2$ nm), welche die innere spezifische Oberfläche aufspannen. Die innere Oberfläche kann pro Gramm Aktivkohle bis zu 1.000 m² und mehr betragen. Neben der Größe der inneren Oberfläche und der Porenstruktur beeinflussen funktionelle Oberflächengruppen mit Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel das Adsorptionsvermögen der Kohle mehr oder weniger stark.

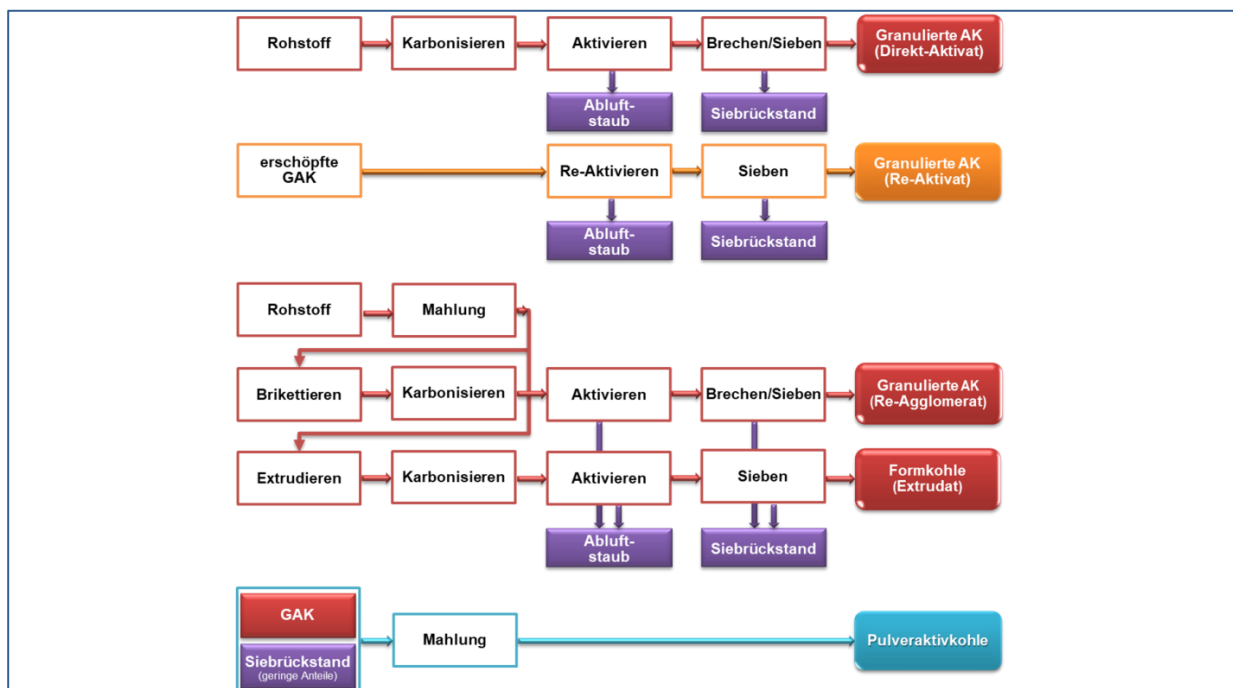


Abbildung 6: Herstellungsprozesse bei der Produktion von GAK und PAK

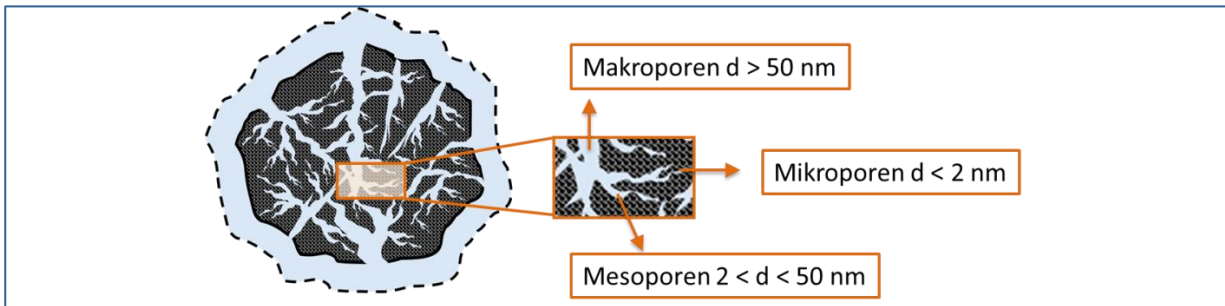


Abbildung 7: Schematische innere Struktur von Aktivkohle

Die Porenradienverteilung eines Adsorbens sollte an das Aufbereitungsziel angepasst sein. Bestimmte Anwendungen wie beispielsweise die Elimination von Huminstoffen erfordern einen hohen Anteil an Mesoporen (Hobby, 1995). Andere Anwendungen, z. B. die Elimination von organischen Mikroschadstoffen in der Wasserreinigung oder Applikationen in der Gasreinigung sind eher durch einen hohen Mikroporenanteil begünstigt, da kleineren Molekülen auch die Oberfläche in den Mikroporen zur Verfügung steht und somit eine größere Adsorptionskapazität erreicht werden kann.

Durch den Kontakt zwischen Aktivkohle und Wasser gelangen die Wasserinhaltsstoffe durch Diffusionsprozesse in die Poren der Kohle und auf die innere Aktivkohleoberfläche. Die Adsorptionskinetik bzw. die Geschwindigkeit des Adsorptionsvorgangs wird dabei zum einen durch den Transport des Sorptivs aus der freien Lösung an die Oberfläche (Filmdiffusion), zum anderen durch den Stofftransport im inneren des Aktivkohlekorns (Poren-/Oberflächendiffusion) bestimmt. Die Teilchenstromdichte und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit hängt dabei maßgeblich vom Konzentrationsgefälle, z. B. zwischen Aktivkohleoberfläche und Lösung, dem stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten sowie (bei der inneren Korndiffusion) der Porosität der Aktivkohle ab (1. Fick'sches Gesetz). Da der stoffspezifische Diffusionskoeffizient in Wasser gleicher Temperatur umgekehrt proportional zum hydrodynamischen Radius der Moleküle ist (Stokes-Einstein-Gleichung), kann für größere Moleküle (beispielsweise DOC) bei vergleichbarem Konzentrationsgefälle eine langsamere Adsorption vorausgesetzt werden. Dies kann dazu führen, dass bei längeren Kontaktzeiten bereits adsorbierte, verhältnismäßig kleine Mikroschadstoffmoleküle durch größere und damit langsamer an die Oberfläche transportierte DOC-Moleküle verdrängt werden. Um die Aktivkohle effektiv zur Elimination von Mikroschadstoffen ausnutzen zu können, sollte der Anteil an Begleitstoffen (Hintergrundsubstanzen) folglich geringgehalten werden, um eine Konkurrenz um vorhandene Adsorptionsplätze zu minimieren.

Das Verhältnis zwischen den adsorbierten Verbindungen auf der Oberfläche sowie der Konzentration in der wässrigen Lösung nach Erreichen des (dynamischen) Adsorptionsgleichgewichts beschreibt die Adsorptionskapazität einer Aktivkohle bei der jeweiligen Restkonzentration in der flüssigen Phase. Dabei werden die vorhandenen Adsorptionsplätze auf der Aktivkohleoberfläche nicht nur durch die zu eliminierenden Zielsubstanzen (z. B. anthropogene Spurenstoffe) belegt, sondern auch durch andere Moleküle besetzt. Die jeweilige stoffspezifische Beladung hängt maßgeblich von der Affinität der Moleküle zur Oberfläche und deren Gleichgewichtskonzentration in der freien Lösung ab.

Seit einigen Jahren nimmt der Bedarf an Aktivkohle in Deutschland wieder zu, im Wesentlichen aufgrund der steigenden Beachtung von organischen Spurenstoffen (Hildebrand et al., 2013; Zhao 2016). Polare Verbindungen sind im Festbettverfahren mit GAK nur über vergleichsweise kurze Filterlauf- und damit Standzeiten und beim Pulverkohleverfahren nur mit vergleichsweise

hohen Dosiermengen zu eliminieren (Baldauf et al, 2013). Dies erklärt die zunehmenden Anstrengungen, Effektivität und Effizienz der Adsorption an Aktivkohle zu steigern und die Kosten dieser Technologie weiter zu senken. Neue Entwicklungen bei den eingesetzten Materialien und den Aktivierungs- bzw. Reaktivierungsprozessen machen dies deutlich. Ist neben der Adsorption auch die Partikelentfernung ein Aufbereitungsziel, können durch die intelligente Kombination der Aktivkohleanwendung mit der Filtration über poröse Membranen Synergieeffekte erzeugt werden, wodurch die Kosten des Gesamtprozesses verringert werden können.

3 Stand des Wissens

3.1 Mikroschadstoffproblematik

Der Begriff „Mikroschadstoffe“ rückte in den vergangenen Jahren immer mehr in den Fokus von Wissenschaft und Öffentlichkeit. Er beschreibt die Reste der zahlreichen komplexen Chemikalien, die nach ihrem Gebrauch entweder unverändert oder im Zuge der Biotransformation als Konjugate bzw. Metaboliten in die Gewässer gelangen. Dazu gehören beispielsweise pharmazeutische Wirkstoffe, Flammenschutzmittel, Biozide sowie weitere Industriechemikalien. Mikroschadstoffe befinden sich in der Regel in sehr niedrigen Konzentrationen in der Umwelt (weniger als 0,001 mg/L). Für den menschlichen Körper wurden die nachgewiesenen Konzentrationen in den Gewässern bislang als ungefährlich eingestuft (Bartnik und Metzner, 2014). Dennoch konnte in den letzten Jahren die Ökotoxizität einer Vielzahl von Mikroschadstoffen in der Umwelt nachgewiesen werden (Abegglen und Siegrist, 2012). Neben ihrer Toxizität können Mikroschadstoffe aufgrund ihrer Fähigkeit zur Bioakkumulation und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen biologische Abbauprozesse belastend für die aquatische Umwelt sein.

Die im Jahr 2008 im Rahmen des Projekts "Programm Reine Ruhr – zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen" von der Landesregierung Nordrhein-Westfalen (NRW) durchgeführten umfangreichen Gewässeruntersuchungen ergaben eine erhebliche Belastung der Gewässer u. a. durch Mikroschadstoffe (MKULNV NRW, 2014). Diese gelangen durch unterschiedliche Pfade und Verursacher ins Gewässer, zu denen beispielsweise kommunale Kläranlagen, industrielle Direkteinleiter, Mischwasserentlastung und diffuse Einträge aus landwirtschaftlich genutzten Flächen zählen. Die kommunalen Kläranlagen gehören hierbei zu den bedeutendsten Eintragspfaden der Mikroschadstoffe in Oberflächengewässer, da sie mit der Zielsetzung einer weitgehenden Elimination von Nährstoffen im Abwasser (d. h. organischer Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff) errichtet worden sind. Eine gezielte Elimination von Mikroschadstoffen und deren Abbauprodukten aus dem Abwasser war ursprünglich jedoch nicht vorgesehen.

Da die Eintragspfade von Mikroschadstoffen in Oberflächengewässer vielfältig sind, ist für deren Elimination ein Multibarrieren-Konzept notwendig. Die Vermeidung oder der Ersatz von Mikroschadstoffen stellen dabei zwei wichtige Ansatzpunkte bzw. Barrieren dar. Dennoch können nicht alle Substanzen, die die Gewässer belasten, verboten werden (z. B. Arzneimittel), weshalb auch dem Ausbau kommunaler Kläranlagen eine wichtige Rolle als Barriere zukommt. Zur Elimination von Mikroschadstoffen ist die Erweiterung der kommunalen Kläranlagen mit einer zusätzlichen Verfahrensstufe im Anschluss an die bereits bestehende biologische Reinigung notwendig.

3.2 Mikrobiologische Aspekte bei der Abwasserreinigung

Einen weiteren unzureichenden bzw. nur geringen Eliminationsgrad bieten konventionelle kommunale Kläranlagen für Viren, Parasiten und Keime. Deren Konzentrationen können zwar in den herkömmlichen Stufen (Mechanische Stufe, Belebung und ggf. Sandfiltration) einer Kläranlage um zwei bis drei Zehnerpotenzen verringert werden, sollen aber die Leit- und Grenzwerte der EG-Badegewässer-Richtlinie für Fäkalindikatorbakterien eingehalten werden, ist eine weiterge-

hende Hygienisierung unerlässlich. So konnte durch die Nachrüstung von insgesamt 11 Kläranlagen mit UV-Bestrahlungsanlagen zur Abwasserdesinfektion an der oberen und mittleren Isar die mikrobiologisch-hygienische Wasserqualität unter Trockenwetterbedingungen wesentlich verbessert werden. Bei Starkregen kann es allerdings durch Abschwemmungen von Gülle und Entlastungen aus der Kanalisation zu einer Verschlechterung der Qualität kommen (LFU Bayern 2015, Popp et al. 2004).

Gefahr für den Menschen besteht insbesondere auch dann, wenn Krankheitserreger durch die Einleitung des gereinigten Abwassers in Oberflächengewässer gelangen, welche einer weiteren Nutzung unterzogen werden – noch bevor die Selbstreinigungskräfte dieses Gewässers die entsprechenden Erreger inaktivieren können. Exner et al. kamen bspw. 2001 zu dem Ergebnis, dass es durch Membranfiltrationsanlagen in Kläranlagenabläufen zu einer signifikanten Verringerung von Parasiten in den entsprechenden Vorflutern kommt. Wird die Vorflut als Ressource für Beregnungswasser von Obstkulturen oder zur Freizeitgestaltung eingesetzt, bestehen hier laut Exner et al. vor allem bez. der Infektionsgefahr von Kindern aus hygienisch-medizinischer Sicht Bedenken.

Aufmerksamkeit erregten diesbezüglich Fälle wie das Auftreten von Legionellen im Kühlwasser von Kraftwerken, die Wasser eines entsprechend belasteten Vorfluters als Kühlwasserressource genutzt hatten (Schneider et al., 2015). Einem solchen Problem kann grundsätzlich mit verschiedenen Desinfektionsmethoden begegnet werden, jedoch sind diese meistens nicht Bestandteil einer kommunalen Kläranlage.

3.3 Optionen zur Reduzierung der Abwasserabgabe

In der Abwasserabgabe werden gelöste organische Substanzen im Ablauf der Kläranlage stellvertretend durch einen Grenzwert für CSB berücksichtigt. Zudem nimmt Phosphor bei den Abwassergebühren eine wichtige Rolle als Kontrollparameter ein. Dies liegt darin begründet, dass sich eine Vielzahl von Oberflächengewässerkörpern heutzutage noch nicht im angestrebten Zustand befinden und dafür mehrere punktuelle und diffuse Phosphorquellen als verantwortlich angesehen werden. Die Anforderungen an einen nach Oberflächenwasserverordnung sehr guten ökologischen Zustand sehen hinsichtlich der Phosphorkonzentration eine mittlere Konzentration von $P_{ges}=0,05 \text{ mg/L}$ im Gewässer vor. Für Kläranlagen werden daher zur Umsetzung der Forderungen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) verschärfte Anforderungen hinsichtlich des Phosphoreintrags erwartet, was bei bestehenden Anlagen zusätzliche Maßnahmen erfordern wird.

In die Entscheidungsfindung hinsichtlich möglicher Maßnahmen zur Reduktion des Phosphoreintrags in die Gewässer ist neben den Kosten zum Bau und Betrieb der Anlagen die Kostenersparnis mit einzubeziehen, die sich aus der reduzierten Abwasserabgabe, resultierend aus der geringeren Phosphorfracht im Kläranlagenablauf, ergibt. Die potenzielle Einsparung der zu entrichtenden Abwasserabgabe für eine Kläranlage mit 100.000 EW wird nachfolgend beispielhaft dargestellt. Laut DWA (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.) fällt in Deutschland eine Abwassermenge von $85 \text{ m}^3/(\text{EW} \cdot \text{a})$ an (DWA, 2013). Die Jahres-schmutzwassermenge, auf der die Berechnung der Abwasserabgabe beruht, beträgt in Deutschland im Schnitt 73,2% der Jahresabwassermenge (DWA, 2014). Basierend darauf ist für eine Anlage mit 100.000 EW jährlich ca. $6.200.000 \text{ m}^3$ Schmutzwasser zur Berechnung der Abwasserabgabe zu berücksichtigen. Unter der Annahme, dass die Phosphorkonzentration im

Ablauf der Kläranlagen aktuell $1 \text{ mg P}_{\text{ges}}/\text{L}$ beträgt und durch die Umsetzung eines Membranverfahrens halbiert werden kann, beträgt die jährlich abzurechnende Phosphorfracht ca. 3.100 kg weniger. Wenn die Ablaufkonzentrationen an den meisten Tagen des Jahres den Grenzwert überschreiten, müssen die Frachten im Ablauf abgerechnet werden. Unter Berücksichtigung des Abwasserabgabengesetzes, welches vorgibt, dass 3 kg Phosphor einer Schadeinheit (SE) entsprechen und für eine SE Kosten in Höhe von 35,79 € anfallen (AbwAG, 2018), ergibt sich eine Reduzierung der Abwasserabgabegebühren um ca. 37.000 €/a. Dieser Betrag liegt bei ca. 2.800 €/a für eine kleine Kläranlage mit 10.000 EW unter denselben Annahmen.

Analog kann auch eine Berechnung der Abgabeeinsparung resultierend aus der Reduzierung der CSB-Konzentrationen im Ablauf einer Kläranlage erfolgen. Viele Kläranlagen weisen dabei Ablaufkonzentrationen von ca. 40 mg CSB/L infolge hoher Feststoffgehalte im behandelten Abwasser auf. Im Ablauf von Membrananlagen mit einer funktionierenden biologischen Reinigung werden dagegen CSB-Konzentrationen von weniger als 20 mg CSB/L erreicht. Demnach ist durch die Errichtung einer Membrananlage auch hinsichtlich der CSB-Konzentration eine Halbierung der Abwasserabgabe zu erwarten. Im Status quo beträgt die Abgabe einer Kläranlage mit 100.000 EW, wie sie oben bereits betrachtet wurde, infolge der CSB-Konzentrationen von 40 mg CSB/L ca. 180.000 €/a. Dieser Wert resultiert aus der Schmutzwassermenge in Höhe von 6.200.000 m³/a, der Definition einer CSB-Schadeinheit als 50 kg CSB und dem Abgabesatz in Höhe von 35,79 €/SE (AbwAG, 2018). Bei einer Reduktion der Ablaufkonzentrationen auf $\leq 20 \text{ mg CSB/L}$, wie es im Fall der Membrananlage zu erwarten ist, ergeben sich somit mögliche Einsparungen bei der Abwasserabgabe für CSB in Höhe von 90.000 €/a.

4 Stand der Technik zur MikroschadstoffElimination

4.1 Verfahrensübersicht

Die derzeit auf kommunalen Kläranlagen installierte Verfahrenstechnik - meist bestehend aus mechanischer, biologischer und chemischer Abwasseraufbereitung - hat insgesamt eine unzureichende Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Elimination von Mikroschadstoffen. In Belebtschlammanlagen liegt die Eliminationsleistung meistens im niedrigen zweistelligen Bereich. Die Restkonzentrationen führen zu Umweltauswirkungen. Um Mikroschadstoffe mit einer höheren Effizienz aus dem Abwasser zu eliminieren, stehen bereits verschiedene technische Möglichkeiten zur Verfügung. Dabei ist meist der Ausbau der Kläranlagen um eine weitere Verfahrensstufe notwendig. Die derzeit zur Verfügung stehenden sowie großtechnisch erprobten Verfahren sind adsorptive Verfahren wie die Behandlung des Abwasserstroms mit PAK oder GAK sowie oxidative Verfahren wie die Behandlung mit Ozon. Entscheidend für eine effektive Elimination der Mikroverunreinigungen durch adsorptive Verfahren ist die entsprechende Vor- und Nachbehandlung des Abwassers. Möglich sind beispielsweise Sandfiltration oder auch Membranverfahren zur Abtrennung der Kohlepartikel (KOM.M-NRW, 2016). Auch physikalische Verfahren wie die Nanofiltration und Umkehrosmose können zur Elimination von Mikroschadstoffen eingesetzt werden, haben sich jedoch bisher wirtschaftlich nicht umsetzbar nachgewiesen. In Abbildung 8 sind die verschiedenen Möglichkeiten zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen nach heutigem Stand in einer Gliederung veranschaulicht. Es sind jedoch lediglich die puren Varianten der oxidativen, adsorptiven und physikalischen Verfahren dargestellt. Die Vielzahl an möglichen Kombinationen untereinander bleibt unberücksichtigt.

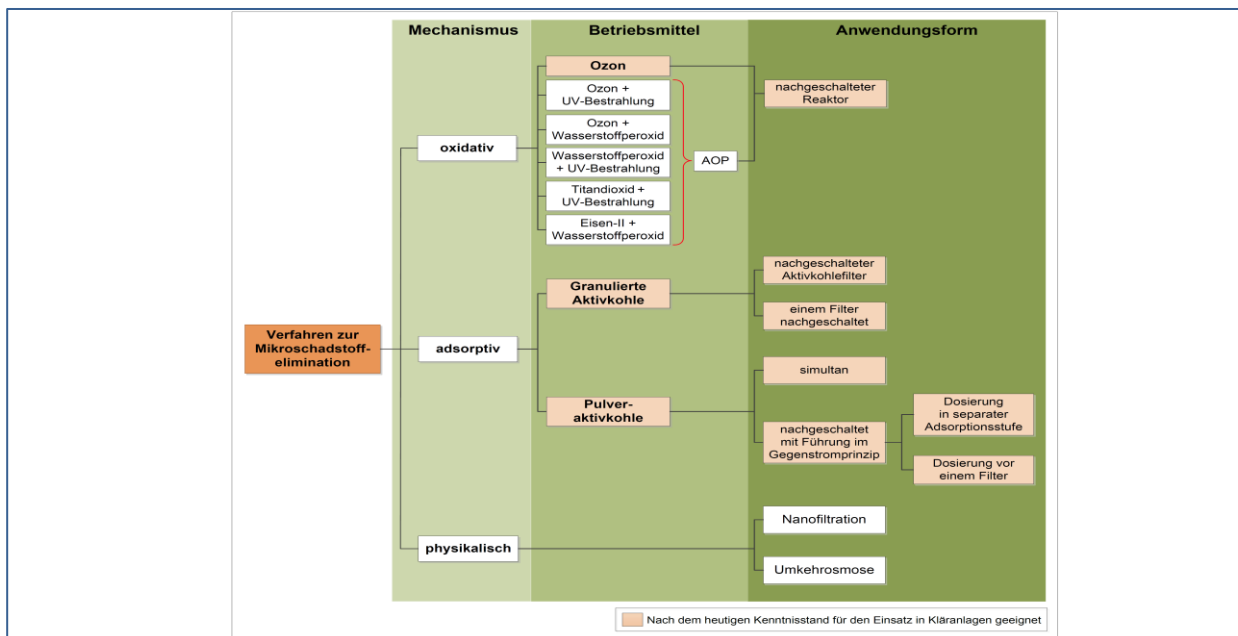


Abbildung 8: Verfahren zur gezielten Elimination von Mikroschadstoffen in Abwasser (aus Hillenbrand et al., 2014)

4.2 Aktivkohleadsorption zur Mikroschadstoffelimination

Die Aktivkohleadsorption kann, im Gegensatz zur Ozonung, für alle kommunalen Abwässer eingesetzt werden (Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, 2016). Sie bewirkt eine Elimination von Mikroverunreinigungen, indem diese molekular an die innere Oberfläche der Aktivkohle gebunden werden. Die Aktivkohle kann entweder in Pulverform an verschiedenen Stellen der Abwasserreinigung dosiert oder in granulierter Form in einem Filter- oder Wirbelbett betrieben werden.

4.2.1 Pulveraktivkohle

Eine Abwasserbehandlung mit PAK beginnt mit der Dosierung der Kohle zum Abwasser und endet nach einer ausreichenden Kontaktzeit mit der Partikelseparation (z. B. durch Sedimentation, Sandfiltration oder Membranfiltration) (Bornemann et al., 2015). Die PAK-Dosierung zur Elimination von Spurenstoffen ist sehr effektiv und kann mit geringen Anpassungen in bestehende Aufbereitungsanlagen integriert werden. Im Wesentlichen existieren drei PAK-Verfahren, die sich in der Stelle der Dosierung in der Behandlungsstraße unterscheiden. Möglich ist die Dosierung nach der biologischen Stufe in ein separates Kontaktbecken mit meist anschließender Sedimentation. Weiterhin ist eine direkte Dosierung vor einen Filter, in den Überstand eines abwärts durchströmten Filters oder in das Bett eines Tiefenfilters möglich. Die dritte Option ist eine Dosierung der PAK in die biologische Stufe oder seltener in einen Membranbioreaktor. Eine Rückführung der PAK in die biologische Stufe oder in den Zulauf der Kläranlage kann umgesetzt werden, um eine Mehrfachbeladung der Aktivkohle zu ermöglichen, die nach einem Durchgang noch nicht vollständig beladen ist (KOM.M.NRW, 2016). Eine Darstellung der verschiedenen Verfahrensvarianten ist in Abbildung 9 zu finden.

Eine Möglichkeit der Mikroschadstoffelimination mit PAK stellt das sogenannte „Ulmer Verfahren“ dar, in welchem die Kohle in einem nachgeschalteten Kontaktbecken mit dem gereinigten Abwasser vermischt wird. Dort werden außerdem Flockungshilfs- und Fällmittel wie Eisen und Polymere zugegeben, wodurch sich Flocken bilden, die sedimentiert und zurück in den Kontaktreaktor geführt werden können. Ein Sedimentationsbecken ist nachgeschaltet und benötigt relativ viel Platz, weshalb es abhängig von der benötigten Größe hohe Kosten verursacht. Eine platzsparende Alternative stellen Lamellenabscheidesysteme dar, zu denen jedoch noch keine langfristigen Erfahrungswerte im Zusammenhang mit der PAK-Abtrennung vorliegen. Eine sich der Sedimentation anschließende Filtrationsstufe (beispielsweise Sand- oder Tuchfilter) sorgt für die Rückhaltung von feinen PAK-Partikeln, die noch im Abwasser verblieben sind. Bei aktuellen PAK-Stufen in Baden-Württemberg wird eine Aufenthaltszeit im Reaktionsbecken von 30 – 60 Minuten und im Sedimentationsbecken von mindestens 2 Stunden umgesetzt. In der Schweiz werden ähnliche Werte eingesetzt, lediglich auf der ARA Thunersee beträgt die Zeit im Kontaktreaktor mindestens 45 Minuten und im Sedimentationsbecken mindestens 2,7 Stunden, was einen größeren Platzbedarf zur Folge hat (Wunderlin et al., 2017). Die ARA Herisau in der Schweiz betreibt seit 2015 dieses Verfahren und verzeichnet eine Elimination der Mikroverunreinigungen von 80 % oder mehr und erfüllt damit die dort geltenden gesetzlichen Vorgaben. Darüber hinaus wurde eine CSB-Elimination von fast 96 % erreicht (Zöllig et al., 2017).

Eine platzsparende Alternative zum „Ulmer Verfahren“ stellt die Dosierung der PAK vor den Sandfilter dar. Hier erfüllt der Sandfilter zum einen den Zweck des Kontaktreaktors und zum

anderen den Zweck der Abtrennungsstufe (Wunderlin et al., 2017). Als Filter kommt ein Zweischicht-Sandfilter zum Einsatz, der diskontinuierlich zurückgespült werden muss. Ein PAK-Flockungsprozess vor dem Sandfilter ist sehr wichtig, damit sich die PAK im Filterbett einlagern kann (Löwenberg et al., 2016). Eine Rückführung der PAK in die biologische Stufe verbessert die Eliminationsleistung. Der Verbrauch von PAK ist mit dem „Ulmer Verfahren“ vergleichbar und liegt bei etwa 2 mg PAK / mg DOC. Die Aufenthaltszeit in der Flockung beträgt mindestens 10 Minuten, teilweise auch 15 Minuten. Dieses Verfahren benötigt weniger Platz als das „Ulmer Verfahren“. Eine großtechnische Umsetzung ist jedoch bisher nicht realisiert worden (Wunderlin et al., 2017).

Neben den Verfahren mit nachgeschalteter PAK-Dosierung ist auch eine Direktdosierung in das Belebtschlammssystem oder in Membranbioreaktoren möglich. Dies ist besonders relevant, wenn wenig Platz zur Verfügung steht, da keine Baumaßnahmen notwendig sind. Damit die Adsorptionsplätze der PAK nicht von DOC belegt werden, wird sie im hinteren Teil des Belebungsbeckens dosiert, in dem viele organische Substanzen bereits eliminiert wurden. Ergänzend zur Nachklärung wird bei biologischen Stufen mit Belebtschlamm eine weitere Filtration zur effizienten Abtrennung der PAK benötigt. Geeignet sind bspw. Tuchfilter oder Sandfilter. Da kein Kontaktreaktor und keine Sedimentation benötigt werden, sind die Investitionskosten relativ niedrig und auch der Platzbedarf ist gering. Die Betriebskosten sind jedoch höher als bei den oben genannten Verfahren, da mehr PAK verbraucht wird und das Verfahren einstufig ausgeführt ist. Zu berücksichtigen sind ein ausreichendes Volumen der biologischen Reinigungsstufe und eine gute biologische Reinigungsleistung, da der PAK-Verbrauch durch einen verringerten DOC sinkt (Bornemann et al., 2015; Wunderlin et al., 2017).

Abhängig von der Wahl des Verfahrens ist die notwendige spezifische Dosiermenge der PAK. Diese kann zwischen 5 und 20 mg PAK/L variieren. Für Verfahren mit (mehrfacher) Rezirkulation der PAK wird meist eine Dosierung zwischen 5 und 10 mg PAK/L gewählt. PAK Dosierungen bis 20 mg PAK/L werden meist bei der Dosierung in ein separates Kontaktbecken eingesetzt. Die PAK Dosiermenge hängt zudem auch vom gewählten PAK Typ ab. Welche spezifische Dosiermenge letztendlich zum gewünschten Eliminationsziel führt, sollte mittels Labortests nach den örtlichen Bedingungen mit dem originären Abwasser erfolgen.

Neben den genannten herkömmlichen PAK-Verfahren, welche vom Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg empfohlen werden (KOMS-BW, 2015), wird derzeit die Verfahrenskombination aus PAK und Ultrafiltration auch in der Schweiz näher untersucht. In entsprechenden Studien wurde die PAK entweder in einen Kontaktreaktor oder direkt vor die Membrananlage dosiert und nach einer ausreichenden Kontaktzeit mit einem Membransystem abgetrennt. Als Membransystem hat sich in den Studien die Ultrafiltration bewährt, da sie eine vollständige Rückhaltung der dosierten PAK und darüber hinaus eine Hygienisierung des Abwassers ermöglicht. Die in der Schweiz gesetzlich geforderte Elimination von 80 % der Mikroschadstoffe war durch den gesamten Abwasserreinigungsprozess mit nachgeschalteter Verfahrenskombination aus PAK und UF möglich, wenn eine Dosierung von 20 mg PAK/L, eine Kontaktzeit von 1-2h und eine Rückführung der PAK zur biologischen Stufe eingehalten wurde. Sowohl bei getauchten als auch gedrückt UF-Systemen ergab sich keine Beschädigung der Membranen durch PAK. Hervorzuheben ist, dass eine Dosierung von Flockungsmittel (hier FeCl_3) in-line einen stark positiven Effekt auf den Membranbetrieb hatte. Grundsätzlich war das gedrückte System aufgrund höherer Flüsse und höherer Permeabilität energetisch günstiger und flexibler

als das getauchte System. Für einen kontinuierlichen und effizienten Betrieb sind bei beiden Systemen regelmäßige Reinigungen durch Rückspülung, Forward Flush oder Chemikalien notwendig (Löwenberg et al., 2013).

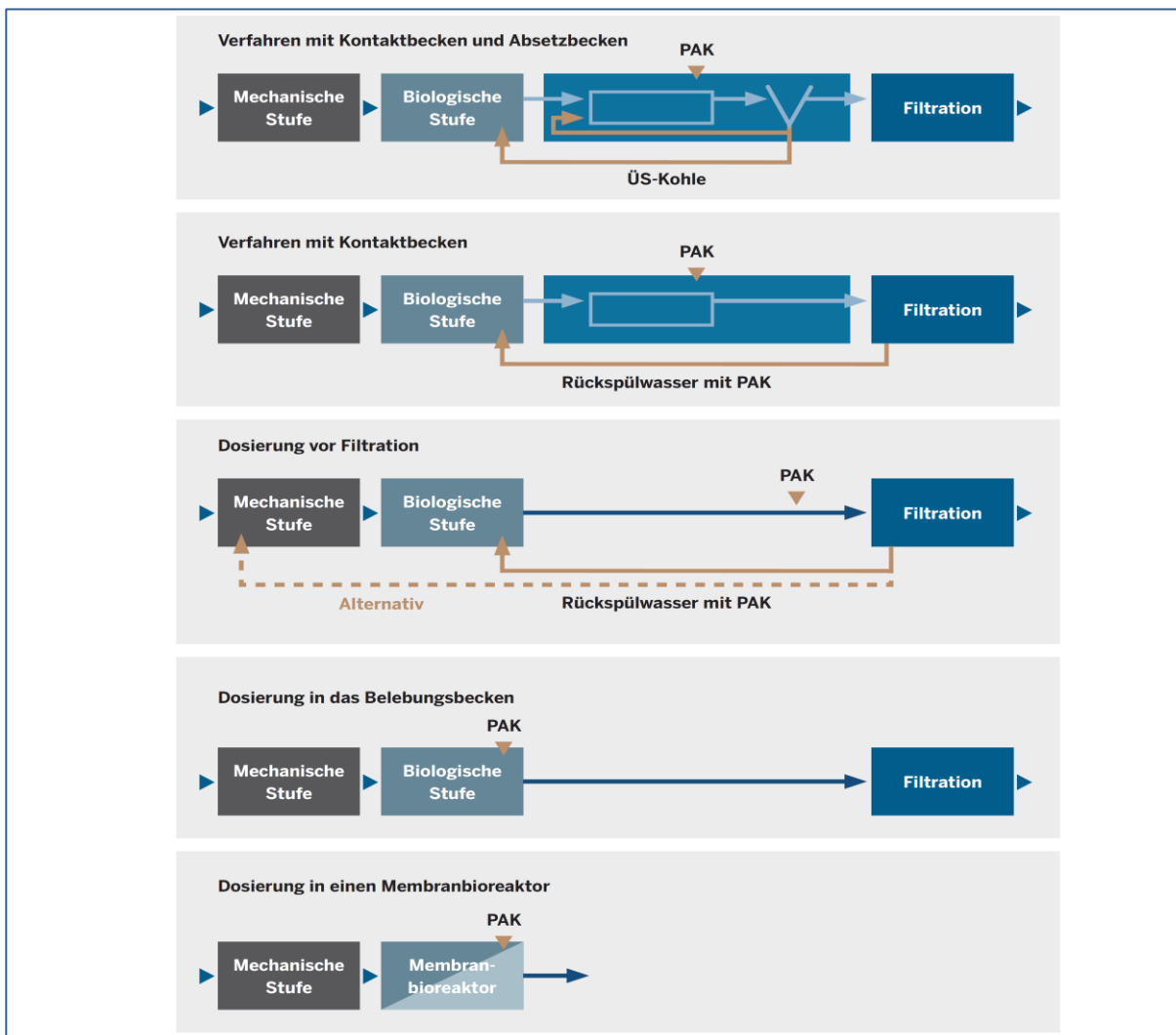


Abbildung 9: Möglichkeiten und Eindosierungsvarianten für die Anwendung von Pulveraktivkohle (KOM-M.NRW, 2016)

Je nach angestrebtem Aufbereitungsziel konnte eine Aufkonzentrierung der PAK realisiert werden, indem sie nach der Membranfiltration in die Biologie oder in einen Kontaktreaktor zurückgeführt wurde. Das getauchte System hat sich für eine Aufkonzentrierung als geeigneter gegenüber dem gedrückten System herausgestellt. Wenn hingegen keine PAK-Aufkonzentrierung angestrebt wird, wird die UF in gedrückten Systemen aus oben genannten Gründen empfohlen (Wunderlin et al., 2017).

Ein weiterer Vorteil der Verfahrenskombination aus PAK und UF ist die Möglichkeit, feiner gemahlene Aktivkohle einsetzen zu können. Diese benötigt eine reduzierte Kontaktzeit aufgrund schnellerer Adsorptionsprozesse, kleinere Kontaktbecken und geringere Kohlemengen für die gleiche Mikroschadstoffelimination. Relevant ist diese Option jedoch nur bei Systemen ohne PAK-Aufkonzentrierung, also bei gedrückten UF-Systemen (Bonvin et al., 2016).

4.2.2 Granulierte Aktivkohle (GAK)

Neben der PAK kann auch GAK zur Elimination von Mikroschadstoffen aus dem Abwasser zur Anwendung kommen. GAK muss laut (DIN EN 12915-1) zu mindestens 90 % des Massenanteils eine Korngröße von 180 μm oder größer aufweisen und besitzt somit eine geringere spezifische äußere Oberfläche als PAK. Sie wird in Schüttschichtfiltern eingesetzt und der Betrieb dieser Filter kann in Auf- oder Abstromrichtung stattfinden. Da mit der Zeit Verblockungen oder ein Biofilm entstehen können, ist eine periodische Rückspülung notwendig, welche den entstanden Strömungswiderstand verringern kann. Die Adsorptionsleistung eines GAK-Filters wird maßgeblich durch die Leerbettkontaktzeit (auch EBCT: empty bed contact time), durch die Kontaktzeit sowie durch das behandelte Abwasser bestimmt. Die Leistungsfähigkeit eines GAK-Filters nimmt mit der Zeit ab, da immer mehr Adsorptionsplätze durch Mikroschadstoffe belegt werden. Ein entscheidender Parameter bei GAK-Filtern ist daher das durchsetzbare Bettvolumen (BV), das heißt das Volumen an Wasser, was pro Volumen GAK behandelt werden kann, bis die gewünschte Eliminationsleistung nicht mehr erreicht wird. Nach Erreichen des maximalen BV wird die GAK aus dem Filter ausgeschleust und muss regeneriert/reaktiviert bzw. erneuert werden (Abegglen und Siegrist, 2012; Bornemann et al., 2015). Die Einbindung des GAK-Filters in den Abwasserbehandlungsprozess ist in Abbildung 10 dargestellt.



Abbildung 10: Verfahrensanordnung der GAK-Filtration nach KOM-M.NRW (2016)

Für den Einsatz von GAK im Wirbelbett wird das Abwasser in einer nachgeschalteten Stufe von unten nach oben durch ein GAK-Bett geleitet. Das Wirbelbett entsteht bei entsprechender Anströmung und Korngröße. Typische Werte für diese Parameter liegen für die Filtergeschwindigkeit bei rund 7 – 15 m/h und für die Korngröße bei 0,2 – 0,9 mm. Zur Erhaltung dieser Betriebsbedingungen wird bei geringerem Abwasservolumen eine interne Rezirkulierung realisiert. Die Aufenthaltsdauer der GAK bis zur Reaktivierung beträgt etwa achtzig bis einhundert Tage. Eine kontinuierliche Überwachung der Filterbetthöhe ist erforderlich, damit Feststoffe, die aus dem Abwasser in das Aktivkohlebett gelangt sind, bei Bedarf rückgespült werden können. Ein zusätzlicher Filter ist nach bisherigem Wissensstand nicht notwendig (Wunderlin et al., 2017).

Bei der GAK-Filtration in Abstromrichtung fließt das Abwasser von oben nach unten durch einen Schüttschichtfilter. Aufgrund der einem Sandfilter ähnlichen Partikelrückhaltung ist keine weitere Stufe zur Partikelentnahme notwendig. Der Filter muss jedoch entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich gespült werden. Darüber hinaus sind spezielle Installationen zur Entfernung der beladenen GAK oder zur Zugabe der unbeladenen GAK notwendig. Weiterhin müssen bestimmte Betriebsparameter wie bspw. eine ausreichende Kontaktzeit oder regelmäßige Rückspülungen eingehalten werden, damit eine ausreichende Mikroschadstoffelimination gewährleistet ist. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist nicht abschließend geklärt, da sie hauptsächlich von der Reaktivierungshäufigkeit der GAK abhängt und somit von Fall zu Fall verschieden ist. Bestehende Sandfilter können zwar umfunktioniert werden, jedoch sind gegebenenfalls

bauliche Änderungen notwendig, um den Auslegungsparameter der Kontaktzeit erfüllen zu können (EAWAG Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, 2010; Wunderlin et al., 2017).

4.2.3 Vor- und Nachteile von PAK gegenüber GAK

Die Vorteile der PAK gegenüber der GAK sind zunächst, dass weniger Aktivkohle für die gleiche Elimination von Mikroschadstoffen benötigt wird. Das liegt zum einen an der größeren spezifischen Oberfläche und zum anderen an einer geringeren Vorbelegung der Adsorptionsplätze der PAK mit DOC, was eine Erhöhung der Adsorptionskapazität zur Folge hat (Boller et al., 2008). Weiterhin sind die schnellere Adsorptionskinetik sowie eine gute Ausnutzung der Adsorptionskapazität bei mehrstufiger Anwendung zu nennen. Die bedarfsangepasste Dosiermenge und die Möglichkeit, PAK zeitlich begrenzt einzusetzen, sind weitere Vorteile (EAWAG Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, 2010).

Dem gegenüber steht, dass die Entsorgung der beladenen PAK problematisch und eine Regenerierung wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Auch der Feststoffgehalt des Wassers wird durch die PAK erhöht, was eine weitere Filtrationsstufe notwendig macht. Der Umgang mit PAK kann bei einer Staubentwicklung gefährlich sein (EAWAG Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, 2010).

4.3 Ozonung zur Mikroschadstoffelimination

Die Ozonung ist ein Verfahren, bei dem im Wasser vorliegende, schwer abbaubare Mikroschadstoffverbindungen durch den Eintrag von Ozon zu leichter abbaubaren Verbindungen oxidiert werden. Dieses etablierte Verfahren ist jedoch nicht für jedes Abwasser geeignet, da bei bestimmten Abwasserzusammensetzungen Oxidationsnebenprodukte gebildet werden, die problematisch und unerwünscht sind. Zu diesen Nebenprodukten zählen unter anderem Bromat und Nitrosamine (Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, 2017).

Bei einer Eignung des Abwassers für die Ozonung kann diese Verfahrensstufe der biologischen Stufe nachgeschaltet werden. Hier muss jedoch beachtet werden, dass entstandene Transformationsprodukte in einer angeschlossenen biologischen Nachbehandlung eliminiert werden (KOM-M.NRW, 2016). Benötigtes Ozon wird aus Sauerstoff vor dem Ozonreaktor hergestellt und tritt dann mit dem gereinigten Abwasser im Reaktor in Kontakt. Das Ozon wird mittels einer „2-Punkt-Dosierung“ in die erste und in die dritte Kammer des Ozonreaktors dosiert, da so die benötigte Ozondosis gesenkt werden kann. Die Aufenthaltszeit muss auch bei Regenwetter ausreichend sein, damit eine vollständige Reaktion des Ozons stattfinden kann und dieses keine Auswirkungen auf die biologische Nachbehandlungsstufe hat. Ein Parameter für die Überwachung der notwendigen Ozondosis ist bspw. die Messung des SAK₂₅₄ im Zulauf und Ablauf dieser Stufe, mit dessen Hilfe die Dosierung effizient und dem Bedarf angepasst geregelt werden kann. Bei diesem Verfahren sind bestimmte Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen, damit kein Restozon in die Umgebung gelangt, da es ein Reizgas ist. In Abbildung 11 ist die Einbindung der Ozonung in den Abwasserreinigungsprozess dargestellt. Zwei großtechnische Anlagen mit der Ozonung als Verfahren zur Mikroschadstoffelimination sind in der Schweiz auf der Abwasserreinigungsanlage Neugut und Reinach in Betrieb (Wunderlin et al., 2017).



Abbildung 11: Verfahrensanordnung der Ozonung nach KOM-M.NRW (2016)

4.4 Vergleich der Eliminationsleistungen für ausgewählte Spurenstoffe zwischen Ozonung und adsorptiven Verfahren

Zu den vorgenannten Verfahrensmöglichkeiten der adsorptiven sowie oxidativen Behandlung des Abwassers zur Mikroschadstoffelimination liegen bereits umfangreiche Erfahrungen vor. Diese Basisverfahren kommen bereits auf einigen Kläranlagen in Deutschland sowie dem Ausland zum Einsatz. Auch zur Anwendung der Membrantechnik z. B. als Membranbioreaktor (MBR) in Kombination mit einer PAK-Dosierung liegen Erfahrungen vor. So waren die halbttechnischen Versuche der Sweco GmbH mit einem MBR und Zugabe von PAK auf der Kläranlage Neuss Ost hinsichtlich der Eliminationsleistung der Mikroschadstoffe von im Mittel 70 % für die Substanzen Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol sowie Sulfamethoxazol bei einer Dosierung von 20 mg PAK/L, guten Ablaufwerten hinsichtlich der Standardabwasserparameter und einer guten Leistung der Membran z. B. im Hinblick auf den Durchsatz von bis zu $50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ überzeugend. Auch bei Versuchen mit einem MBR unter Zugabe von PAK auf der Kläranlage Kreuztal konnten ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden. Die Elimination der Mikroschadstoffe unter Zugabe von 20 mg PAK/L lag dabei bei 73 %. Es konnte eine Durchsatzleistung von $35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ erreicht werden.

Austermann-Haun et al. (2017) vergleichen die Eliminationsleistungen der oxidativen Verfahren mit denen der adsorptiven Verfahren für ausgewählte Spurenstoffe. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Vergleich der Eliminationsleistungen für ausgewählte Spurenstoffe - (Austermann-Haun et al., 2017)

Spurenstoff	Ozonung	Adsorptive Verfahren
Metoprolol	gute Elimination bei höheren Ozondosen	ausreichende Elimination
Carbamazepin	gute bis sehr gute Elimination bei geringen Ozondosen	mittleres Adsorptionsverhalten
Clarithromycin	gute bis sehr gute Elimination bei geringen Ozondosen	gutes Adsorptionsverhalten
Diclofenac	gute Elimination bei geringen Ozondosen	geringere Eliminationsraten ggü. Ozonung
Sulfamethoxazol	geringe Eliminationsleistung	geringe Eliminationsleistung
Benzotriazol	angemessene Elimination bei hohen Ozondosen	gutes Adsorptionsverhalten

5 Laboruntersuchungen zur Auswahl der Pulveraktivkohle

Die Laborversuche beinhalteten ein umfangreiches Untersuchungsprogramm zur Auswahl einer geeigneten Pulveraktivkohle für den Einsatz in Kombination mit der Membranfiltration und mit den Zielen einer optimalen Elimination von organischen Mikroschadstoffen sowie einer weitergehenden CSB-Elimination. Da hier neben der Partikelgröße und der Adsorptionskapazität auch die Herkunft der Kohle (Rohmaterial) sowie die Porencharakteristik eine Rolle spielen können, wurde ein großer Umfang von verschiedenen Aktivkohlen untersucht und charakterisiert. Analysiert wurden die PAK zunächst mit konventionellen Charakterisierungsmethoden wie der Jod-Zahl und der Aufnahme von Stickstoff-Isothermen zur Ermittlung der Aktivkohleoberfläche. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Ermittlung der Adsorptionskapazität bzw. -kinetik wurden unter Verwendung von ausgewählten Modellschadstoffen in einem Modellwasser durchgeführt. Nach Absprache mit vier ausgewählten Aktivkohleherstellern wurden insgesamt 15 Pulveraktivkohlen ausgewählt, die laut Hersteller für einen Einsatz in der 4. Reinigungsstufe einer Kläranlage in Frage kommen. Da eine der Aktivkohlen mittlerweile nicht mehr kommerziell erhältlich ist, wurden insgesamt nur 14 Aktivkohlen in der Auswertung dargestellt.

Zur Bewertung der Adsorptionseigenschaften im realen Abwasser erfolgten zum einen Versuche zur Elimination von gelösten organischen Hintergrundsubstanzen, gemessen an der Abnahme des SAK₂₅₄. Zum anderen wurden für das reale Abwasser ebenfalls für alle Aktivkohlen die Eliminationsgrade von ausgewählten Mikroschadstoffen bestimmt.

5.1 Übersicht der ausgewählten Aktivkohlen

Die ausgewählten PAKs sind aus verschiedenen Rohmaterialien hergestellt und der Großteil befindet sich bereits in konventionellen Prozessen im Einsatz. Die Auswahl verfügt über eine große Bandbreite in der Partikelgröße, wobei die größte PAK im Median der Volumenverteilung einen Partikeldurchmesser von 18 µm aufweist (Tabelle 2). Da jedoch in Kombination mit einer Membranfiltration auch wesentlich kleinere PAKs in Frage kommen, wurden auch verhältnismäßig kleine Aktivkohlen ins Untersuchungsprogramm aufgenommen, wobei die kleinste kommerziell erhältliche PAK einen Partikeldurchmesser von nur 5 µm besitzt. PAK1 ist wie bereits erwähnt nicht mehr auf dem Markt erhältlich und wurde deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Um Qualitätsunterschiede von PAK-Chargen in die Untersuchung mit einbeziehen zu können, handelt es sich bei zwei Kohlen um das gleiche Produkt, jedoch aus verschiedenen Lieferungen. PAK8 ist eine Aktivkohle von 2016 und PAK14 wurde im Jahr 2017 geliefert. Ebenfalls vergleichbare Produkte stellen PAK2 und PAK9 sowie PAK 4 und PAK11 dar. Auch diese Kohlen stammen vom gleichen Hersteller und Typ, jedoch handelt es sich jeweils um zwei verschiedene vom Hersteller angebotene Partikelgrößen. Ein Untersuchungsschwerpunkt sollte dabei auf Änderungen der Adsorptionseigenschaften aufgrund der Partikelgröße liegen, jedoch ist nicht sichergestellt, dass für die weitergehende Vermahlung seitens der Hersteller ein und dieselbe Produktcharge verwendet wurde. In Tabelle 2 sind die Aktivkohlen nach zunehmender Partikelgröße sortiert und nummeriert. Neben den Angaben zur Partikelgröße sind die entsprechenden Rohmaterialien der Aktivkohlen aufgelistet.

Tabelle 2: Eingesetzte Aktivkohlen und deren Indizes, Rohmaterialien und gemessene Partikelgrößen

PAK	Rohmaterial	Partikelgröße der Volumenverteilung in μm			* Produkt kommerziell nicht mehr erhältlich
		d10	d50	d90	
1*	Braunkohle	1,0	4,0	9,8	
2	Steinkohle	1,0	5,1	13,5	
3	Holzkohle	2,9	5,2	8,7	
4	Braunkohle	1,0	6,0	21,8	
5	Mischung	1,2	8,3	30,6	
6	Mischung	1,1	9,4	38,2	
7	Mischung	1,2	10,2	38,5	
8	Steinkohle	1,5	10,5	34,2	
9	Steinkohle	1,5	10,6	36,0	
10	Mischung	1,4	11,3	36,3	
11	Braunkohle	1,7	12,0	41,6	
12	Braunkohle	1,9	12,7	36,9	
13	Holzkohle	3,8	15,3	48,4	
14	Steinkohle	4,5	16,5	47,6	
15	Kokosnuss	2,6	18,0	54,4	

5.2 Eingesetzte Charakterisierungsmöglichkeiten zur Bewertung der Aktivkohlen

5.2.1 Jod-Zahl

Die Jod-Zahl ist definiert als die Masse an Jod in Milligramm, die in wässriger Lösung von 1 g Aktivkohle adsorbiert werden kann, wenn die Jod-Restkonzentration im Filtrat 0,02 mol/L beträgt (DIN EN 12902, ASTM D28, CEFIC). Zur Bestimmung der Jod-Zahl wird eine definierte Menge an pulverisierter Aktivkohle mit einer 0,1 M Jod-Lösung in Kontakt gebracht und nach einer bestimmten Zeit abfiltriert. Die Jod-Restkonzentration im Filtrat wird titrimetrisch bestimmt und die Jod-Zahl anhand einer Ausgleichsgeraden berechnet.

Die Jod-Zahl ist neben der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (1938) (BET-Oberfläche) der bei weitem am häufigsten angegebene Parameter zur Charakterisierung von Aktivkohlen. Aufgrund der relativ geringen Größe der Jod-Moleküle werden diese auch in Mikroporen bis zu 1 nm Durchmesser adsorbiert (von Kienle & Bäder, 1980). Da bei der oben genannten Jod-Restkonzentration (0,02 mol/L) von einer monomolekularen Bedeckung der Aktivkohleoberfläche ausgegangen wird, kann die Jod-Zahl als Hinweis auf die spezifische Oberfläche einer Aktivkohle gesehen werden (Sontheimer, 1985).

5.2.2 BET-Oberfläche und Mikro-, Meso-, Makroporenoberfläche

Unter der BET-Oberfläche versteht man die gesamte Oberfläche eines Partikels, einschließlich der inneren Oberfläche in den (von außen zugänglichen) Poren. Da die Anzahl der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze abhängig von der Gesamtoberfläche eines Adsorbens ist, ist eine große BET-Oberfläche wünschenswert.

Zur Ermittlung der BET-Oberfläche, wie auch zur Abschätzung der Mikro-, Meso-/Makroporenoberfläche, werden Stickstoff-Isothermen aufgenommen. Hierzu wird eine definierte Menge Adsorbens bei tiefen Temperaturen (-196°C) im Hochvakuum mit Stickstoff bei steigendem Partialdruck in Kontakt gebracht. Dies führt zur Anlagerung der Gasmoleküle an die Oberfläche des Adsorbens. Nimmt man eine monomolekulare Bedeckung der Oberfläche mit Stickstoffmolekülen an, so lässt sich aus der Menge an adsorbiertem Stickstoff bei maximaler Beladung sowie dem (bekannten) Platzbedarf jedes einzelnen Moleküls die Gesamtoberfläche, also die BET-Oberfläche, der Probe berechnen. Weiterhin lässt sich aus der Stickstoff-Isotherme nach der sog. v-t-Plot-Methode die Mikroporenoberfläche für Poren $< 2\text{ nm}$ abschätzen. Die Meso-/Makroporen-Oberfläche, die dann alle Poren $> 2\text{ nm}$ abbildet, ergibt sich aus der Differenz zwischen BET- und Mikroporenoberfläche. Die Analyse der Mikro-, Meso-/Makroporenoberfläche stellt aus Kostengründen keine gängige Charakterisierungsmöglichkeit dar, soll aber im späteren Verlauf verwendet werden, um die Adsorptionseigenschaften der einzelnen Aktivkohlen genauer diskutieren zu können und die Ergebnisse ggf. besser interpretieren zu können.

5.2.3 Elimination der Modellsubstanzen Diclofenac und Amidotrizoesäure im mg/L-Bereich aus synthetischem Modellwasser

Die Untersuchung der Elimination von synthetischen organischen Störstoffen wie Diclofenac (DFC) und Amidotrizoesäure (ATS) im mg/L-Bereich aus einem synthetischem Modellwasser (SMW) ermöglicht einen qualitativen Vergleich verschiedener Aktivkohlen bei geringem Zeit- und Kostenaufwand. Die Herstellung des SMW ist im Anhang 11.1 beschrieben. Analytisch können diese UV-aktiven Substanzen schnell und einfach mittels der spektralphotometrischen Messung erfasst werden.

Bei diesen Versuchen wird analog zur Jod-Zahl bzw. der BET-Oberfläche die Adsorptionskapazität der Aktivkohlen für die entsprechende Substanz abgeschätzt. Dies geschieht jedoch nicht unter Verwendung der verhältnismäßig kleinen Substanzen Jod oder Stickstoff, sondern unter Verwendung von Adsorbaten, die in ihrer Molekülgröße eher Problemsubstanzen aus der Abwasserreinigung ähneln. Alle Moleküle sind in Abbildung 12 dargestellt. Die Molekülgrößen zeigen, dass vermutlich alle Substanzen auch im Mikroporenbereich (kleiner 2 nm) adsorbiert werden. Jedoch sieht man auch die eher kleinen Molekülgrößen der Jod- bzw. Stickstoffmoleküle im Verhältnis zu den anderen Modellsubstanzen Diclofenac und Amidotrizoesäure.

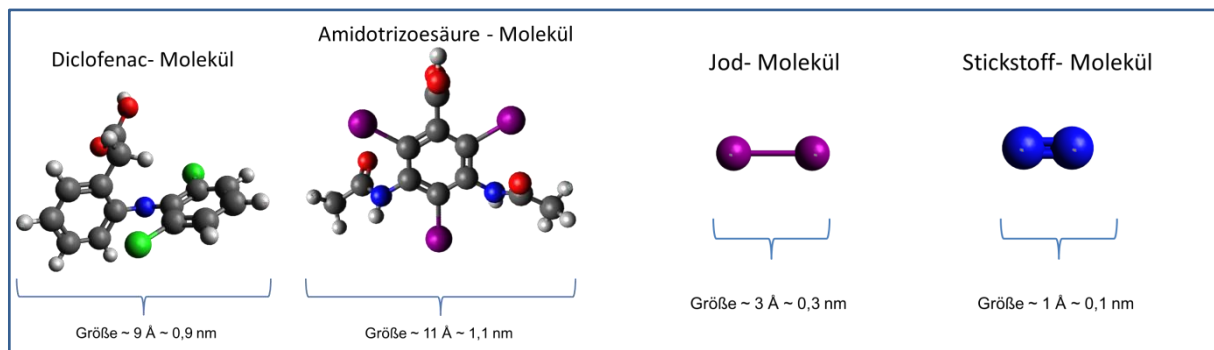


Abbildung 12: Kugel-Stab-Darstellung der Moleküle Diclofenac (links) und Amidotrizoesäure (rechts) sowie der abgeschätzten Molekülgrößen

DFC stellt einen eher gut adsorbierbaren Vertreter dar, wohingegen ATS sehr schlecht adsorbierbar ist. Deutlich wird die Adsorbierbarkeit der Substanzen auch beim Vergleich der $\log K_{OW}$ -Werte, die in der Literatur oftmals herangezogen werden, um die Adsorbierbarkeit einer Substanz

abzuschätzen (Landwehrkamp et al., 2015). Je größer der log K_{OW} -Wert, desto höher die Hydrophobizität und somit die Adsorbierbarkeit einer Substanz. DFC besitzt bei neutralem pH-Wert mit 1,77 einen deutlich höheren log K_{OW} -Wert als ATS mit einem Wert von -2,23 (Ternes et al., 2007).

Zur Bestimmung der Elimination der Modellsubstanzen werden definierte Mengen der unterschiedlichen Aktivkohlen zu einer Lösung (Modellsubstanz + SMW) zugegeben. Nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden wird die Aktivkohle abfiltriert und die Störstoff-Restkonzentration bestimmt. In Vorversuchen konnte für einige ausgewählte Aktivkohlen gezeigt werden, dass diese Kontaktzeit ausreicht, um mindestens 95% der Gleichgewichtsbeladung zu erzielen. Mittels Start- und Restkonzentration in der Lösung kann für jede Aktivkohle der Eliminationsgrad in Prozent berechnet werden.

Für die Modellsubstanz Amidotrizoesäure wurde neben den Werten für 24 h zusätzlich der Wert nach einer Minute gemessen, für Diclofenac sogar zusätzlich der Wert nach 1, 3 und 5 Minuten, um Informationen über die Kinetik der einzelnen Aktivkohlen zu bekommen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass diese Art der Prüfung der Leistungsfähigkeit einer Aktivkohle mit Modellsubstanzen im mg/L-Bereich nicht zwangsläufig Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten dieser Substanzen im Spurenbereich im realen Abwasser liefert. Wenn man beispielsweise das Röntgenkontrastmittel ATS nicht als Einzelstoff in einem Modellwasser betrachtet, sondern in Verbindung mit zahlreichen konkurrierenden Abwasserkomponenten, so ist eine Elimination der Substanz, unabhängig von der verwendeten Aktivkohle, bei üblichen Aktivkohlemengen fast nicht nachweisbar (Austermann-Haun et al., 2017).

5.2.4 Elimination gelöster organischer Hintergrundsubstanzen im realen Abwasser

Da das Projektziel neben der Elimination von Mikroschadstoffen auch die weitergehende Verminderung des CSB ist, wurde eine entsprechend geeignete Aktivkohle ermittelt. Für deren Auswahl wurde die kostengünstig zu messende Abnahme des SAK_{254} bewertet, da dieser Parameter sehr gut mit dem CSB korreliert. Die Aktivkohlen wurden dabei in Schüttelversuchen mit dem realen Abwasser in Kontakt gebracht. Auch hier lag die Kontaktzeit zunächst bei 24h, jedoch wurde auch nach 5 Tagen erneut beprobt, da gerade höhermolekulare Verbindungen mehr Zeit für den Adsorptionsvorgang benötigen. In Vorversuchen wurde gezeigt, dass nach 24h teilweise erst 74 % der Gesamtkapazität erreicht wurden und daher eine Kontaktzeit von mehreren Tagen notwendig war.

5.2.5 Elimination von Mikroschadstoffen im realen Abwasser

Während die Adsorptionskapazität für Mikroschadstoffe in einem Einzelstoffsystm überwiegend von der Affinität des Störstoffes zur Aktivkohleoberfläche („Adsorbierbarkeit“) sowie der entsprechenden Porenradienverteilung (Zugänglichkeit) abhängt, konkurrieren in einem komplexen System wie einem realen Abwasser alle vorhandenen organischen Substanzen, inklusive des DOM, um die freien Adsorptionsplätze. Um die Qualität der Aktivkohlen hinsichtlich der Elimination von Mikroschadstoffen im realen Konzentrationsbereich und bei gegebenem organischem Hintergrund zu beurteilen, wurden entsprechende Schüttelversuche unter Verwendung einer definierten Aktivkohlemenge in der realen Abwassermatrix durchgeführt. Nach einer Kontaktzeit von 5 Tagen (da die Konkurrenzadsorption des höhermolekularen DOM auch hier wieder

mehr Zeit benötigt) wurden die Proben filtriert und die Restkonzentration an vorhandenen Mikroschadstoffen in einem externen Labor am Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) mittels LC-MS/MS bestimmt.

Da die Analytik dieser Substanzen sehr kostenintensiv ist, wurde aus den zahlreichen anthropogenen Mikroschadstoffen, die potenziell im Abwasser zu finden sind, nur eine Reihe von Stoffen zur Analyse ausgewählt. In diesem Projekt wurde eine Liste mit zunächst sechs Substanzen zusammengestellt, die vom Kompetenzzentrum für Mikroschadstoffe.NRW ausgesucht und empfohlen wurden (KOM-M.NRW (2016)), um derartige Studien zur Elimination von Mikroschadstoffen vergleichbar zu machen. Um die Aussagekraft der Ergebnisse weiter zu erhöhen, wurden zusätzlich Bezafibrat, Naproxen sowie drei Röntgenkontrastmittel mit in die Liste (siehe Tabelle 3) aufgenommen. Für eine Abschätzung der Messunsicherheit wurde seitens IUTA eine 10fach-Messung eines Standards vorgenommen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle enthalten. Bis auf Clarithromycin, mit einer relativen Abweichung bei der Bestimmung des Mikroschadstoffs von 12 %, zeigen alle Substanzen sehr geringe Messunsicherheiten.

Tabelle 3: Untersuchungsprogramm Mikroschadstoffe und jeweilige Messunsicherheiten

Mikroschadstoff		Herkunft	Messunsicherheit		
			Mittelwert 10 fach-Messung [µg/L]	Standard-abweichung	rel. Standard-abweichung [%]
1	1H Benzotriazol	Industriechemikalie	8,6	0,3	3
2	Carbamazepin	Arzneimittel (Antikonvulsivum)	8,9	0,5	5
3	Diclofenac	Arzneimittel (Schmerzmittel)	9,1	0,5	5
4	Metoprolol	Arzneimittel (Betablocker)	9,1	0,4	5
5	Clarithromycin	Arzneimittel (Antibiotikum)	9,3	1,1	12
6	Sulfamethoxazol	Arzneimittel (Antibiotikum)	8,7	0,4	5
7	Iopromid	Arzneimittel (Röntgenkontrastmittel)	8,9	0,5	6
8	Iopamidol	Arzneimittel (Röntgenkontrastmittel)	9,1	0,3	3
9	Amidotrizoesäure	Arzneimittel (Röntgenkontrastmittel)	9,0	0,5	5
10	Bezafibrat	Arzneimittel (Fibrat)	9,2	0,4	4
11	Naproxen	Arzneimittel (Schmerzmittel)	8,8	0,3	3

5.3 Erläuterung zur Bestimmung einer Korrelation im Rahmen der Ergebnisdiskussion

Für die im Rahmen der Laboruntersuchungen zur Auswahl einer Aktivkohle gemessenen Parameter wurden zur Diskussion der Ergebnisse die Korrelationen der einzelnen Parameter berechnet.

Eine Korrelation gibt an, ob zwischen zwei Merkmalen ein linearer Zusammenhang besteht oder nicht. Zur Quantifizierung dieses Zusammenhangs wird ein Korrelationskoeffizient berechnet. Abhängig von den gemessenen Daten kann die Berechnung mit der Produkt-Moment-Korrelation nach Pearson oder mit der Rangkorrelation nach Spearman erfolgen (Schwarze, 2009). Sind beispielsweise starke Ausreißer der Messwerte vorhanden oder kommt es nur auf die Rangfolge an, so empfiehlt sich der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman. Da bei dieser Berechnung jedoch Informationen verloren gehen (nur die Rangfolge wird berücksichtigt, nicht jedoch der Abstand zwischen den Messwerten), wurden im Folgenden die Korrelationskoeffizienten nach Person berechnet (Statistik Dresden, 2011).

Die Formeln zur Berechnung der Produkt-Moment-Korrelation lauten nach (Eid et al., 2013):

$$R = \frac{cov(x,y)}{s_x \cdot s_y} \quad \text{Formel 5}$$

$$cov(x,y) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y}) \quad \text{Formel 6}$$

cov = Kovarianz
 s_x, s_y = Standardabweichungen von x und y
 x_i, y_i = Variablen
 $\bar{x}, \bar{y}$ = Mittelwerte der Variablen
 n = Anzahl der Messpaare

Der Korrelationskoeffizient kann dabei Werte zwischen -1 und +1 annehmen und erlaubt entsprechend Tabelle 4 eine Aussage über die Stärke des linearen Zusammenhangs.

Tabelle 4: Stärke des linearen Zusammenhangs in Abhängigkeit des Korrelationskoeffizienten R nach Zöfel (2011)

Korrelationskoeffizient	Einstufung
$ R \leq 0,2$	sehr geringe Korrelation
$0,2 < R \leq 0,5$	geringe Korrelation
$0,5 < R \leq 0,7$	mittlere Korrelation
$0,7 < R \leq 0,9$	hohe Korrelation
$0,9 < R \leq 1$	sehr hohe Korrelation

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Jod-Zahl, BET-Oberfläche, Aktivkohleoberfläche und Gesamtporenvolumen

Zunächst wurden die Standardparameter Jod-Zahl und BET-Oberfläche bestimmt. Darüber hinaus liefert die Stickstoffadsorption die innere Porenoberfläche, welche in Mikroporenoberfläche und restliche Oberfläche, bestehend aus Meso- und Makroporen, unterteilt wird (siehe Kapitel 2.4). Die einzelnen gemessenen Daten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Für vergleichende Zwecke ebenfalls dargestellt sind die Herstellerangaben. Die Jod-Zahl ist bei den meisten Herstellern in der Produktspezifikation zu finden und wird in der Regel über eine Qualitätskontrolle der Hersteller garantiert. Weitere Herstellerangaben sind beispielsweise der Wasser- und Aschegehalt, die jedoch an dieser Stelle nicht diskutiert werden sollen. Neben der Produktspezifikation findet man oftmals weitere Parameter (sog. typische Eigenschaften), wie z. B. auch die BET-Oberfläche. Allerdings sind diese Angaben nur informativ und werden vom Hersteller nicht garantiert.

Beim Vergleich der gemessenen Jod-Zahlen mit den Herstellerangaben zeigt sich nur in einem Fall eine geringe negative Abweichung. Alle anderen Werte liegen über den Angaben der Hersteller, die sich meist auf Mindestangaben beziehen und somit wird die Produktspezifikation üblicherweise eingehalten.

Tabelle 5: Übersicht der Ergebnisse für Jod-Zahl, Daten der Stickstoff-Isotherme sowie verfügbare Herstellerangaben für Jod-Zahl und BET-Oberfläche

PAK	Iodzahl	Iodzahl (Hersteller)	Abweichung	BET-Oberfläche	BET-Oberfläche (Hersteller)	Abweichung	Mikroporen-oberfläche	Mikroporen-Anteil	Meso/Makro-poren-oberfläche
	mg/g	mg/g	%	m ² /g	m ² /g	%	m ² /g	%	m ² /g
2	1200	> 1000	17%	1145	-		802	70%	343
3	957	950 ± 50	1%	979	-		777	79%	202
4	1095	> 950	13%	1115	1050	6%	756	68%	359
5	1044	> 950	9%	1014	1150	-13%	734	72%	280
6	1025	> 1000	2%	993	1200	-21%	744	75%	249
7	1060	> 950	10%	1033	1050	-2%	833	81%	200
8	1155	> 850	26%	1088	-		826	76%	262
9	1030	> 1000	3%	999	-		756	76%	243
10	977	> 950	3%	991	-		694	70%	297
11	1092	> 950	13%	1097	1050	4%	740	67%	357
12	904	800-1000	0%	852	1150	-35%	665	78%	187
13	874	~ 900	-3%	944	900	5%	689	73%	255
14	920	> 850	8%	879	-		705	80%	175
15	1139	> 1100	3%	1078	1150	-7%	964	89%	114

Etwas größere negative Abweichungen von bis zu 35 % liefern die Daten für die BET-Oberfläche beim Vergleich von gemessenen Daten und Herstellerangaben. Hier handelt es sich nicht um Mindestangaben, sondern um mittlere Absolutwerte, die mit jeder Produktcharge schwanken können. Dieses Ergebnis zeigt, dass sich ein Anwender bei Interesse der BET-Oberfläche nicht auf die Herstellerangaben verlassen sollte, da dieser Wert eventuell nur stichprobenartig ermittelt wurde. In diesem Fall ist die Anforderung eines Analysenzertifikates mit dem gemessenen BET-Wert der entsprechenden Charge zu empfehlen. In Abbildung 13 ist das Verhältnis der gemessenen Daten von Jod-Zahl und BET-Oberfläche dargestellt. Wie in der gängigen Literatur beschrieben (Kienle und Bäder, 1980; Sontheimer et al., 1985; Mianowski et al., 2007; Zietzschmann et al., 2014), korrelieren diese beiden Parameter auch in dieser Untersuchung. Beide Größen weisen trotz unterschiedlicher Einheit (mg/g resp. m²/g) und verwendetem Adsorptiv (Jod und Stickstoff) stets einen nahezu gleichen Zahlenwert auf. Für die Charakterisierung der spezifischen Oberfläche einer Aktivkohle kann somit sowohl die BET-Oberfläche (monomolekulare Bedeckung mit Stickstoff) als auch die Jod-Zahl (monomolekulare Bedeckung mit Jod) herangezogen werden.

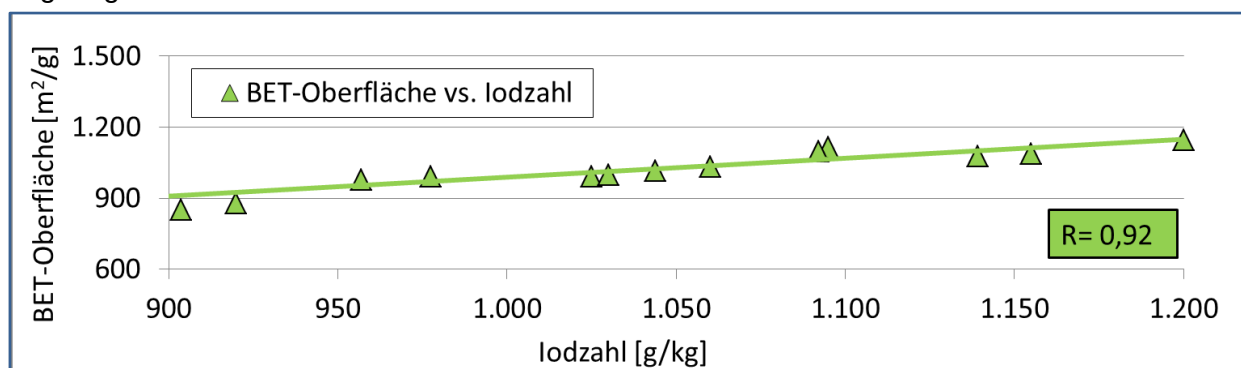


Abbildung 13: Verhältnis von Jod-Zahl zu BET-Oberfläche

Die Mikroporenoberfläche liegt zwischen 665 und 964 m²/g. PAK15 weist mit 89 % den im Verhältnis zur Gesamtoberfläche größten Mikroporenanteil auf. Dies war zu erwarten, da Kokosnussskohl in der Regel sehr mikroporös sind. Dahingegen besitzt diese Kohle weniger Meso- und Makroporen (11 % der gesamten Porenoberfläche), die jedoch als Zugangsporen für die Adsorption wichtig sind (Benstöm, 2017). Eine vielversprechende Porencharakteristik mit einem großen Anteil an Zugangsporen (30 %) in Verbindung mit einer ebenfalls großen Mikroporenoberfläche von 802 m²/g besitzt PAK2. Sie besitzt mit 1145 m²/g auch die größte Gesamtoberfläche.

Beim Vergleich von PAK4 und PAK11 (gleiches Produkt bei unterschiedlicher Partikelgröße) erkennt man nahezu identische Eigenschaften in der Gesamtoberfläche, aber auch in dem Verhältnis von Mikro- zu Meso-/Makroporen. Die Vermahlung von 12 auf 6 µm zeigt somit keinen Einfluss auf die innere Porenstruktur. Weder die Mikro- noch die Meso-/Makroporenoberfläche hat sich durch die Vermahlung erhöht, was durchaus denkbar gewesen wäre.

Dahingegen erhöht sich die Gesamtoberfläche von 999 m²/g auf 1145 m²/g beim Vergleich von PAK9 und PAK2 (ebenfalls gleiches Produkt bei unterschiedlicher Partikelgröße). PAK2 ist also deutlich höher aktiviert. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem vermahlenden Produkt PAK2 (Lieferung 2017) nicht um dieselbe Produktcharge handelt, da PAK9 aus einer Lieferung von 2016 stammt. Weitere Bewertungen hinsichtlich des Einflusses der Partikelgröße werden somit nur für die PAKs 4 und 11 vorgenommen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit aus derselben Produktcharge stammen.

Dass die Qualitäten verschiedener Produktchargen schwanken können, zeigt auch der Vergleich von PAK8 (Lieferung 2016) und PAK14 (Lieferung 2017). Jod-Zahl und BET-Oberfläche liegen im Falle der Lieferung von 2017 um 20 % niedriger als im Jahr zuvor. Hier wird deutlich, wie wichtig eine Qualitätsüberwachung von Aktivkohlen ist, um Schwankungen in den Produkteigenschaften zu erkennen.

5.4.2 Elimination von Modellschubstanzen

5.4.2.1 Untersuchung der Adsorptionskapazität

In diesen Versuchen wurde jede Aktivkohle bei einer definierten Kohlekonzentration mit einer definierten Konzentration an Störstoffen in synthetischem Modellwasser für 24 h in Kontakt gebracht und anschließend (nach dem Abfiltrieren der Kohle über einen 0,45 µm Cellulosenitratfilter) die Elimination des Störstoffes berechnet. Die eingesetzten Störstoffe, ihre Startkonzentrationen sowie die dazu gehörigen Einsatzmengen an PAK können Tabelle 6 entnommen werden. Dabei wurde die Aktivkohlekonzentration an die Adsorbierbarkeit des Störstoffes angepasst. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 14. Die Versuche wurden in einer Doppelbestimmung durchgeführt. Die Balken stellen die Min/Max-Werte dar.

Tabelle 6: Übersicht Versuche mit Modellschubstanzen

Störstoff	Startkonzentration	Menge Aktivkohle	Wellenlänge zur Analyse
Diclofenac, DFC	5 mg/L	10 mg/L	276 nm
Amidotrizoesäure, ATS	2 mg/L	15 mg/L	241 nm

Die aus der Doppelbestimmung für beide Modellsubstanzen erzielten Daten zeigen deutliche Unterschiede in der Adsorptionskapazität der einzelnen Kohlen und ermöglichen somit eine Bewertung der Aktivkohlen. Die Elimination von ATS zeigt die größeren Unterschiede, vergleichbar mit Ergebnissen von Landwehrkamp et al. (2015). ATS wurde zwischen 37 und 69 % eliminiert. DFC dagegen wurde zwischen 38 und 61 % eliminiert. Da die Aktivkohlen unterschiedlich hoch aktiviert sind, ist eine genauere Betrachtung der Elimination bezogen auf die Aktivkohleoberfläche interessant und dabei insbesondere der Vergleich der einzelnen Rohmaterialien der Kohlen (Abbildung 15).

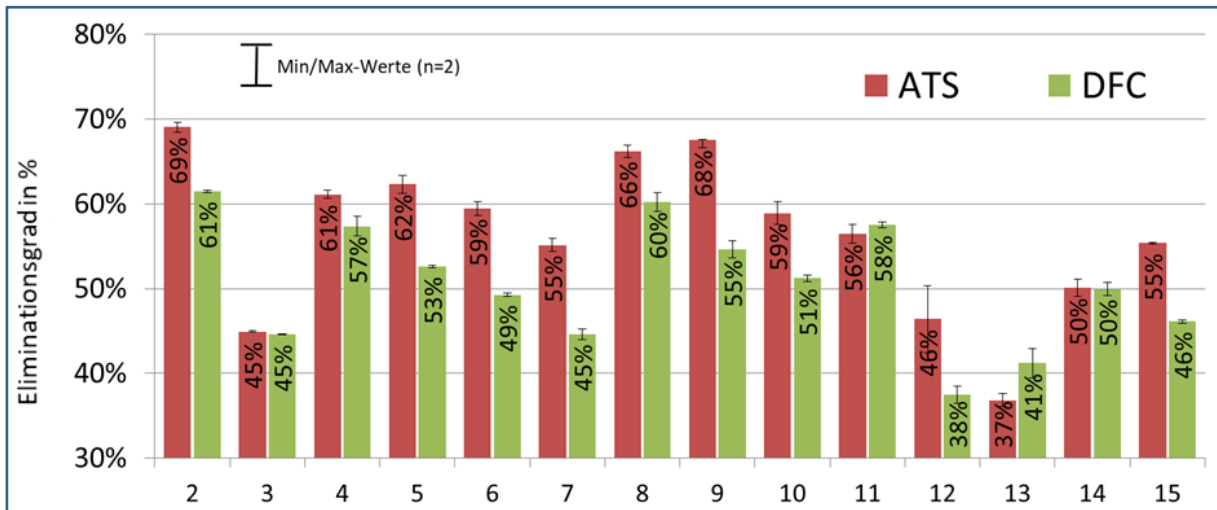


Abbildung 14: Ergebnisse der Versuche zur Elimination von Störstoffen aus SMW

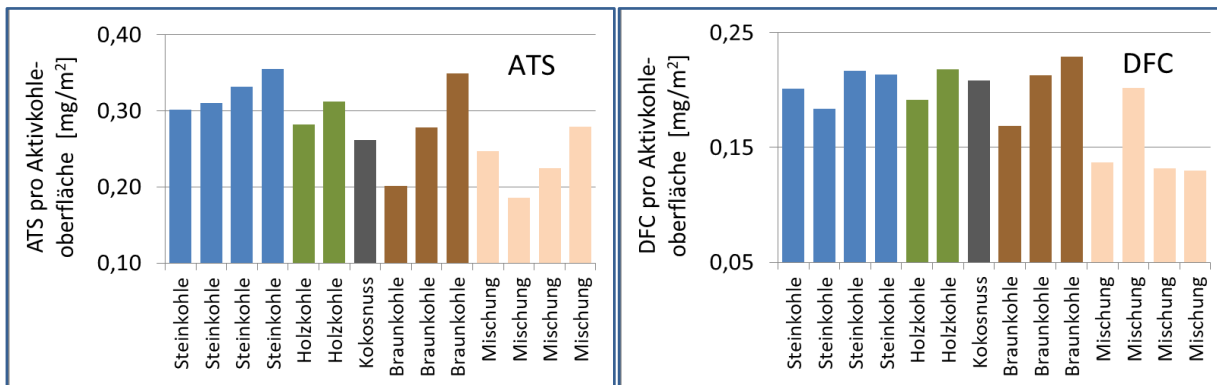


Abbildung 15: Beladung der Aktivkohlen mit ATS (links) und DFC (rechts) in Abhängigkeit von der Gesamtoberfläche der Aktivkohle (BET-Oberfläche)

Wenn man die Beladung der Kohlen mit den jeweiligen Störstoffen bezogen auf ihre Gesamtoberfläche (BET-Oberfläche) betrachtet, sieht man eine bevorzugte ATS-Elimination in der Gruppe der Steinkohlen. Die Mischkohlen weisen eher geringere Beladungen auf. Auch beim Störstoff DFC eliminieren die Mischkohlen deutlich weniger als die anderen Vertreter, jedoch ist hier keine deutliche Affinität hinsichtlich eines bestimmten Rohmaterials zu erkennen.

Interessant ist, dass es deutliche Unterschiede in der Beladung der einzelnen Kohlen gibt. Eine Aktivkohle mit einer großen Oberfläche (bestimmt über die monomolekulare Bedeckung mit Stickstoff) ist nicht zwangsläufig in der Lage, auch eine hohe Beladung mit den zwei Modellschubstanzen zu erzielen. Das ist ein erstes Anzeichen dafür, dass die Bewertung einer Aktivkohle mittels der Jod- bzw. Stickstoffadsorption nicht geeignet ist, um die Adsorptionskapazität für wasserrelevante Substanzen abzuschätzen.

Auch ein Vergleich der Adsorbierbarkeit der beiden Modellschubstanzen ist interessant. Die Elimination der zwei Schubstanzen zeigt eine hohe Korrelation. (Abbildung 16). Aktivkohlen, die in der Lage sind, ATS gut zu eliminieren, können auch DFC gut eliminieren. In der Regel gehört Diclofenac zu den eher mittelgut bis gut adsorbierbaren und Amidotrizoesäure zu den schlecht adsorbierbaren Schubstanzen (siehe Kapitel 5.2.3.) Allerdings handelt es sich dabei immer um Aussagen, die sich auf die Adsorbierbarkeit im realen Wasser beziehen, wo also beide Schubstanzen in Konkurrenz mit vielen anderen Schubstanzen stehen und neben verschiedenen Stoffeigenschaften vor allem die Polarität der Schubstanzen die Adsorbierbarkeit beeinflusst. Betrachtet man hier beide Schubstanzen als Einzelstoff in einem Modellwasser, so erhält man für Diclofenac eine Beladung von 260 g/kg, bzw. 0,88 mol/kg (Mittelwert aller Kohlen) und für Amidotrizoesäure 192 g/kg, bzw. 0,31 mol/kg. Somit ist Diclofenac zwar besser adsorbierbar, aber auch Amidotrizoesäure lässt sich mit Aktivkohle aus dem Modellwasser eliminieren.

Beim Vergleich von PAK4 und PAK11 (gleiches Produkt bei unterschiedlicher Partikelgröße) sieht man eine vergleichbare DFC-Elimination und eine leicht erhöhte Elimination von ATS für PAK4. Ein möglicher positiver Effekt einer Vermahlung der PAK auf die Adsorptionskapazität (Matsui et al., 2015) ist somit zu diesem Zeitpunkt nicht deutlich erkennbar.

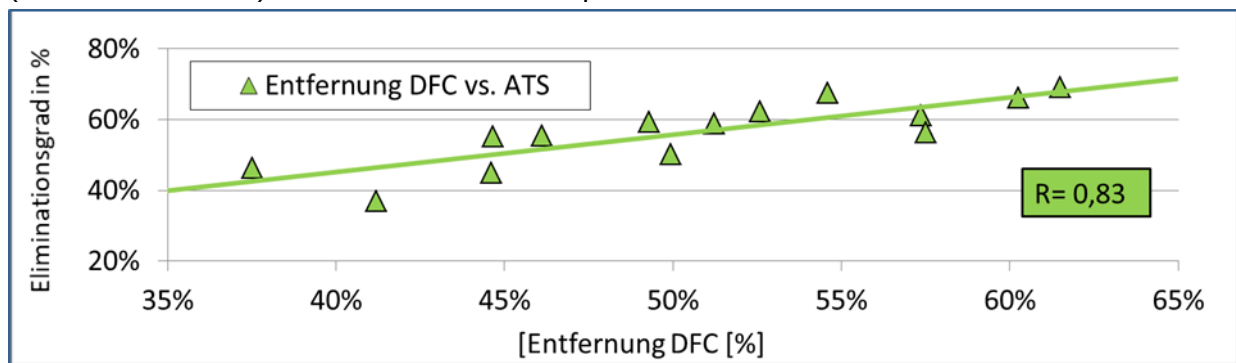


Abbildung 16: Korrelation zwischen der Elimination von DFC und ATS

Aufgrund ihrer geringen Molekülgröße von weniger als 2 nm (siehe Abbildung 12), werden ATS und DFC vermutlich vorrangig in den Mikroporen der Aktivkohlen adsorbiert, weshalb eine Korrelation zur Mikroporenoberfläche zu erwarten ist. Wie jedoch bereits erwähnt, wird vermutet, dass neben einem hohen Aktivierungsgrad, der in einer hohen Adsorptionskapazität resultiert, auch das Vorhandensein von Zugangsporen wichtig für den Adsorptionsprozess ist. Im vorliegenden Fall kann dies sowohl für DFC als auch für ATS bestätigt werden. Es gibt keine Korrelation einer Störstoff-Elimination zur Mikroporenoberfläche (DFC: $R=0,18$; ATS: $R=0,32$). Dahingegen gibt es eine bessere Korrelation zur Meso-/Makroporenoberfläche. Sie liegt für DFC bei $R=0,69$ und für ATS bei $R=0,44$. Dies zeigt die Wichtigkeit von Zugangsporen für den Adsorptionsprozess.

Abschließend zusammengefasst, zeigen für die Ergebnisse zur Elimination von Modellschubstanzen aus einem Modellwasser die Kohlen PAK2 und PAK8 die besten Ergebnisse.

5.4.2.2 Untersuchung der Adsorptionskinetik

Da die im Projekt angestrebte Kombination der PAK-Dosierung vor einer Membranfiltration nur eine geringe Kontaktzeit für die Adsorption mit sich bringt, spielen bei der Auswahl der Aktivkohle auch die kinetischen Eigenschaften eine große Rolle. Bei Berücksichtigung der sehr dünnen PAK-Schicht auf der Membranoberfläche, die vom Rohwasser durchströmt wird, kann man

von einer Kontaktzeit unter einer Sekunde ausgehen. Zuerst soll daher die Kinetik der Adsorption für nur eine Minute Kontaktzeit für beide Störstoffe diskutiert werden. Dabei wird untersucht, wieviel Prozent der insgesamt möglichen Elimination an ATS bzw. DFC in der ersten Minute erzielt wird (Abbildung 17).

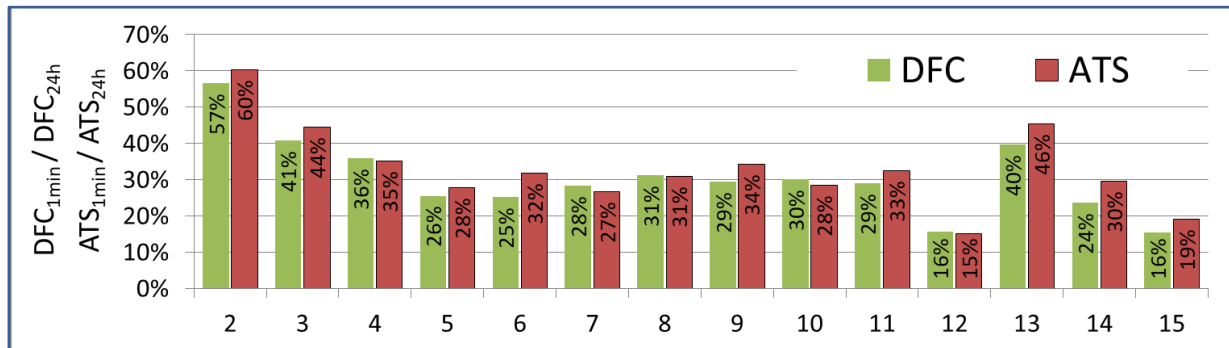


Abbildung 17: Kinetik-Untersuchung für die Modellsubstanzen ATS und DFC für eine Minute Kontaktzeit

Beide Substanzen werden etwa vergleichbar schnell adsorbiert, wenn man die Werte für DFC und ATS für die jeweiligen Kohlen betrachtet. Beim Vergleich der Kohlen zeigt PAK2 die schnellste Kinetik und eliminiert in der ersten Minute bereits 57 bzw. 60 % der maximalen Beladung nach 24 h von DFC bzw. ATS. Da PAK3 eine vergleichbare Partikelgröße besitzt, jedoch nur etwa 40 % ihrer möglichen Leistung in der ersten Minute erzielt, ist die Kinetik der Adsorption nicht nur von der äußeren Oberfläche der Partikel, sondern auch von der inneren Porenstruktur abhängig. Dieser Aspekt wird ebenfalls deutlich beim Vergleich der PAK4 und 11 (gleiches Produkt bei unterschiedlicher Partikelgröße), denn eine Halbierung der Partikelgröße von 12 auf 6 μm bringt keinen deutlichen Effekt in der Kinetik mit sich. Somit scheint eher die innere Porenstruktur, die für beide PAKs vergleichbar ist (siehe Kapitel 5.4.1), die geschwindigkeitsbestimmende Charaktereigenschaft darzustellen. Welcher Anteil des inneren Porensystems für die Adsorptionskinetik verantwortlich ist zeigt sich beim Vergleich der PAK12 bis PAK14. Hier hat PAK13 den größten Meso-/Makro-Porenanteil mit 255 m^2/g und zeigt hier auch die schnellste Adsorptionskinetik, obwohl diese PAK hinsichtlich der Gesamtkapazität (Abbildung 14) sogar am schlechtesten abschneidet. Die anderen drei PAKs mit deutlich langsameren Adsorptionseigenschaften besitzen einen eher geringen Meso-/Makro-Porenanteil von 187 m^2/g (PAK 12), 175 m^2/g (PAK 14) und 114 m^2/g (PAK 15). Für alle weiteren PAKs wurden Meso-/Makro-Porenanteile von über 200 m^2/g bestimmt.

Für den Störstoff DFC wurde die Kinetik noch etwas genauer betrachtet und zusätzlich die Adsorption nach 3 und 5 min gemessen (Abbildung 18). Man sieht, dass mit abnehmender Kontaktzeit der Eliminationsgrad sinkt, was zu erwarten war. Die Abnahme erfolgt typischerweise exponentiell: die Unterschiede zwischen 1 und 3 min sind größer als die Unterschiede zwischen 3 und 5 min. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den einzelnen Kontaktzeiten (z. B. 1 min vs. 5 min: $R=0,993$), weshalb bei zukünftigen Untersuchungen eine der drei Kontaktzeiten zur Bewertung der Adsorptionskinetik der Aktivkohlen gewählt werden kann.

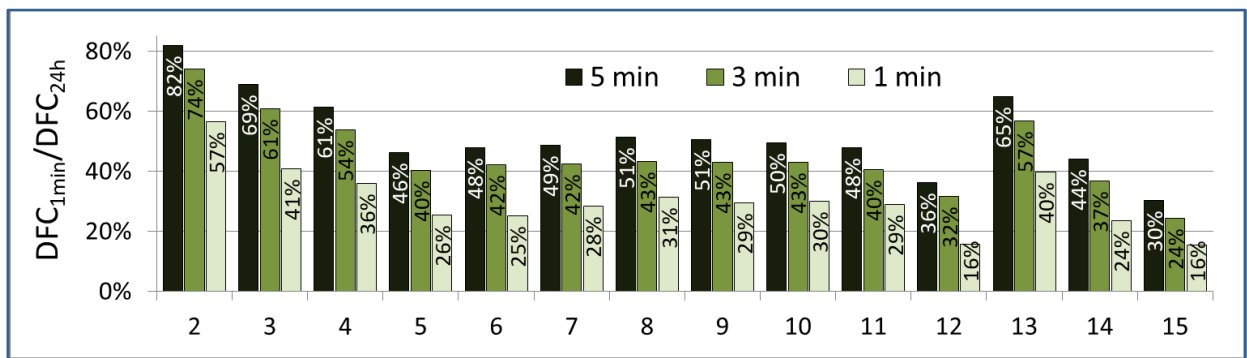


Abbildung 18: Kinetik-Untersuchung für die Modellschubstanz DFC für 1, 3 und 5 Minuten Kontaktzeit

5.4.3 Elimination gelöster organischer Hintergrundsubstanzen

Um die ausgewählten Aktivkohlen hinsichtlich der Elimination des DOM zu bewerten, wurden Versuche zu deren Elimination im realen Abwasser der Nachklärung der Kläranlage durchgeführt. Hinsichtlich der Kontaktzeit zur Adsorption wurden 24 h und 5 Tage untersucht und es wurde festgestellt, dass 24 h bei Weitem nicht reichen, um Gleichgewichtsbedingungen zu erzielen, da es sich beim DOM u. a. auch um sehr große Moleküle handelt. Die Geschwindigkeit der Adsorption nimmt mit der Größe der Moleküle deutlich ab, da der Diffusionskoeffizient vom hydrodynamischen Radius der Moleküle abhängt (Sontheimer et al., 1985).

Nach dem Abfiltrieren der Kohle (0,45 µm Cellulosenitratfilter) wurde stellvertretend für die Konzentration an DOM der SAK₂₅₄ bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 19.

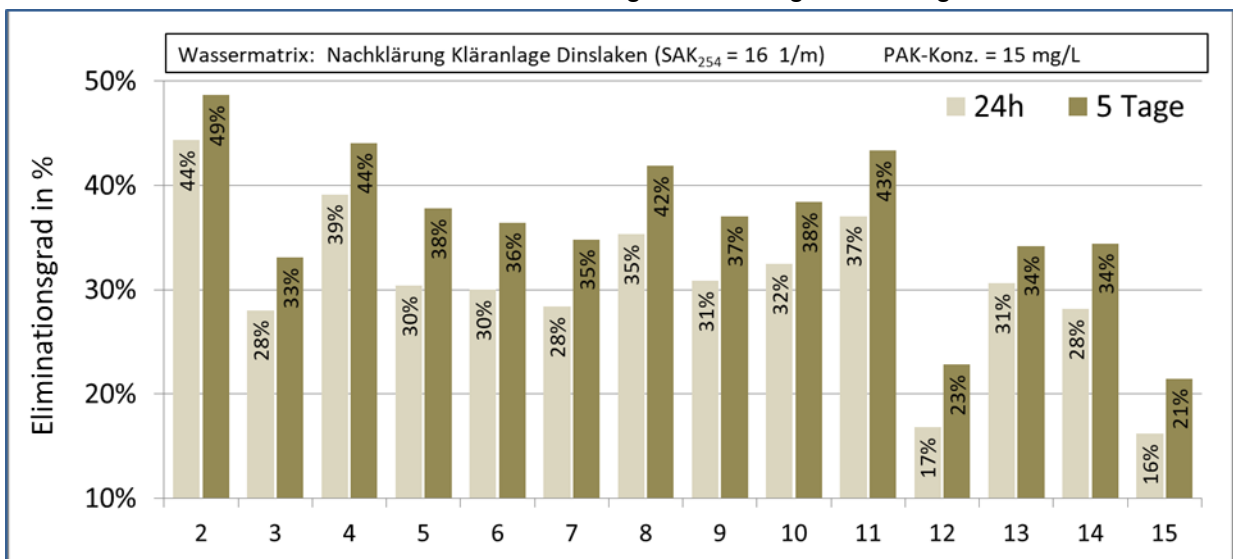


Abbildung 19: Ergebnisse der Versuche zur Elimination von DOM aus Abwasser, gemessen am SAK₂₅₄

Die Elimination von DOM zeigt nach Auswertung der Ergebnisse für 5 Tage Kontaktzeit deutliche Unterschiede für die untersuchten Kohlen. Sie beträgt für die beste Kohle (PAK2) 49 % und für die schlechteste Kohle (PAK15) nur 21 %. Die Ergebnisse sind gut vergleichbar mit der Elimination der gut adsorbierbaren Modellschubstanz DFC ($R=0,84$), jedoch weniger gut korrelieren sie mit der Elimination der schlecht adsorbierbaren ATS ($R=0,57$). Auch mit der Gesamtoberfläche zeigt sich nur eine mittlere Korrelation ($R=0,61$). Da es sich beim DOM um verhältnismäßig große Moleküle handelt, ist zu vermuten, dass die Adsorption in diesem Fall erneut mit der

Meso-/Makroporenoberfläche der Kohlen korreliert, was mit einem $R=0,88$ bestätigt werden kann. Dieser Zusammenhang ist grafisch in Abbildung 20 dargestellt. Wie schon bei der Betrachtung der Elimination der Modellschadstoffe ATS und DFC, ist die Mikroporenoberfläche für eine DOM-Elimination nicht von Interesse (sehr geringe negative Korrelation von $R= -0,15$), wobei es hier vermutlich an der Größe der DOM-Moleküle liegt, die bevorzugt in den Meso-/Makroporen adsorbiert werden.

Hinsichtlich des Zieles einer weitergehenden CSB-Reduktion (vergleichbar mit der DOM-Elimination) ist somit bei der Auswahl einer Aktivkohle neben dem Gesamtaktivierungsgrad auf einen hohen Meso-/Makroporenanteil zu achten. Beim Vergleich der einzelnen Aktivkohlen erzielt die PAK2, wie auch schon bei der Elimination von DFC oder ATS, die besten Ergebnisse.

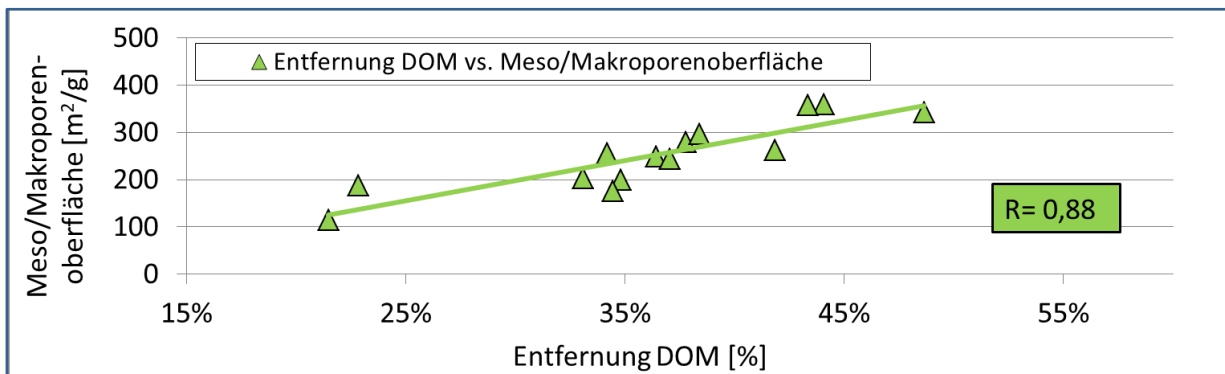


Abbildung 20: Verhältnis von DOM-Elimination zur Meso-/Makroporenoberfläche der einzelnen Aktivkohlen

5.4.4 Elimination von Mikroschadstoffen aus dem realen Abwasser

Von den untersuchten Charakterisierungsmöglichkeiten stellen diese Versuche die beste Grundlage für eine Beurteilung der Aktivkohlen hinsichtlich des späteren Aufbereitungszieles dar, da die Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Elimination von Mikroschadstoffen geprüft wird und die Konkurrenz durch die Hintergrundorganik (DOM) mitberücksichtigt wird. Allerdings sind diese Versuche sehr kostenintensiv, da die Mikroschadstoffanalytik mittels aufwändiger Methoden stattfinden muss. Deshalb soll nachfolgend diskutiert werden, inwiefern die Elimination von Mikroschadstoffen mit den anderen, kostengünstigeren Charakterisierungsmöglichkeiten korreliert und damit ggf. ersetzt werden kann.

Eine erste Versuchsreihe wurde im Jahr 2016 durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt lagen nur 12 der 15 Aktivkohlen vor (Ergebnisse siehe Anhang Kapitel 11.4). Die Kontaktzeit wurde mit 24 h zu gering gewählt, weshalb die Ergebnisse hier nicht diskutiert werden.

In der Versuchsreihe von 2017 wurden alle 14 Aktivkohlen untersucht. Die AktivkohleKonzentration lag bei 15 mg/L und die Kontaktzeit bei 5 Tagen. Naproxen war in der Abwasserprobe zu diesem Zeitpunkt nicht nachweisbar und konnte somit nicht ausgewertet werden. In Abbildung 21 ist die Elimination der Gruppe der Mikroschadstoffe dargestellt, wie sie vom Kompetenzzentrum KOM-M.NRW empfohlen wird. Es sind zwar Unterschiede zu erkennen, jedoch sind diese nicht sehr signifikant, da die vom KOM-M.NRW empfohlenen Leitparameter drei gut adsorbierbare Substanzen enthalten, die unabhängig von der Aktivkohle weitestgehend vollständig eliminiert wurden (Metoprolol, Carbamazepin, 1H-Benzotriazol). Somit entstehen die einzelnen Un-

terschiede lediglich durch die mittelgut adsorbierbaren Substanzen (Diclofenac, Sulfamethoxazol, Clarithromycin). Eine Auswertung der Gruppe aller sechs Substanzen ist somit für den Vergleich von Aktivkohlen nicht notwendig bzw. sinnvoll.

Für eine Beurteilung der Adsorptionsleistung wurden zwei Substanzen ausgewählt, die signifikante Unterschiede in der Elimination zeigen. Zum einen Sulfamethoxazol (SMZ) und zum anderen Iopromid (IOP). Iopamidol bietet sich aus Erkenntnissen der Versuche von 2016 ebenfalls für einen Vergleich von Kohlen an, war jedoch am Tag dieser Untersuchung im Wasser der Nachklärung nicht nachweisbar und konnte somit nicht bewertet werden. Amidotrizoesäure kommt nicht für die Diskussion in Frage, da bei der gewählten Aktivkohlekonzentration keine Elimination gemessen werden konnte.

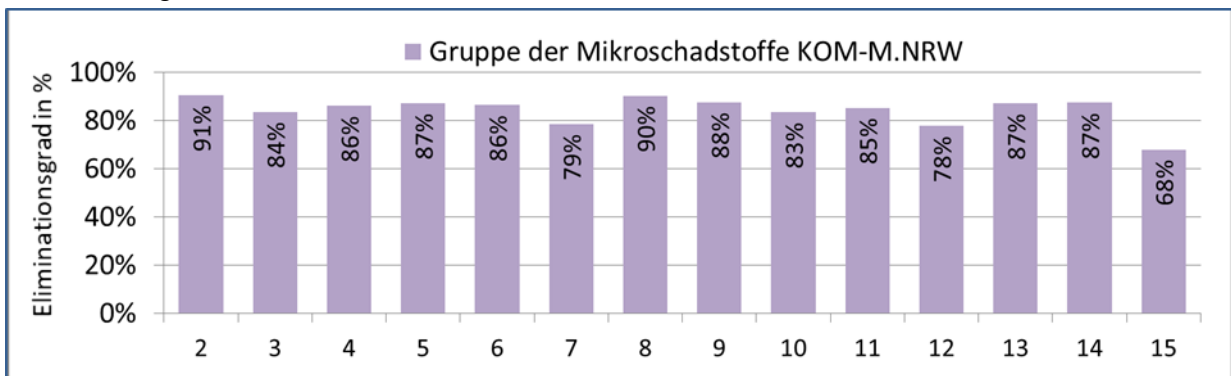


Abbildung 21: Elimination der Gruppe der Mikroschadstoffe empfohlen vom KOM-M.NRW (PAK-Konz. = 15 mg/L)

Die Ergebnisse für SMZ und IOP zeigt Abbildung 22. Mit wenigen Ausnahmen werden beide Substanzen von den jeweiligen PAK in gleichem Maße entfernt. PAK2 zeigt wie schon in den vorherigen Untersuchungen die besten Ergebnisse mit einem Eliminationsgrad von 72 % für SMZ und 67 % für IOP. Den schlechtesten Eliminationsgrad erzielte PAK12 mit nur 23 % für SMZ und 20 % für IOP.

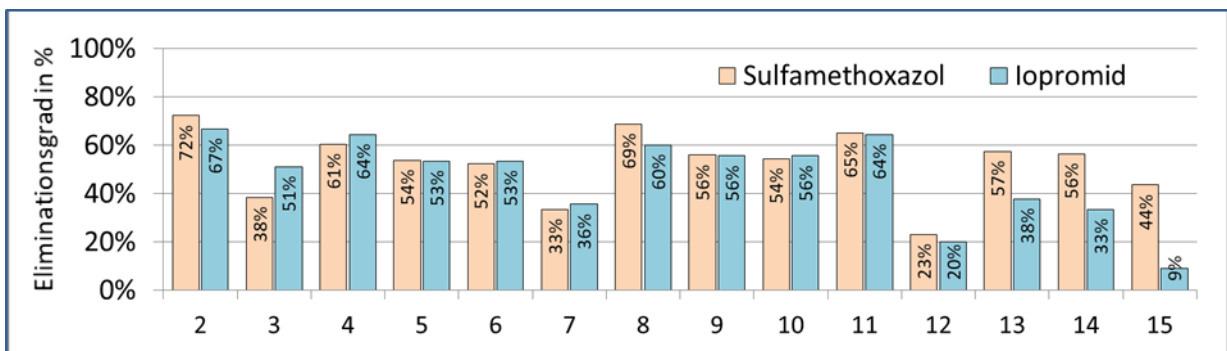


Abbildung 22: Eliminationsgrad von Sulfamethoxazol und Iopromid (PAK-Konz. = 15 mg/L)

Auch hier soll die Korrelation zu den anderen gemessenen Parametern diskutiert werden. Erneut zeigt sich lediglich eine mittlere Korrelation zur Elimination von ATS aus dem Modellwasser (SMZ: $R=0,53$; IOP: $R=0,56$) sowie zur BET-Oberfläche (SMZ: $R=0,59$; IOP: $R=0,53$). Wiederum hoch ist die Korrelation zur Elimination von DFC aus dem Modellwasser. Sie liegt für SMZ bei $R=0,86$ und für IOP bei $R=0,78$. Ebenfalls gut bis sehr gut ist die Korrelation mit der Elimination des DOM, also dem gemessenen SAK₂₅₄. Sie liegt für IOP bei $R=0,93$ und für SMX bei $R=0,81$ für die Werte nach 5 Tagen Kontaktzeit. Aber auch die DOM-Elimination nach 24 h korreliert

vergleichbar gut (IOP: R=0,91; SMZ: R=0,82). Ähnliche Ergebnisse einer guten Korrelation der Elimination von Mikroschadstoffen und dem SAK₂₅₄ sind in den Veröffentlichungen von Zietzschmann et al. (2014) und Jekel et al. (2016) zu finden.

Mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse ist somit eine Abschätzung der Mikroschadstoffelimination aus dem Abwasser denkbar, indem die DFC-Elimination aus Modellwasser bestimmt oder die SAK₂₅₄-Abnahme im realen Abwasser beurteilt wird. Wie sich der Eliminationsgrad der gut adsorbierbaren Mikroschadstoffe damit abschätzen lässt, müsste in weiteren Untersuchungen unter Verwendung geringerer Aktivkohlemengen geprüft werden.

Hinsichtlich des Einflusses der Porenstruktur der Aktivkohle auf die Mikroschadstoff-Elimination kann auch hier wieder festgestellt werden, dass nicht die Mikroporenoberfläche (Korrelation SMZ: R=0,016; IOP: R=-0,24), sondern die Meso-/Makroporenoberfläche (Korrelation SMZ: R=0,68; IOP: R=0,88) wichtig für eine hohe Elimination der Substanzen ist. Eine Gesamtübersicht der Elimination aller Mikroschadstoffe für alle Aktivkohlen befindet sich im Anhang 11.4.

5.4.5 Abschließende Diskussion

Zusammengefasst sind die konventionellen Charakterisierungsmethoden BET-Oberfläche und Jod-Zahl nur bedingt dazu geeignet, Aktivkohlen hinsichtlich der Elimination von Mikroschadstoffen zu charakterisieren und auszuwählen. Entscheidender ist die Verteilung der Porenradien, die gezeigt hat, dass eine gute Eliminationsgrade nur bei Vorhandensein wichtiger Zugangsporen in Form eines hohen Anteils an Meso-/Makroporen möglich ist.

Schneller und kostengünstiger ist die Abschätzung der Mikroschadstoff-Eliminationsgrade mit Hilfe von Versuchen zur Elimination von DFC (im mg/L-Bereich) aus Modelwasser oder der ebenfalls einfachen Bestimmung der Abnahme des SAK₂₅₄ in dem realen Abwasser. Beide Parameter korrelierten gut bis sehr gut mit den Eliminationsgraden der Mikroschadstoffe aus dem realen Abwasser. Tabelle 7 zeigt abschließend eine Übersicht von ausgewählten Korrelationen der untersuchten Parameter.

Tabelle 7: Korrelation der untersuchten Parameter

	Iodzahl	BET-Oberfläche	DFC nach 24 h	ATS nach 24 h	DOM nach 24 h	DOM nach 5 Tagen	IOP nach 5 Tagen	SMX nach 5 Tagen	Mikroporen-oberfläche	Meso/Makro-porenoberfläch	Gesamporen-volumen	
Iodzahl		0,917	0,745	0,788	0,448	0,467	0,372	0,491	0,708	0,340	0,646	
BET-Oberfläche	0,917		0,747	0,652	0,615	0,607	0,529	0,588	0,607	0,544	0,790	
DFC nach 24 h	0,745	0,747		0,828	0,808	0,840	0,781	0,858	0,186	0,689	0,783	
ATS nach 24 h	0,788	0,652	0,828		0,512	0,572	0,559	0,525	0,319	0,435	0,619	
DOM nach 24 h	0,448	0,615	0,808	0,512		0,991	0,914	0,819	-0,144	0,882	0,920	
DOM nach 5 Tagen	0,467	0,607	0,840	0,572	0,991		0,934	0,812	-0,152	0,880	0,921	
IOP nach 5 Tagen	0,372	0,529	0,781	0,559	0,914	0,934		0,707	-0,240	0,880	0,830	
SMX nach 5 Tagen	0,491	0,588	0,858	0,525	0,819	0,812	0,707		0,016	0,681	0,686	
Mikroporen-oberfläche	0,708	0,607	0,186	0,319	-0,144	-0,152	-0,240	0,016		-0,337	0,109	
Meso/Makro-poren-oberfläche	0,340	0,544	0,689	0,435	0,882	0,880	0,880	0,681	-0,337		0,822	
Gesamporen-volumen	0,646	0,790	0,783	0,619	0,920	0,921	0,830	0,686	0,109	0,822		
												sehr geringe Korrelation
												geringe Korrelation
												mittlere Korrelation
												hohe Korrelation
												sehr hohe Korrelation

5.5 Finale Auswahl der Aktivkohle

Zur letztendlichen Auswahl der für die weiteren Untersuchungen optimalen Aktivkohle wurde neben der Eliminationsleistung für Mikroschadstoffe auch der spezifische Preis der Aktivkohle, welcher für die Wirtschaftlichkeit einer 4. Reinigungsstufe eine entscheidende Rolle spielt, berücksichtigt. Für drei ausgewählte Kohlen, die in den Laboruntersuchungen sehr gut abgeschnitten haben, wurden die Preise bei den Herstellern angefragt. Dabei war mit 1,30 € pro kg PAK8 am günstigsten, es folgt PAK2 mit 1,60 € pro kg. Zu den etwas teureren Aktivkohlen zählen PAK5 mit ca. 2 €/kg und PAK4 mit 2,75 €/kg.

Da PAK2 in allen Vorversuchen das beste Ergebnis zeigte, insbesondere eine sehr schnelle Adsorptionskinetik, und mit 1,60 € pro kg auch nicht unverhältnismäßig teuer ist, wurde diese PAK für die halbtechnischen Versuche ausgewählt. Es handelt sich dabei um das Produkt Pulsorb WP 260 UF der Firma Chemviron. Um die Pulveraktivkohle bei der Pilotierung besser verarbeiten zu können, wurde sie vom Hersteller vor der Lieferung in 20 kg Säcke abgefüllt.

5.6 Vorversuch zum vorherigen Anfeuchten der Aktivkohle

Dieser Vorversuch hatte das Ziel, die Notwendigkeit eines Anfeuchtens der Kohle vor Lieferung bzw. vor Einsatz des Produktes zu überprüfen, da PAK für halbtechnische Versuche in der Regel trocken in Säcken abgepackt geliefert wird. Das vorherige Anfeuchten erlaubt eine verbesserte Handhabung beim Ansetzen der Aktivkohlesuspension, da angefeuchtetes Aktivkohlepulver keine Staubbelästigung und keine Explosionsgefahr verursacht. Weiterhin ist durch die Anfeuchtung eine Benetzung der Aktivkohlenoberfläche und ihrer inneren Porenstruktur gesichert, was ggf. im Rahmen halbtechnischer Versuche aufgrund des Einsatzes von Suspensionsbehältern mit kleinem Volumen nicht gewährleistet ist. Mangelnde Benetzung kann sich negativ auf die Wirksamkeit des Adsorptionsprozesses auswirken. Da durch das vorherige Anfeuchten der Kohle durch einen Zwischendienstleister zusätzliche Kosten entstehen, wurde die Notwendigkeit in diesem Vorversuch geprüft.

Es wurden verschiedene Eliminations-Versuche mit einer definierten Kohlemenge, drei definierten Kontaktzeiten (5, 30 und 60 min) sowie einer definierten Störstoffkonzentration (5 mg/L DFC) durchgeführt, bei denen die Aktivkohle nach unterschiedlichen Benetzungszeiten zum Einsatz kam. Es wurde PAK8 verwendet, da diese Aktivkohle zu diesem Zeitpunkt als beste Option erschien. Grund dafür war, dass PAK2 zu diesem Zeitpunkt noch nicht vorlag und PAK8 zu diesem Zeitpunkt die besten Ergebnisse erzielte. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Ergebnisse mit anderen Kohlen vergleichbar sind. Die Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 23, zeigen deutlich, dass eine Benetzungszeit von 10 Minuten zum Ansetzen der Suspension vollkommen ausreichend ist, um die Poren der Kohle mit Wasser zu füllen und die volle Adsorptionskraft der Kohle zu gewährleisten. Da 10 Minuten Benetzung ohne Probleme praktisch vor Ort umzusetzen sind, können die Kosten eines vorherigen Anfeuchtens der Kohle eingespart, die Kohle im trockenen Zustand gelagert und bei Bedarf verwendet werden.

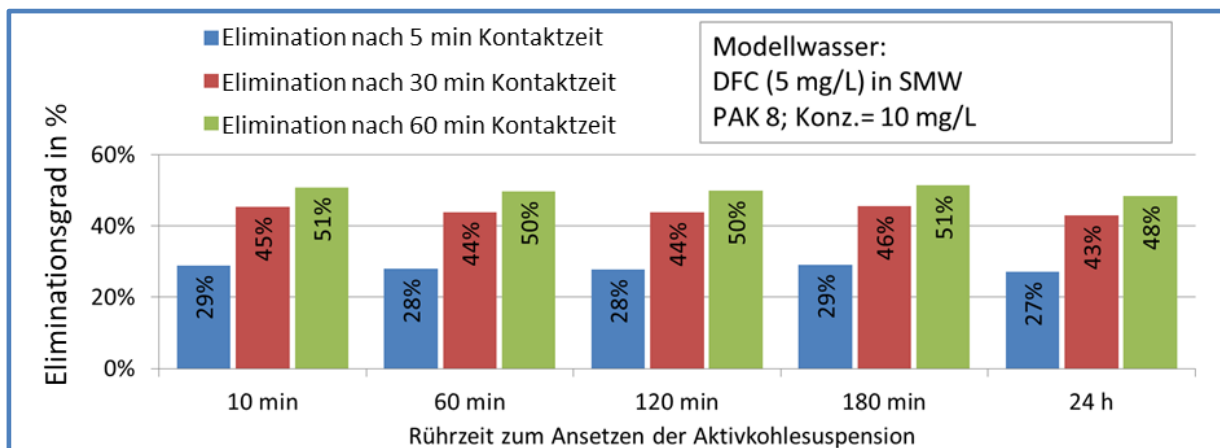


Abbildung 23: Ergebnisse zur nötigen Benetzungszeit der PAK8 vor dem Einsatz der Kohle

6 Laboruntersuchungen zur Auswahl des Flockungsmittels

Da für die Pilotierung der Einsatz von Flockungsmittel notwendig war, wurden Vorversuche auf dem TECHNIKUM der EG durchgeführt, die zum einen der Auswahl des Flockungsmittels (Produkt auf Eisen- oder Aluminiumbasis) dienen sollte und zum anderen der Entscheidung über die effektive Flockungsmitteldosiermenge.

Es wurden sogenannte Jar-Tests (Becherglas-Versuche) mit dem zukünftigen Feed der Pilotanlage, also dem Ablauf der Nachklärung, durchgeführt. Ein typischer Jar-Tester ist in Abbildung 24 dargestellt. Er bietet die Möglichkeit, zum Rühren von Lösungen oder Suspensionen die Zeit sowie die Rührgeschwindigkeit zu definieren. Außerdem kann der Energieeintrag eingestellt werden, der in der späteren Pilotanlage vorhanden sein wird bzw. soll. Als Bemessungsgröße dient der mittlere Geschwindigkeitsgradient G , eine Größe, die angibt, welche Geschwindigkeitsdifferenz je Längeneinheit rechtwinklig zur Strömungsrichtung herrscht.

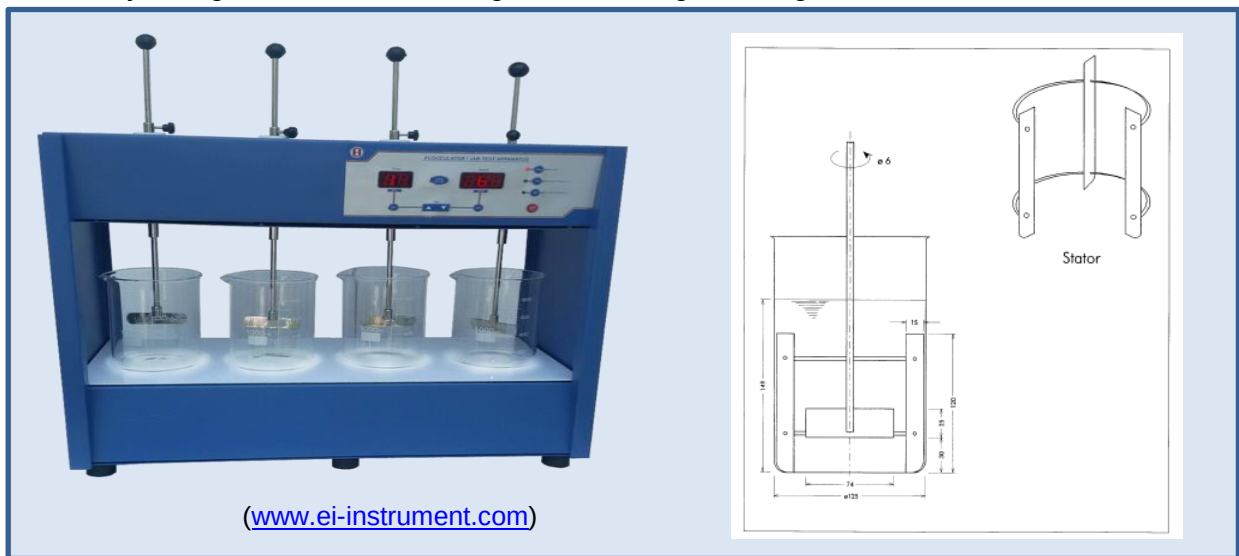


Abbildung 24: Jar-Tester zur Durchführung von Flockungstests (links) sowie Abbildung der Abmessungen von Becherglas und Stator (DVGW-Arbeitsblatt W-218) (rechts)

Die Durchführung von Jar-Tests und die dazu gehörige Größe der Bechergläser, der Strömungsbrecher sowie der Rührblätter sind u. a. im DVGW-Arbeitsblatt W-218 beschrieben. Anhand der Vorschrift können gewünschte G -Werte eingestellt und der spätere Prozess genau abgebildet werden. Eine Abschätzung der G -Werte sowie der Verweilzeiten des Wassers in der Pilotanlage zeigt Tabelle 8. Die Berechnungen erfolgten unter der Annahme eines Volumenstromes von $4 \text{ m}^3/\text{h}$, was dem geplanten Flux von ca. $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ entspricht.

Die Gesamtzeit des Flockungsprozesses beträgt in der Pilotanlage nur ca. zweieinhalb Minuten, bis die gebildeten Flocken durch die Membran abfiltriert werden. Beim Jar-Test wurde das Wasser nach der Flockung zunächst über einen Glasfaserfilter vorfiltriert und anschließend über einen $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ Cellulosenitratfilter filtriert. Im Filtrat wurden zur Bewertung des Flockungsprozesses die Reduktion von CSB, Gesamt-Phosphor, SAK_{254} , SAK_{436} sowie DOC bestimmt. Außerdem wurde die Restkonzentration des dosierten Metallsalzes bestimmt, um die Wirksamkeit des Flockungsprozesses bewerten zu können. Zu hohe Metall-Konzentrationen im Filtrat deuten auf eine Überdosierung von Flockungsmittel hin und stellen somit einen unwirtschaftlichen Flockungsprozess dar.

Tabelle 8: Berechnete G-Werte und Verweilzeiten des Wassers in der Pilotanlage sowie Rührgeschwindigkeiten im Jar-Test

Bauteil Pilotanlage	Verweilzeit in s	G-Wert in s ⁻¹	Entsprechende Rührgeschwindigkeit im Jar-Test (RPM)
Statischer Mischer nach Flockungsmitteldosierung	5	1.000	318
Feedtank	144	60	60
Rohrleitung bis zur Membran	10	100	85

Es wurden zwei verschiedene Flockungsmittel getestet. Zum einen Gilufloc® 83, eine Polyaluminiumchloridhydroxid-Lösung, zum anderen Ferrifloc, eine Eisen-III-chloridsulfat-Lösung. Für das aluminiumbasierte Flockungsmittel wurden Konzentrationen im Bereich von 0 - 4 mg Al/L (0 - 0,15 mmol/L) getestet und für das eisenbasierte Flockungsmittel Konzentrationen im Bereich von 0 - 5 mg Fe/L (0 - 0,1 mmol/L). Die Ergebnisse (Abbildung 25) zeigen, dass das Flockungsmittel auf Aluminiumbasis hinsichtlich der Elimination von organischen Wasserinhaltsstoffen (CSB, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆, DOC) effektiver ist. Dahingegen ergibt das Flockungsmittel auf Eisenbasis eine höhere Phosphorelimination. Die Restmetallkonzentrationen (ebenfalls Abbildung 25) bei Einsatz des aluminiumbasierten Flockungsmittels liegen für alle Versuche unter 50 µg/L, bei Einsatz der eisenbasierten Chemikalien ergeben sich deutlich höhere Konzentrationen. Das deutet darauf hin, dass die Fällungsreaktion bei den hier vorhandenen Bedingungen (G-Wert, Zeit, pH-Wert) noch nicht abgeschlossen war.

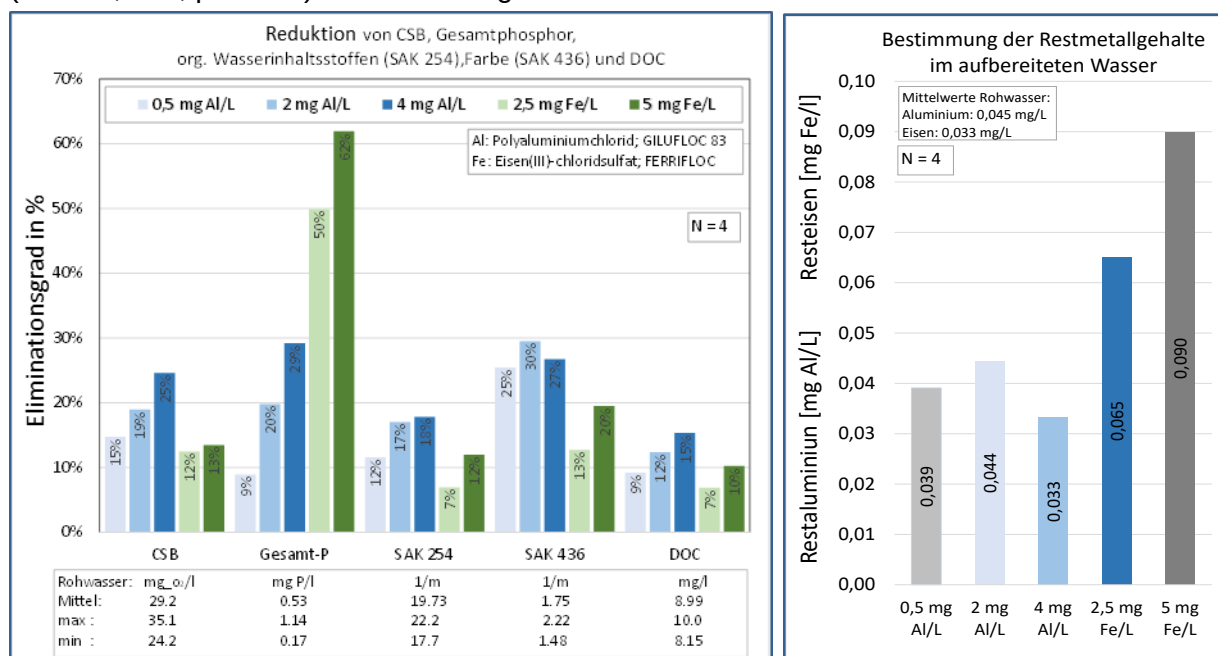


Abbildung 25: Ergebnisse der Vorversuche zur Flockung (verwendetes Wasser: Ablauf Nachklärung)

Allgemeines Ziel des Projektes war neben der Elimination von Mikroschadstoffen sowohl die weitergehende Phosphor- als auch CSB-Elimination. Somit könnten beide Flockungsmittel einen positiven Beitrag leisten. Da jedoch eine höhere Rückhaltung von organischen Wasserin-

haltsstoffen sehr wahrscheinlich in einem verminderten Fouling der Membran resultiert und somit zu einem stabileren Betrieb des Membranprozesses führt, wurde für die Pilotierung ein Flockungsmittel auf Aluminiumbasis ausgewählt und die Dosierkonzentration mit 4 mg Al/L angesetzt. Auch der Hinweis auf eine nicht vollständig abgeschlossene Fällung (erhöhte Rest-Eisen-Konzentrationen im Filtrat) begünstigt die Entscheidung für ein aluminiumbasiertes Produkt.

Abschließend sei noch erwähnt, dass die Vorversuche nur in Anlehnung an die Pilotanlage der ersten Pilotierungsphase (OUT/IN-UF-Prozess) durchgeführt wurden. Für die zweite Pilotierungsphase (IN/OUT-UF-Prozess) wurde - für einen möglichen Vergleich - das gleiche Flockungsmittel bei gleicher Konzentration verwendet.

7 Halbtechnische Versuche

7.1 Versuchskläranlage

7.1.1 Beschreibung der Versuchskläranlage

Die halbtechnischen Versuche fanden am TECHNIKUM, einer abwassertechnischen Versuchsstation der EG auf dem Klärwerk Emschermündung (KLEM) in Dinslaken, statt. Die Versuchskläranlage (1.000 EW) verfügt über einen Siebrechen, eine kleine Vorklärung und eine zweistraßige Belebungsstufe mit Belebungsbecken und Nachklärbecken mit getrennten Schlammkreisläufen. Eine Zwischenspeicherung des Ablaufs beider Straßen ermöglicht den Einsatz von weitergehenden Eliminationsverfahren - Dosierung von Pulveraktivkohle, Filtration über granulierte Aktivkohle, Sandfiltration, Ozonung, Nanofiltration, Umkehrosmose - die beliebig miteinander kombiniert werden können und ebenfalls Teil der Versuchsstation sind. Die Vorreinigung des Abwassers wird durch einen Siebrechen mit der Lochgröße 5 mm und einem Vorklärbecken mit 14 m³ Beckenvolumen realisiert. Anschließend wird das Abwasser den beiden baugleichen Belebungsstraßen zugeführt. Die biologischen Stufen mit jeweils einem Gesamtvolumen von 141 m³ teilen sich auf in 56 m³ Denitrifikationsvolumen und 85 m³ Nitrifikationsvolumen pro Straße. Die Nachklärung erfolgt durch jeweils ein Rundbecken mit einem Volumen von 55 m³. Der Ablauf beider Straßen wird anschließend in einem Sammelbehälter zwischengespeichert (siehe Abbildung 26). Die Betriebsdaten der Kläranlage im Versuchszeitraum sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Der Zulaufvolumenstrom lag im Rahmen der halbtechnischen Versuche während der ersten Pilotierungsphase bei 2,3 L/s und wurde für die Durchführung der zweiten Pilotierungsphase auf 3,5 L/s erhöht, da in diesem Zeitraum aufgrund weiterer Forschungsprojekte höhere Wassermengen benötigt wurden. Die resultierende hydraulische Aufenthaltszeit in der Belebung lag dementsprechend bei 11 h in der ersten und 17 h in der zweiten Pilotierungsphase. Konstant hingegen waren immer das interne Rezirkulationsverhältnis mit einem Wert von 2 sowie das Rücklaufschlammverhältnis von 1. Ebenfalls konstant gehalten wurde der TS- sowie der Sauerstoffgehalt in der Belebung (3 g TS/L; 2 mg O₂/L).

Tabelle 9: Betriebsdaten der Kläranlage während des Versuchszeitraums

Parameter	Einheit	Zahlenwert
Zulaufvolumenstrom Belebung Q_{zu}	L/s	2,3 -3,5
Hydraulische Aufenthaltszeit Belebung (HRT)	H	11 - 17
Internes Rezirkulationsverhältnis	-	2
Rücklaufschlammverhältnis	-	1
TS-Gehalt Belebung TS_{BB}	g TS/L	3
Sauerstoffgehalt im Nitrifikationsbecken	mg O ₂ /L	2,0
Berechnetes Schlammalter ($T = 12^{\circ}C$) t_{TS}	D	10 – 13

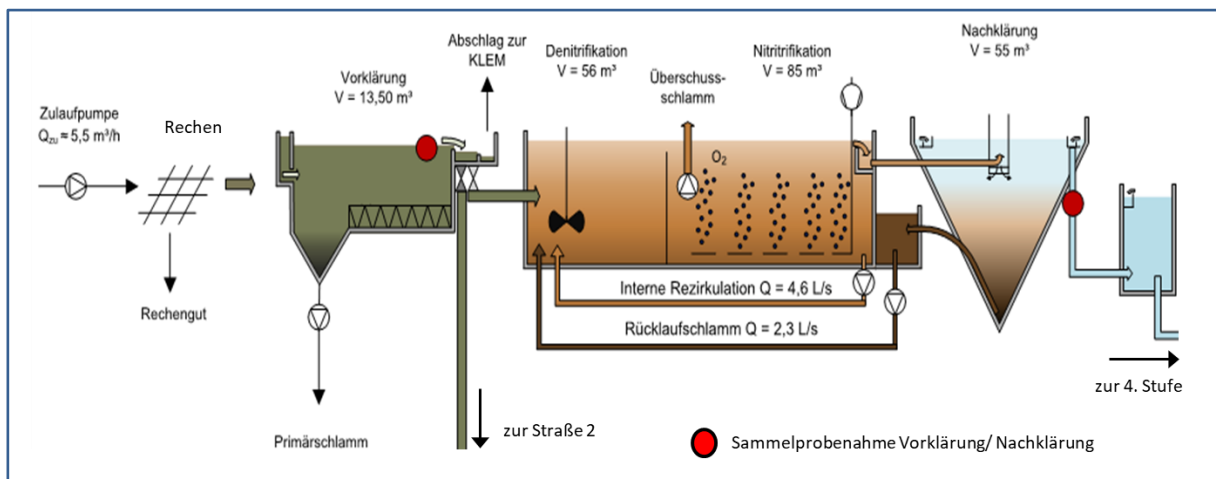


Abbildung 26: Schema Versuchskläranlage (Quelle: EG)

7.1.2 Elimination von organischen Stoffen in der Kläranlage

Für eine Bewertung der Effizienz der Kläranlage hinsichtlich der Elimination von organischen Stoffen wurden zunächst bereits vorhandene Daten der EG ausgewertet (Jagemann et al., 2018). Abbildung 27 zeigt die Qualität im Zu- und Ablauf der Kläranlage für die organische Hintergrundbelastung, gemessen als SAK_{254} , DOC sowie CSB. Ebenfalls aufgetragen ist die Reduktion der einzelnen Parameter. Der Zulauf entspricht dem Ablauf der Vorklärung, der Ablauf wurde hinter der Nachklärung gemessen. Es wurden von August 2015 bis September 2017 insgesamt 68 Proben genommen. Beprobt wurde jeweils von Montag bis Donnerstag (72-Stunden-Mischprobe) mit automatischen Probenehmern. Der DOC im Zulauf zur Anlage variierte sehr stark und lag zwischen 15 und 90 mg/L, mit einem Median von 40 mg/L. Bei der Auswertung wurde ein zunehmender Trend in den drei Jahren erkannt. Der mittlere DOC stieg von 30 mg/L in 2015 (n=17) auf 40 mg/L in 2016 (n=30) und endete bei 54 mg/L in 2017 (n=20). In allen drei Jahren wurden leicht erhöhte Werte in den Sommermonaten festgestellt, vermutlich da hier die Verdünnung des Abwassers durch Regenereignisse geringer ist. Analog dazu gibt es eine ähnliche saisonale Schwankung für die UV-aktiven gelösten organischen Substanzen (SAK_{254}). Die UV-Absorption bei 254 nm wird in erster Linie durch den hochmolekularen Huminstoffanteil am DOC verursacht (Fiebig, 2006). Die gemessenen Werte lagen zwischen 16 und 69 m^{-1} mit einem Median von 36 m^{-1} . Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, besteht ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen dem SAK_{254} und dem DOC. Im vorliegenden Fall (siehe Abbildung 28) wurde hingegen eine deutlich geringere Korrelation festgestellt, was darauf hindeutet, dass sich die stoffliche Zusammensetzung des DOC im Zulauf zur Kläranlage ständig ändert.

Die Elimination des DOC lag mit einem Median von 76 % deutlich höher als die der UV-aktiven Substanzen (Median = 52 %). Das zeigt, dass in den biologischen Stufen ein größerer Teil an nicht UV-aktiven Substanzen (in der Regel niedermolekulare Substanzen) abgebaut wurde. Bestätigt wird diese Annahme mit der Verdopplung des SUVA, der im Zulauf zur Kläranlage bei ca. $1 \text{ L} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ und im Ablauf letztendlich bei $2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ lag. Da der SUVA ein Maß für die Aromatizität eines Wassers ist, bestätigt sich, dass nach der biologischen Reinigung der Anteil an höhermolekularen Verbindungen erhöht ist, vermutlich da diese eher schlecht biologisch abbaubar sind. Vergleichbare Ergebnisse wurden in anderen Studien, wie z. B. Park et al. (2010), gezeigt. Auch hier verdoppelte sich der SUVA in der biologischen Reinigung.

Der CSB ist ein wichtiger Indikator für die Gesamtbelastung des Abwassers an oxidierbaren Substanzen. Im gemessenen Zeitraum lag der CSB zwischen 114 und 618 mg/L, mit einem Median von 396 mg/L. Der gemessene CSB stellt den Gesamt-CSB dar, also die Summe aus gelöstem und partikulärem CSB. Die Reduktion lag mit einem Median von 91 % im üblichen Bereich (90 bis 95 %) der Reinigungsleistung von Kläranlagen (Stetzer, 2007). Interessant ist an dieser Stelle die Betrachtung der Ablaufwerte, da als Projektziel auch eine weitergehende CSB-Elimination durch die 4. Stufe vorgesehen war. Die Ablaufwerte (entsprechen den Zulaufwerten der Pilotanlage) lagen zwischen 18 und 76 mg/L, mit einem Median von 36 mg/L. Für eine Unterschreitung des CSB-Schwellenwertes von 20 mg/L im Gesamtablauf der Anlage ist somit eine Reduktion von zusätzlich mindestens 16 mg/L CSB anzustreben.

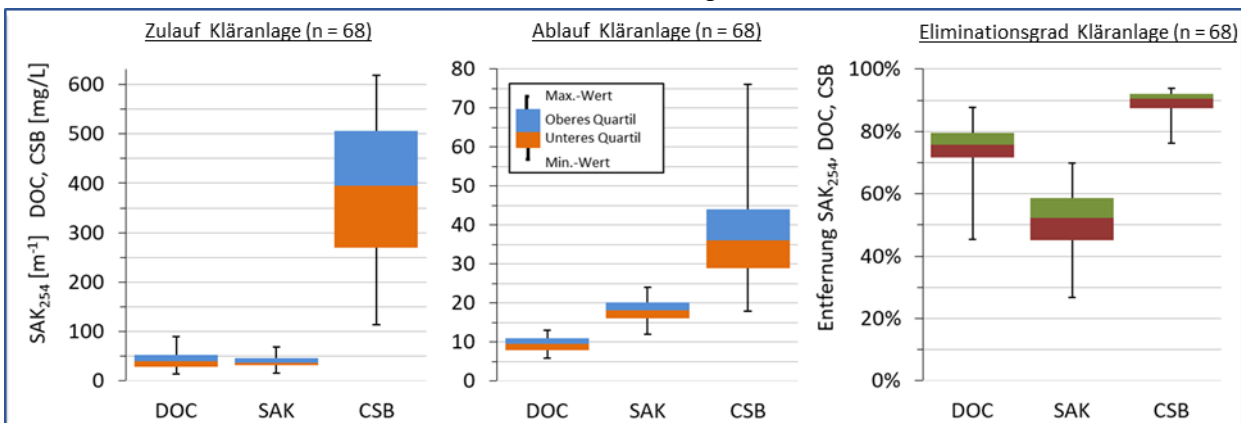


Abbildung 27: Gemessene Daten für SAK₂₅₄, DOC sowie CSB im Zu- und Ablauf der Kläranlage (Versuchszeitraum: August 2015 bis September 2017)

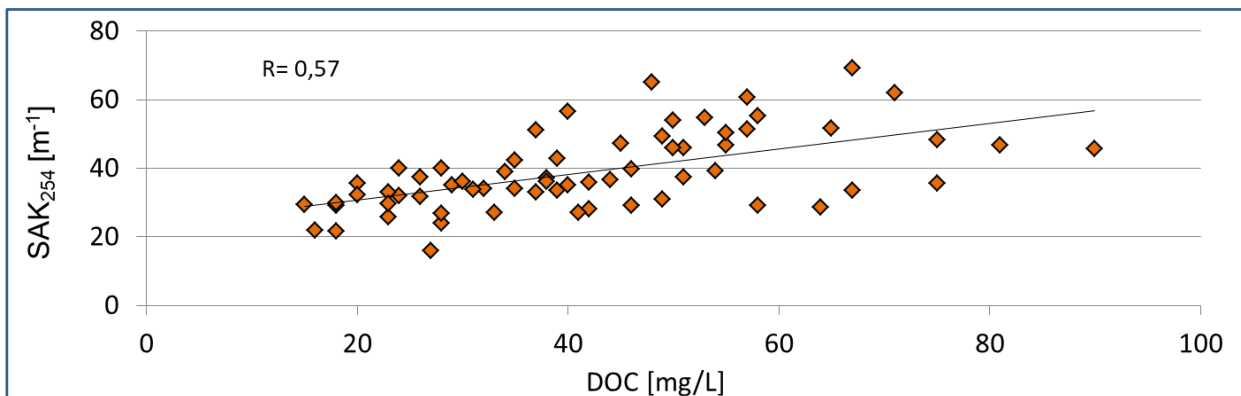


Abbildung 28: Verhältnis von SAK₂₅₄ zu DOC im Zulauf zur Kläranlage (Ablauf Vorklärung)

Neben den gängigen Summenparametern wurden im gleichen Zeitraum ebenfalls die Konzentrationen an ausgewählten Mikroschadstoffen gemessen. Diese sind für den Zu- und Ablauf der Kläranlage in Abbildung 29 dargestellt, zusammen mit dem entsprechenden Eliminationsgrad der einzelnen Substanzen.

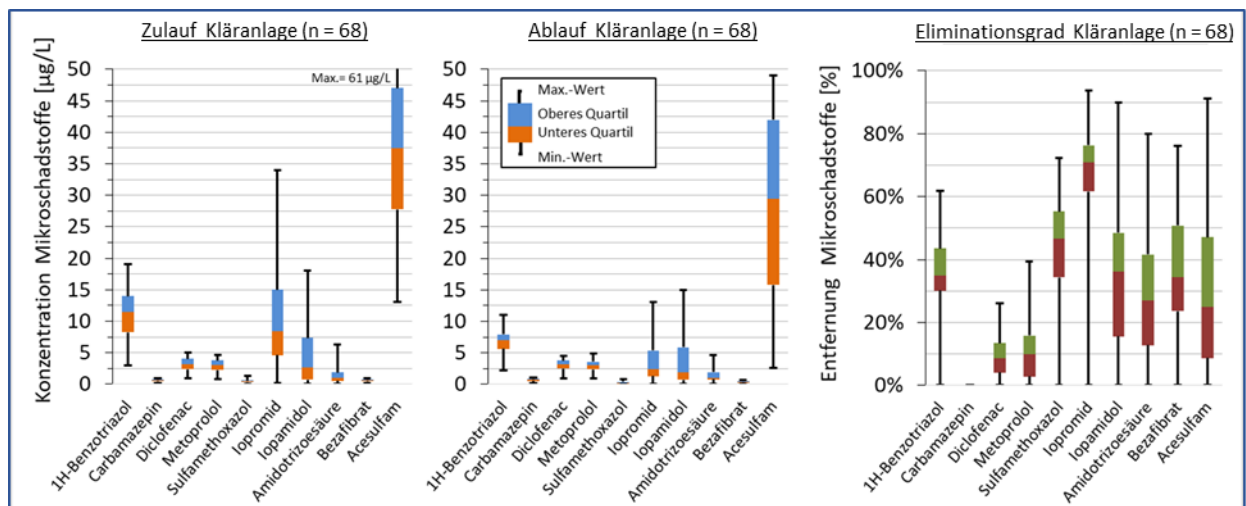


Abbildung 29: Gemessene Daten für ausgewählte Mikroschadstoffe im Zu- und Ablauf der Kläranlage (Versuchszeitraum: August 2015 bis September 2017)

Die Daten zeigen, dass die drei Röntgenkontrastmittel, der Komplexbildner Benzotriazol sowie der Süßstoff Acesulfam starken Schwankungen im Zulauf und dementsprechend auch im Ablauf der Kläranlage unterliegen. Iopromid z. B. lag im Zulauf der Anlage in Konzentrationen zwischen 0,2 und 34 µg/L vor. Auch hier sind Trocken- bzw. Regenwettereinflüsse zu erkennen, die zu höheren Konzentrationen in der Sommerzeit führten. Da bei der Durchführung der späteren Versuche jedoch auch deutliche Unterschiede im Tagesverlauf festgestellt wurden, kann davon ausgegangen, dass die Schwankungen im Zulauf der KA zusätzlich auf die unterschiedliche Anwendung der einzelnen Röntgenkontrastmittel, bzw. des Komplexbildners zurückzuführen sind. Für Iopamidol beispielsweise wurde am 18.11.2018 morgens ein Wert von 340 µg/L gemessen und bei der Beprobung abends wurden 1.700 µg/L nachgewiesen.

Weniger Abweichung hingegen zeigen die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe, da diese vermutlich immer in gleichen Mengen verabreicht werden und somit nur mit geringen Schwankungen ins Abwasser gelangen. Die Konzentrationen an Carbamazepin lagen im Ablauf der Kläranlage im Mittel um 30 % höher als im Zulauf. Dieses Verhalten ist aus anderen Untersuchungen bekannt. Es wird vermutet, dass die Rückbildung von Metaboliten in die ursprüngliche Substanz dafür verantwortlich ist (Clara et al., 2004; Bahlmann et al., 2014).

Die für das Projekt PAK/UF 4.0 ausgewählten Mikroschadstoffe wurden einmalig im Zulauf zur Kläranlage (Ablauf der Vorklärung) sowie im Ablauf der Nachklärung über einen Zeitraum von 4 Tagen gemessen. Die Ergebnisse (Abbildung 30) zeigen einen vollständigen biologischen Abbau von Naproxen. Etwa zur Hälfte eliminiert wurden Acesulfam, Iopromid und Bezafibrat. Die restlichen Substanzen zeigen mit einem Eliminationsgrad unter 20 % einen sehr geringen biologischen Abbau. Für Amidotrizoesäure liegt die Ablaufkonzentration deutlich über der Zulaufkonzentration. Eine Erklärung dafür ist der bereits diskutierte stark schwankende Eintrag an Röntgenkontrastmitteln in die Kläranlage. Da der Eintrag an Röntgenkontrastmitteln nicht nur an einzelnen Tagen, sondern, wie bereits erwähnt, auch im Tagesverlauf selbst stark variiert, wäre zukünftig eine zeitlich, um die Aufenthaltszeit in der Kläranlage, versetzte Beprobung des Zu- und Ablaufes zu empfehlen. Im vorliegenden Beispiel wäre ein ca. 30 Stunden späterer Start des Sammelprobennehmers im Ablauf sinnvoll gewesen, da dies bei einem Volumenstrom von 1,7 L/s der Aufenthaltszeit in der KA entspricht.

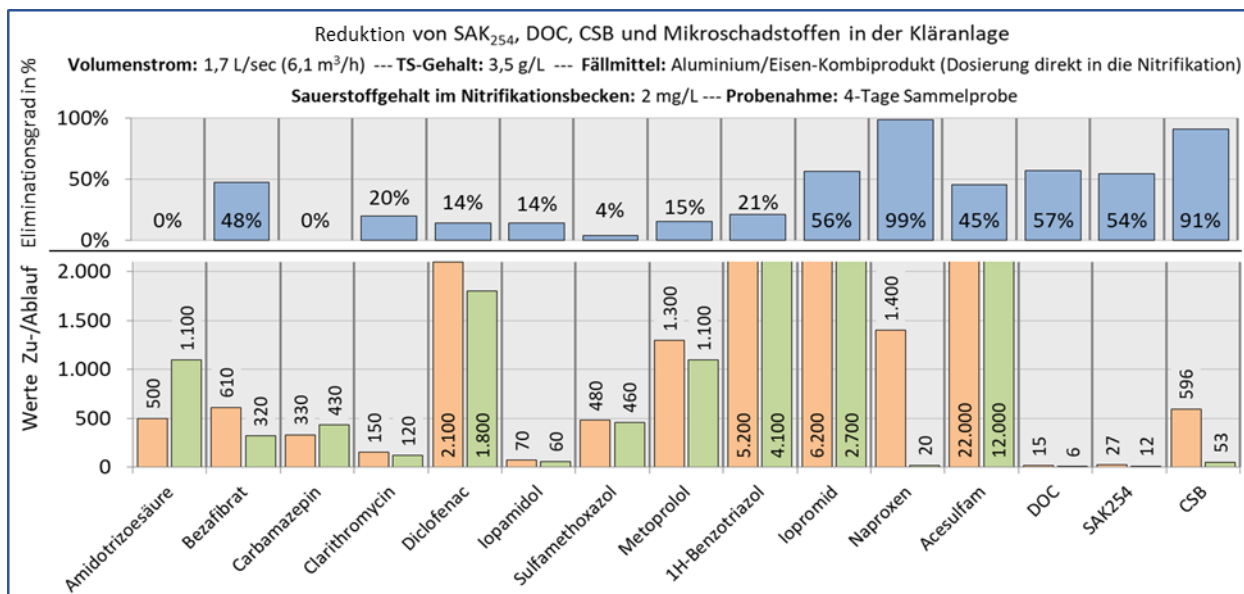


Abbildung 30: Eliminationsgrad organischer Substanzen in der Kläranlage sowie Werte für Zu- und Ab- lauf (ng/L)

7.2 Beschreibung der halbtechnischen Versuchsanlagen

Um für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung verlässliche Werte zu erhalten, wurden über einem Zeitraum von ca. einem Jahr umfangreiche Pilotversuche mit einer UF Pilotanlage der Firma KMS im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Die KMS Pilotanlage wird im OUT/IN-Modus mit Polyvinylidenfluorid (PVDF) Membranen betrieben.

In einer nur das AP2 betreffenden Projektverlängerung wurde eine zweite Pilotierungsphase von ca. acht Monaten mit einer Pilotanlage der Firma inge GmbH durchgeführt. Die inge Pilotanlage wird im IN/OUT-Modus mit Polyethersulfon (PES) Membranen betrieben. Die Versuchsergebnisse der Projektverlängerung sollten u. a. zeigen, dass die Leistungsfähigkeit des PAK/UF-Prozesses nicht von dem gewählten Membransystem abhängt. Zudem konnten in dieser Pilotierungsphase aufgrund weitergehender technischer Möglichkeiten mit der inge Pilotanlage umfangreichere Versuche zur Optimierung der PAK Dosierung durchgeführt werden.

7.2.1 Pilotanlage 1 – OUT/IN-Filtration

Der Versuchszeitraum der ersten Pilotierungsphase war von April 2017 bis Mai 2018. Die betriebsfertige Pilotanlage, eine schematische Abbildung des Membranmoduls sowie ein Anlagenschema sind in Abbildung 31 dargestellt.

In der Pilotanlage war im Versuchszeitraum ein technisches UF-Modul mit 51 m² Membranfläche installiert, wie es auch bei großtechnischen Anwendungen zum Einsatz kommt. Damit ist eine maximale Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse in eine spätere großtechnische Anwendung gewährleistet. Laut Hersteller sind stabile Flüsse unter Einsatz von PAK zwischen 70-100 L·m⁻²·h⁻¹) möglich, womit ein absoluter Anlagendurchsatz bis ca. 5 m³/h realisiert werden kann.

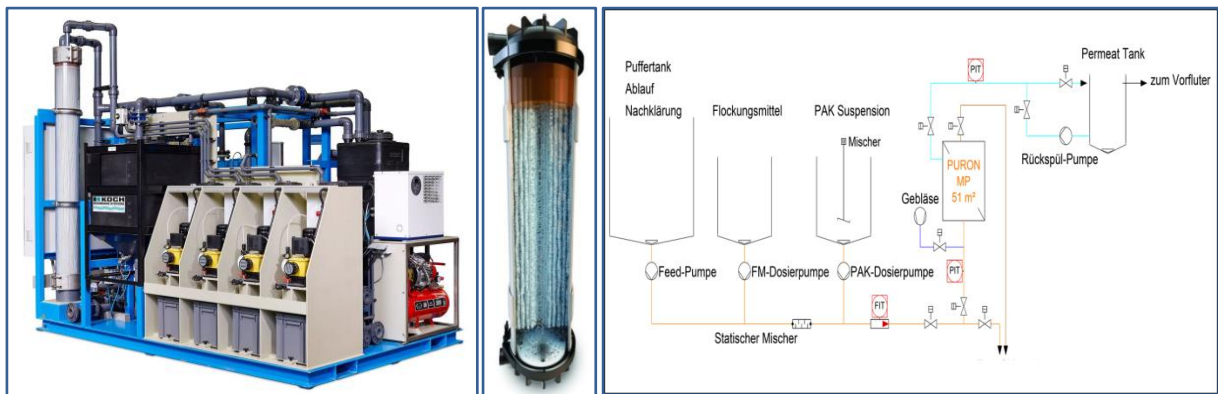


Abbildung 31: Frontansicht der MEGAPURE™ Pilotanlage (links); Modul (mitte) und Anlagenschema der Pilotanlage (rechts)

Das eingebaute PURON® MP Modul, welches im OUT/IN-Modus betrieben wird, basiert auf einseitig versiegelten UF-Hohlfasermembranen mit einer nominellen Porengröße von 0,03 µm. Die Fasern sind im Modulkopf eingespannt und hängen am unteren Ende frei im Druckrohr (siehe Abbildung 31). Diese Anordnung verhindert Verschlämmungen am Modulfuß, da beim intervallweisen Entleeren alle Feststoffe einfach und unbehindert nach unten aus dem System ausgeschleust werden. Außerdem ist eine effektive Reinigung der Membranen durch eine Luftspülung von unten möglich, da alle Fasern gleichmäßig mit Luft angeströmt werden. Die Hohlfasermembranen bestehen aus einem Stützgewebe aus Polyester und einer darauf aufgetragenen Schicht aus PVDF. Der maximal mögliche Betriebsdruck liegt bei 1,7 bar. Die pH-Beständigkeit des Moduls liegt zwischen 1,8 und 10,5, was bei chemischen Reinigungen zu berücksichtigen ist.

Der Anlagenbetrieb erfolgte bei einem Flux von $50-80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Filtrationszeit von 20-40 min (Flux = auf die Membranfläche bezogener Volumenstrom). Für den Betrieb der Anlage mit dem Wasser der Nachklärung wurde dieses mit Hilfe einer Tauchpumpe aus dem Sammel-schacht der Kläranlage in die Pilotanlage gepumpt. Noch vor dem Feed-Tank (Volumen=160 L) erfolgte die Dosierung des Flockungsmittels (Einmischung mittels statischen Rohrmischers). Nach dem Feed-Tank erfolgte die PAK-Dosierung, noch vor der Feed-Pumpe, die eine gute Einmischung der PAK gewährleistete.

Die mechanische Reinigung des Moduls nach abgeschlossenem Filtrationszyklus erfolgte mit dem Filtrat des letzten Zyklus (Sammelbehälter mit einem Volumen von 200 Litern) und mit einer Luftunterstützung, erzeugt durch einen angeschlossenen Kompressor (Luftdurchsatz=23 Nm³/h). Die Reinigung dauerte inkl. aller Spülschritte sowie der Schaltungen der einzelnen der Ventile in der Regel ca. 2,5 bis 4 Minuten. Der Ablauf stellte sich wie folgt dar:

- 1 - Ablass über Schwerkraft (Gravity Drain)
- 2 - Vorbelüftung für 10 s – ab März 2018 für 30 s
- 3 - Rückspülung für 30 s inkl. Belüftung
- 4 - Nachbelüftung für 10 s – ab März 2018 für 30 s
- 5 - Überströmung mit Rohwasser für 60 s inkl. Belüftung in den ersten 50 s

Die chemische Reinigung erfolgte, wenn nicht anders beschrieben, einmal täglich unter Verwendung von Natriumhypochlorit bei einer Konzentration von ca. 250 ppm freiem Chlor und einer Einwirkzeit von 45 min.

7.2.2 Pilotanlage 2 – IN/OUT-Filtration

Der Zeitraum der Pilotierungsphase 2 war von September 2018 bis April 2019. Die vollautomatische Pilotanlage war im Versuchszeitraum mit einem inge dizzer® XL-Modul in Originalgröße ausgestattet. Im Modul befinden sich Multibore®-Membranen der Firma inge GmbH (Material: PES) mit einer nominalen Porengröße von $0,02\ \mu\text{m}$. Die Kapillaren besitzen einen Innendurchmesser von $0,9\ \text{mm}$ (siehe Abbildung 32).

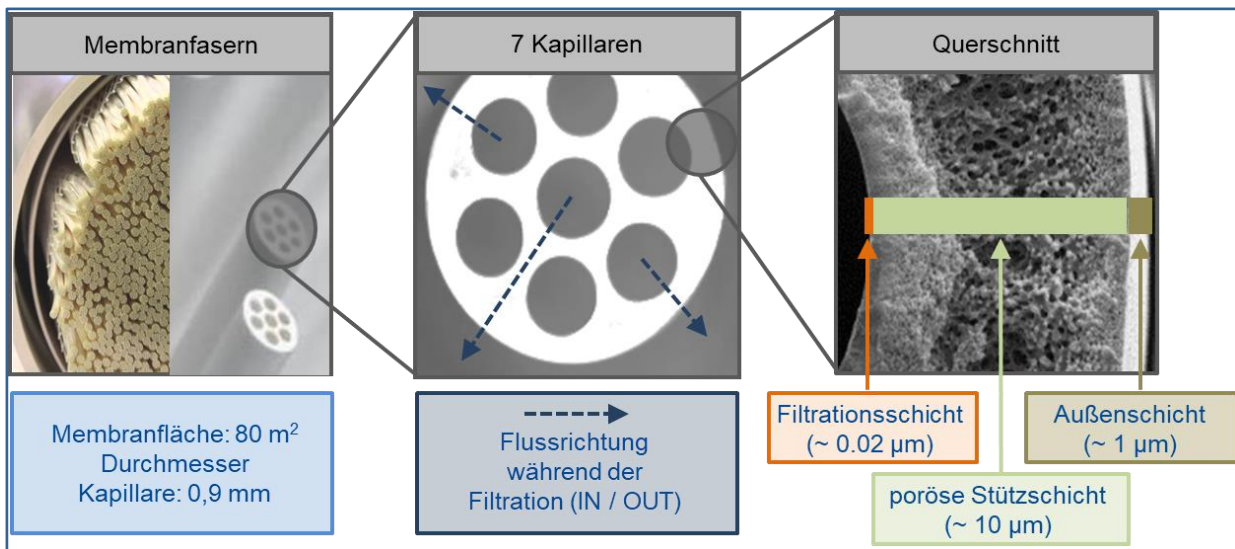


Abbildung 32: Eingesetzte Membranfasern im IN/OUT-Prozess

Die Membranfläche beträgt $80\ \text{m}^2$. Die Dosierung des Flockungsmittels erfolgte kurz vor der Feedpumpe, um einen hohen Energieeintrag und damit eine hohe Scherrate für die Einmischung des Flockungsmittels zu erreichen. Kurz vor der Dosierung des Flockungsmittels befand sich auch die Dosierung der Pulveraktivkohle (PAK). Die Verweilzeit vor der Membranstufe, also in der Flockungs- und Adsorptionsstrecke, betrug ca. 30 s.

Die Anlage wurde, wenn nicht anders beschrieben, bei einem Flux von $60\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ und einer Filtrationszeit von 45 min betrieben. Mechanische Reinigungen erfolgten am Ende eines Filtrationszyklus bei einem Flux von $230\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Die reine Wasserspülung mit einer Dauer von etwa einer Minute (inkl. Schaltung aller Ventile) wurde ohne eine Luftunterstützung durchgeführt. Dabei wurde das Spülwasser zuerst nach unten aus dem Modul ausgespült (35 s) und anschließend nach oben (20 s).

In der Regel erfolgten täglich eine alkalische Reinigung bei einem pH-Wert von 12 (eingestellt mit NaOH) mit einer Einwirkzeit von 15 min sowie eine saure Reinigung bei einem pH-Wert von 2 (eingestellt mit Schwefelsäure), ebenfalls mit einer Einwirkzeit von 15 min. In gewissen Zeitabständen wurden zusätzlich alkalisch/oxidative Reinigungen bei pH 10 und einer Chlorkonzentration von ca. 250 ppm durchgeführt.

7.3 Analytik im Rahmen der halbtechnischen Versuche

7.3.1 Laboranalytik von organischen Substanzen

Zur Bewertung der Aufbereitungseffizienz hinsichtlich organischer Substanzen wurden im Rahmen der halbtechnischen Untersuchungen der CSB (Kapitel 2.1.1), der DOC (Kapitel 2.1.2) sowie der SAK₂₅₄ (Kapitel 2.1.3), in der Regel im Zu- und Ablauf der 4.Stufe bestimmt. Für eine

Bewertung der Entfernung in der Versuchskläranlage wurden die Parameter zusätzlich im Zulauf der Kläranlage (Ablauf der Vorklärung) bestimmt. Alle Analysen wurden im eigenen Labor am Lehrstuhl der MVT/WT durchgeführt.

Neben den Summenparametern wurden außerdem ausgewählte Mikroschadstoffe bewertet. Auch hier wurde, wie schon in den Laboruntersuchungen, die Analytik mittels LC-MS/MS im externen Labor am IUTA durchgeführt. Die Liste der 11 Substanzen (siehe Kapitel 5) wurde für eine einfachere Veranschaulichung im Ergebnisteil in die drei Gruppen 1. gering adsorbierbar, 2. gut adsorbierbar und 3. sehr gut adsorbierbar unterteilt. Diese Unterteilung erfolgte auf Basis der Laboruntersuchungen (Kapitel 5). In der Gruppe der sehr gut adsorbierbaren Substanzen lag der Eliminationsgrad im Mittel bei über 90 %. Die Substanzen mit mittleren Eliminationsgraden zwischen 50 und 90 % bilden die Gruppe der gut adsorbierbaren Substanzen und kleiner 50 % die schlecht adsorbierbaren Substanzen. Eine grafische Übersicht der drei Gruppen zeigt Abbildung 33.

Gering adsorbierbar (< 50 %)	Gut adsorbierbar (50-90 %)	Sehr gut adsorbierbar (> 90 %)
Amidotrizoesäure Iopamidol Iopromid	Diclofenac Sulfamethoxazol Clarithromycin Naproxen	Bezafibrat 1H-Benzotriazol Carbamazepin Metoprolol

Abbildung 33: Übersicht zur Unterteilung der drei Mikroschadstoff-Gruppen

7.3.2 Analytik von Phosphor und Aluminium

Die Analytik von Phosphor erfolgte im Hinblick auf eine weitergehende Phosphor-Elimination in gewissen Zeitabständen im Zu- und Ablauf der 4. Stufe. Die Analytik von Aluminium diente im Rahmen der halbtechnischen Untersuchungen der Überwachung der Flockungsmittel-Dosierung sowie der Überprüfung der Rest-Aluminium-Konzentration im Ablauf der 4. Stufe. Beide Analysen wurden im externen Labor im IWW Zentrum Wasser durchgeführt.

7.3.3 LC-OCD-Chromatografie

Neben den üblichen Abwassergüteparametern wurden im Projekt im Rahmen beider Pilotierungsphasen weitergehende Untersuchungen zur Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung des DOC im Zu- und Ablauf der 4. Stufe mittels einer LC-OCD-Chromatografie durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.5). Die Analyse erfolgte extern im Labor Dr. Huber. (www.doc-labor.de)

7.3.4 Trübungsmessung

Beide Pilotanlagen verfügen über eine Online-Trübungsmessung. In Pilotanlage 1 wird jedoch nach der Flockung gemessen, weshalb die Werte für eine Diskussion nicht sehr hilfreich waren. Hier wurden die von der EG online gemessenen Daten der Nachklärung verwendet.

7.3.5 UV-Sonde

Die Überwachung der Ablaufqualität der Pilotanlagen erfolgte mittels einer Online-UV-Sonde (spectro::lyser der Firma spectro::lyser). Im Abstand von 70 s lieferte sie Daten für den SAK₂₅₄ im Ablauf

der jeweiligen Pilotanlagen und konnte somit Schwankungen in der organischen Zusammensetzung des Wassers sichtbar machen. Im Falle einer Dosierung von PAK liefert sie hilfreiche Informationen über die Funktion der Dosierung, denn eine Abnahme der PAK-Dosis, bzw. ein kompletter Ausfall der Dosierung kann gut detektiert werden.

7.3.6 Bakterielle Untersuchungen

Für die Bewertung der Hygienisierung des Abwassers mittels der Membranstufe wurden Versuche zur Rückhaltung von coliformen Keimen, E. coli und Legionellen durchgeführt. Beprobte wurde auch hier der Zu- und Ablauf der 4. Stufe.

7.4 Ergebnisse zur Auswahl eines Flockungsmittels auf Aluminiumbasis

Im Rahmen von Vorversuchen wurde entschieden, für die Flockung im Membranprozess ein aluminiumbasiertes Produkt zu verwenden (siehe Kapitel 6). In der ersten Testphase kam zunächst Gilufloc® 83, ein Polyaluminiumchlorid mit einer Basizität von ca. 83 % und einer Al_2O_3 -Konzentration von 23,5 % zum Einsatz. Dieses Gilufloc®-Produkt hat sich in anderen Studien mit guten Ergebnissen hinsichtlich der Prozessstabilität bewährt (Traber et al., 2011). Das Produkt besitzt eine hohe Al_2O_3 -Konzentration im Vergleich zu anderen Produkten, was dementsprechend auch in einem erhöhten Preis resultiert. Für die Auswahl unter Betrachtung der Wirtschaftlichkeit wurden beim Hersteller die Preise für zwei weitere Flockungsmittel angefragt. Die jeweiligen Preisangaben sowie die Eigenschaften der einzelnen Flockungsmittel sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Produkteigenschaften und Preisangaben zu aluminiumbasierten Flockungsmitteln der Gilufloc®-Reihe

Produkt	Gehalt an Al_2O_3	Basizität	Dosiermenge	Wassermenge	Jahresbedarf	Lieferpreis	Betriebskosten	Betriebskosten
	%	%	g Al/ m ³	in m ³ /a	in kg	€/kg	pro m ³	€/Jahr
Gilufloc 40	10,5	> 35	4	1.000.000	71.424	0,425	0,0304 €	30.355 €
Gilufloc 40 H	16,4	~ 40	4	1.000.000	44.498	0,511	0,0227 €	22.738 €
Gilufloc 83	23,5	~ 83	4	1.000.000	33.339	1,125	0,0375 €	37.507 €

Aufgrund des deutlichen Preisunterschiedes wurde neben dem Flockungsmittel Gilufloc® 83 in der ersten Pilotierungsphase ebenfalls das Produkt Gilufloc® 40H getestet. Die Einsparung an Betriebskosten würde bei einer beispielhaft angenommenen Aufbereitungskapazität von 1.000.000 m³/a und einer Dosierkonzentration von 4 mg Al/L bei ca. 15.000 Euro im Jahr liegen, da das Produkt über die Hälfte günstiger ist.

In Abbildung 34 sind die Prozessparameter für die entsprechende Pilotierungsphase dargestellt. Neben den üblichen Schwankungen in der Permeabilität (bzw. auch im TMP), die in der Regel mit Änderungen der Zulaufqualität (Trübung, Temperatur, Hintergrundorganik) zusammenhängen, sind für die zwei untersuchten Flockungsmittel keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

In der Zeit vom 26.05. bis zum 30.05. sieht man eine deutliche Verbesserung der Permeabilität (sinkender TMP). Zum einen ist die Temperatur bis Ende Mai auf etwa 21 Grad gestiegen, was sich positiv auf einen Membranfiltrationsprozess, aber auch auf die Bedingungen in der Kläranlage auswirken kann. Wahrscheinlicher ist jedoch die ebenfalls zu verzeichnende sinkende Konzentration an organischen

Substanzen, deren Bestandteile ein Fouling der Membran verursachen können. Den gemessenen Daten im Feed der Anlage (siehe

Tabelle 11) ist zu entnehmen, dass die Hintergrundorganik, gemessen als CSB, in diesem Zeitraum deutlich gesunken ist. Die Online-Messung des SAK₂₅₄ würde ebenfalls sinnvolle Hinweise geben, war jedoch zu diesem Zeitpunkt noch nicht im Betrieb.

Ende Mai erfolgte dann erneut ein Wechsel auf das Flockungsmittel höherer Basizität, jedoch ist auch hier für die dargestellten Prozessparameter kein positiver Einfluss zu erkennen, weshalb auf die Verwendung eines Produktes mit höherer Basizität verzichtet wurde. Die halbtechnischen Versuche erfolgten somit unter Verwendung von Gilufloc® 40H bei einer Konzentration von 4 mg Al/L.

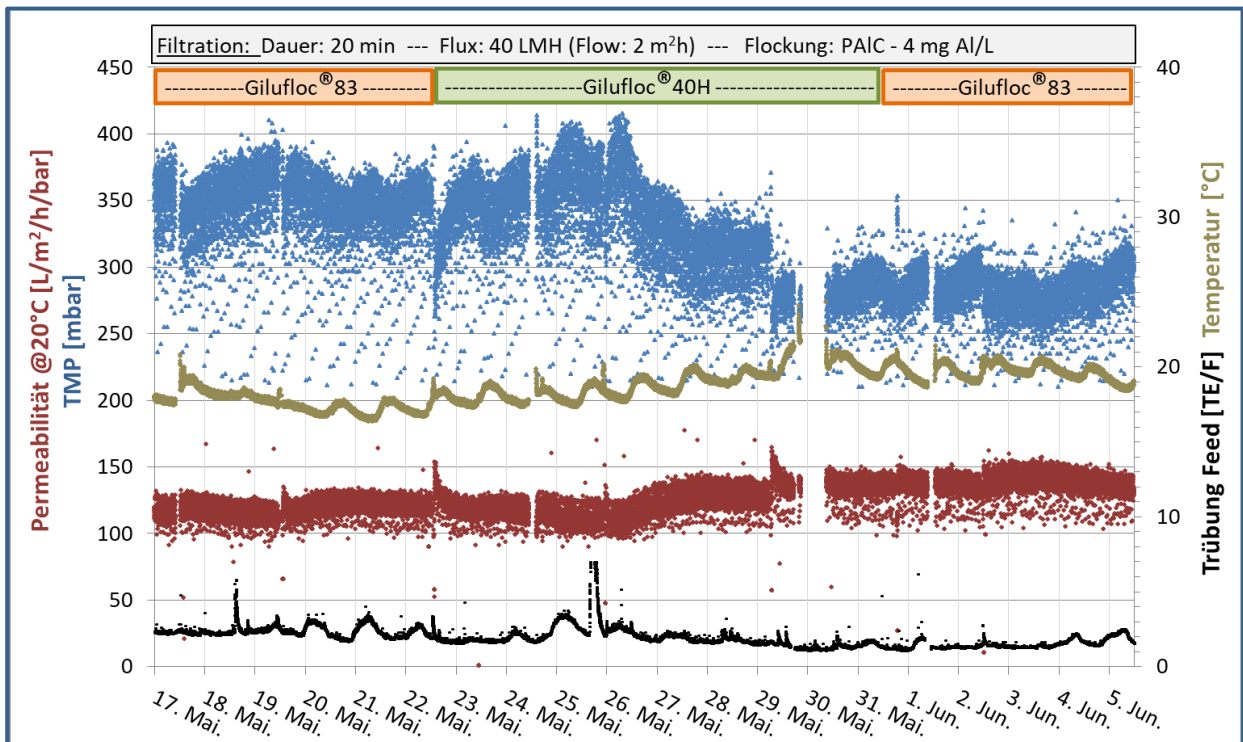


Abbildung 34: Prozessparameter zum Vergleich der zwei aluminiumbasierten Flockungsmittel Gilufloc® 83 und Gilufloc® 40H

Tabelle 11: Gemessene Daten des CSB im Feed der Anlage (Ende Mai/Anfang Juni)

Datum	19.05.17	24.05.17	02.06.17
CSB (mg/L)	38	35	30

7.5 Allgemeine Ablaufqualität während der halbtechnischen Versuche

Neben dem Hauptziel des Projektes, der Mikroschadstoffelimination (Ergebnisse und Diskussion folgen in späteren Abschnitten), kann mit einer weitergehenden Abwasserreinigung ein weiterer Nutzen erzielt werden, der insbesondere aus Sicht der Kläranlagenbetreiber von großem

Interesse ist. Zum einen kann eine weitergehende CSB- und Phosphorelimination erreicht werden, womit eine Reduzierung der Abwasserabgabe bis hin zur Abgabefreiheit einhergeht. Dabei trägt die eingesetzte Flockung in der 4. Stufe zur zusätzlichen Reduktion von gelöstem CSB sowie zur Fällung von gelöstem Phosphor zu partikulärem Phosphat bei. Durch die Membranstufe erfolgt eine Abscheidung der partikulären Bestandteile von CSB und Phosphor. Weiterhin erfolgt, ebenfalls durch die Membranstufe, eine Hygienisierung des Kläranlagenablaufs in Bezug auf Keime, insbesondere coliforme Keime und Legionellen.

Nicht nur zur Senkung der Abwasserabgabe, sondern auch im Hinblick auf die Stabilität des PAK/UF-Prozesses kann sich die Elimination der organischen Hintergrundsubstanzen positiv auf den Prozess auswirken, da ggf. Substanzen eliminiert werden, die sonst ein Fouling der Membran zur Folge hätten (Kabsch-Korbutowicz, 2006; Wang und Wang, 2006; Yu et al., 2014).

Zur Bewertung der Ablaufqualität der 4. Stufe wurden im Rahmen der halbtechnischen Versuche folgende Parameter regelmäßig gemessen:

- hinsichtlich organischer Hintergrundsubstanzen die Summenparameter CSB, DOC und SAK₂₅₄
- Phosphor für die Bewertung der weitergehenden Phosphorelimination
- Aluminium zur Überwachung der Flockungsmitteldosierung (Feed) sowie der Konzentration an Restaluminium (Filtrat)

In der zweiten Pilotierungsphase wurde einmalig die Hygienisierung des Abwassers bewertet. Dafür wurde die Rückhaltung an coliformen Keimen und Legionellen untersucht.

7.5.1 Pilotierungsphase 1

Die gemessenen Summenparameter der ersten Pilotierungsphase (OUT/IN-Prozess) zeigt Abbildung 35. Die linke Abbildung steht dabei für den Zeitraum von Mai bis November 2017. Da in diesem Zeitraum noch keine Aktivkohle dosiert wurde, dienen die Messdaten einer Bewertung des Prozesses Flockung/UF. Die rechte Abbildung zeigt Ergebnisse nach Beginn der Aktivkohledosierung (15 mg/L) im Zeitraum von Oktober bis November 2017 und bewertet somit den Prozess Flockung/PAK/UF. Die Ergebnisse stellen die Abnahme der Parameter, basierend auf Einzelmessungen, an nicht definierten Tagen in den jeweiligen Kalenderwochen dar.

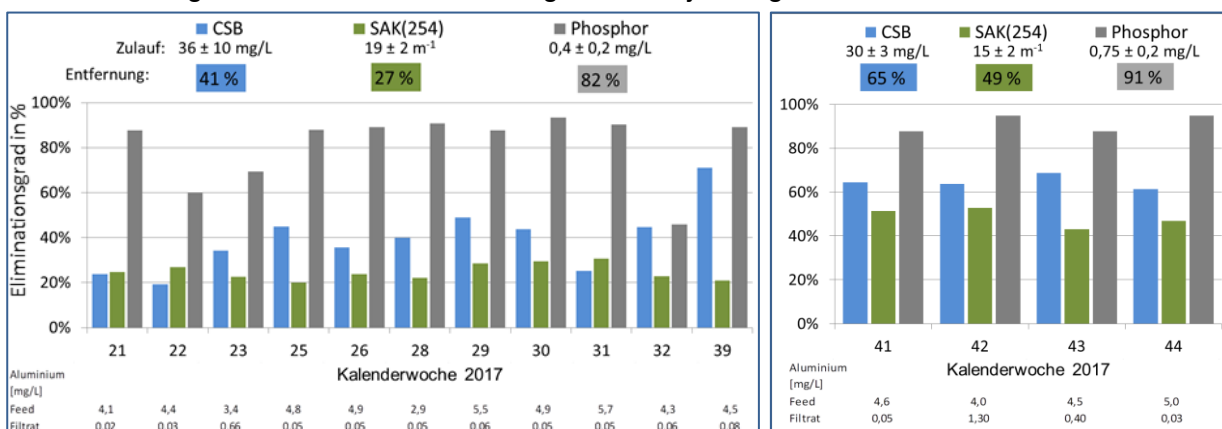


Abbildung 35: Abnahme von CSB, SAK₂₅₄, Phosphor und Aluminium - Links: Mai bis September 2017 (ohne PAK- Dosierung) - Rechts: Oktober bis November 2017 (mit PAK-Dosierung)

Der CSB im Feed (= Ablauf Nachklärung) lag im ersten Zeitraum bei 36 ± 10 mg/L und wurde in der 4. Stufe im Mittel zu 41 % reduziert. Durch eine Aktivkohledosierung wird dieser Wert um

weitere 24 Prozentpunkte gesteigert. Hinsichtlich der Abwasserabgabe und den von Betreibern zu zahlenden Schadeinheiten, würde die 4. Stufe hiermit einen deutlichen Beitrag zur Minderung der Abgabe liefern. Im Prozess Flockung/UF lag der CSB an vier von insgesamt zwölf Messtagen unter dem Schwellenwert von 20 mg/L (Anlage zu § 3 AbwAG). Im zweiten Zeitraum (inkl. Aktivkohledosierung) wurde dieser Wert an allen Messtagen unterschritten und lag im Mittel bei 11 mg/L.

Für den SAK_{254} wurden im Zulauf der Anlage im ersten Zeitraum mittlere Werte von $19 \pm 2 \text{ m}^{-1}$ gemessen. Die Abnahme durch den Prozess Flockung/UF lag bei 27 %. Die Tatsache, dass es sich bei diesem Summenparameter um gelöste UV-aktive Substanzen handelt, die in der Regel von einer UF-Membran nicht zurückgehalten werden, zeigt eine gut funktionierende Flockung im Prozess. Im zweiten Zeitraum (Flockung/PAK/UF) lag der SAK_{254} im Zulauf bei nur $15 \pm 2 \text{ m}^{-1}$. Grund dafür ist die Rückführung der PAK aus der 4. Stufe in die Belebung, weshalb leicht niedrigere Werte im Zulauf gemessen wurden. Die Gesamtabnahme des SAK_{254} konnte durch die PAK-Dosierung gesteigert werden und erreichte im Mittel 49 %.

Die gemessenen Konzentrationen an Phosphor waren im Zulauf der Anlage mit $0,4 \pm 0,2 \text{ mg/L}$ (Abbildung links; Flockung/UF) und $0,75 \pm 0,2 \text{ mg/L}$ (Abbildung rechts; Flockung/PAK/UF) bereits verhältnismäßig gering und wurden durch die 4. Stufe um 82 bis 91 % verringert. Analog zur weitergehenden CSB-Elimination kann die 4. Stufe somit auch für den Schadstoff Phosphor einen Beitrag zur Minderung der Abwasserabgabe liefern. Bei Berücksichtigung der gesamten gemessenen Daten würde die Bewertung der Schädlichkeit und damit die Abgabepflicht für diesen Parameter sogar entfallen, da die Phosphorkonzentration an allen Messtagen unter dem Schwellenwert von 0,1 mg/L lag (Anlage zu § 3 AbwAG).

Die in Abbildung 35 dargestellten Werte für Aluminium zeigen, dass die gewünschte Flockungsmitteldosierung von 4 mg/L Aluminium in der Regel erreicht und nur teilweise leicht über- bzw. unterschritten wurde. Die Konzentrationen an Restaluminium belegen bis auf eine Ausnahme (KW 42), dass der Flockungsprozess vollständig abgeschlossen war, da die Werte in der Regel unter dem Aluminium-Wert im Zulauf der Anlage lagen.

7.5.2 Pilotierungsphase 2

Die gemessenen Summenparameter der zweiten Pilotierungsphase zeigt Abbildung 36. Die Proben wurden vor dem Start der Aktivkohledosierung an 4 Tagen im September 2018 genommen und repräsentieren somit den Prozess Flockung/UF. Im Vergleich zur Zulaufqualität der ersten Pilotierungsphase zeigen sich leicht höhere Werte für die organische Hintergrundbelastung. Der CSB lag im Mittel bei 45 mg/L und der SAK_{254} bei 22 m^{-1} . Reduziert wurde der CSB im Mittel um 51 %, also etwas höher als während der ersten Pilotierungsphase. Die Abnahme des SAK_{254} hingegen zeigt sich mit nur 19 % etwas geringer. Der Grund dafür kann in der deutlich kürzeren Flockungsstrecke und damit kürzeren Zeit zur Flockenausbildung in dieser Pilotanlage liegen. Die weitergehende Phosphorelimination war mit 89 % vergleichbar mit der ersten Pilotierungsphase. Auch hier lagen die Phosphorkonzentration an allen Messtagen unter dem Schwellenwert von 0,1 mg/L (Anlage zu § 3 AbwAG).

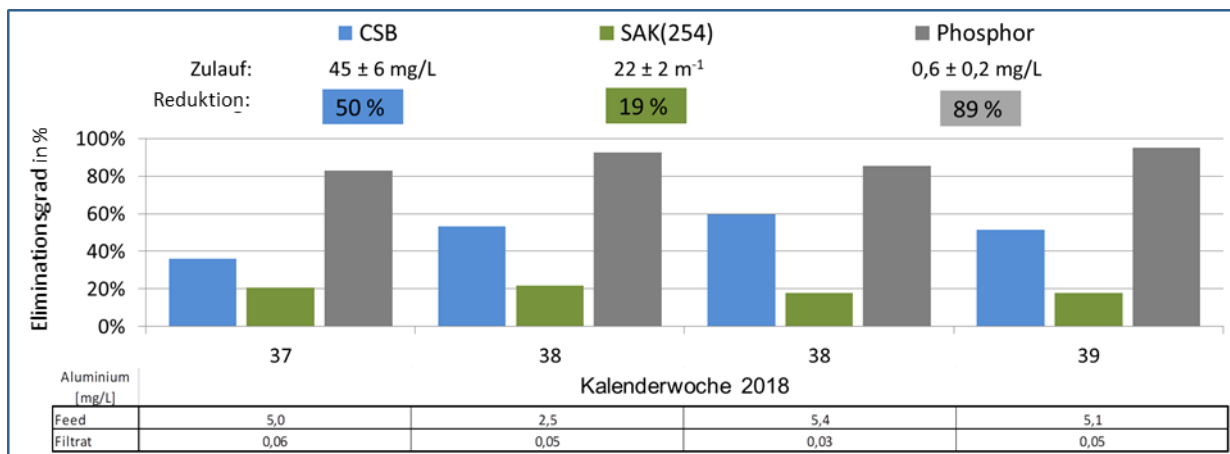


Abbildung 36: Gemessene Zu- und Ablaufwerte für CSB, SAK₂₅₄, Phosphor und Aluminium im September 2018 (zweite Pilotierungsphase)

Während der zweiten Pilotierungsphase war auch die Hygienisierung des Abwassers ein Untersuchungspunkt. Dafür wurde Mitte November 2018 in einer Doppelbestimmung die Elimination von Legionellen, coliformen Bakterien und Escherichia coli untersucht. Die Betriebsbedingungen waren zu dem Zeitpunkt ein Flux von 60 L·m⁻²·h⁻¹ bei einer Filtrationszeit von 45 min und einer Flockungsmitteldosierung von 4 mg Al/L. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Der Eliminationsgrad in Log-Stufen LRV (Abkürzung für Log-Removal-Value) wurde wie folgt berechnet:

$$LRV = \log \frac{100}{100 - \text{Rückhaltung (\%)}} \quad \text{Formel 7}$$

Am Tag der Probennahme waren im Zulauf zur Anlage keine Legionellen nachweisbar (Probenvolumen 0,6 bzw. 0,1 ml). Somit kann keine Aussage über die Rückhaltung von Legionellen getroffen werden. Coliforme Bakterien sowie auch das gramnegative Bakterium Escherichia coli waren im Feed in hohen Konzentrationen zu finden, jedoch im Filtrat bei allen Messungen nicht nachweisbar (Probenvolumen 100 ml). Entsprechend der gemessenen Zulaufwerte wurde somit der LRV für coliforme Bakterien mit > 5,3 und der LRV für E. coli mit > 4,9 bestimmt.

Tabelle 12: Untersuchung zur Rückhaltung von Legionellen, coliformen Bakterien und Escherichia coli

Parameter	Einheit	Feed	Filtrat	Rückhalt [%]	LOG-Entfernung
Legionellen I	MPN/0,6 ml	0	0	n.n.	
Legionellen II	MPN/0,1 ml	0	0	n.n.	
Coliforme I	MPN/100 ml	198.600	0	> 99,9995	5,3
Coliforme II	MPN/100 ml	201.000	0	> 99,9995	5,3
E. coli I	MPN/100 ml	77.000	0	> 99,9987	4,9
E. coli II	MPN/100 ml	81.600	0	> 99,9988	4,9

Ähnliche Untersuchungen kommen zu vergleichbaren Ergebnissen. Der LRV der gesamten coliformen Bakterien lag in einer Studie zur Ultrafiltration bei Hirani et al. (2012) bei 6,1 ± 0,5 und die der fäkal-coliformen Bakterien bei 5,7 ± 0,6.

7.5.3 LC-OCD-Chromatografie

Die Ergebnisse der LC-OCD-Analyse im Zu- und Ablauf der beiden Membran-Prozesse sind in Abbildung 37 für den OUT/IN-Prozess und in Abbildung 38 für den IN/OUT-Prozess dargestellt. Zu den Zeitpunkten der Probenahme wurde keine PAK dosiert, da der Prozess Flockung/UF untersucht werden sollte. In der oberen Reihe ist jeweils die Zusammensetzung des Zulaufes (Ablauf der Nachklärung) und in der unteren Reihe die Werte im Ablauf der Membran aufgeführt. Die Gesamt-DOC-Konzentration lag bei den jeweiligen Probenahmen im Zulauf bei 9,3 mg/L (OUT/IN) und 8,3 mg/L (IN/OUT). Die Aufteilung des DOC in hydrophobe und hydrophile Anteile ist jedoch unterschiedlich. Beim OUT/IN-Prozess war der hydrophobe Anteil mit 2 % deutlich geringer als mit 14 % beim IN/OUT-Prozess. Durch den Aufbereitungsprozess steigt in beiden Prozessen der hydrophobe Anteil an. Die Konzentration an Bio-Polymeren war mit 1,3 und 0,9 mg DOC/L im Zulauf der Anlagen etwa vergleichbar und wurde durch den hybriden Prozess in beiden Fällen gleichermaßen reduziert. Grund dafür war entweder eine Rückhaltung der verhältnismäßig großen Moleküle durch die Membran oder eine Elimination durch die Flockung.

Nach Aussagen des Berichtes von Dr. Huber ist die in beiden Prozessen zu verzeichnende deutliche Elimination von Huminsäuren für einen UF-Prozess eher ungewöhnlich, da diese niedermolekular sind. Diese Tatsache weist auf eine sekundäre Abscheidung durch Porenverengung hin oder auf die Bildung einer Schicht aus Bio-Polymeren auf der Membranoberfläche, welche die Huminsäuren zurückhält. Sogenannte cTEP (colloidal Transparent Exopolymer Particles), die laut Dr. Huber für ein Membranfouling verantwortlich sind, waren bei der Analyse des IN/OUT-Prozesses doppelt so hoch wie im OUT/IN-Prozess. In beiden Prozessen waren die cTEP im Ablauf kaum mehr nachweisbar und wurden somit nahezu vollständig eliminiert. Proteine wurden im OUT/IN-Prozess nicht und im IN/OUT-Prozess nur geringfügig eliminiert.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass sich die Zusammensetzung des Ablaufes beider UF-Membranen bei vergleichbarer Zusammensetzung im Zulauf kaum unterschieden hat.

NOM = Natural Organic Matter

SOM = Specific Organic Matter

LMW = low molecular weight

cTEP = colloidal Transparent Exopolymer Particles:

< X = < LOQ (X ppb)

n.m. = not measured

*: Gray colour in HOC: significance unclear

** : under the presumption that all org. N in the BiOpolymer fraction originates from proteins

membrane fouling potential: 1-5 ppb C: low 5-20 ppb-C: moderate > 20 ppb-C: high

DOC			NOM														
HOC* CDOC			BIO-polymers		DON (Norg)	N/C	% Proteins in BIOpol.**	cTEP	Humic Subst. (HS)	DON (Norg)	N/C	Aromaticity (SUVA-HS) L/(mg*m)	Mol.Weight (Mn) g/mol	Position in HS-diagram	Building Blocks	LMW Acids	LMW Neutrals incl. SOM
Dissolved ppb-C	Hydrophob. ppb-C	Hydrophil. ppb-C	ppb-C	ppb-N	µg/µg	% BIOpol.	ppb-C	ppb-C	ppb-N	µg/µg					ppb-C	ppb-C	ppb-C
% DOC	% DOC	% DOC	% DOC				% DOC								% DOC	% DOC	% DOC
9321	156	9165	1265	205	0.16	49	144	3126	181	0.06	2.47	407	A	2084	126	2565	
100%	1.7%	98.3%	13.6%	--	--	--	33.5%	--	--	--	--	--	--	22.4%	1.3%	27.5%	
7256	567	6690	292	48	0.16	49	12	1992	99	0.05	1.92	379	B	1863	128	2414	
100%	7.8%	92.2%	4.0%	--	--	--	27.5%	--	--	--	--	--	--	25.7%	1.8%	33.3%	

Obere Reihe: Nachklärung

Untere Reihe: Filtrat

Obere Reihe: Nachklärung Untere Reihe: Filtrat

Abbildung 37: LC-OCD-Analyse von Zu- und Ablauf des OUT/IN-Prozesses (erste Pilotierungsphase, Mai 2018)

NOM = Natural Organic Matter		< X =	< LOQ (X ppb)	*: Gray colour in HOC: significance unclear												
SOM = Specific Organic Matter		n.m. =	not measured	*: under the presumption that all org. N in the BIOpolymer fraction originates from proteins												
LMW = low molecular weight																
cTEP = colloidal Transparent Exopolymer Particles: membrane fouling potential: 1-5 ppb C: low 5-20 ppb-C: moderate > 20 ppb-C: high																
DOC			NOM													
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Dissolved	Hydrophob.	Hydrophil.	BIO-	DON	N/C	% Proteins	cTEP	Humic	DON	N/C	Aromaticity	Mol.Weight	Position in	Building	LMW	LMW
ppb-C	ppb-C	ppb-C	polymers	(Norg)		in BIOpol.**		Subst.	(Norg)		(SUVA-HS)	(Mn)	HS-diagram	Blocks	Acids	Neutrals
% DOC	% DOC	% DOC	ppb-C	ppb-N	µg/µg	% BIOpol.	ppb-C	ppb-C	ppb-N	µg/µg	L/(mg*m)	g/mol	--	ppb-C	ppb-C	ppb-C
			% DOC		--			% DOC		--				% DOC	% DOC	% DOC
8267	1138	7129	892	151	0,17	51	359	2858	128	0,04	1,85	479	A	1496	< 1	1883
100%	13,8%	86,2%	10,8%					34,6%			--			18,1%	--	22,8%
7009	1442	5567	198	26	0,13	39	10	1907	76	0,04	2,02	461	B	1708	< 1	1754
100%	20,6%	79,4%	2,8%	--			--	27,2%	--	--	--	--		24,4%	--	25,0%
Obere Reihe: Nachklärung Untere Reihe: Filtrat																

Abbildung 38: LC-OCD-Analyse von Zu- und Ablauf des IN/OUT-Prozesses (zweite Pilotierungsphase, April 2019)

7.6 Ergebnisse zur Prozessstabilität

7.6.1 Allgemeine Prozessstabilität

Die halbertechnischen Versuche mit den beiden Membransystemen sollten die für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nötigen Betriebsgrößen der Membrananlage ermitteln. Relevant dafür sind insbesondere der maximal mögliche Flux sowie der dazu notwendige mittlere TMP, der maßgeblich den Energiebedarf für den Membranbetrieb bestimmt. Neben diesen beiden Kenngrößen sind auch die Rückspül- bzw. Reinigungsintervalle von Bedeutung. Sie bestimmen die Ausbeute des Prozesses, die Verfügbarkeit der Membran sowie die Betriebskosten für die Reinigungschemikalien.

Die Permeabilität bzw. der Permeabilitätsverlauf wird nur mittelbar für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung benötigt. Verlauf und Niveau bestimmen den mittleren TMP sowie die Verfügbarkeit der Anlage und die notwendige Reinigungsfrequenz. Fällt die Permeabilität unter einen Schwellenwert, so muss eine chemische Reinigung durchgeführt werden. Die Permeabilität bzw. der Permeabilitätsverlauf sind zwar auch abhängig von der verwendeten Membran aber insbesondere von der Qualität des aufzubereitenden Wassers und den eingestellten Betriebsparametern. Ein stabiler Verlauf der Permeabilität über der Zeit ist ein Hinweis auf passende Einstellungen der Betriebsparameter in Bezug auf die Qualität des aufzubereitenden Wassers. Die für die Stabilität der Permeabilität neben der Wasserqualität dominierenden Betriebsparameter sind dabei der Flux und die Filtrationszeit. Sind sie zu hoch gewählt, sinkt die Permeabilität zu schnell und zu stark, was den Betrieb aufgrund zu häufiger Reinigungen unwirtschaftlich macht.

7.6.1.1 Pilotierungsphase 1

Die erste Pilotierungsphase mit der OUT/IN Pilotanlage der Firma KMS startete im April 2017 mit der Inbetriebnahme. Hierzu wurde zunächst ein bereits gebrauchtes Membranmodul verwendet. Nach unterschiedlichen anfänglichen Problemen (z. B. Ausfälle der Flockungsmitteldosierung, Defekt der Feedpumpe, Defekt des Kompressors usw.) wurden im Mai die Voruntersuchungen zur Auswahl des Flockungsmittels gestartet (siehe Kapitel 7.4). Neben den erwähnten Problemen in der Inbetriebnahmephase kam es im gesamten Untersuchungszeitraum häufig zu Störungen in der Kläranlage. Ein Hauptproblem war oftmals der Ausfall der Hauptzulaufpumpe, welche die Kläranlage mit Wasser versorgt. Ein anderes Problem war grundsätzlicher Wassermangel in längeren Trockenperioden. In beiden Fällen kam es zur Absenkung des Niveaus im

Sammelschacht der Nachklärung und dementsprechend mangels Feed zu mehr oder weniger lange andauernden Abschaltungen der Pilotanlage. Im September 2017 erfolgte mit dem Einbau eines neuen Membranmoduls der Hauptteil der Pilotuntersuchungen. Das neue Membranmodul wurde mit einem durchsichtigen Modulgehäuse speziell für diese Untersuchungen produziert. Die damit verbundene Möglichkeit der visuellen Inspektion ermöglichte die Beobachtung der sich bildenden Foulingschichten auf der Membranoberfläche und lieferte im Rahmen der Untersuchungen zur Optimierung der PAK-Dosierung wertvolle Hinweise zur Verteilung der PAK auf der Membranoberfläche.

Zunächst wurden in zwei Zeitintervallen über einen Zeitraum von jeweils ca. 6 Wochen zum einen ein Flux von $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei einer Filtrationszeit von 30 min und zum anderen ein Flux von $50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei einer Filtrationszeit von 40 min getestet. Der Flux von $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ stellt dabei den für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung maximal möglichen Flux dar und entspricht somit dem Auslegungsflux. Der Flux von $50 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ stellt den späteren mittleren Betriebsflux dar. Die zwei Zeitintervalle der ersten Pilotierungsphase wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in je zwei Zeiträume aufgeteilt. Für die daraus resultierenden vier Betriebszeiträume sind in Tabelle 13 die jeweiligen Betriebsbedingungen, die gemessenen Prozessdaten - TMP und Permeabilität (bei 20°C) - sowie die berechneten Werte für Ausbeute und Anlagenverfügbarkeit dargestellt.

Der erste ausgewählte Zeitraum (siehe auch Abbildung 39) repräsentiert den Prozess zu Beginn der Hauptpilotierungsphase nach dem Einbau des neuen Membranmoduls. Neben der Darstellung der Betriebsparameter befindet sich in Abbildung 39 auf der rechten Seite ein Foto mit einem Ausschnitt des Moduls zur Beurteilung des Zustandes der Membranoberfläche. Wie erwartet ist die Membranoberfläche des neuen Moduls kurz nach Inbetriebnahme (bis auf einen von der Membran zurückgehaltenen Fadenwurm) sauber.

Die Online-Messung des SAK_{254} wurde am 20.09. in Betrieb genommen. Gemessen wurde im Filtrat der Anlage im Abstand von 70 s. Die Messung hat sich als sehr hilfreich erwiesen, da zum einen die Dosierung der PAK überwacht werden konnte und zum anderen Schwankungen in der Ablaufqualität hinsichtlich organischer Substanzen erkannt wurden, die auf entsprechende Schwankungen im Zulauf rückschließen lassen. Am Verlauf des Graphen für den SAK_{254} ist bspw. zu erkennen, dass es am 30.09. zu einer deutlichen Abnahme kam, wobei der TMP zeitgleich fiel. Im Gegensatz dazu kam es direkt danach zu einem Anstieg des TMP, der mit steigenden SAK-Werten einherging.

Im ersten Monat erfolgte noch keine PAK-Dosierung. Am 04.10. wurde die Dosierung von 15 mg PAK/L gestartet. Die Dosierung erfolgte dabei in den ersten 9 min eines Filtrationszyklus, weshalb der SAK_{254} in einem Filtrationszyklus stark schwankte. Bei dem eingestellten Flux von $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ergab sich ein mittlerer TMP von 357 mbar. Die einzelnen 24 h-Zyklen (zwischen zwei oxidativen Reinigungen) zeigten leichte Unterschiede beim Start- bzw. End-TMP eines Filtrationszyklus, was unter anderem auf schwankende Zulaufqualitäten zurückzuführen sein kann. Da die oxidative Reinigung mit dem Filtrat des vorherigen Filtrationszyklus durchgeführt wurde, könnten sich Änderungen im Gehalt an organischen Substanzen ggf. auf die Konzentration des freien Chlors während der Reinigung und somit auf die Effektivität der Reinigung ausgewirkt haben.

Tabelle 13: Übersicht zu den Betriebsparametern in den ausgewählten Zeiträumen zur Diskussion der Betriebsstabilität (OUT/IN-Prozess) und zur Verwendung in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Betriebsparameter	Einheit	Ausgewählte Zeiträume			
		01.09.17 – 13.10.17	14.10.17 – 23.11.17	24.11.17 – 16.12.17	17.12.17 – 03.01.18
Flux	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	80		50	
Filtrationszeit	min	30		40	
Backwash-Flux	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	100		50	
Fastflush-Flow	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	4		3	
Vor- bzw. Nachbelüftung mech. Reinigung	s	10		10	
TMP (Mittelwert)	mbar	357	597	569	560
Ausbeute	%	97,7		98,4	
Anlagenverfügbarkeit	%	90,5		91,9	

Am 28.09. kam es im Zulauf zur Anlage zu einem Anstieg der Trübung von 3 auf 7 FNU bei etwa gleichbleibenden SAK-Werten. Hier wird der Einfluss der Zulaufqualität hinsichtlich partikulärer Bestandteile deutlich, denn gleichzeitig erhöhte sich der End-TMP eines Filtrationszyklus von ca. 400 auf 700 mbar. Die anschließende Abnahme der Trübung spiegelt sich dann im abnehmenden TMP wider.

Im zweiten repräsentativen Zeitraum (siehe Abbildung 40) des ersten Zeitintervalls zeigte sich bei einem Flux von $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ in der ersten Hälfte ein leicht ansteigender Trend im TMP, der entweder mit den ebenfalls leicht ansteigenden Trübungswerten einherging oder auf die nahezu durchgehende PAK-Dosierung zurückzuführen sein könnte. Das Foto vom Ausschnitt des Moduls von Ende Oktober zeigt deutliche PAK-Schichten auf der Membranoberfläche (Abbildung 40, rechts). Ein weitaus signifikanter Anstieg wird ab dem 03.11. deutlich. Bei Betrachtung der SAK-Daten zeigt sich auch hier ein deutlicher Anstieg der Werte. Zwischen dem 04.11. und 13.11. ist die PAK-Dosierung ausgefallen. In diesem Bereich sieht man erneut den Zusammenhang von TMP und SAK_{254} . Steigende SAK-Werte spiegeln sich in höheren Drücken wider und umgekehrt, was auf ein zu- bzw. abnehmendes Fouling der Membran durch organische Wasse-
rinhaltsstoffe hindeutet.

Im weiteren Verlauf (PAK-Dosierung ab 13.11. wieder aktiv) kam es bis zum 21.11. zu einem weiteren Anstieg des TMP auf bis zu 1.200 mbar. Die SAK-Daten zeigen hier (trotz fehlender Daten vom 15.11. bis 20.11.) keine deutlich erhöhten Werte. Grund für den Anstieg war vermutlich ein Verblocken der Membranoberfläche mit PAK, denn am 21.11. wurde bei Betrachtung des Moduls vor Ort festgestellt, dass die PAK-Schichten im Modul im Vergleich zu Ende Oktober weiter zugenommen haben. Eine daraufhin durchgeführte intensivere Reinigung (zwei aufeinanderfolgende oxidative Reinigungen) zeigte einen deutlich positiven Effekt, weshalb für einen stabilen Prozess die Reinigung hinsichtlich der Konzentration an freiem Chlor oder aber die Einwirkzeit optimiert werden müssten. Weitere Empfehlungen, die ein Verblocken der Membranoberfläche mit PAK mindern, werden in späteren Kapiteln diskutiert.

01.09. Einbau neues Membranmodul --- 20.09. Start SAK-Messung
 28.09. Anstieg Trübung von 3 auf 7 FNU --- 30.09. Abnahme SAK von 15 auf 7 m⁻¹
 04.10. Start PAK-Dosierung (15 mg/L, Dosierzeit 9 min)
 Ausfall Kläranlage: 07.09. bis 12.09. / 06.10. bis 09.10. / 13.10.

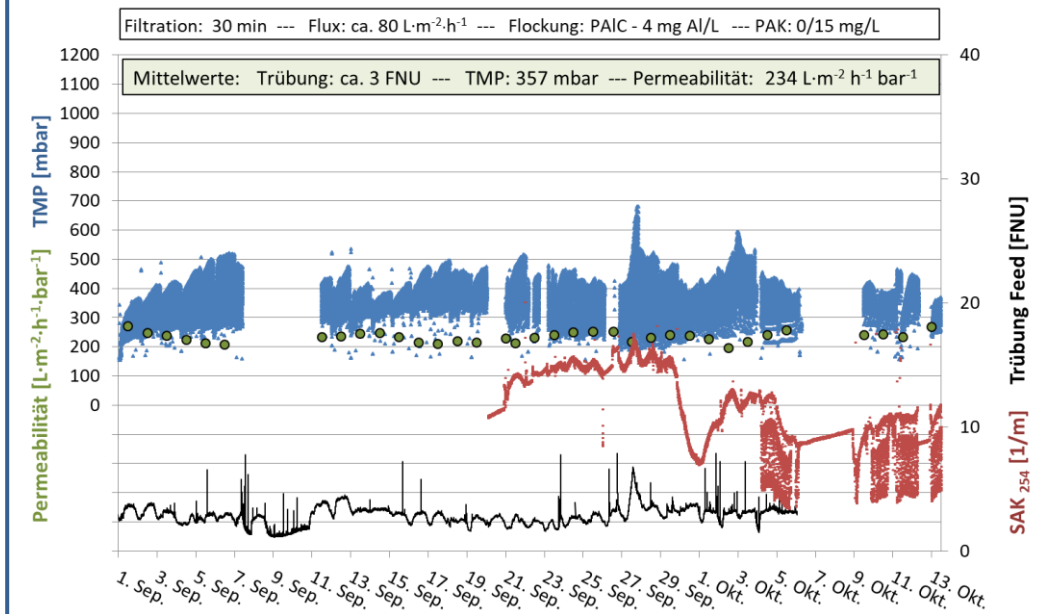


Abbildung 39: Prozessdaten vom 01.09. bis 13.10.17 (links) sowie Modulaufnahme vom 01.09.17 inkl. Fadenwurm (rechts)

Aufgrund des erhöhten Foulings der Membran im zweiten Zeitraum des ersten Zeitintervalls lag der mittlere TMP bei 597 mbar. (Daten vom 02.11. wurden aufgrund einer Störung im Zulauf zur Pilotanlage nicht berücksichtigt).

Nach Durchführung weiterer oxidativer Reinigungen am 22.11. und 23.11. wurde der Flux am 23.11. für das zweite Versuchsintervall auf 50 L·m⁻²·h⁻¹ reduziert und die Filtrationszeit auf 40 min verlängert. Die Prozessdaten des zweiten Pilotierungsintervalls (50 L·m⁻²·h⁻¹) sind ebenfalls in zwei Zeiträume aufgeteilt und in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt. Im ersten Zeitraum (Abbildung 41) läuft die Anlage bis zum 09.12. sehr stabil bei relativ konstanter Permeabilität. Nach dem 09.12. kam es aufgrund einer Undichtigkeit zu einer geminderten Flockungsmittel-Dosierung, die am 13.12. vor Ort festgestellt wurde. Für die Berechnung der mittleren Betriebsdaten wurde daher nur der Zeitraum bis zum 09.12. berücksichtigt. Der mittlere TMP lag bei 569 mbar. Eine am 29.11. durchgeführte oxidative Intensivreinigung sowie mehrere oxidative Reinigungen am 13.12. (nach der mangelhaften Flockungsmitteldosierung) zeigen, dass durch chemische Reinigungen der Start-TMP von unter 300 mbar in der Regel wiederhergestellt werden kann.

Am 05.12. kam es zum Ausfall der PAK-Dosierung und zeitgleich zu einem Anstieg der SAK-Werte. Anders als im ersten Pilotierungsintervall bleibt der TMP trotz steigender organischer Belastung hier relativ stabil. Auch eine Abnahme der Trübung von 10 FNU (27.11.) auf 5 FNU (05.12.) spiegelt sich nicht in den gemessenen TMP-Daten wider.

Ausfall PAK-Dosierung: 14.10. / 18.10. / 04.11. bis 13.11.

Ausfall Kläranlage: 20.10. / 08.11. --- keine SAK-Daten: 24.10. bis 28.10. / 15.11. bis 20.11.

Keine Betriebsdaten: 19.10. / 29.10. / 07.11. / 14.11. --- 21.11. zwei oxidative Reinigungen

02.11. Probleme mit Anlagenzulauf, Flux kurzzeitig reduziert auf $60 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

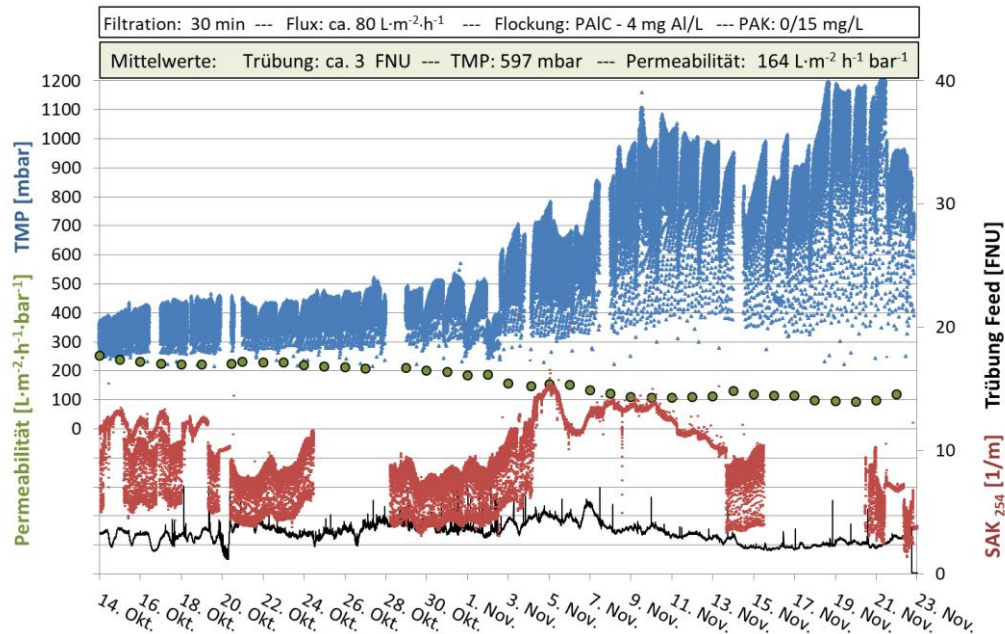


Abbildung 40: Prozessdaten vom 14.10. bis 23.11.17 (links) sowie Modulaufnahme vom 21.11.17 (rechts)

Dosierung PAK: 15 mg/L – Dosierzeit 5 min (außer 29.11. bis 01.12. / 11.12. bis 13.12 Dosierzeit 24 min)

Ausfall PAK-Dosierung: 05.12. bis 07.12. / 07.12. bis 08.12. / 09.12. bis 11.12.

29.11. Intensiv-Reinigung mit 1.000 ppm freiem Chlor

09.12. bis 13.12 zu geringe Flockungsmitteldosierung aufgrund einer Undichtigkeit

13.12. mehrere oxidative Reinigungen, PAK-Dosierung gestoppt bis 19.12.

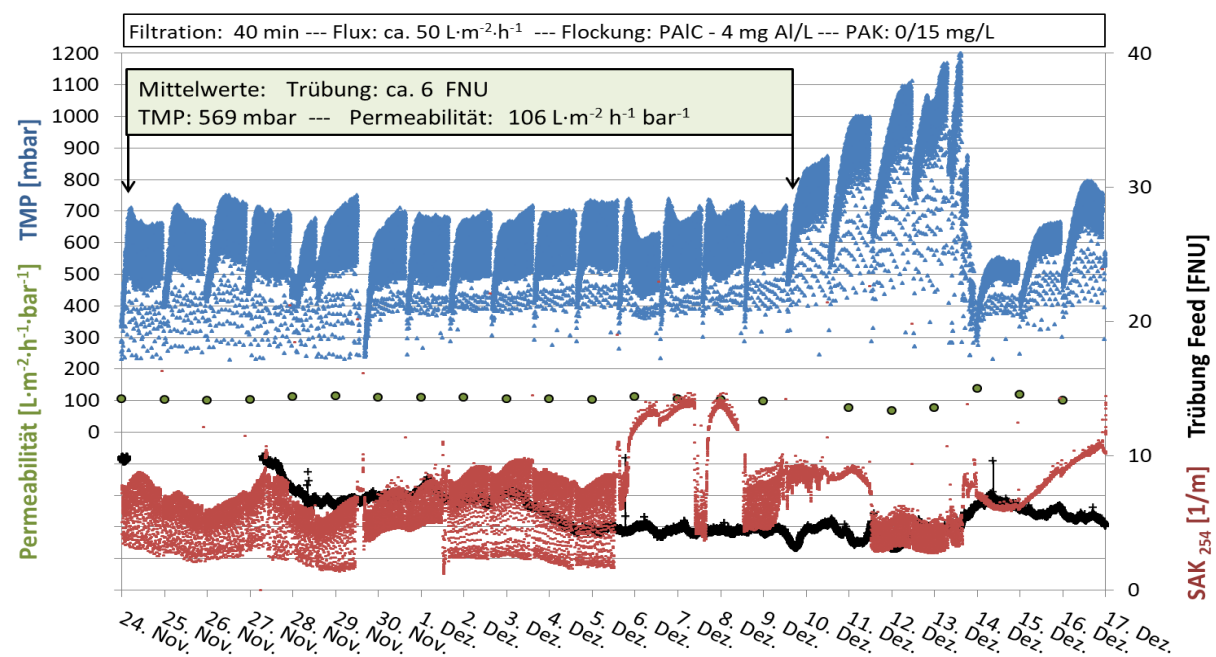


Abbildung 41: Prozessdaten vom 24.11. bis 17.12.17

Im zweiten Zeitraum (Abbildung 42) wurden ab dem 19.12. verschiedene Reinigungsvarianten getestet, die im Kapitel 7.6.3 näher diskutiert werden. Da der Prozess in diesem Zeitraum sehr stabil war, sollen auch diese Daten bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung berücksichtigt werden. Der mittlere TMP lag bei 560 mbar. Zum Ende des Zeitraumes kam es erneut zu einer Abnahme der SAK-Werte, die sich auch hier wieder deutlich in einem geringeren TMP widerspiegelte.

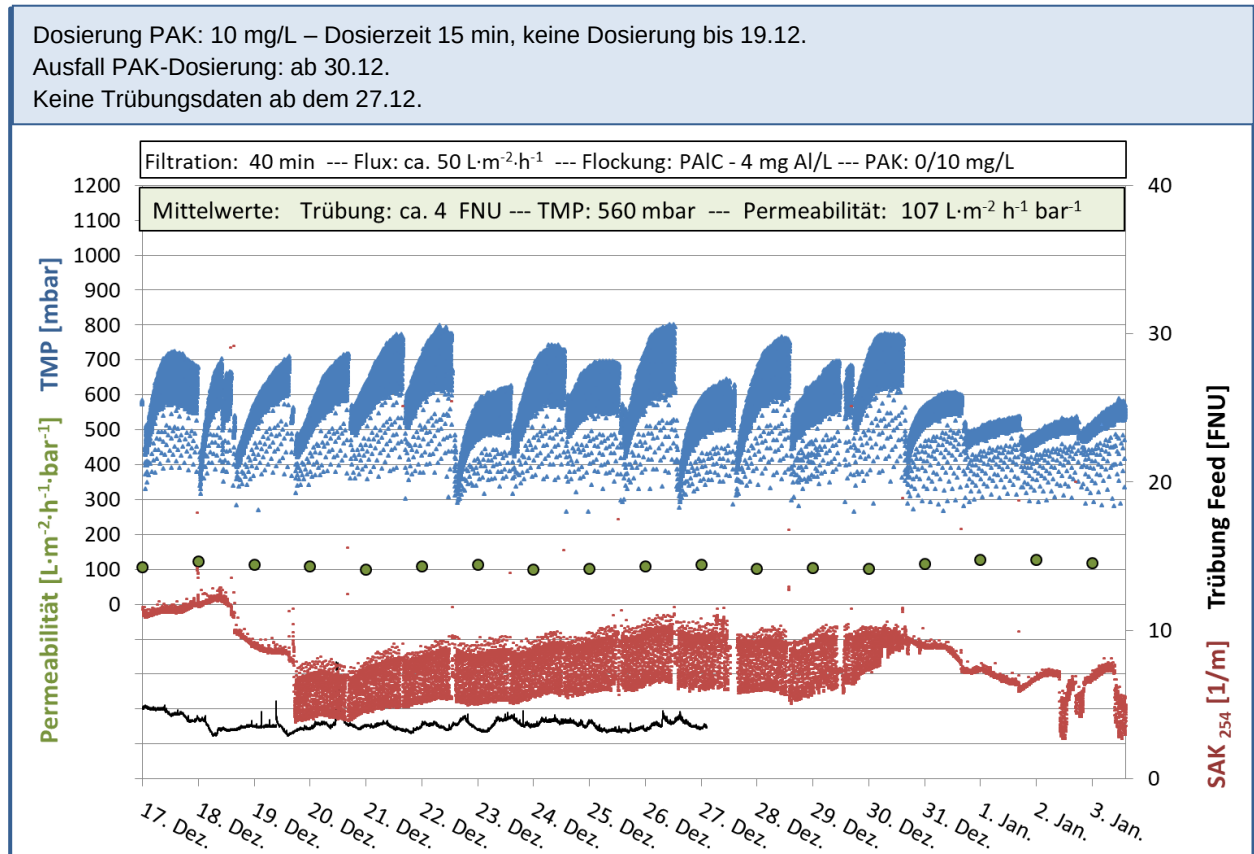


Abbildung 42: Prozessdaten vom 17.12.17 bis 03.01.18

7.6.1.2 Pilotierungsphase 2

In der zweiten Pilotierungsphase (IN/OUT-Prozess), die im September 2018 startete, wurde ein bereits gebrauchtes Membranmodul verwendet. Auch in dieser Phase kam es im gesamten Untersuchungszeitraum häufig zu Ausfällen in der Kläranlage und damit verbunden zu mehr oder weniger lange andauernde Abschaltungen der Pilotanlage (siehe auch Kapitel 7.6.1.1). Die Pilotanlage wurde nahezu im gesamten Versuchszeitraum mit einem Flux von $60 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei einer Filtrationszeit von 45 min betrieben. Da größere Zulaufmengen aufgrund anderer Forschungsprojekte auf dem TECHNIKUM der EG nicht möglich waren, konnte der Flux lediglich für die letzten drei Tage auf $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ bei einer Filtrationszeit von 45 min angehoben werden. Für die daraus resultierenden zwei Betriebszeiträume sind in Tabelle 14 die jeweiligen Betriebsbedingungen, der TMP sowie die berechneten Werte für Ausbeute und Anlagenverfügbarkeit dargestellt. In beiden Zeiträumen wurden täglich eine alkalische sowie eine saure Reinigung, getrennt durch zwei Filtrationszyklen, durchgeführt. Zu dieser Zeit erfolgte keine alkalisch/oxidative Reinigung.

Tabelle 14: Übersicht zu den Betriebsparametern in den ausgewählten Zeiträumen zur Diskussion der Betriebsstabilität (IN/OUT-Prozess) und zur Verwendung in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Betriebsparameter	Einheit	Ausgewählte Zeiträume	
		10.09.18 – 22.10.18	03.05.19 – 06.05.19
Flux	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	60	80
Filtrationszeit	min	45	45
Backwash-Flux / Fastflush-Flow	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	230	230
Fastflush-Flow	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0	0
Vor- bzw. Nachbelüftung mech. Reinigung	s	-	-
TMP (Mittelwert)	mbar	370	509
Ausbeute	%	91,1	93,3
Anlagenverfügbarkeit	%	95,8	95,6

Der ausgewählte und in Abbildung 43 dargestellte Zeitraum repräsentiert die ersten sechs Wochen der zweiten Pilotierungsphase beim Betrieb mit einem Flux von $60 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Filtrationszeit von 45 min. Die Trübungs- und SAK-Werte lagen in der zweiten Pilotierungsphase in der Regel höher als in der ersten Pilotierungsphase, vermutlich weil die Kläranlage bei deutlich höheren Volumenströmen betrieben wurde (siehe Tabelle 9). Der mittlere TMP lag bei 370 mbar. Durch die sich ändernden Zulaufqualitäten (zu erkennen an ansteigenden SAK- und Trübungswerten) kam es zu einem zwischenzeitlich mehr oder weniger ansteigenden TMP. Mit ansteigender Wasserqualität bzw. niedrigeren SAK- und Trübungswerten erholte sich der TMP jedoch wieder. Somit kann für die vorliegende Betriebseinstellung im dargestellten Zeitraum von einem stabilen Prozess gesprochen werden.

Eine PAK-Dosierung erfolgte ab dem 25.09. mit einer Dosierzeit von 11 min und einer Dosis von 15 mg PAK/L. Am 01.10. wurde die Dosierzeit auf 22 min und am 04.10. auf 45 min verlängert, entsprechend einer kontinuierlichen PAK-Dosierung. Steigende SAK-Werte bis zum 06.10. spiegelten sich in einem bis auf 800 mbar deutlich ansteigenden TMP wider. Am 10.10. wurden in der Kläranlage Reinigungsmaßnahmen durchgeführt. Im Anschluss daran kam es zu einer deutlichen Verbesserung der Wasserqualität im Zulauf der Pilotanlage und damit verbunden zu einem fallenden TMP. Vermutlich sind auch die SAK-Werte zum Ende des Zeitraumes weiter gesunken. Aufgrund fehlender Messdaten kann hierzu jedoch keine sichere Aussage getroffen werden.

Ab 25.09. Dosierung PAK: 15 mg/L – Dosierzeit 11 bis 44 min (keine Dosierung zwischen 09. und 13.10.)
 10.10. Kläranlage wurde gründlich gereinigt (deutlich sinkende Trübungswerte)
 Kurzzeitiger Ausfall Kläranlage am 07.10., 09.10., 10.10.

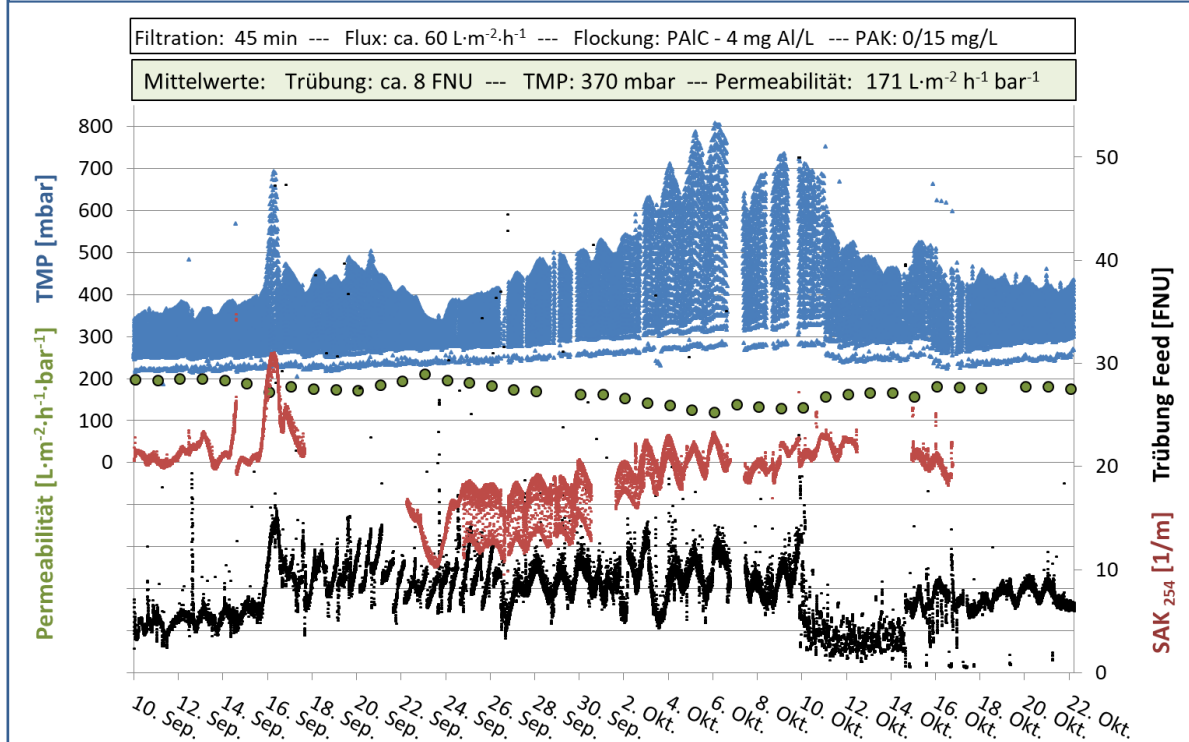


Abbildung 43: Prozessdaten vom 10.09. bis 22.10.18

Im Vergleich zur ersten Pilotierungsphase mit der OUT/IN Pilotanlage der Firma KMS ist auffällig, dass eine geringere Neigung zu irreversiblen Fouling innerhalb der einzelnen 24 h-Zyklen zwischen zwei chemischen Intensivreinigungen beobachtet wurde, obwohl bezüglich SAK und Trübung eine schlechtere Zulaufqualität vorlag. Dies zeigt sich durch einen weniger starken Anstieg des TMP und einer Erholung des TMP bei besser werdender Zulaufqualität. Dieses stabilisierende Betriebsverhalten wird insbesondere in dem zweiten betrachteten Zeitraum deutlich, bei dem die IN/OUT Pilotanlage der Fa. inge bei einem Flux von $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Filtrationszeit von 45 min (siehe Abbildung 44) betrieben wurde. Eine PAK-Dosierung erfolgte in diesem Zeitraum kontinuierlich bei einer Dosis von 15 mg PAK/L. Der mittlere TMP lag bei 509 mbar. Es ist deutlich zu erkennen, dass es in den einzelnen 24 h-Zyklen zwischen den chemischen Reinigungen zu keinem signifikanten Druckanstieg aufgrund eines irreversiblen Foulings kommt. Der Tagesgang der Trübungs- bzw. SAK_{254} -Werte, mit jeweils zum Abend hin ansteigenden Werten, führt zu einem ähnlichen Tagesgang der TMP-Kurve. Zwar konnte diese Betriebseinstellung nur in den letzten drei Tagen der Pilotierung getestet werden, was grundsätzlich keine Aussage über die Langzeitstabilität zulässt, dennoch kann aufgrund des stabilen Verlaufes davon ausgegangen werden, dass die Einstellungen auch über einen längeren Zeitraum möglich sind.

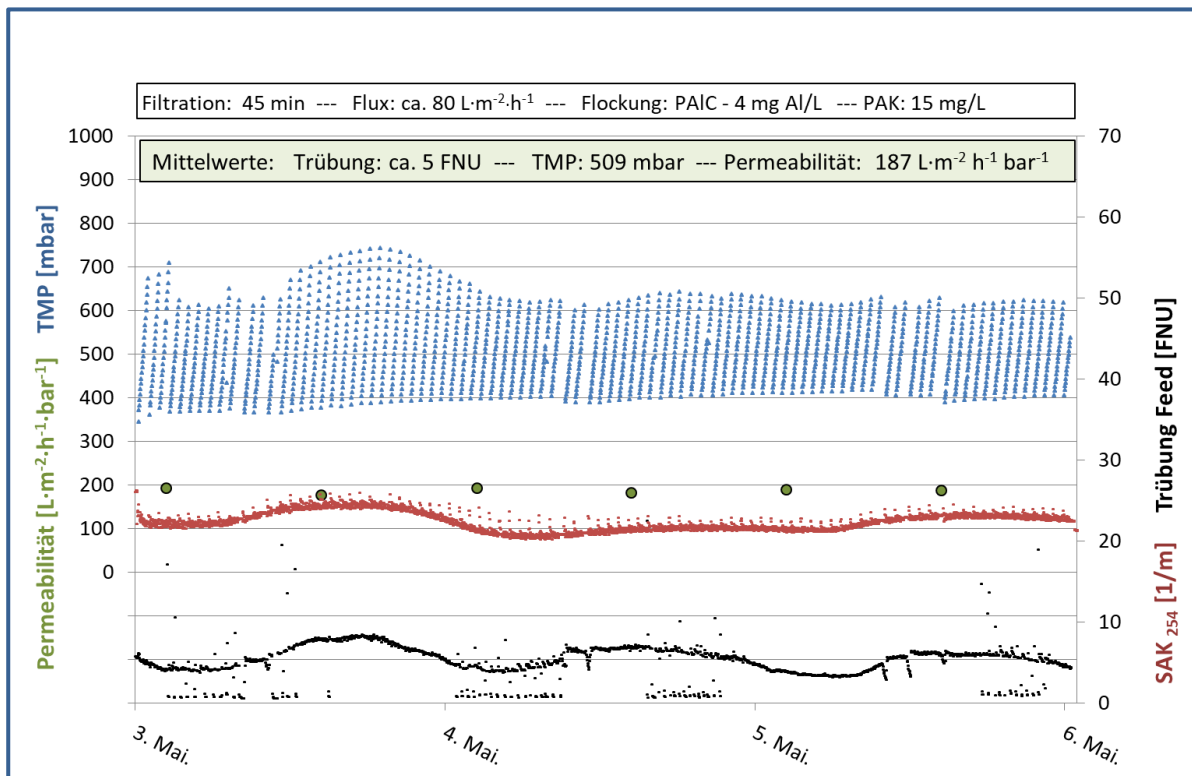


Abbildung 44: Prozessdaten vom 03.05. bis 06.05.19

7.6.2 Einfluss der Zulaufqualität auf den Membranprozess

7.6.2.1 Pilotierungsphase 1

Zur Betrachtung des Einflusses der Zulaufqualität innerhalb der ersten Pilotierungsphase wurde der Zeitraum zwischen dem 27. und dem 30. September 2017 ausgewählt (siehe Abbildung 45), da er sowohl den Einfluss der Trübung als auch den Einfluss des SAK ohne die Dosierung von PAK erfasst. Ein Anstieg der Trübung von 3,5 auf 6,5 FNU hatte eine Abnahme der mittleren Permeabilität von ca. 270 auf ca. 190 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ zur Folge. Eine Abnahme des SAK_{254} hingegen resultierte in einer Verbesserung der Permeabilität von 220 auf 249 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

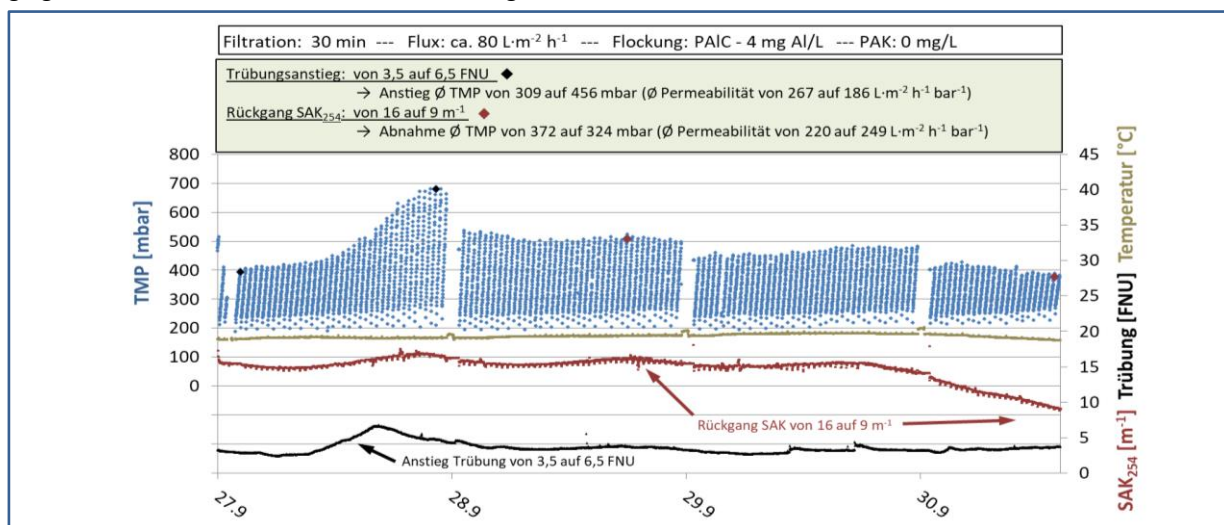


Abbildung 45: Prozessdaten vom 27.09. bis 30.09.17

Ein weiteres Beispiel für den Einfluss des SAK zeigt Abbildung 46. In diesem Fall resultierte ein Anstieg des SAK₂₅₄ von 7 auf 13 m⁻¹ in einer Abnahme der Permeabilität von ca. 235 auf ca. 185 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹.

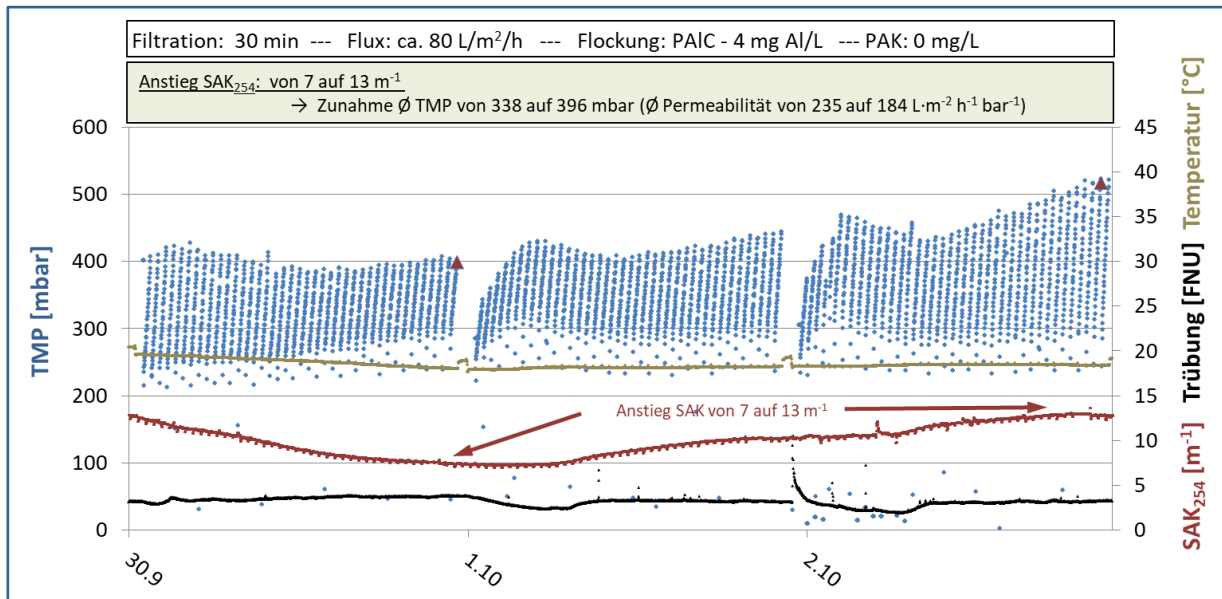


Abbildung 46: Prozessdaten vom 30.09. bis 02.10.17

Bei dem geringeren Flux von 50 L·m⁻²·h⁻¹ (Abbildung 47) zeigt ein vergleichbarer Anstieg des SAK₂₅₄ von 6 auf 11 m⁻¹ eine Abnahme der Permeabilität von ca. 133 auf ca. 92 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹.

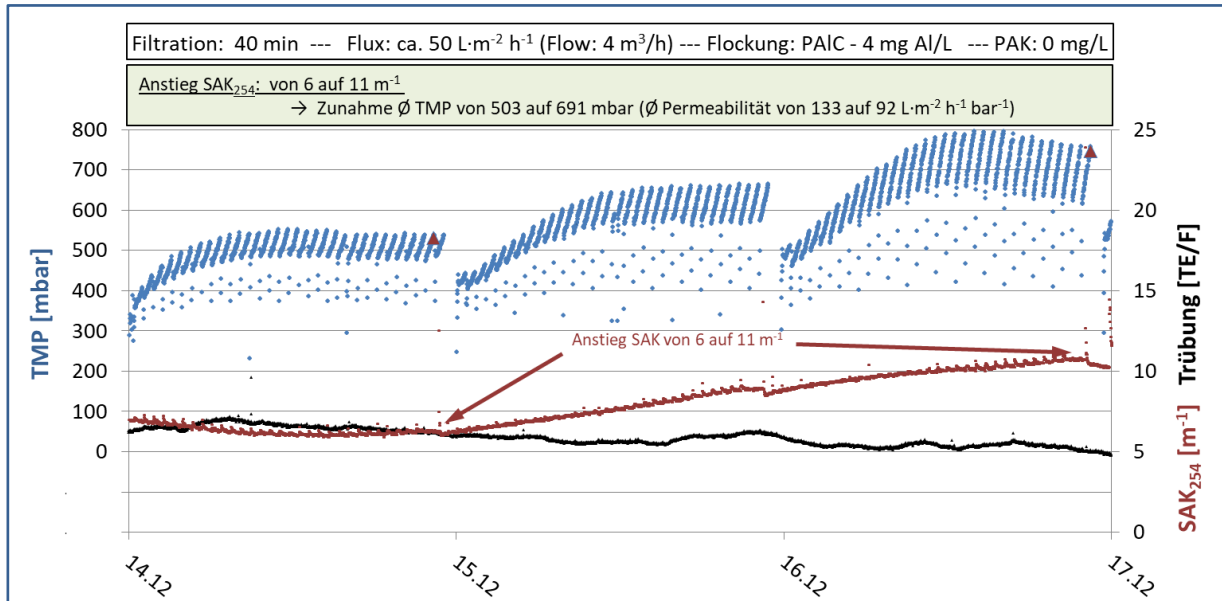


Abbildung 47: Prozessdaten vom 14.12. bis 17.12.17

Somit zeigt sich, dass sowohl Änderungen in der Trübung als auch im SAK den Prozess negativ beeinflussen können, was bei der Auslegung einer Membrananlage zur Aufbereitung von Kläranlagenabläufen mit stark schwankenden Ablaufqualitäten zu berücksichtigen ist.

7.6.2.2 Pilotierungsphase 2

Zur Betrachtung des Einflusses der Zulaufqualität innerhalb der zweiten Pilotierungsphase wurde zunächst der Zeitraum zwischen dem 23. und dem 26. September 2018 ausgewählt (Abbildung 48). Hier resultierte eine Abnahme der SAK_{254} -Werte von 16 auf 10 m^{-1} (bei nahezu gleichbleibender Trübung) in einem leicht abnehmenden TMP von 328 auf 298 mbar.

Der Zeitraum zwischen dem 16. und dem 24. April 2019 verdeutlicht dagegen den Einfluss der Trübung (siehe Abbildung 49) ohne gleichzeitig verlaufende Schwankungen der SAK_{254} -Werte. Der in Abbildung 49 dargestellte sehr hohe Trübungsspeak von 47 FNU ist auf einen erneuten Ausfall der Kläranlage bei gleichzeitigem Ausfall der Belüftung in der Belebung zurückzuführen. Nach einem sich daraus ergebenden kurzzeitigen Anstieg des mittleren TMP sank der TMP im weiteren Verlauf wieder selbstständig ohne weitere Intensivreinigung. Auch die anderen auftretenden TMP-Anstiege aufgrund höherer Trübungswerte im Zulauf sind nur temporär und erzeugen kein irreversibles Fouling auf den Membranen. Dies verdeutlicht die hohe Prozessstabilität, die mit den gewählten Betriebsparametern erreicht wurde.

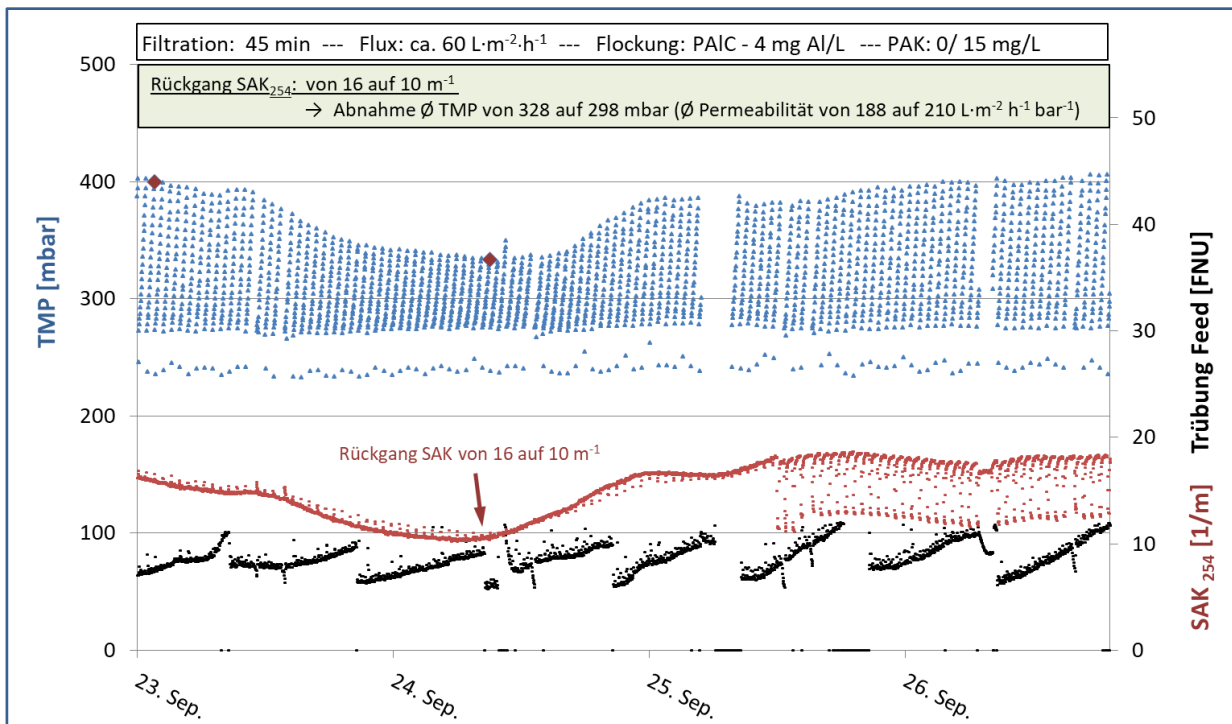


Abbildung 48: Prozessdaten vom 23.09. bis 26.09.18

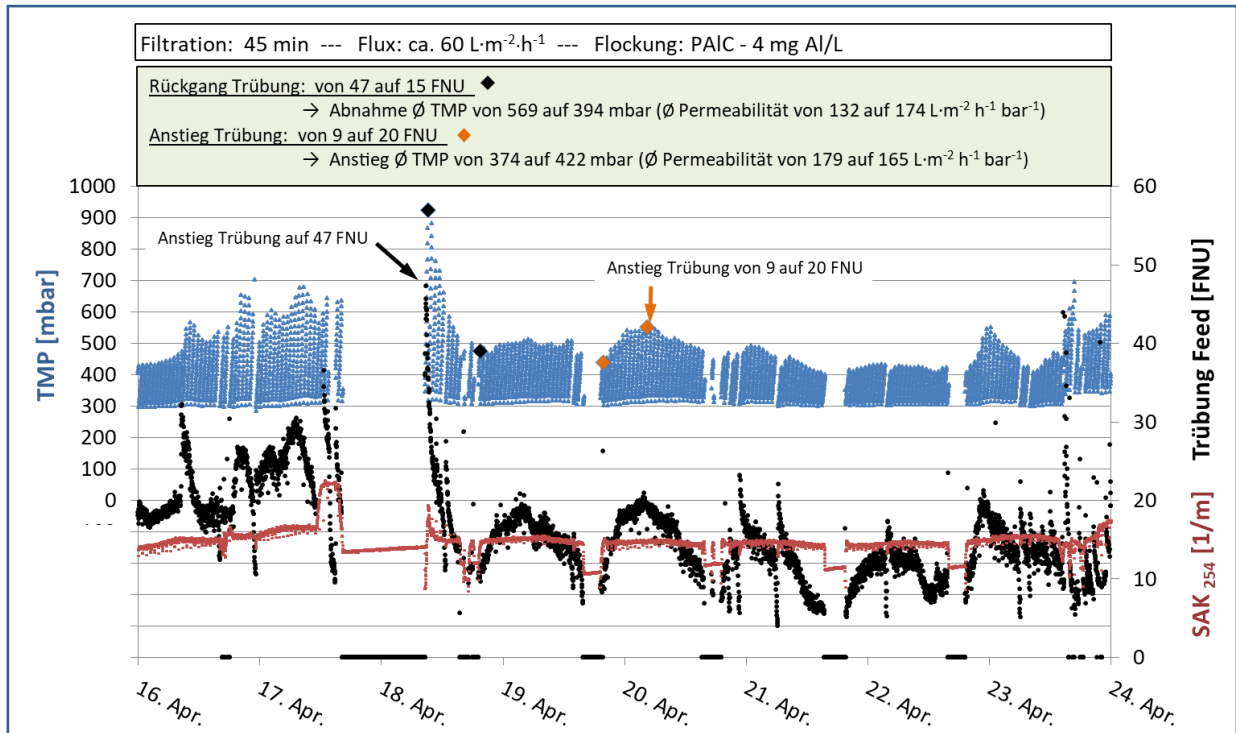


Abbildung 49: Prozessdaten vom 16.04. bis 24.04.18

7.6.3 Ergebnisse zur chemischen Reinigungseffektivität

7.6.3.1 Pilotierungsphase 1

Die Auswahl der folgenden Versuchsabschnitte dient der Diskussion der Reinigungseffektivität beim Einsatz verschiedener Reinigungschemikalien. Die Art der chemischen Reinigung sowie die entsprechenden Einwirkzeiten sind in den einzelnen Abbildungen beschrieben.

In Abbildung 50 sind die Untersuchungsergebnisse der Kombinationen aus oxidativer, saurer sowie mechanischer Reinigung dargestellt. Zur Bewertung der Reinigungseffektivität wurde jeweils der Start-TMP nach erfolgter Reinigung herangezogen. Die Abbildung enthält neun 24 h-Zyklen. Die ersten drei Zyklen zeigen, dass eine alleinige oxidative Reinigung nicht ausreicht, um irreversibles Fouling zu entfernen. Erst die Kombination aus einer oxidativen, mehreren mechanischen sowie einer sauren Reinigung reduzierte den Start-TMP auf ein Niveau um 300 mbar. Die Effektivität der mechanischen Reinigung wird bei einem Vergleich mit den nächsten drei Zyklen deutlich. Hier wurde am Ende der Zyklen auf die zusätzlichen mechanischen Reinigungen verzichtet und nur die Kombination aus oxidativer und saurer Reinigung angewendet. Der Start-TMP von 400 mbar zeigt, dass diese Reinigung in ihrer Effektivität schlechter war als die zuvor beschriebene Kombination aus oxidativer, saurer sowie mechanischer Reinigung. Bestätigt wird diese Annahme mit dem niedrigen Start-TMP von nur 300 mbar nach dem 7. Zyklus, da hier erneut die Kombination aus oxidativer, saurer sowie mechanischer Reinigung durchgeführt wurde. Die letzte Reinigung nach dem 8. Zyklus mit einer Kombination nur aus oxidativer und mechanischer Reinigung ist ebenfalls sehr effektiv (Start-TMP=310 mbar). Das bedeutet, dass die saure Reinigung keinen großen Beitrag zur Reinigung der Membran geleistet hat.

Im folgenden Versuch (Abbildung 51) wurde die Effektivität einer alkalisch/oxidativen Reinigung gegenüber einer rein oxidativen Reinigung untersucht. Nach Absprache mit dem Hersteller der

Membran wurde die oxidative Reinigung durch die Anhebung des pH-Wertes mit NaOH unterstützt. Wichtig dabei war, dass der aufgrund der Beständigkeit des Membranmoduls maximal zulässige pH-Wert von 10 nicht überschritten werden durfte. Die Untersuchungen zeigen zunächst eine deutliche und stetige Zunahme des Start-TMP aufgrund eines irreversiblen Foulings, das allein durch die oxidative Reinigung nicht entfernt werden konnte. Sehr effektiv hingegen zeigt sich die Anwendung der alkalisch/oxidativen Reinigung. Hier lag der Start-TMP nach der Reinigung bei nur 350 mbar.

Zusammenfassend kann somit für die spätere großtechnische Umsetzung die tägliche Durchführung einer alkalisch/oxidativen Reinigung, gefolgt von einigen mechanischen Reinigungen, empfohlen werden.

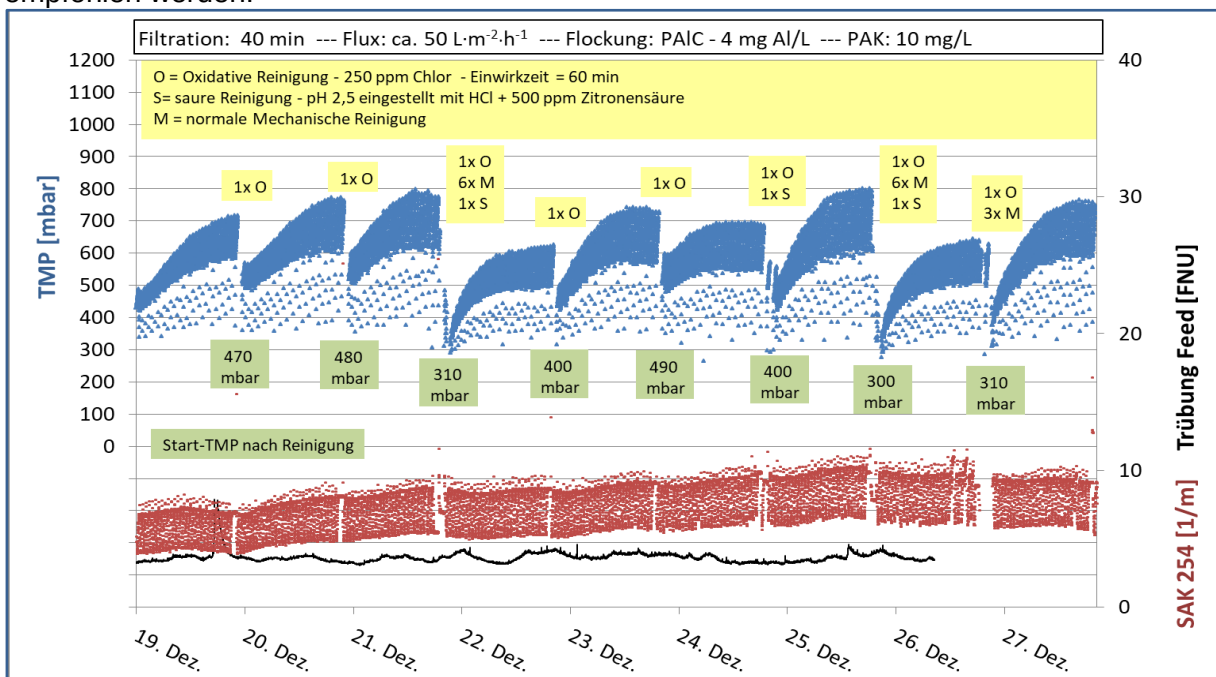


Abbildung 50: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den OUT/IN-Membranprozess – Teil 1

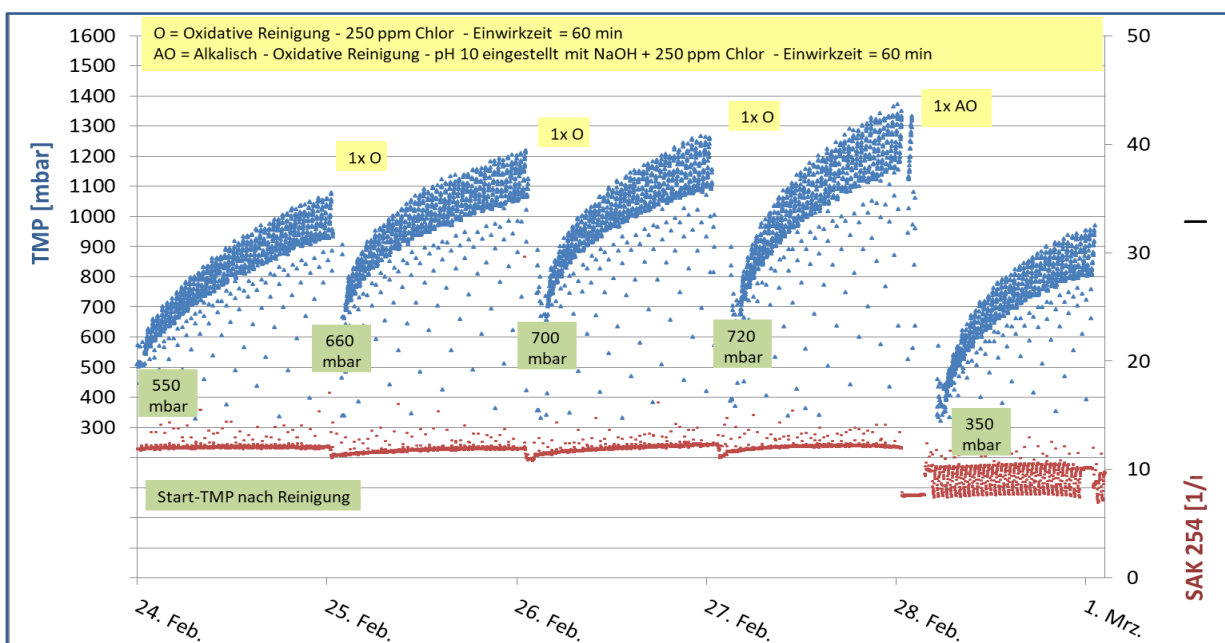


Abbildung 51: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den OUT/IN-Membranprozess – Teil 2

7.6.3.2 Pilotierungsphase 2

Auch im Rahmen der IN/OUT-Pilotierung wurde versucht, die chemische Reinigung zu optimieren. Im Gegensatz zur OUT/IN-Pilotierung war es hier jedoch schwieriger die Art der Reinigung zu bewerten, da es in den angesetzten 24 h-Zyklen, wie bereits in vorherigen Kapiteln gezeigt, zu nahezu keinem irreversiblen Fouling gekommen ist, deren Entfernung es zu bewerten gäbe. Im ersten dargestellten Versuchszeitraum (Abbildung 52) zeigt sich an zwei Stellen, dass die nach jeweils 24 h Betriebsdauer angewandte Kombination aus alkalischer und saurer Reinigung keinen großen Effekt, im Falle der sauren Reinigung sogar gar keinen Effekt, hatte. Die in der Mitte des 24 h-Intervalls durchgeführte alkalisch/oxidative Reinigung hingegen (250 ppm NaOCl, pH 12, Einwirkzeit 30 min) lieferte vergleichsweise gute Resultate. So wurde der Start-TMP von vorher 335 mbar auf nachher 318 mbar reduziert.

Im zweiten dargestellten Beispiel (Abbildung 53) sind zwischen den einzelnen Reinigungen größere Abstände vorhanden. Beim Vergleich von saurer und alkalischer Reinigung zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in der Reinigungswirkung. Die höchste Effektivität wird erneut durch die Anwendung der alkalisch/oxidativen Reinigung erreicht.

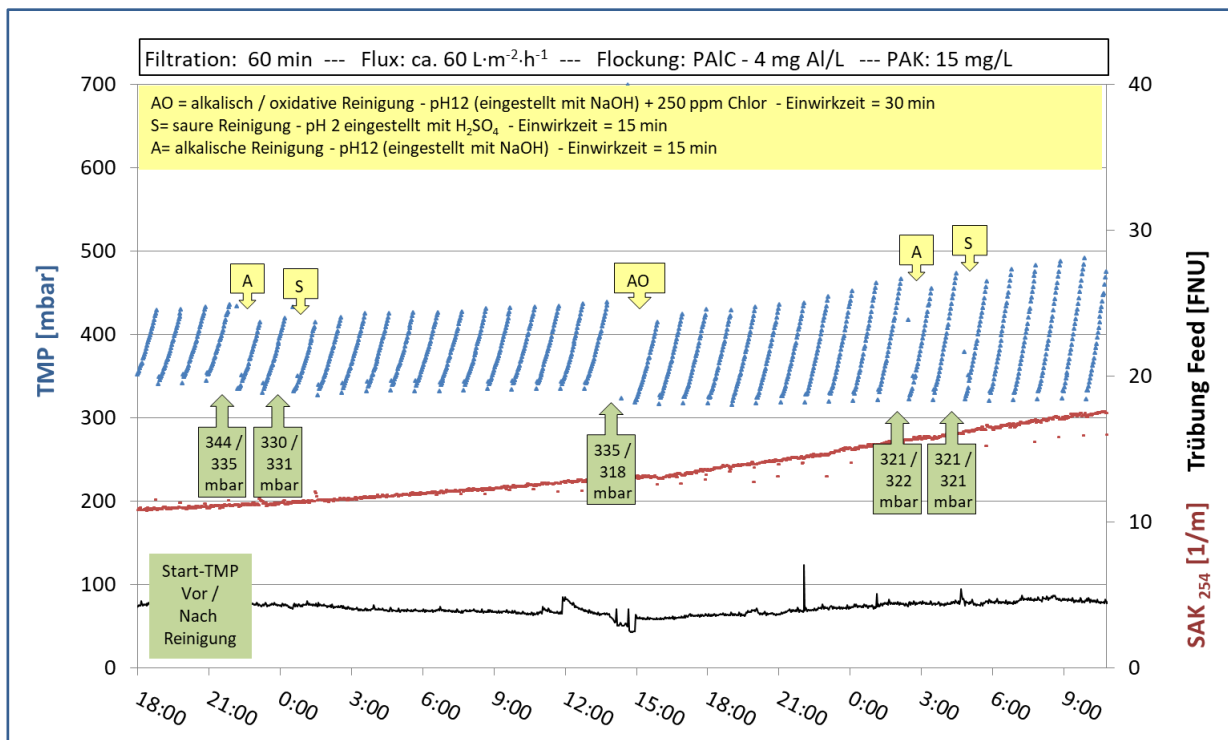


Abbildung 52: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den IN/OUT-Membranprozess – Teil 1

Zusammenfassend kann für die spätere großtechnische Umsetzung eines IN/OUT-Membranprozesses vorzugsweise die Durchführung einer alkalisch/oxidativen Reinigung empfohlen werden, wobei bei der Aufbereitung eines Kläranlagenablaufes mit vergleichbarer Wasserqualität die Abstände zwischen zwei Reinigungen deutlich verlängert werden können.

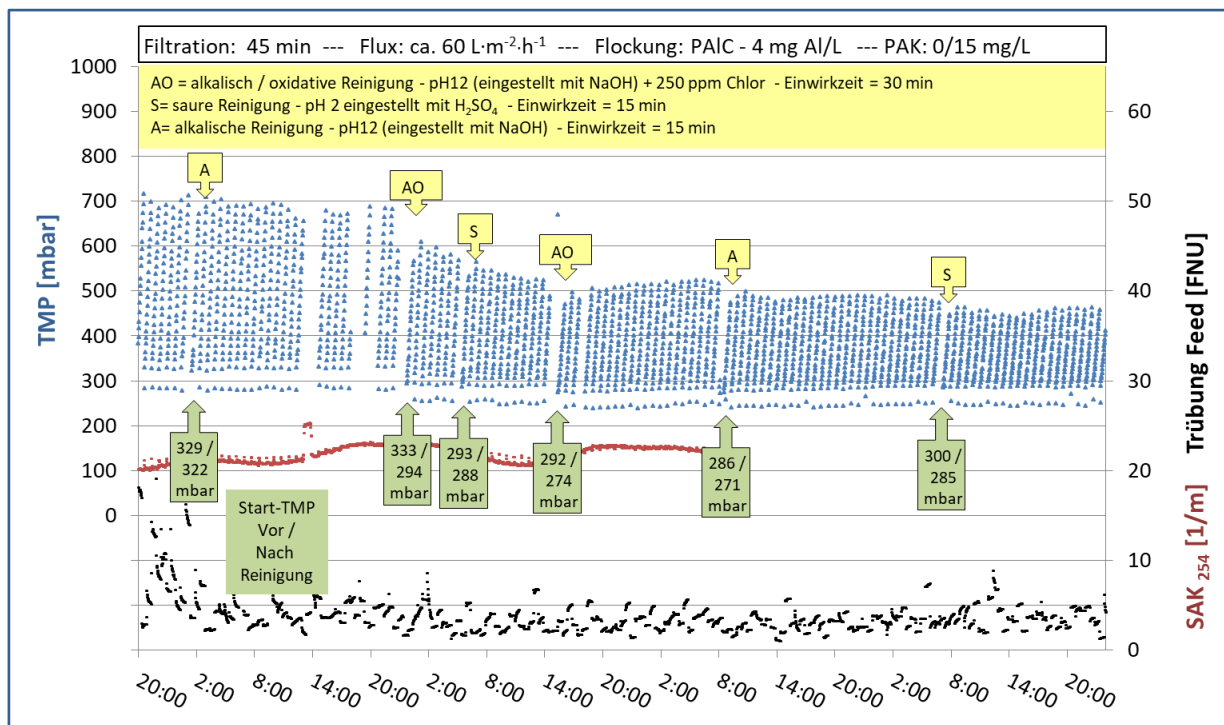


Abbildung 53: Einfluss verschiedener Reinigungen auf den IN/OUT-Membranprozess – Teil 2

7.6.4 Einfluss der PAK-Dosierung auf die Prozessstabilität

7.6.4.1 Pilotierungsphase 1

Im Verlauf der ersten Pilotierungsphase kam es zu Verblockungen der Membran aufgrund der PAK-Dosierung, weshalb in gewissen Zeitabständen Intensivreinigungen durchgeführt wurden, um die PAK wieder aus dem Modul zu entfernen. Ergebnisse einer dieser Intensivreinigungen, die sich jeweils über mehrere Tage erstrecken mussten, zeigt Abbildung 54. Vor der Reinigung lag die Permeabilität bei ca. $60 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ und im Modul waren deutliche PAK-Ablagerungen sichtbar (Abbildung 55, links).

Unter anderem am 19.03. wurden nach zwei oxidativen Reinigungen viele mechanische Reinigungen über mehrere Stunden durchgeführt. Es konnte beobachtet werden, dass die PAK-Ablagerungen durch die zahlreichen Rückspülungen deutlich weniger wurden. In den folgenden zwei Tagen war der Anstieg des TMP während der einzelnen Filtrationszyklen geringer als vor der Reinigung, was darauf hindeutet, dass wieder mehr Membranfläche zur Verfügung stand. Da der Druck mit einem Start-TMP von ca. 750 mbar jedoch immer noch auf einem relativ hohen Niveau war, wurde am 22.03. die Kombination aus oxidativer Reinigung mit anschließenden Rückspülungen über mehrere Stunden wiederholt. Nach dieser Reinigung lag der Start-TMP bei ca. 620 mbar. Zusätzlich wurde auch eine alkalisch/oxidative Reinigung (250 ppm Chlor, pH 10, eingestellt mit NaOH) durchgeführt, die sich bereits Anfang März als sehr effektiv gezeigt hatte. Nach dieser Reinigung, in Kombination mit weiteren mechanischen Spülungen, wurde der Druck nochmal deutlich reduziert und erreichte einen Start-TMP von ca. 400 mbar. Ein Blick in das Modulinnere (Abbildung 55, rechts) zeigt, dass die PAK-Ablagerungen auf den Membranfasern weitestgehend entfernt wurden.

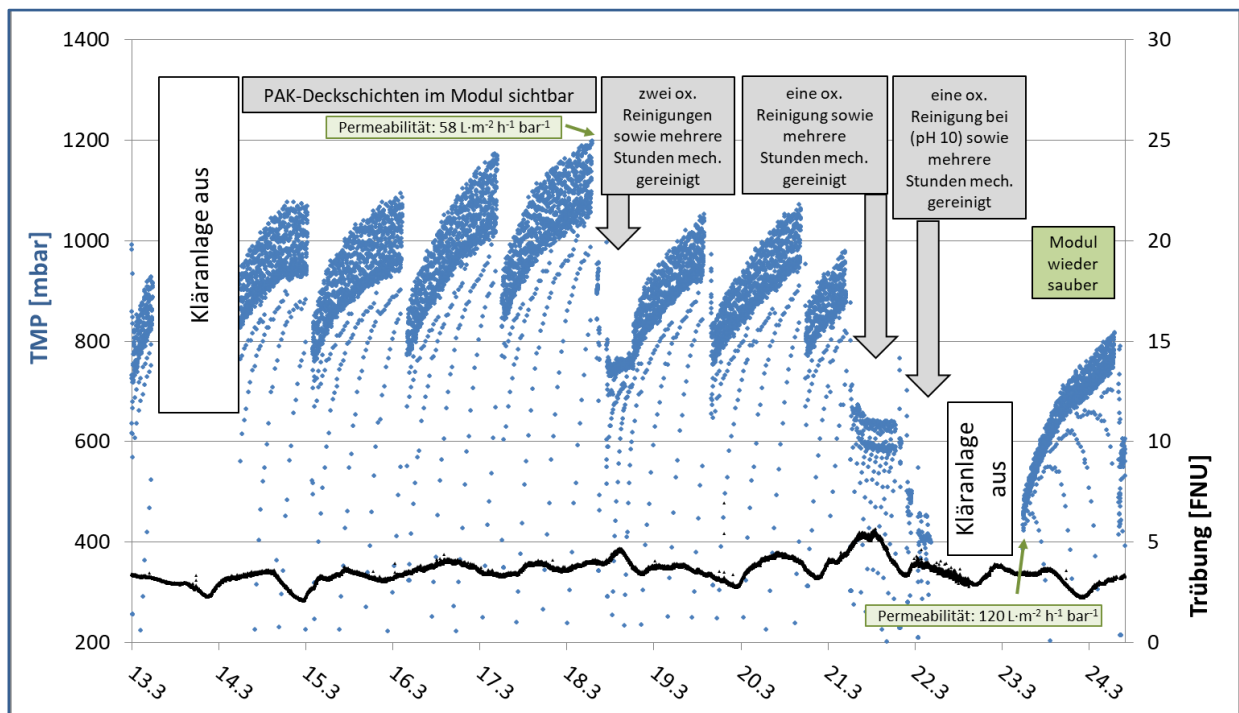


Abbildung 54: Prozessdaten vom 13.03. bis 24.03.18

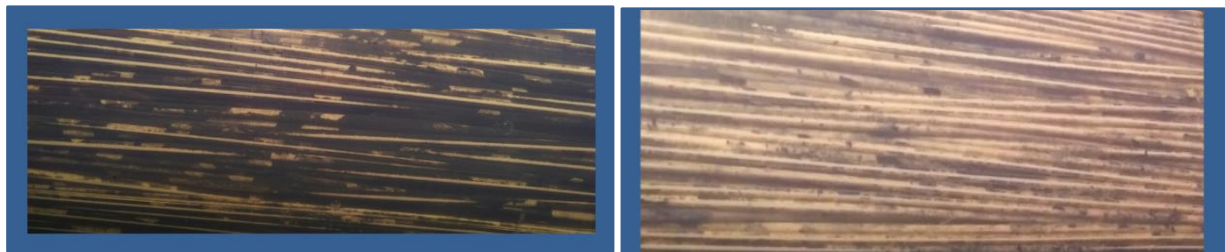


Abbildung 55: Foto der Membranoberfläche vor der Intensivreinigung (links) sowie danach (rechts)

Um zu verhindern, dass sich im weiteren Verlauf der Pilotierung erneut PAK-Ablagerungen bilden, wurde in Absprache mit dem Vermieter der Pilotanlage bzw. dem Membranhersteller die Zeit der Vor- und Nachbelüftung von 10 auf 30 s erhöht. Es konnte beobachtet werden, dass aufgrund der Bewegung der Fasern im Modul während der Belüftungsphasen bei der mechanischen Reinigung die PAK effektiv von der Membranoberfläche gelöst und aus dem System entfernt wurde. Die Erhöhung der Belüftungszeiten bei der mechanischen Reinigung zeigte Erfolg, da im weiteren Verlauf der Pilotierung keine erneute Bildung von PAK-Ablagerungen im Modul festgestellt werden konnte.

7.6.4.2 Pilotierungsphase 2

Im Rahmen der zweiten Pilotierungsphase kann aufgrund fehlender Einblicke ins Membranmodul ein Verblocken der Kapillaren mit PAK nur anhand der Prozessdaten diskutiert werden. Da diese jedoch dahingehend keinerlei Auffälligkeiten wie bspw. einen stetig ansteigenden TMP zeigten, wurde zum Ende der Pilotierung eine deutliche Erhöhung der PAK-Dosierkonzentration vorgenommen, um ein Verblocken des Moduls mit PAK zu provozieren. Die PAK wurde kontinuierlich dosiert und die Konzentration auf bis zu 120 mg PAK/L erhöht. Die Ergebnisse zeigt

Abbildung 56. Die einzelnen Zeiträume bei verschiedenen PAK-Konzentrationen sind hinsichtlich TMP / Permeabilität schwierig zu vergleichen, da es im gezeigten Zeitraum erneut zu starken Schwankungen in der Zulaufqualität kam. Es wird jedoch deutlich, dass es selbst bei der maximalen PAK-Dosis zu keinem irreversiblen Fouling in Form eines dauerhaften Anstieges des TMP bzw. eines Rückganges der Permeabilität kam. Im Gegenteil dazu kam es bei höheren PAK-Konzentrationen sogar zu einer Stabilisierung der Prozesswerte, was vermutlich auf die stärkere Elimination von Fouling verursachenden Substanzen durch die PAK zurückzuführen ist.

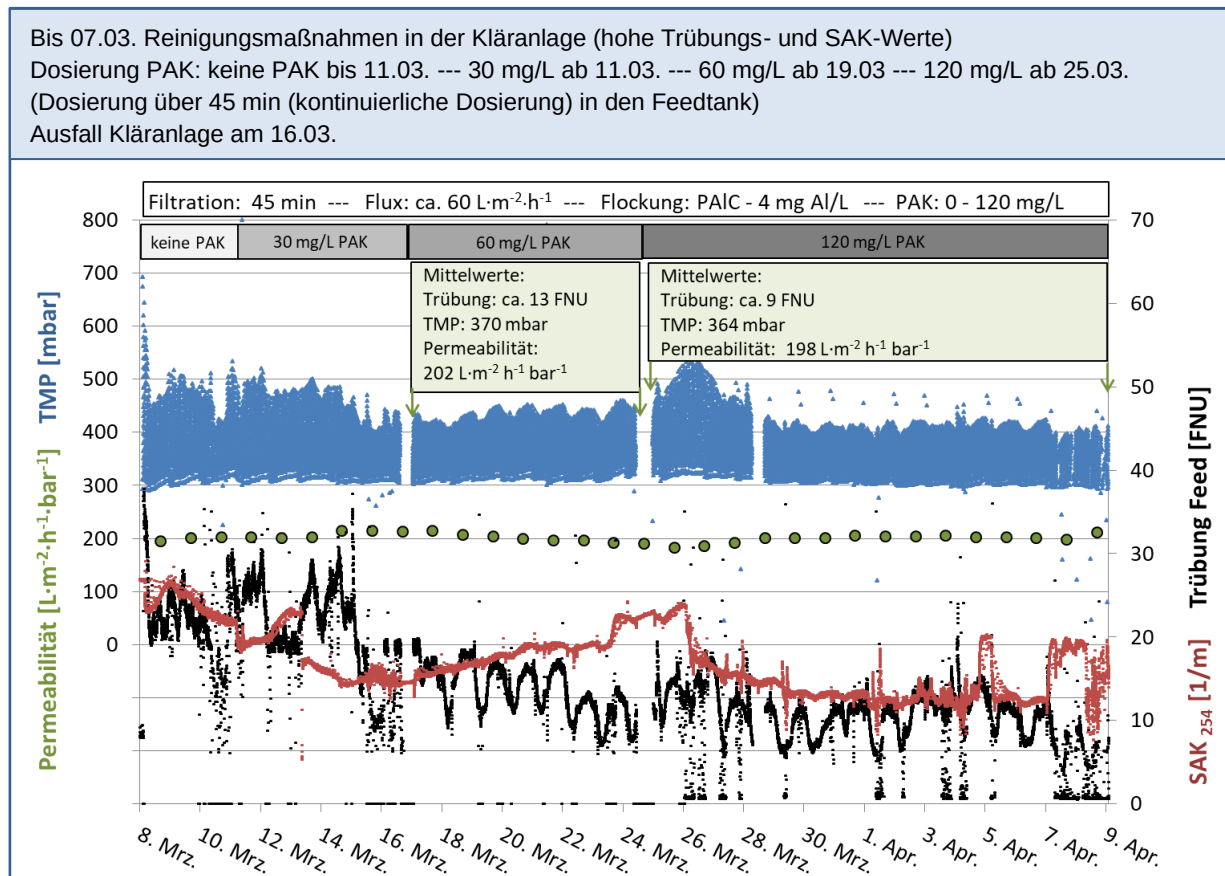


Abbildung 56: Prozessdaten vom 08.03. bis 24.03.19

7.6.5 Einfluss der Flockung auf die Prozessstabilität

Die Zugabe eines Flockungsmittels vor der Membranstufe gehört zur gängigen Praxis, da sie organisches Fouling mindert und die Ablaufqualität verbessert. Im Folgenden sind für beide Pilotierungsphasen beispielhaft Ergebnisse dargestellt, die den Einfluss der Flockung auf die Prozessstabilität zeigen.

7.6.5.1 Pilotierungsphase 1

Abbildung 57 zeigt die ersten 48 Stunden der Pilotierungsphase. Auf der linken Seite der Abbildung sieht man eine 24 h Periode bei kontinuierlicher Flockung. Aufgrund eines Ausfalls des Kompressors ist diese Periode für einige Zyklen unterbrochen. Zu Beginn der Periode, also nach der oxidativen Reinigung, steigt der TMP stetig an bis zu einem Plateau von ca. 1.150 mbar. Gegen 22 Uhr des 2. Tages erfolgte eine oxidative Reinigung. Zu Beginn der nächsten Periode wurde die Flockung ausgesetzt. Es zeigt sich ein rapider Anstieg des TMP. Bereits nach den

ersten drei Filtrationszyklen war der maximal mögliche TMP von 1.200 mbar erreicht, weshalb ab dem 4. Zyklus wieder eine Flockung erfolgte. In den nun folgenden Zyklen steigt der TMP erneut stetig an und würde sehr wahrscheinlich deutlich höhere Werte erreichen als in der Referenzperiode des Vortages. Da die Anlage jedoch den Flux bei Erreichen eines TMP von 1.200 mbar zum Schutz der Membran automatisch reduziert, liegen die Maximalwerte bei 1.200 mbar. Aufgrund der zu diesem Zeitpunkt sehr geringen Trübung im Zulauf zur Anlage ist davon auszugehen, dass es sich im Zeitraum der fehlenden Flockung um ein mechanisch irreversibles Organik-Fouling handelte. In den letzten Zyklen der Abbildung ist zu erkennen, dass selbst zwei oxidative Reinigungen nicht ausreichend waren, um den Start-TMP auf das Niveau des Vortages zurückzubringen.

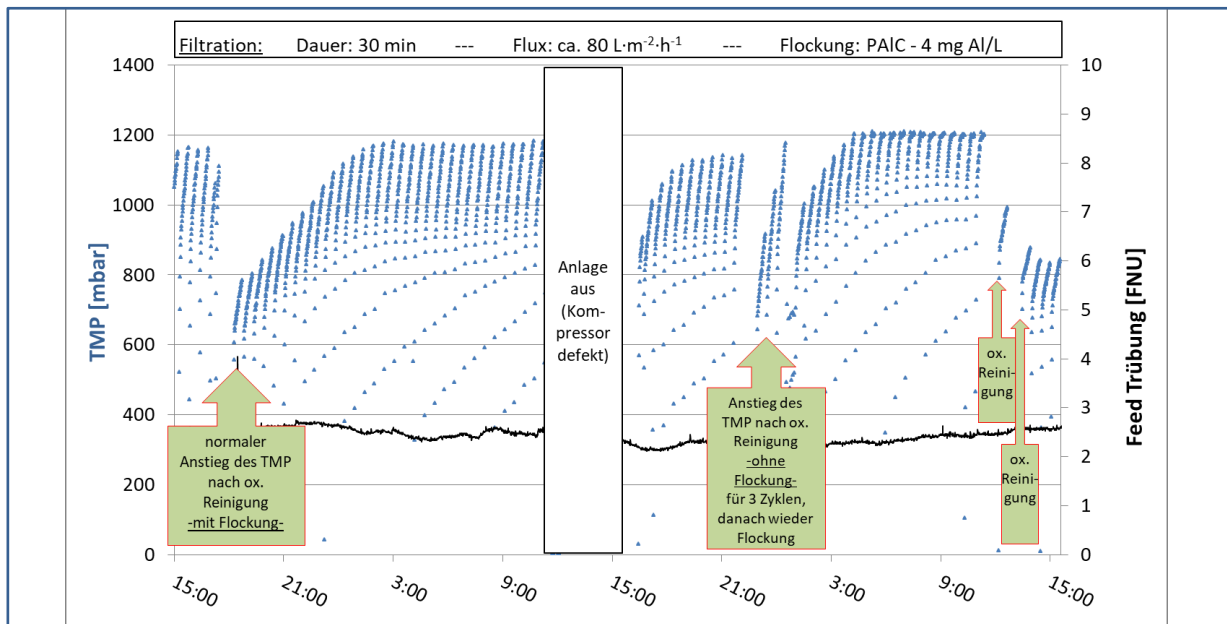


Abbildung 57: Einfluss der Flockung im OUT/IN-Prozess (November 2017)

Als weiteres Beispiel zum Einfluss einer fehlenden Flockung in der Kläranlage auf den nachfolgenden OUT/IN-Prozess dient Abbildung 58. In der ersten Filtrationsperiode kam es zu einem Ausfall der Fällmittel-Dosierung in der Kläranlage. Auch hier resultierte dies in einem rapiden Anstieg des TMP. Der maximal mögliche Wert wurde daraufhin seitens des Membranherstellers auf 1.500 mbar erhöht, weshalb hier deutlich höhere Drücke möglich waren. Der SAK₂₅₄ lag zu dem Zeitpunkt bei ca. 18 m⁻¹. In den folgenden Perioden erfolgte wieder eine Fällmittel-Dosierung in der Belebung, was sich deutlich positiv auf den OUT/IN-Prozess auswirkte. Mit durch die Flockung abnehmenden SAK₂₅₄-Werten im Zulauf zur Anlage stabilisierte sich der Membranprozess bei deutlich geringerem mittleren TMP. Wie im vorherigen Beispiel zeigt sich auch hier die Notwendigkeit einer Flockung und der damit verbundenen Elimination von Fouling verursachenden organischen Substanzen.

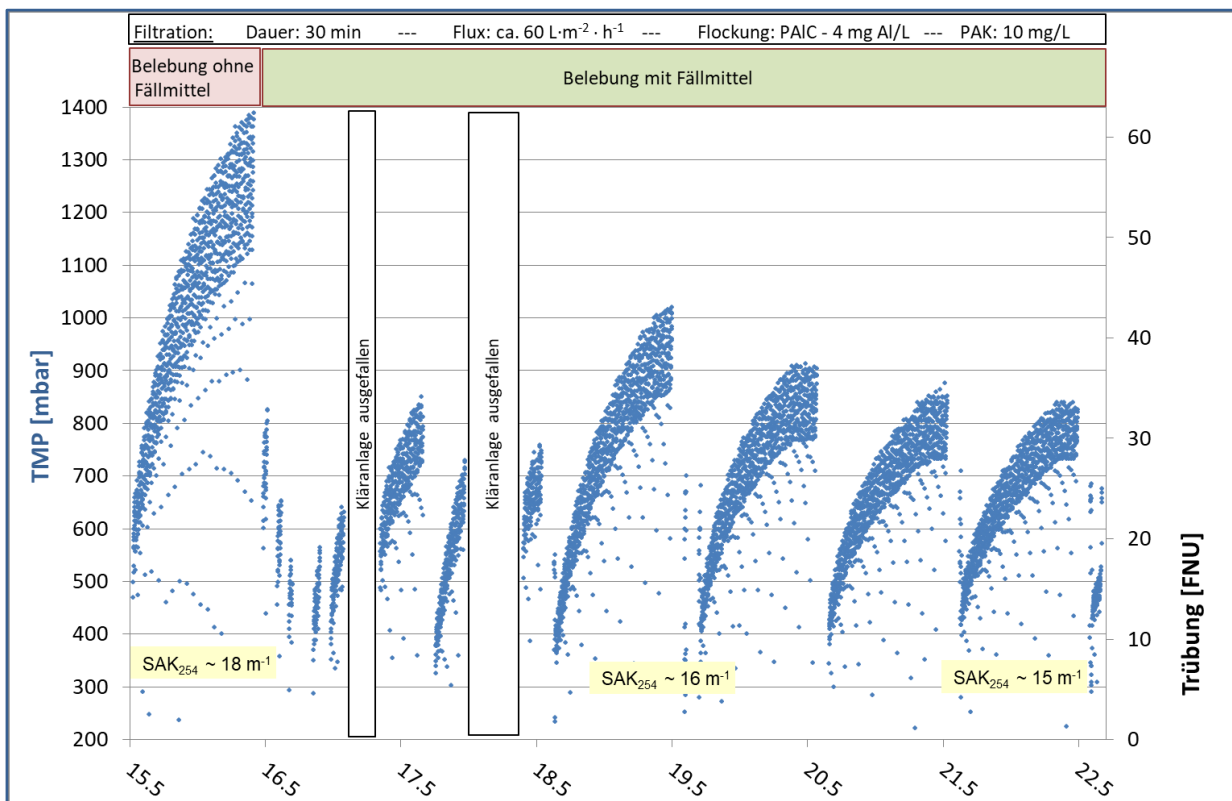


Abbildung 58: Einfluss einer fehlenden Flockung in der Kläranlage auf den OUT/IN-Prozess (Mai 2018)

7.6.5.2 Pilotierungsphase 2

Im Rahmen der IN/OUT-Pilotierung wurde neben der Simulation des Komplettausfalls der Flockung auch die Möglichkeit einer diskontinuierlichen Flockung untersucht, auch Precoating genannt. Beim Precoating findet eine Flockung nur zu Beginn eines Filtrationszyklus über einen gewissen Zeitraum statt. Da die Kosten für das Flockungsmittel einen großen Anteil an den gesamten Betriebskosten haben, kann ein Precoating erhebliche Einsparungen ermöglichen, wenn die Zulaufqualität diese Verfahrensvariante zulässt.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Flockung wurden in zwei Abschnitten durchgeführt, wobei im ersten Teil zusätzlich eine PAK-Dosierung erfolgte (kontinuierliche Dosierung bei 15 mg PAK/L). Im zweiten Teil wurde die Anlage ohne eine PAK-Dosierung betrieben. Somit konnte zusätzlich festgestellt werden, wie sich die PAK-Dosierung auf den Prozessbetrieb auswirkt. In beiden Untersuchungs-Abschnitten wurde mit kontinuierlicher Flockung gestartet und anschließend die Flockungszeit schrittweise auf 22,5 min (50 % der Filtrationsdauer), 11 min und 6 min reduziert. Danach erfolgte eine Betriebsphase komplett ohne Flockung, die in beiden Fällen bei dem maximal möglichen TMP von 1.500 mbar abgebrochen wurde. Anschließend wurde die Flockung zur erneuten Bewertung des Prozesses bei kontinuierlicher Flockung wieder in Betrieb genommen.

Die Ergebnisse des ersten Untersuchungs-Abschnittes sind in Abbildung 59 dargestellt. Aufgrund einer sich ändernden Zulaufqualität mit Schwankungen des SAK_{254} sowie einer stetig abnehmenden Trübung im Zulauf sind die einzelnen Prozessphasen schwierig zu vergleichen. Man sieht jedoch, dass sich die Reduzierung der Flockungsmitteldosierung bei ähnlicher Wasserqualität in einem Anstieg des mittleren TMP widerspiegelt. Dennoch kann der Permeabilitätsverlauf während der Dosierung als stabil bezeichnet werden. Dies ändert sich bei vollständigem

Verzicht auf die Flockung. In dieser Phase steigt in jedem Filtrationszyklus der Start-TMP (TMP direkt nach erfolgter Rückspülung) um etwa 10 mbar und der End-TMP (TMP direkt vor Rückspülung) um etwa 40 bis 50 mbar an, ein Indiz für ein Anwachsen von irreversiblen Fouling an der Membran. Nach einem Zeitraum von 22 Stunden wurde der Maximal-TMP von 1.500 mbar erreicht und die kontinuierliche Flockung wieder gestartet. Auf die Durchführung einer chemischen Reinigung wurde zunächst verzichtet, denn bereits die Wiederinbetriebnahme der Flockung zeigte eine deutliche Regeneration der Permeabilität. In den folgenden 10 Zyklen nahm der TMP stetig ab und erreichte letztendlich einen Start-TMP von 380 mbar und einen End-TMP von 530 mbar. Die nun folgenden chemischen Reinigungen (erst alkalisch, dann sauer) regenerierten das Modul vollständig und brachten den TMP auf sein normales Niveau zurück.

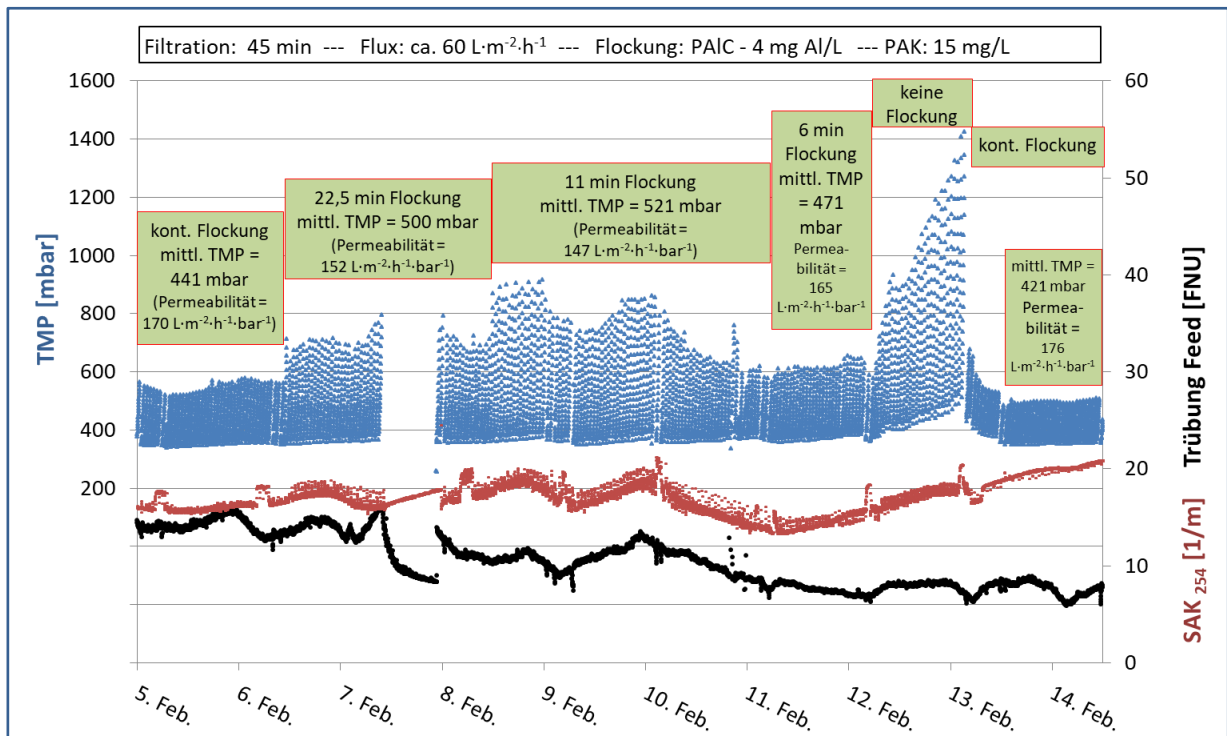


Abbildung 59: Einfluss der Flockung im IN/OUT-Prozess mit PAK-Dosierung (Februar 2019)

Vergleichbare Ergebnisse wurden für den zweiten Untersuchungs-Abschnitt erzielt, in dem keine zusätzliche PAK-Dosierung erfolgte (Abbildung 60). Bei nahezu gleichbleibender Zulaufqualität im Versuchszeitraum sieht man auch hier einen mit jeder Phase ansteigenden mittleren TMP, der aus der Reduzierung der Flockungsmitteldosierung von 45 min (kontinuierlich) auf 6 min resultiert. Wie schon zuvor war der Prozess in den einzelnen Phasen sehr stabil, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass auch mit einer diskontinuierlichen Flockung ein irreversibles Fouling an der Membran verhindert wird. Bei einem direkten Vergleich einer Flockung von 6 bzw. 45 min erhöht sich der mittlere TMP lediglich um etwa 40 mbar. Die Energiekosten für den Betrieb der Feedpumpe würden damit von $0,42 \text{ €Ct/m}^3$ auf $0,46 \text{ €Ct/m}^3$ steigen (Annahme spezifische Energiekosten = $0,17 \text{ €Ct/kWh}$), wohingegen die Kosten für das Flockungsmittel von $2,38 \text{ €Ct/m}^3$ auf $0,31 \text{ €Ct/m}^3$ sinken würden (Annahme: spezifische Chemikalienkosten = $0,5 \text{ €Ct/kg}$), was eine deutliche Betriebskosteneinsparung darstellt.

In der Phase ohne Flockung konnte der Prozess über 15 Stunden betrieben werden, bis auch hier der maximal mögliche TMP von 1.500 mbar erreicht wurde. Mit Abbildung 61 soll in verbesserter Auflösung gezeigt werden, dass sich der Prozess auch hier nach Wiederinbetriebnahme

der Flockung selbstständig regeneriert hat und der TMP bereits nach wenigen Zyklen wieder auf seinem Normalniveau war. Anders als in der ersten Pilotierungsphase (OUT/IN-Prozess), war somit nach dem Ausfall der Flockung eine chemische Reinigung nicht zwingend erforderlich.

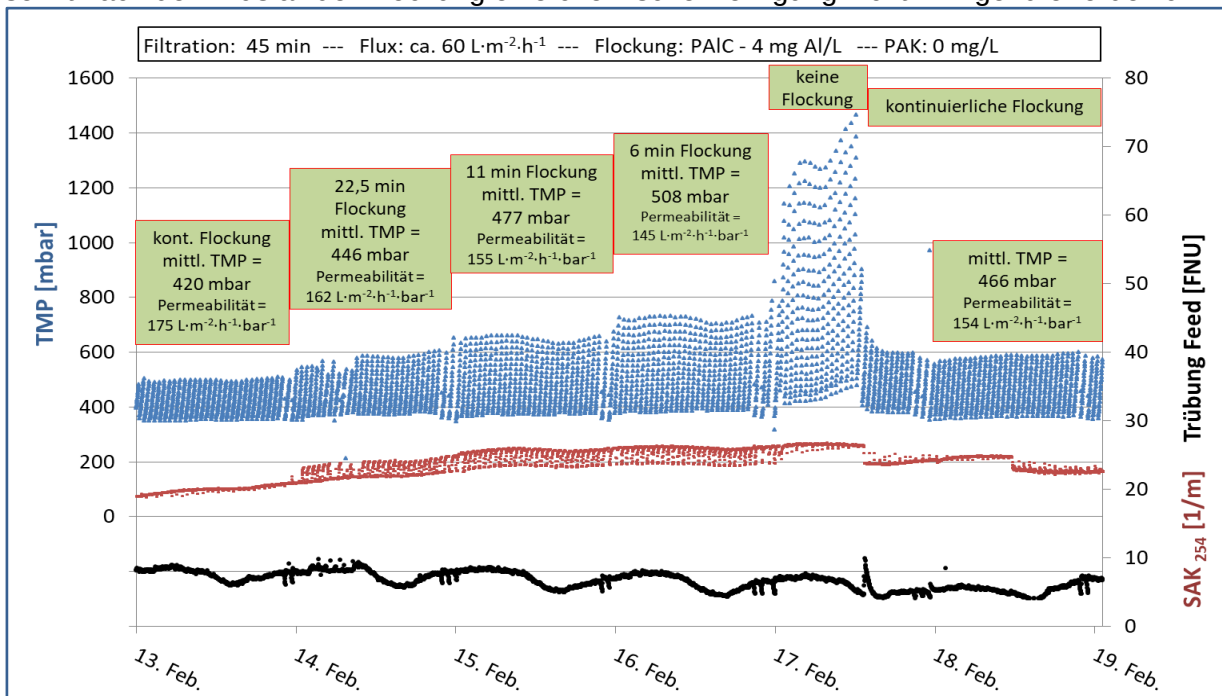


Abbildung 60: Einfluss der Flockung im IN/OUT-Prozess ohne PAK-Dosierung (Februar 2019)

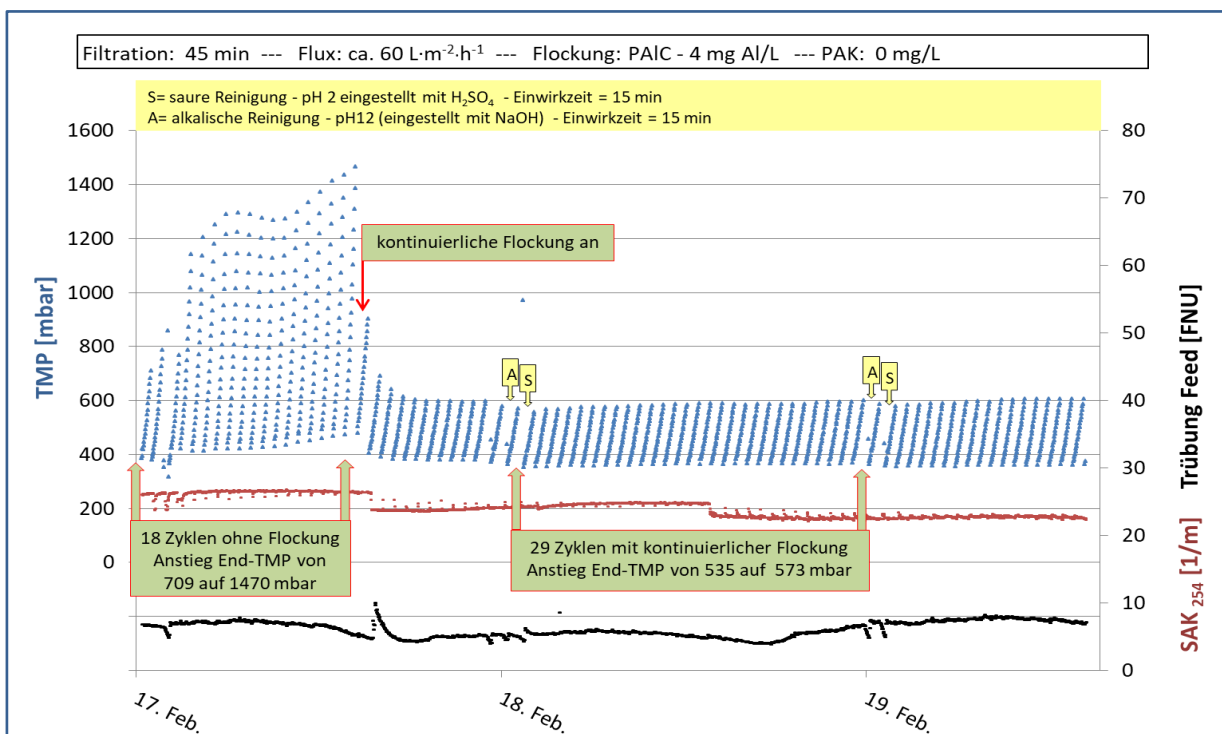


Abbildung 61: Einfluss der Reinigung nach einem Ausfall der Flockung im IN/OUT-Prozess

Beim Vergleich der beiden Untersuchungsabschnitte sind grundsätzlich im Verlauf der einzelnen Versuchsphasen keine signifikanten Unterschiede zu erkennen, die auf einen positiven oder negativen Einfluss einer PAK-Dosierung auf den Transmembrandruck hindeuten. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Zulaufqualitäten (z. B. höhere Trübungswerte im ersten Abschnitt) wäre

ein Direktvergleich der entsprechenden Prozessdaten zudem kritisch. Der Vergleich der in beiden Abschnitten durchgeführten Phasen ohne Flockung zeigt jedoch mit 22 h bzw. 15 h bis zum Erreichen des Maximal-TMP für den Fall mit PAK- bzw. ohne PAK-Dosierung einen deutlichen Unterschied, was grundsätzlich auf einen Effekt der PAK-Dosierung auf die Verminderung des irreversiblen Foulings schließen lässt.

7.7 Ergebnisse zur Optimierung der Pulveraktivkohledosierung

Die Versuche zur Optimierung des Adsorptionsprozesses im kombinierten PAK/UF-Prozess wurden im Rahmen der halbtechnischen Versuche in beiden Pilotierungsphasen durchgeführt. Die Grundlage für die Untersuchungen waren unter anderem Ergebnisse aus labortechnischen Versuchen, die bereits im Vorfeld des Projektes erfolgt sind (Hoffmann und Panglisch, 2018), aber auch Fragestellungen, die erst im Verlauf des Projektes aufgetreten sind. Auszüge aus den Laboruntersuchungen sind im Anhang 11.3 zu finden.

Die Versuche zur Adsorption waren im Rahmen der beiden Pilotierungsphasen jeweils Kurzzeitversuche von mehreren Stunden. Deshalb bestand die Möglichkeit, mehrere Untersuchungsschwerpunkte an einem Versuchstag zu bearbeiten. Dabei wurde die jeweils zu untersuchende Betriebseinstellung über drei Filtrationszyklen betrieben und der jeweils dritte Zyklus mittels einer Sammelprobe beprobt. Die Länge der Filtrationszyklen wurde im Rahmen der Kurzzeitversuche auf 30 min reduziert, um die Versuche möglichst an einem Tag durchführen zu können und damit die Anzahl der zu untersuchenden Proben im Zulauf zur Anlage gering zu halten. Der Zulauf wurde je nach Länge des Versuchstages zwei bis drei Mal über den Tag verteilt beprobt. Aufgrund teilweise aufgetretener Konzentrationsschwankungen in der Nachklärung (siehe Kapitel 7.1.2) wurde die zu jedem Versuch zugehörige Zulaufkonzentration aus den Ergebnissen der zwei bis drei Tagesproben interpoliert.

Die Bewertung des Adsorptionsprozesses erfolgte zum einen durch die Analyse der Summenparameter CSB, DOC und SAK₂₅₄ und zum anderen durch die Analyse der in Kapitel 7.3.1 beschriebenen Auswahl an Mikroschadstoffen. Neben der genannten Analytik wurde der Adsorptionsprozess zusätzlich durch die Auswertung der online gemessenen Werte für den SAK₂₅₄ bewertet.

Die eingesetzte Aktivkohle war, wenn nicht anders beschrieben, die auf Basis der Laboruntersuchungen ausgewählte Chemviron Pulsorb WP260 UF (siehe Kapitel 5.5). Diese Aktivkohle ist das vermahlene Produkt der ebenfalls kommerziell erhältlichen Chemviron Pulsorb WP260-90. In den Versuchen zum Einfluss der Partikelgröße der PAK wurde im Rahmen der ersten Pilotierungsphase die Chemviron Pulsorb WP260 UF noch weitergehend im Labormaßstab vermahlen und in den halbtechnischen Untersuchungen eingesetzt. In der zweiten Pilotierungsphase kam die Chemviron Pulsorb WP260-90 in ihrer originalen sowie in einer vom Hersteller speziell vermahlenen Variante zum Einsatz. Die Partikelgrößenverteilungen der eingesetzten Aktivkohlen sind im Anhang 11.2 zu finden.

Untersuchungsschwerpunkte waren der Einfluss der Dosierzeit der PAK (Einmaldosierung versus kontinuierliche Dosierung), der Einfluss der Partikelgröße der PAK sowie die Bildung von PAK-Agglomeraten in der PAK-Dosiersuspension (auch Stammsuspension genannt) und deren Einfluss auf den Adsorptionsprozess. Für den Adsorptionsprozess wurden in den Untersuchungen relativ kurze Kontaktzeiten vorgesehen, um den PAK/UF-Prozess ohne zusätzliche Behälter zur Erhöhung der Verweilzeit möglichst günstig in Bezug auf die Investitionskosten zu gestalten

und um eine mögliche Einbindung in bereits bestehende Anlagen ohne große Umbaumaßnahmen zu ermöglichen. Dennoch wurde für Vergleichszwecke in einigen Versuchen zur kontinuierlichen Dosierung der PAK die Kontaktzeit vor der Membran von 30 s (Kontaktzeit vorgegeben durch Verrohrung in den Pilotanlagen) auf 2 bzw. 6 min erhöht. In diesen Fällen wurde die PAK in den Feed-Tank der Anlage dosiert bei unterschiedlich eingestelltem Volumen im Tank. Für den Prozess der Einmaldosierung der PAK wurde diese zusätzliche Kontaktzeit nicht untersucht, da es aus wirtschaftlicher Sicht keinen Sinn macht, während der kurzen Zeit der Kohledosierung mehr Kontaktzeit zur Verfügung zu stellen.

7.7.1 Versuche zur Untersuchung des Adsorptionsprozesses ohne Flockungsstufe

Im Folgenden werden die Ergebnisse der halbtechnischen Versuche vorgestellt, bei denen der PAK/UF-Prozess ohne Flockung betrieben wurde. Die Versuche dienten dem Vergleich zu den vorherigen Versuchen im labortechnischen Maßstab (siehe Anhang 11.3), in denen ebenfalls der Adsorptionsprozess ohne Flockung untersucht wurde. Sie wurden in der Pilotierungsphase 2 (IN/OUT-Prozess) durchgeführt, da hier (wie in Kapitel 7.6.5.2 beschrieben) ein stabiler Betrieb der Anlage ohne eine Flockung über mehrere Stunden möglich war.

7.7.1.1 Einfluss der Dosierzeit der PAK (ohne Flockung)

Im Rahmen der früheren labortechnischen Untersuchungen (Hoffmann und Panglisch, 2018) zeigte eine Einmaldosierung der PAK gegenüber der kontinuierlichen Dosierung deutliche Vorteile. Bestätigt wurde das Ergebnis in einer vergleichbaren Studie bei ähnlichen Versuchsbedingungen (Ivančev-Tumbas et al., 2017). In beiden Studien wurde die Elimination einer Modellsubstanz aus einem synthetischen Modellwasser unter idealen Bedingungen untersucht.

Die Ergebnisse der großtechnischen Umsetzung im TECHNIKUM Dinslaken sind in Abbildung 62 (Versuchsreihe 1) und Abbildung 63 (Versuchsreihe 2) dargestellt. Untersucht wurden beide Prozesse – Einmaldosierung (Dosierzeit 6,5 min) sowie kontinuierliche Dosierung der PAK (Dosierzeit 30 min) – in zwei verschiedenen Versuchsreihen bzw. Versuchstagen. Die Betriebsbedingungen sowie die Zulaufqualität an den einzelnen Tagen können den Abbildungen entnommen werden. In der ersten Versuchsreihe wurde eine Doppelbestimmung (entsprechend zwei Filtrationsintervallen) durchgeführt, um einmalig die Reproduzierbarkeit der großtechnischen Versuche zu prüfen. Die Doppelbestimmung zeigt allgemein die sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche. Bestätigt wird damit weiterhin eine sehr geringe Messunsicherheit bei der in Auftrag gegebenen Mikroschadstoff-Analytik (siehe ebenfalls die Übersicht der Messunsicherheiten in Tabelle 3), die in der Praxis oftmals als deutlich fehlerbehaftet diskutiert wird. Man geht in der Regel von Messunsicherheiten von 20 bis 30 Prozent aus (DWA, 2015).

Der Verlauf der im Ablauf der Membran online gemessenen SAK_{254} -Werte ist jeweils im oberen Teil der Grafiken zu sehen. Bei der Einmaldosierung der PAK nehmen die relativen Ablaufwerte während der Zeit der PAK-Dosierung ab. Anschließend bildet sich eine Durchbruchkurve aus, die je nach Verteilung der PAK auf der Membranoberfläche bzw. in den Kapillaren unterschiedlich aussehen kann. Im Falle einer inhomogenen Verteilung steigen die Werte aufgrund von Filtrationsbereichen ohne oder mit nur wenig PAK sehr schnell wieder an und es kommt zu einem schnellen Durchbruch. Im vorliegenden Fall kam es jedoch in beiden Versuchsreihen zu einer typischen Durchbruchkurve ähnlich wie in einem Kornaktivkohlefilter. Dies zeigt, dass die UV-aktiven Substanzen auch nach Ende der PAK-Dosierung weiterhin durch die Kohleschicht auf der Membran entfernt werden. Analog dazu sieht man im unteren linken Teil der Abbildung

62, dass auch für die Mikroschadstoffe nach dem Ende der PAK-Dosierung - 2. Hälfte des Filtrationszyklus (16 – 30 min)- eine Elimination stattfindet, welche allerdings erwartungsgemäß geringer ausfällt als im ersten Teil des Zyklus (0 – 15 min), weil aufgrund des Durchbruchs der Störstoffe die Eliminationsrate zum Ende des Zyklus sinkt.

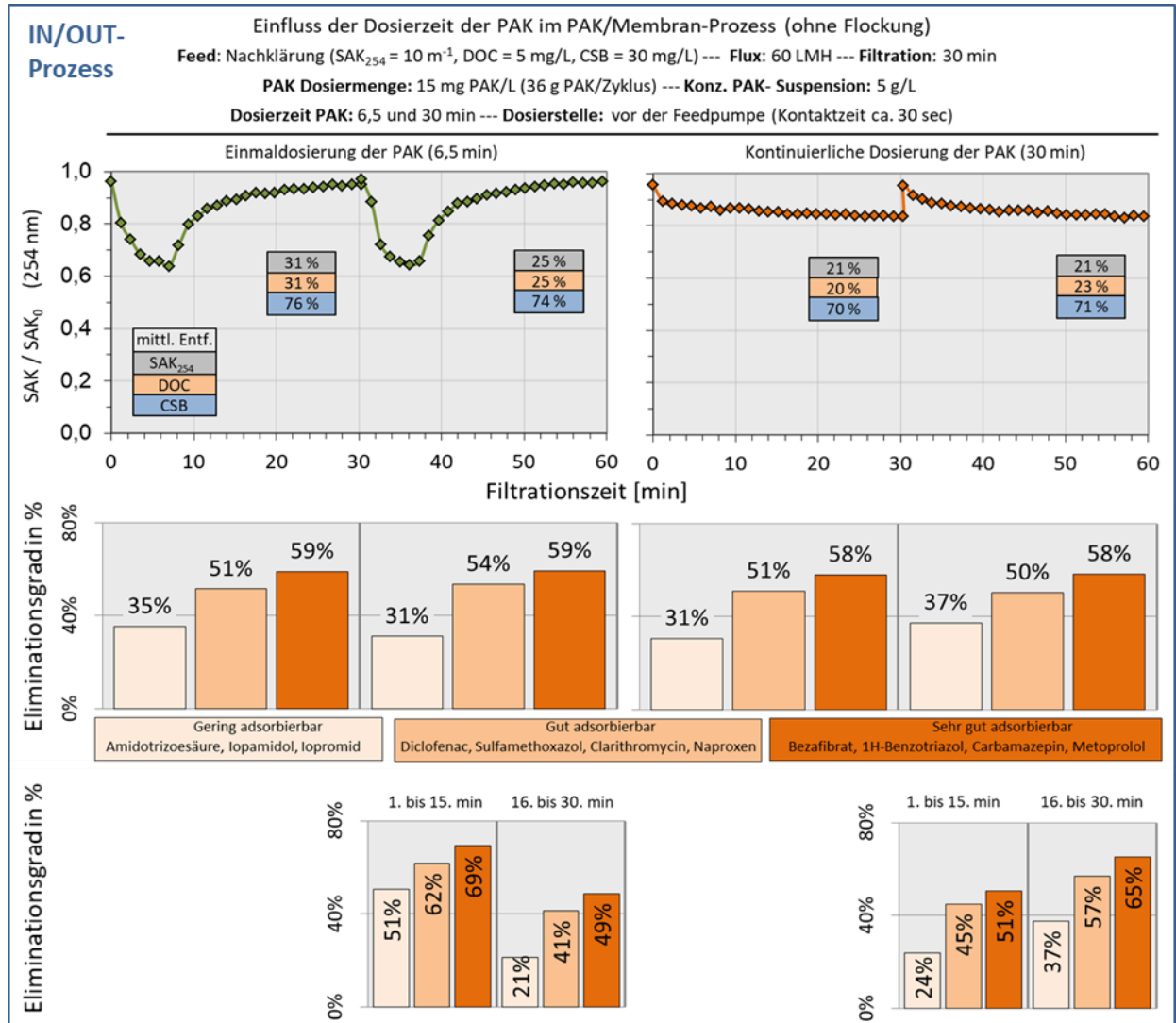


Abbildung 62: Einfluss der Dosierzeit der PAK im IN/OUT-Prozess ohne Flockung – 1. Versuchsreihe

Im Gegensatz zur Einmaldosierung nehmen die relativen Ablaufwerte des SAK_{254} im Falle der kontinuierlichen Dosierung mit zunehmender PAK-Menge im System stetig ab. Die Eliminationsrate ist zu Beginn des Filtrationszyklus deutlich ausgeprägter als zum Ende hin. Grund dafür ist, dass bei dieser Prozessführung zwar eine leicht vorbeladene PAK zur Membran gelangt (aufgrund der 30 s Kontaktzeit im System), diese PAK aber auch nach ihrer Ablagerung auf der Membranoberfläche weiterhin zur Elimination der organischen Substanzen beiträgt. Mit fortschreitender Filtration wird auch diese PAK zunehmend beladen, weshalb die Eliminationsrate zum Ende des Zyklus geringer wird. Die Ergebnisse der Mikroschadstoffanalyse, aufgeteilt in zwei Abschnitte des Filtrationszyklus (unterer rechter Teil der Abbildung 62), bestätigen ebenfalls, dass im Falle der kontinuierlichen Dosierung die Eliminationsrate in der zweiten Hälfte des Zyklus höher ist.

In beiden Versuchsreihen wurden die sehr gut adsorbierbaren Substanzen zwischen 54 und 61 % eliminiert, die gut adsorbierbaren Substanzen zwischen 44 und 54 % und die eher schlecht adsorbierbaren Mikroschadstoffe zwischen 20 und 37 % (Abbildung 62 Mitte bzw. Abbildung 63 unten). Ein Vergleich der entsprechenden Werte für die Einmaldosierung und der kontinuierlichen Dosierung mit einer Kontaktzeit von 30 s zeigt nur in der zweiten Versuchsreihe eine etwas höhere Elimination im Falle der Einmaldosierung. Erhöht man die Kontaktzeit jedoch von 30 s auf 2 min (Abbildung 63, rechte Seite), so erhöhen sich die Eliminationen für alle drei Mikroschadstoffgruppen und diese sind im Vergleich zum Prozess der Einmaldosierung nahezu identisch. Anders als erwartet, bietet die Einmaldosierung bei der großtechnischen Umsetzung also keine erkennbaren Vorteile gegenüber einer kontinuierlichen Dosierung der PAK.

Interessant ist darüber hinaus jedoch, dass es in der zweiten Versuchsreihe trotz einer doppelt so hohen Konzentration des Wassers an gelösten organischen Substanzen (gemessen als DOC) zu keiner geringeren Elimination der Mikroschadstoffe gekommen ist, was aufgrund einer höheren Konkurrenzadsorption denkbar gewesen wäre. Es ist also anzunehmen, dass geringere Kontaktzeiten günstig zur Vermeidung einer Konkurrenz durch den organischen Hintergrund sind, da die entsprechenden Substanzen aufgrund ihrer im Vergleich zu Mikroschadstoffen höheren Größe eher langsam adsorbieren.

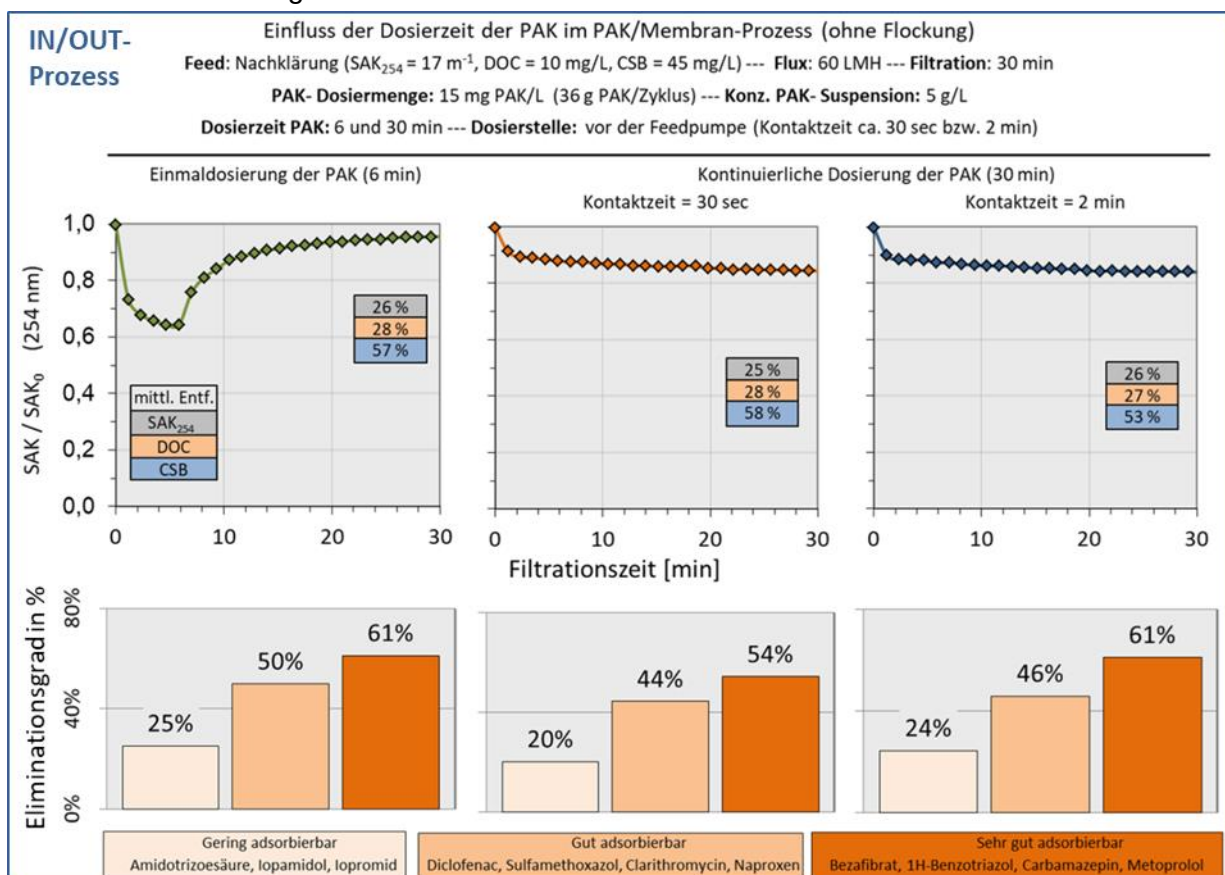


Abbildung 63: Einfluss der Dosierzeit der PAK im IN/OUT-Prozess ohne Flockung – 2. Versuchsreihe

7.7.1.2 Einfluss der Partikelgröße der PAK (ohne Flockung)

Beim Einsatz von Pulverkohle kann die Partikelgröße einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik der Adsorption haben, was sich im PAK/UF-Prozess ohne vorgeschalteten Kontaktreaktor positiv auf den Prozess auswirken kann (Matsui et al. (2005) und Hejman et al. (2009)).

Eigene diesbezügliche Untersuchungen im Labormaßstab (siehe Anhang 11.3) zeigten, dass während eines Filtrationszyklus von 30 min die Elimination von Diclofenac ($c_0=5$ mg/L) nahezu verdoppelt werden kann, wenn die PAK in einer fein vermahlene Variante zum Einsatz kommt. Die Partikelgröße der Standard-PAK lag dabei bei $28\text{ }\mu\text{m}$ (Median der Volumenverteilung), für die fein vermahlene PAK wurde die Größe mit $1\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt (Hoffmann und Panglisch, 2018). Für die innerhalb dieses Vorhabens durchgeführten halbtechnischen Versuche zum Einfluss der Partikelgröße der PAK war es wichtig, zwei Produkte zu verwenden, die sich in ihren Eigenschaften lediglich in der Partikelgröße unterscheiden. Eine vergleichbare Adsorptionskapazität musste im Vorfeld sichergestellt werden, weshalb beide PAKs aus einer Produktionscharge stammen sollten. Die für die Pilotierung nötigen Mengen konnten nicht im Labormaßstab hergestellt werden, weshalb der Hersteller (Chemviron Carbon GmbH) mit der Bereitstellung beauftragt wurde. Diese stellten zum einen das kommerziell erhältliche Standardprodukt „Pulsorb WP 260-90“ und zum anderen ein daraus produziertes feiner vermahlene Produkt zur Verfügung. Die mittlere Partikelgröße des Standardproduktes liegt bei $25\text{ }\mu\text{m}$ (Median der Volumenverteilung). Für die fein vermahlene PAK wurde die mittlere Größe zu $6\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Die jeweiligen Partikelgrößenverteilungen sind im Anhang 11.2 zu finden.

In einem Vorversuch zur Qualitätsprüfung der PAK wurde die zeitliche Elimination von Diclofenac aus synthetischem Modellwasser gemessen (siehe Abbildung 64). Es konnte gezeigt werden, dass sich die Kinetik der Adsorption für beide PAKs deutlich unterscheidet, da die fein vermahlene PAK den Störstoff signifikant schneller eliminiert. Nach ausreichender Kontaktzeit zeigen jedoch beide Produkte die gleiche Elimination, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um die gleiche Produktcharge handelt und dass der Vermahlungsprozess keine gravierenden Änderungen an der inneren Struktur oder an der Zugänglichkeit des inneren Porensystems der PAK-Partikel verursacht hat.

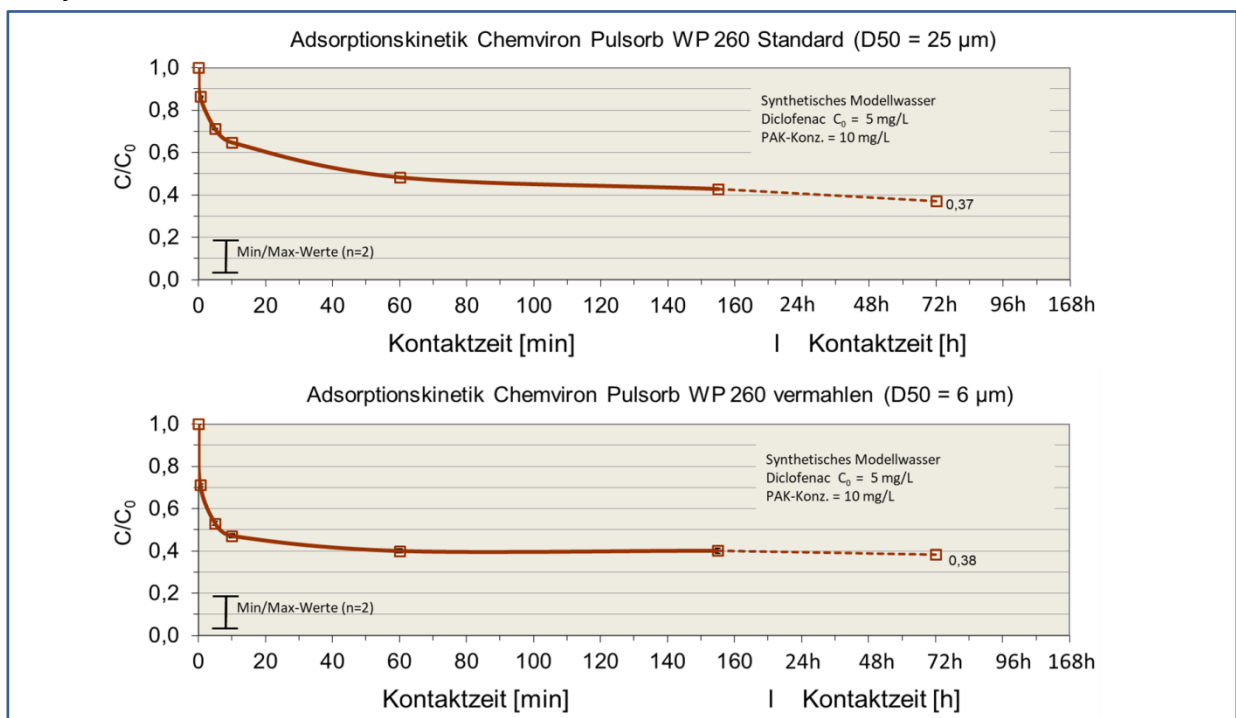


Abbildung 64: Kinetik-Vorversuch zur Qualitätsprüfung der PAK „Pulsorb WP 260-90“ sowie des daraus hergestellten feiner vermahlene Produktes

Die anschließenden halbertechnischen Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße der PAK fanden ebenfalls im Rahmen der Pilotierungsphase 2 statt. Beide PAKs kamen im Prozess der Einmaldosierung sowie auch im Prozess der kontinuierlichen Dosierung der PAK zum Einsatz. Die Ergebnisse in Abbildung 65 zeigen für beide Prozessvarianten deutliche Vorteile bei Verwendung der PAK mit der kleineren Partikelgröße. So wurde z. B. der SAK₂₅₄ mit der feiner vermahlenden PAK bei der Einmaldosierung 8 Prozentpunkte, bei der kontinuierlichen Dosierung 9 Prozentpunkte mehr reduziert. Grund dafür kann in der durch die feinere Vermahlung vergrößerten Adsorptionsfläche am äußeren Partikelrand liegen, die sowohl durch Bruchflächen als auch durch eine verbesserte Zugänglichkeit zu den Mikroporen verursacht werden kann und die eine Kapazität der PAK für größere organische Moleküle erhöhen kann (Matsui et al., 2010). Auch die Elimination der Mikroschadstoffe wurde mit dem fein vermahlenden Produkt verbessert. Der Eliminationsgrad der gut adsorbierbaren Substanzen bspw. lag um 11 Prozentpunkte (Einmaldosierung) bzw. 12 Prozentpunkte (kontinuierliche Dosierung) höher.

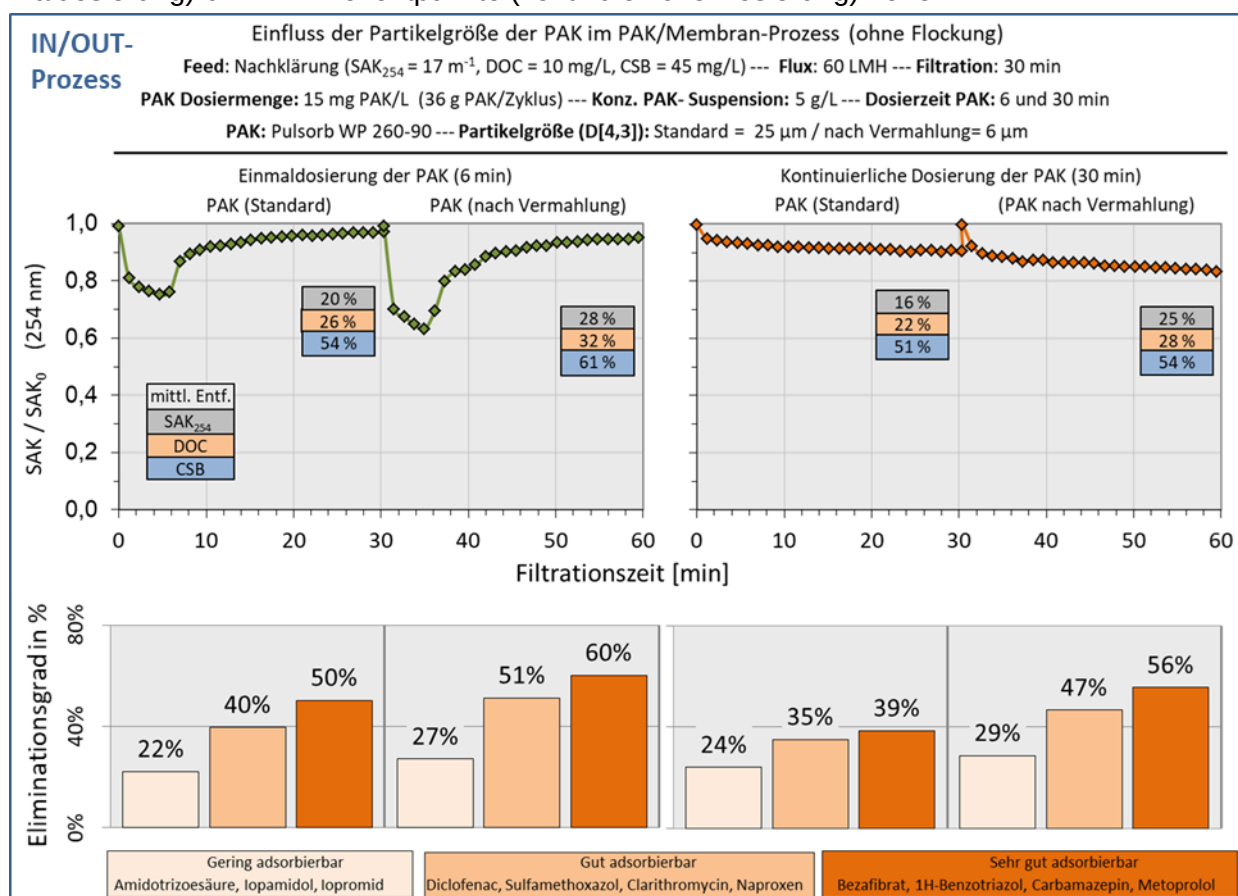


Abbildung 65: Einfluss der Partikelgröße der PAK im IN/OUT-Prozess ohne Flockung

7.7.1.3 Einfluss zusätzlicher Kontaktzeit (ohne Flockung)

Aus der vorherigen Diskussion kann geschlussfolgert werden, dass die kontinuierliche Dosierung der PAK keine Nachteile gegenüber einer Einmaldosierung der PAK zeigt. Deshalb wurde in dieser Versuchsreihe eine mögliche Optimierung der kontinuierlichen Dosierung untersucht, indem im Prozess die Kontaktzeit vor der Membran von 30 s auf 2,5 min erhöht wurde.

Die Versuche wurden ebenfalls mit den zwei Aktivkohlen verschiedener Partikelgrößen durchgeführt, um den Einfluss der schnelleren Kinetik bei abnehmender Partikelgröße der PAK zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 66 dargestellt. Für die PAK in Originalgröße

(25 µm) sind hinsichtlich der Elimination der Mikroschadstoffe nur leicht erhöhte Werte längerer Kontaktzeit zu erkennen. Die Reduktion der Summenparameter zeigt praktisch keine Veränderung. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Erhöhung der Kontaktzeit um 2 min für die Adsorptionskinetik einer PAK mit dieser Partikelgröße nicht ausreichend ist und man deutlich mehr Kontaktzeit zur Verfügung stellen müsste. Wesentlich größer ist der Effekt bei der fein vermahlenden Variante der PAK. Hier steigt der Eliminationsgrad der gut adsorbierbaren Substanzen von 56 auf 64 % und der Eliminationsgrad der gut adsorbierbaren Substanzen von 47 auf 55 %. Die Reduzierung der Konzentrationen der Summenparameter wird auch bei der fein vermahlenden PAK nicht erhöht. Würde man die höhere Elimination der Mikroschadstoffe aufgrund der zusätzlichen Kontaktzeit aus wirtschaftlicher Sicht betrachten, so fielen wahrscheinlich die deutlich höheren Investitionskosten für die längere Kontaktstrecke stark ins Gewicht. Eine leichte Erhöhung der PAK-Dosis wird vermutlich in vergleichbaren Eliminationen resultieren und dürfte am Ende wirtschaftlicher sein.

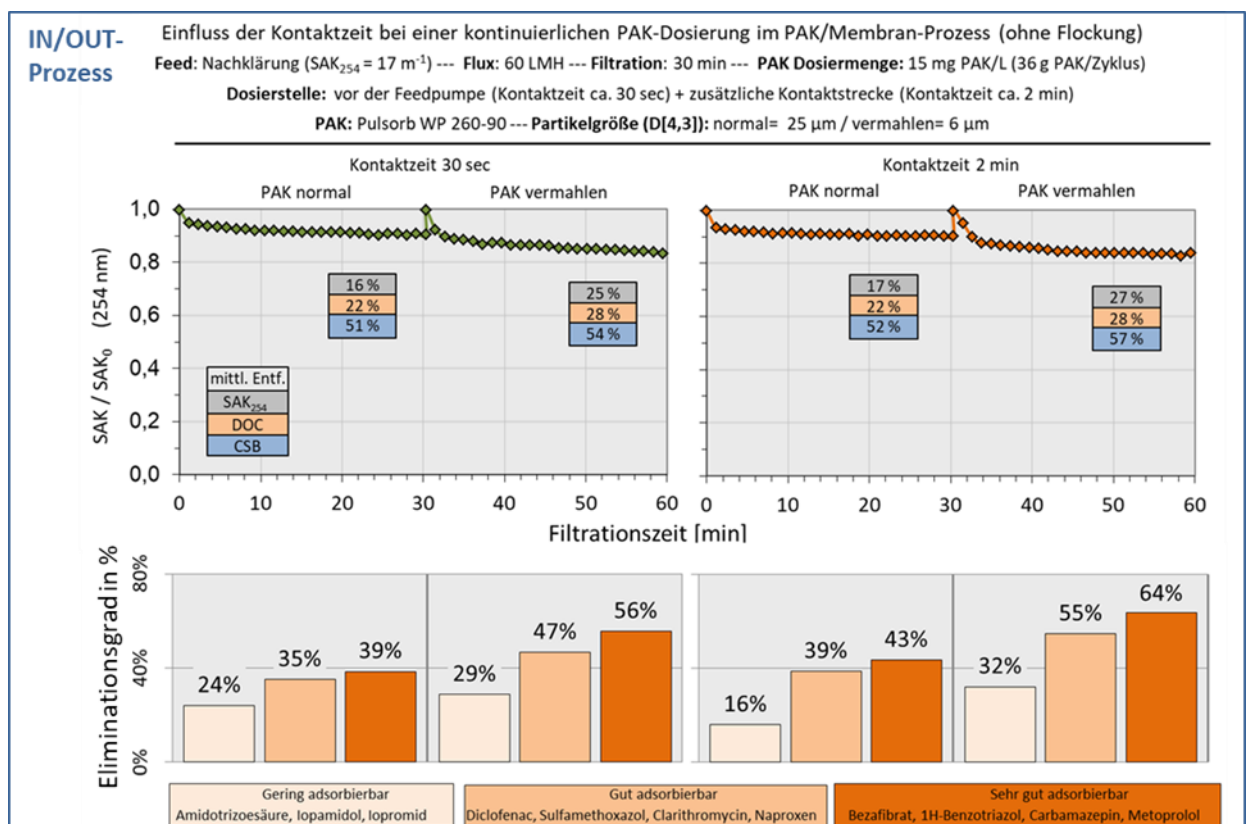


Abbildung 66: Einfluss der Kontaktzeit IN/OUT-Prozess ohne Flockung

7.7.2 Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess

Im folgenden Abschnitt wurde untersucht, inwiefern sich die Flockung im Prozess auf die Adsorption der Hintergrundorganik und der Mikroschadstoffe auswirkt. Auch diese Versuche wurden im Rahmen der Pilotierungsphase 2 (IN/OUT-Prozess) durchgeführt, da nur hier ein stabiler Prozess mit diskontinuierlicher Flockung möglich war. Beim Prozess der diskontinuierlichen Flockung wird das Flockungsmittel im Filtrationszyklus nur für einen Zeitraum von 6 min dosiert. Da dies zu Beginn des Zyklus geschieht, bezeichnet man es als „Precoating“ (Buchta, 2017). Durch das Precoating kann eine erhebliche Menge Flockungsmittel eingespart werden. Diese Verfahrensvariante ist jedoch nur dann möglich, wenn die damit verbundene geringere Elimination des

organischen Hintergrunds und der Fouling verursachenden Substanzen für den Betreiber akzeptabel ist bzw. keine Instabilitäten bei der Membranpermeabilität auslöst. Der Einfluss der diskontinuierlichen Flockung auf die Prozessstabilität wurde bereits in Kapitel 7.6.5.2 diskutiert. In der ersten Versuchsreihe war zunächst die Einmaldosierung der PAK (Dosierzeit 6,5 min) in Verbindung mit und ohne Precoating Untersuchungsschwerpunkt (Abbildung 67), in der zweiten Versuchsreihe der Einfluss der Flockung bei einer kontinuierlichen Dosierung der PAK (Abbildung 68).

Die Versuchsreihe beinhaltete die folgenden unterschiedlich verschalteten Prozesse:

- 1: Einmaldosierung der PAK ohne Flockung
- 2: Precoating zu Beginn des Filtrationszyklus bei gleichzeitiger Einmaldosierung der PAK
- 3: Precoating zu Beginn des Filtrationszyklus mit anschließender Einmaldosierung der PAK
- 4: Einmaldosierung der PAK zu Beginn des Filtrationszyklus mit anschließendem Precoating

Beim Vergleich der Ergebnisse der Versuche 1 und 2 wird ersichtlich, dass sich die Flockung negativ auf die Adsorption der Mikroschadstoffe auswirkt, da sich der Eliminationsgrad in den einzelnen Substanzgruppen deutlich verringert. Wenn die PAK gleichzeitig mit dem Flockungsmittel dosiert wird, werden die Konzentrationen der Gruppe der sehr gut adsorbierenden Substanzen bspw. zu 25 Prozentpunkte weniger eliminiert, die Konzentrationen der Gruppe der gut adsorbierbaren Substanzen sogar um 29 Prozentpunkte. Vermutlich wird die PAK in die sich bildenden Flocken eingeschlossen, was zu einem gehemmten Adsorptionsprozess an der Membran führt. Eine andere denkbare Erklärung ist der – nach Mitfällung bzw. Anhaftung der PAK - stattfindende Transport der Flocken innerhalb der Kapillare an das tote Ende des Moduls (Lerch, 2008). Aufgrund der dadurch verursachten, über die Kapillarlänge inhomogenen Verteilung der PAK, würde sie während der anschließenden Filtration nur mit wenig Wasservolumen in Berührung kommen und damit für eine Adsorption nur in erheblich geringerem Umfang als bei einer homogenen Verteilung zur Verfügung stehen.

Die schlechtere Ausnutzung der PAK für die Adsorption bei gleichzeitiger Dosierung mit dem Flockungsmittel zeigt sich auch bei Betrachtung der online gemessenen SAK_{254} -Werte im Versuch 2. Die durch den SAK_{254} im Wesentlichen erfasste Hintergrundorganik wurde nicht stärker eliminiert als bei alleiniger Dosierung von PAK in Versuch 1. Die Werte sind sogar etwas geringer. Auch zeigt sich ein schnelleres Durchbruchverhalten der organischen Substanzen, gemessen am SAK_{254} . Deutlich günstigere Durchbruchkurven ergaben sich in den Versuchen 3 und 4, bei denen das Precoating und die PAK-Dosierung zeitlich getrennt voneinander durchgeführt wurden. Das beste Ergebnis mit Flockung erzielt Versuch 3 mit den höchsten Eliminationsgraden sowohl für die Konzentrationen der Summenparameter als auch der Mikroschadstoffe.

Für einen PAK/UF-Prozess, bei dem auf eine kontinuierliche Flockung zur weitergehenden Elimination des organischen Hintergrunds oder der Fouling verursachenden Substanzen verzichtet werden kann, lässt sich damit für großtechnische Anlagen die Empfehlung ableiten, das Precoating zu Beginn des Filtrationszyklus und daran anschließend die Einmaldosierung der PAK durchzuführen.

In der zweiten Versuchsreihe war die kontinuierliche Dosierung der PAK Untersuchungsschwerpunkt (Abbildung 68). Die Untersuchungen beinhalteten die folgenden Prozesse:

- 1: Kontinuierliche Flockung ohne eine PAK-Dosierung
- 2: Kontinuierliche Flockung und kontinuierliche Dosierung der PAK
- 3: Kontinuierliche Dosierung der PAK ohne eine Flockung

In Versuch 1 der Versuchsreihe 2 (Abbildung 68, links) wurde der Eliminationsgrad für die Hintergrundsubstanzen allein durch die Flockung bestimmt. Er liegt für den SAK₂₅₄ bei 18 % und für den DOC bei 20 %. Die Elimination von Mikroschadstoffen wurde nicht betrachtet, da vorherige Versuche gezeigt haben, dass die Flockung dazu nicht geeignet ist. (siehe Kapitel 7.7.3).

Wie in der ersten Versuchsreihe wird beim Vergleich der Versuche 2 (Abbildung 68, Mitte) und 3 (Abbildung 68, Rechts) ersichtlich, dass sich bei gemeinsamer Dosierung die Flockung negativ auf die Adsorption der Mikroschadstoffe auswirkt. Allerdings ist der Unterschied hier deutlich geringer als bei der Einmaldosierung der PAK. Die Gruppe der sehr gut adsorbierenden Substanzen wird bspw. zu 10 Prozentpunkte weniger eliminiert, die Gruppe der gut adsorbierbaren Substanzen lediglich um 3 Prozentpunkte, wenn neben einer kontinuierlichen PAK-Dosierung auch eine kontinuierliche Flockung stattfindet.

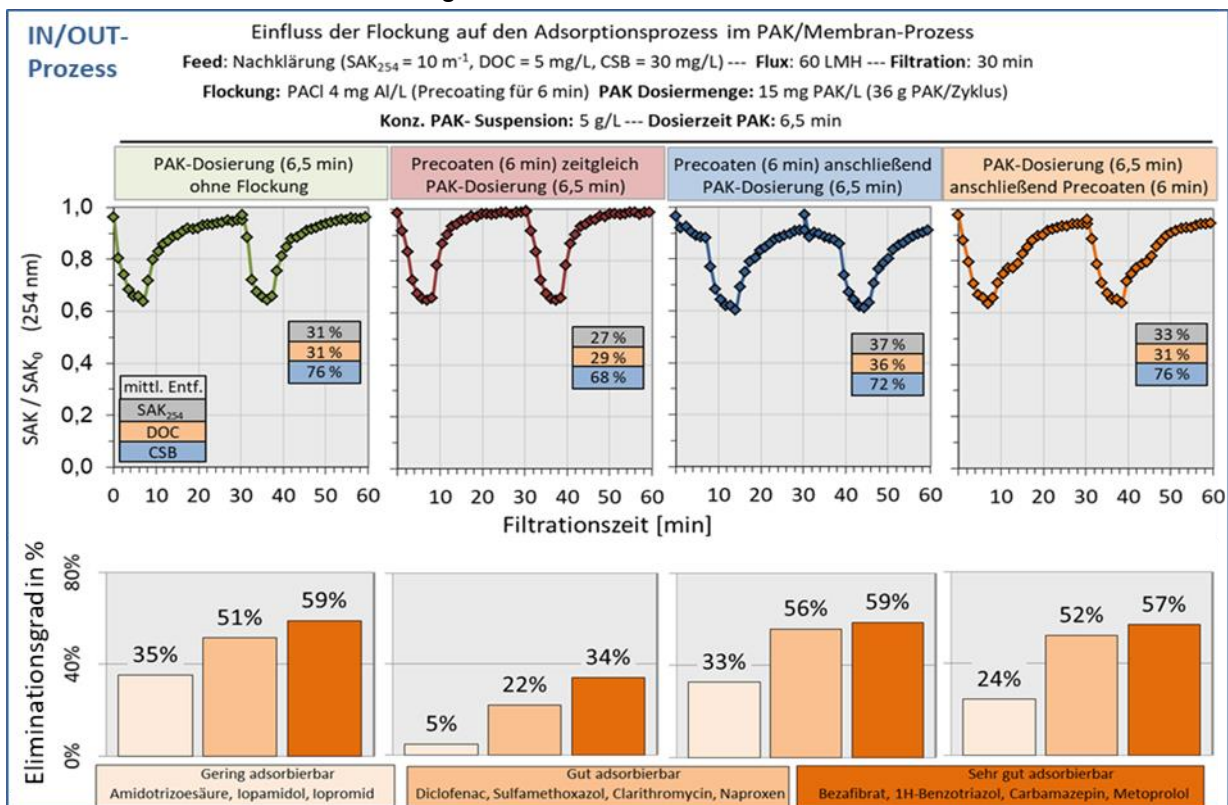


Abbildung 67: Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess bei der Einmaldosierung der PAK im IN/OUT-Prozess (Versuchsreihe 1)

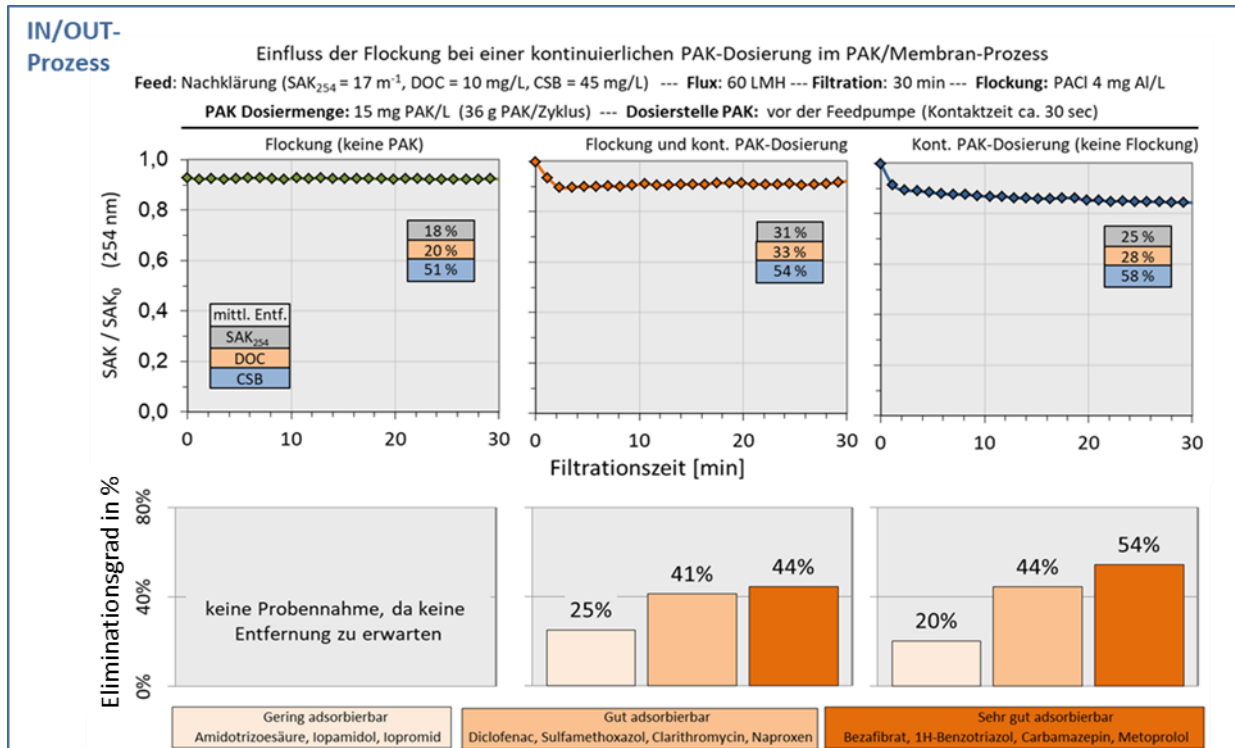


Abbildung 68: Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess bei der kontinuierlichen Dosierung der PAK im IN/OUT-Prozess (Versuchsreihe 2)

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Flockung im PAK/UF-Prozess sowohl bei der Einmaldosierung als auch bei der kontinuierlichen Dosierung der PAK negativ auf den Adsorptionsprozess auswirkt. Für eine spätere großtechnische Umsetzung kann somit die Prozesskombination eines Precoatings zu Beginn des Filtrationszyklus mit anschließender Einmaldosierung der PAK empfohlen werden. Muss für eine stabil verlaufende Permeabilität oder eine hinreichend hohe Elimination des organischen Hintergrunds eine kontinuierliche Flockung vorgesehen werden, so sollte die PAK kontinuierlich dosiert werden, da bei dieser Verfahrensvariante der negative Einfluss der Flockung im Vergleich zu einer Einmaldosierung der PAK geringer ausgefallen ist. Außerdem denkbar wäre die Einmaldosierung der PAK zu Beginn des Filtrationszyklus mit anschließender kontinuierlicher Flockung, was im Rahmen der Versuche jedoch nicht untersucht wurde.

7.7.3 Versuche zur Untersuchung des Adsorptionsprozesses mit Flockungsstufe

Der Hauptteil der Untersuchungen zur Optimierung der PAK-Dosierung fand in beiden Pilotierungsphasen inklusive einer Flockungsstufe statt, da der oben beschriebene negative Einfluss einer Flockung auf den Adsorptionsprozess erst zum Ende der zweiten Pilotierungsphase erkannt wurde.

7.7.3.1 Elimination von Mikroschadstoffen durch die Flockung

In der ersten Pilotierungsphase (OUT/IN-Prozess) sollte zunächst die Elimination von Mikroschadstoffen durch eine kontinuierliche Flockung untersucht werden. In Abbildung 69 sind die Ergebnisse dargestellt. Wie zu erwarten war, trägt die Flockungsstufe im PAK/UF-Prozess nicht zu einer Elimination der Mikroschadstoffe bei. Aufgrund von Schwankungen im Zulauf, bzw.

möglicher Fehler bei der Analytik der einzelnen Substanzen, liegt ein Großteil der Eliminationen im negativen Bereich.

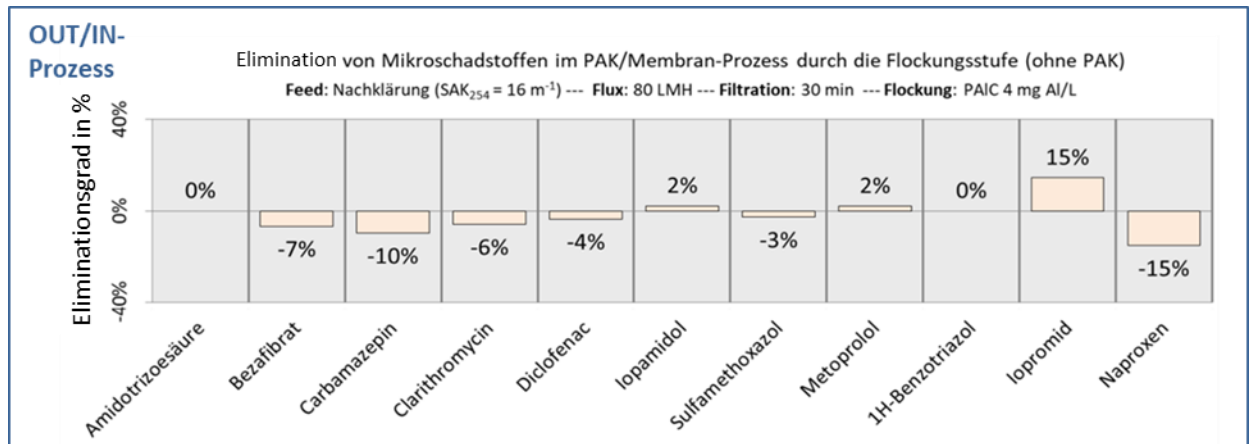


Abbildung 69: Elimination von Mikroschadstoffen im OUT/IN-Prozess durch die Flockungsstufe

7.7.3.2 Reproduzierbarkeit der halbtechnischen Versuche

Inwiefern die Ergebnisse aus den halbtechnischen Untersuchungen reproduzierbar sind, wurde für die zweite Pilotierungsphase bereits in Kapitel 7.7.1.1 diskutiert und soll an dieser Stelle auch für die erste Pilotierungsphase gezeigt werden. In den dargestellten Versuchen (Abbildung 70) erfolgte eine Doppelbestimmung an zwei aufeinanderfolgenden Versuchstagen. Die Prozessbedingungen sind ebenfalls der Abbildung zu entnehmen.

Auch in der ersten Pilotierungsphase zeigten die Versuche eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Der Eliminationsgrad der sehr gut adsorbierbaren Substanzen schwankt zwischen 69 und 74 %, der Eliminationsgrad der gut adsorbierbaren Substanzen zwischen 60 und 64 % und der Eliminationsgrad der gering adsorbierbaren Substanzen zwischen 28 und 36 %.

Es zeigt sich erneut die sehr geringe Messunsicherheit bei der in Auftrag gegebenen Mikroschadstoff-Analytik.

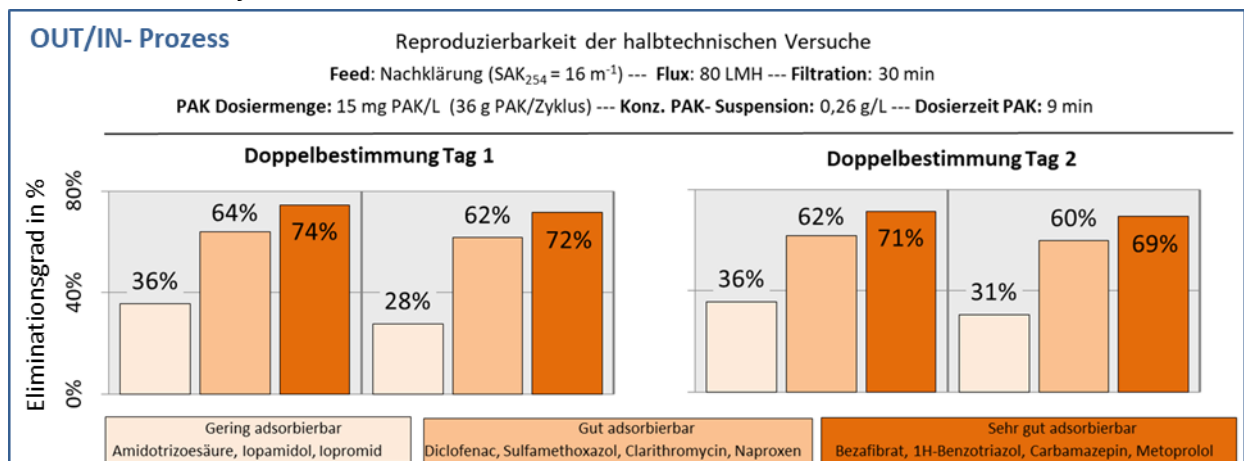


Abbildung 70: Reproduzierbarkeit der Versuche im OUT/IN-Prozess (mit Flockung von 4 mg AL/L)

7.7.3.3 Einfluss einer Bildung von PAK-Agglomeraten auf den Adsorptionsprozess

Für den technischen Einsatz einer PAK-Dosierung mit insbesondere bei einer Einmaldosierung hohen Dosierkonzentrationen müssen Faktoren berücksichtigt werden, die sich nachteilig auf

den Prozess auswirken können. Verbunden mit hohen Dosierkonzentrationen ist auch eine vergleichsweise stark konzentrierte PAK-Dosiersuspension. Diese kann je nach Konzentration der Dosiersuspension mehr oder weniger große PAK-Agglomerate enthalten. Bei einer Nichtbeachtung dieser Agglomerat-Bildung kann es zu veränderten Adsorptionseigenschaften der PAK-Schicht auf der Membran oder generell zu einer inhomogenen Verteilung der PAK an der Membranoberfläche kommen. Neben der Konzentration der Dosiersuspension spielen auch die Eigenschaften der PAK und dabei insbesondere die Größe der PAK-Partikel eine Rolle, da die Neigung zur Agglomeration in der Dosiersuspension mit abnehmender Partikelgröße steigt. Abbildung 71 verdeutlicht diese in Laborversuchen untersuchte Bildung von Agglomeraten mit zunehmender Konzentration der PAK-Dosiersuspension. Die verwendete PAK der Firma Jacobi hatte eine mittlere Partikelgröße von 5 µm (Median der Volumenverteilung) und hatte damit eine vergleichbare Größe wie die im Rahmen der halbtechnischen Versuche verwendete PAK Pulsorb WP260 UF.



Abbildung 71: Bild aus vorhergehenden Laboruntersuchungen - gereinigte Membran sowie PAK/MF-Labormodul bei Einmaldosierung verschieden stark konzentrierter PAK-Dosiersuspensionen (Hoffmann und Panglisch, 2018)

Bei einer Konzentration der PAK-Dosiersuspension von 3,6 g/L (praxisrelevante Konzentrationen liegen bei 10 g/L und mehr) sind auf der Membranoberfläche inhomogen verteilte PAK-Agglomerate zu erkennen. Eine unter dem Mikroskop durchgeführte Messung der Agglomerate zeigte, dass diese eine Größe von mehreren 100 µm aufweisen können. Diese großen Agglomerate bewirken zum einen eine schlechtere Adsorptionskinetik und zum anderen kommt es aufgrund ihrer inhomogenen Verteilung auf der Membranoberfläche zu Filtrationsflächen ohne oder mit wenig PAK. Eine geringer konzentrierte Dosiersuspension von 1,8 g/L zeigte eine leicht verbesserte Verteilung der PAK auf der Membran. Erst bei einer sehr geringen Konzentration in der Stammsuspension von 0,2 g/L sieht man eine homogene Verteilung der PAK auf der Membranoberfläche.

Die aus Agglomeraten gebildete Deckschicht zeigte im Rahmen der Laboruntersuchungen eine deutlich verringerte Elimination von organischen Modellsubstanzen in einem Filtrationszyklus bei Dosierung von PAK-Dosiersuspensionen in höheren Konzentrationsbereichen (siehe Anhang 11.3). Ein Grund hierfür wird in einer verschlechterten Adsorptionskinetik aufgrund längerer Diffusionswege innerhalb eines PAK-Agglomerats vermutet, ein Weiterer könnte in der inhomogenen Durchströmung der Deckschicht infolge nur partiell vorliegender Agglomerate bestehen.

Die Untersuchungen zum Einfluss einer Bildung von Agglomeraten im Rahmen der halbtechnischen Untersuchungen wurden in beiden Pilotierungsphasen durchgeführt. Die Ergebnisse des OUT/IN-Prozesses zeigt Abbildung 72. Die Ergebnisse des IN/OUT-Prozesses sind in Abbildung 74 dargestellt.

Für den OUT/IN-Prozess liegen keine Messdaten des SAK_{254} vor, weshalb nur die Ergebnisse der Mikroschadstoffanalytik dargestellt sind. Die Konzentration der PAK-Dosiersuspension wurde hier in mehreren Schritten von 26 auf 0,3 g/L verringert. Für den ersten Fall bedeutete dies eine Dosierung von ca. 600 mL Dosiersuspension in den ersten drei Minuten des Filtrationszyklus. Im Gegensatz dazu mussten in dem Versuch mit einer Konzentration der PAK-Dosiersuspension von 0,3 g/L insgesamt 58 Liter Suspension, ebenfalls in den ersten drei Minuten, dosiert werden. Zum Ansetzen der Dosiersuspension wurde in allen Versuchen das Wasser der Nachklärung verwendet.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig einen Einfluss von PAK-Agglomeraten auf den Prozess. Mit abnehmender Konzentration der PAK-Dosiersuspension erhöhten sich für alle drei Mikroschadstoff-Gruppen die Eliminationsgrade. Die gut adsorbierbaren Substanzen wurden bspw. um 25 Prozentpunkte besser eliminiert. Für die gering adsorbierbaren Substanzen konnte der Eliminationsgrad verdoppelt werden.

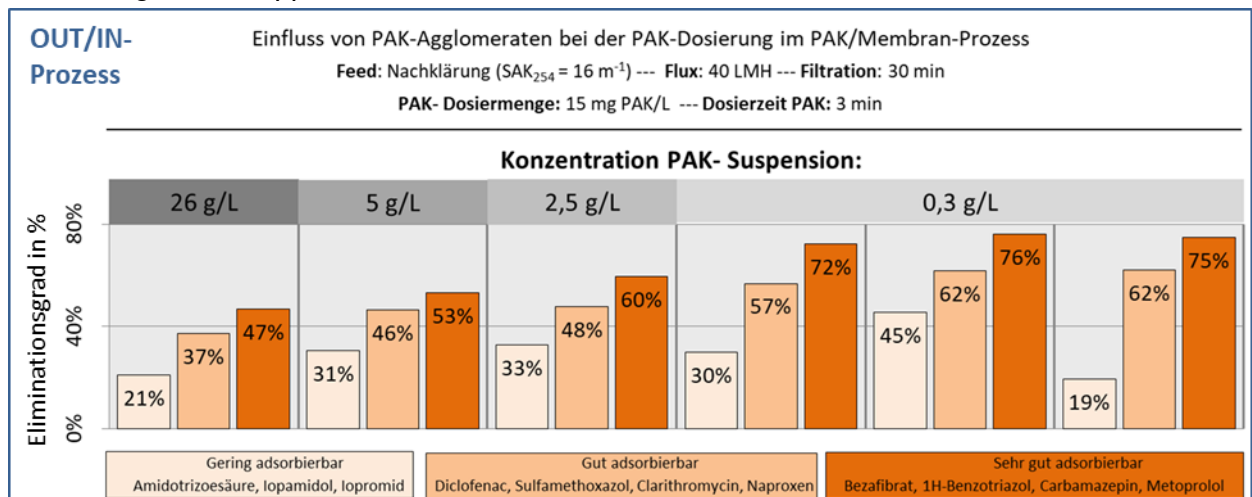


Abbildung 72: Einfluss von PAK-Agglomeraten bei der PAK-Dosierung im OUT/IN-Prozess (kontinuierliche Flockung mit 4 mg Al/L)

Eine Erklärung für die verringerte Effektivität des Adsorptionsprozesses durch PAK-Agglomerate wird bei genauerer Betrachtung der unterschiedlich ausgebildeten PAK-Deckschichten auf der Membran des OUT/IN-Prozesses deutlich (Abbildung 73). Bei der Dosierung einer PAK-Dosiersuspension mit einer hohen Konzentration (26 g/L) wird die Kohle ungleichmäßig und wenig flächendeckend auf den Membranfasern verteilt. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil der PAK im folgenden Filtrationsprozess nicht durchströmt wird und somit keinen Beitrag zum Adsorptionsprozess leistet.

Die Dosierung einer PAK-Dosiersuspension mit geringer Neigung zur Agglomeration hingegen (Konzentration PAK-Dosiersuspension = 0,3 g/L) zeigt eine deutlich bessere Verteilung der PAK, jedoch nicht vergleichbar mit der in den Aufnahmen aus den Laborversuche erkennbaren optimalen Verteilung (Abbildung 71, rechtes Bild). Ein Grund hierfür kann in der unterschiedlichen Modulgeometrie liegen. Im Großmodul kommt es im Vergleich zum Labormodul konstruktionsbedingt (aufgrund einer höheren Packungsdichte an Membranfasern) zu einer deutlich schnelleren Aufkonzentrierung des Feed während der Dosierung der PAK, was zu einer Bildung von Agglomeraten innerhalb der Dosierzeit führen kann. Außerdem denkbar ist die Aufkonzentrierung entlang der Membran. Hier bietet das Großmodul mit einer Länge von 2 m ungünstigere

Bedingungen gegenüber dem Labormodul mit einer Länge von nur 0,2 m. In den Vor-Ort-Ver-
suchen konnte während der PAK-Dosierung eine Zunahme der Größe der PAK-Agglomerate
vom Eintritt ins Modul bis zur Ablagerung der PAK an der Membran beobachtet werden.

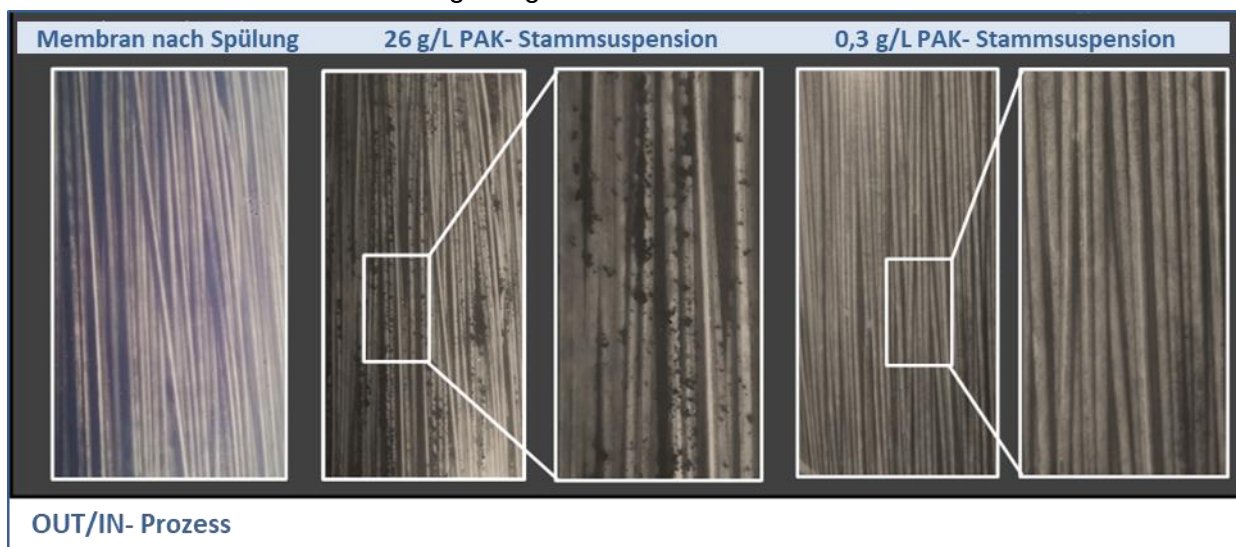


Abbildung 73: Bild einer gereinigten Membran sowie des PAK/UF-Prozesses (OUT/IN) bei Einmaldosie-
rung verschieden stark konzentrierter PAK-Dosiersuspensionen (Dosierung von 0,3 g/m²)

Für den IN/OUT-Prozess (Abbildung 74) sind im oberen Teil der Darstellung die Messdaten des
SAK₂₅₄ gezeigt und im unteren Teil die Ergebnisse der Mikroschadstoffanalytik. Die getesteten
Konzentrationen der PAK-Dosiersuspension wurden hier schrittweise von 20 auf 0,2 g/L verrin-
gert. Für den ersten Fall bedeutete dies eine Dosierung von ca. 1,2 L Dosiersuspension in den
ersten vier Minuten des Filtrationszyklus. Der zweite Fall hingegen benötigte insgesamt 120 L
Dosiersuspension. Aufgrund der großen Menge an PAK-Dosiersuspension wurde somit in den
ersten zwei Minuten des Filtrationszyklus ausschließlich die PAK-Dosiersuspension filtriert. Zum
Ansetzen der Dosiersuspension wurde auch hier das Wasser der Nachklärung verwendet.

Die Ergebnisse zeigen erneut einen deutlichen Einfluss von PAK-Agglomeraten auf den
PAK/UF-Prozess. Mit abnehmender Konzentration der PAK-Dosiersuspension erhöhten sich
auch hier die Eliminationsgrade für alle drei Mikroschadstoff-Gruppen. Ein Vergleich der Ergeb-
nisse zeigt, dass bei der höchsten Konzentration (20 g/L) im Vergleich zur niedrigsten Konzent-
ration (0,2 g/L) die sehr gut adsorbierbaren Substanzen bspw. um 42 Prozentpunkte schlechter
eliminiert werden. Jedoch ist auch der Prozess mit einer Konzentration von 2 g/L noch deutlich
negativ beeinflusst, denn im Vergleich zur Konzentration von 0,2 g/L werden die sehr gut adsor-
bierbaren Substanzen nur zur Hälfte eliminiert. Die Ergebnisse der SAK-Messung zeigen für die
Versuche von 2 bis 20 g/L eine Reduktion in den ersten Minuten der PAK-Dosierung und einen
anschließenden schnellen Durchbruch der mit dem SAK₂₅₄ gemessenen Substanzen. Nach dem
Ende der PAK-Dosierung findet nahezu keine Reduktion mehr statt. Anders stellt sich die Durch-
bruchskurve für die geringste Konzentration der PAK-Dosiersuspension von 0,2 g/L dar. Hier
erfolgte die Zugabe der PAK in den ersten zwei Minuten des Filtrationszyklus und man erkennt
deutlich, dass auch nach der Dosierphase eine Reduktion des SAK₂₅₄ stattfindet, weil sich ver-
mutlich nur in diesem Fall die PAK homogen verteilt auf der Membranoberfläche befindet.

Auch die Mikroschadstoffe werden in diesem Fall noch nach dem Ende der PAK-Dosierung eli-
miniert, was die im unteren Teil der Abbildung 74 dargestellten Ergebnisse belegen. Für die dort
dargestellten Versuche mit 2 und 0,2 g/L PAK-Dosiersuspension wurde die Probennahme der

Mikroschadstoffe in drei Zeitabschnitte aufgeteilt: die ersten zehn Minuten, die mittleren zehn Minuten sowie die letzten zehn Minuten des Filtrationszyklus. Für eine Konzentration von 2 g/L findet, analog zu den SAK-Ergebnissen, eine Mikroschadstoff-Elimination fast ausschließlich in den ersten zehn Minuten statt, wo auch die Dosierung der PAK stattfindet. Für die Konzentration von 0,2 g/L ergaben sich die höchsten Eliminationsgrade der sehr gut und gut adsorbierbaren Substanzen in der Mitte des Filtrationszyklus. Die gering adsorbierbaren Substanzen werden im ersten Drittel am meisten eliminiert. Dieses Verhalten kennt man auch von anderen Adsorptionsprozessen wie bspw. GAK-Filtern, in denen in der Regel ebenfalls die schlecht adsorbierbaren Röntgenkontrastmittel zuerst durchbrechen. Für alle drei Substanzgruppen findet selbst im letzten Drittel des Filtrationszyklus noch eine sehr hohe Elimination statt, was auf eine optimierte Ausnutzung der PAK im Prozess hindeutet.

Ein Blick ins Modulinnere war bei der IN/OUT-Filtration nicht möglich. Es kann jedoch vermutet werden, dass auch hier eine nicht optimale Verteilung der PAK im System zu den deutlich schlechteren Ergebnissen im Falle der hohen Konzentrationen der PAK-Dosiersuspension geführt hat.

Bei einem Vergleich beider Prozesse wird deutlich, dass der IN/OUT-Prozess wesentlich mehr durch die Bildung von PAK-Agglomeraten beeinflusst wird, da die Ergebnisse der Versuche mit hoch konzentrierten PAK-Dosiersuspension signifikant schlechter sind. Ein Grund dafür kann in der höheren Überströmungsgeschwindigkeit in den Kapillaren beim IN/OUT-Prozess liegen. Untersuchungen von Panglisch (2001) haben gezeigt, dass sich größere Partikel im IN/OUT-Prozess erst in einer mit der Partikelgröße wachsenden Entfernung vom Einströmquerschnitt auf der Membranoberfläche ablagern und bei Überschreitung eines Grenzdurchmessers sogar bis an das tote Ende des Moduls transportiert werden. Wie bereits im Kapitel zum Einfluss der Flockung auf den Prozess beschrieben (Kapitel 7.7.2), kommt es dadurch zu einer über die Kapillarlänge inhomogenen Verteilung der PAK mit den ebenfalls oben beschriebenen negativen Auswirkungen für die Adsorption.

In einer späteren großtechnischen Umsetzung eines PAK/UF-Prozesses ist somit eine möglichst geringe Konzentration der PAK-Dosiersuspension oder eine Verdünnung kurz vor der Dosierung anzustreben. Ebenfalls vorteilhaft für eine homogene Verteilung der PAK können sich ein kleiner Filtratfluss, eine geringe Kapillarlänge sowie ein großer Kapillarquerschnitt auswirken. Hier wären in Bezug auf den letzten Punkt Untersuchungen mit Membranmodulen mit einem größeren Kapillardurchmesser, anstatt der hier verwendeten 0,9 mm zu empfehlen.

Für die jeweils geringsten Konzentrationen der PAK-Dosiersuspension (OUT/IN-Prozess: 0,3 g/L und IN/OUT-Prozess: 0,1 g/L) kann ein Vergleich der beiden Prozesse hinsichtlich der Mikroschadstoff-Elimination durchgeführt werden. Bei den jeweiligen Versuchen wurden die Prozessparameter identisch mit einem Flux von $40 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Filtrationszeit von 30 Minuten gewählt. Außerdem war die Konzentration der Hintergrundorganik ($\text{SAK}_{254}=16 \text{ m}^{-1}$), die Einfluss auf die Elimination der Mikroschadstoffe nehmen kann, vergleichbar. In beiden Versuchen erfolgte eine kontinuierliche Flockung mit 4 mg Al/L.

Der direkte Vergleich zeigt, dass der OUT/IN-Prozess deutlich höhere Eliminationsgrade für die drei Mikroschadstoffgruppen erreicht hat. Die Ergebnisse der sehr gut adsorbierbaren Substanzen liegen bspw. bei 76 % im OUT/IN-Prozess und bei nur 57 % im IN/OUT-Prozess. Auch die gering adsorbierbaren Substanzen zeigen im OUT/IN-Prozess eine nahezu doppelt so hohe Elimination. Dieses Ergebnis lässt sich erneut mit einer schlechteren Verteilung der Aktivkohle auf

der Membranoberfläche im IN/OUT-Prozess erklären. Allerdings konnte auch beim OUT/IN-Prozess im Falle der Dosierung hoher PAK-Dosiersuspensionen beobachtet werden, dass sich ein größerer Teil der PAK im oberen Teil des Moduls angereichert hat, jedoch waren diese Bereiche meist in Bewegung, weshalb hier ein ständiger Kontakt mit dem aufzubereitenden Wasser stattgefunden hat.

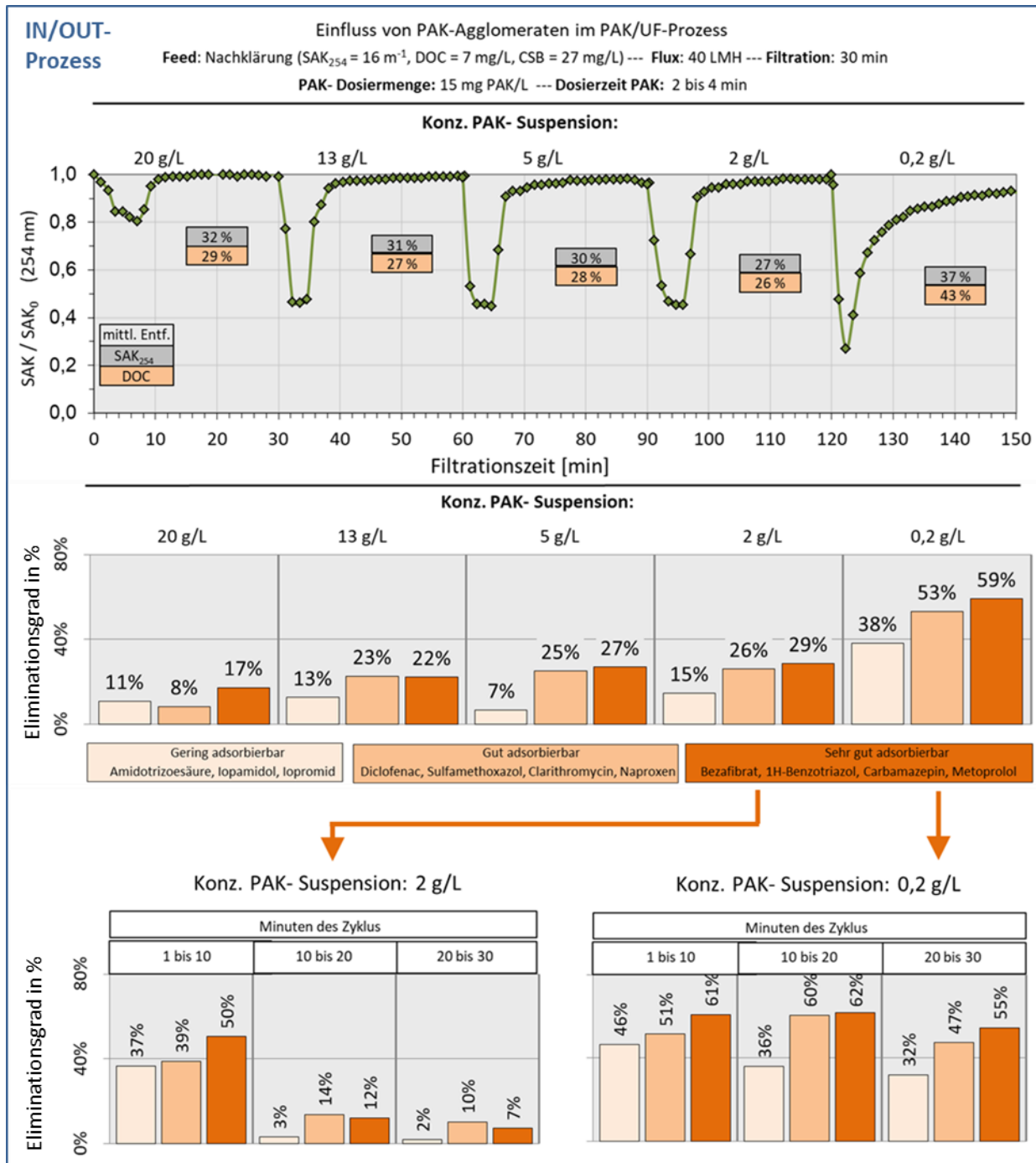


Abbildung 74: Einfluss von PAK-Agglomeraten bei der PAK-Dosierung im IN/OUT-Prozess (kontinuierliche Flockung mit 4 mg Al/L)

Ein im IN/OUT-Prozess stärker ausgeprägt negativer Einfluss der Flockung wäre ebenfalls denkbar, ist jedoch bei Betrachtung der Ergebnisse aus den Versuchen ohne Flockung (Abbildung 62, Kapitel 7.7.1.1) unwahrscheinlich, denn auch dort erzielte der IN/OUT-Prozess bei vergleichbaren Bedingungen eine Elimination der sehr gut adsorbierbaren Substanzen von unter 60 %.

Nach Abschluss der Untersuchungen zur Agglomerat-Problematik wurde aufgrund der sehr gering konzentrierten optimalen PAK-Dosiersuspensionen Kontakt zu einem Hersteller von großtechnischen PAK-Dosieranlagen (Sülzle Kopf Anlagenbau) aufgenommen, um abzuklären, ob derart niedrig konzentrierte Dosiersuspensionen großtechnisch umsetzbar sind. Es wurde zunächst bestätigt, dass praxisrelevante Konzentrationen in bekannten PAK-Aufbereitungsprozessen im Bereich von 20 g/L oder höher liegen. Eine Reduzierung der Konzentration auf ca. 5 g/L bei gleichzeitiger Erhöhung des für die Benetzung der PAK notwendigen Treibwasserstromes ist aus Sicht des Anlagenbauers auch großtechnisch denkbar. Ggf. sind auch noch geringere Konzentrationen praktisch möglich.

Eine andere, allerdings verfahrenstechnisch etwas aufwändigere Möglichkeit, wäre es, die ebenfalls im Rahmen der halbtechnischen Versuche durchgeführte Variante, die stärker konzentrierte Dosiersuspension erst kurz vor der Dosierung zu verdünnen und damit die Agglomerate der Dosiersuspension aufzulösen. Hierbei würde die pro Zyklus benötigte Menge an PAK in einem separaten Suspensionstank (Verwendung von Rohwasser, wie auch bei der Pilotierung) auf eine optimale Konzentration verdünnt werden. Im Anschluss an eine Membranspülung würde diese vorverdünnte Dosiersuspension in den ersten Minuten des Zyklus filtriert und somit die fein verteilte PAK an die Membranoberfläche angeschwemmt werden. Im restlichen Verlauf der Filtration kann dann die Dosiersuspension für den nächsten Zyklus vorbereitet werden. Da dies nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, könnte ein einziger Suspensionstank auch mehrere Membranstraßen mit PAK versorgen.

7.7.3.4 Einfluss der Filtrationszeit auf den Adsorptionsprozess

In beiden Pilotierungsphasen wurde die Filtrationszeit in allen Versuchen zur Adsorption konstant auf 30 min eingestellt, um die Versuche vergleichbar zu machen und möglichst viele Versuche an einem Tag durchführen zu können. Jedoch sollte einmalig geprüft werden, ob die Filtrationszeit und die damit verbundenen zu dosierenden PAK-Mengen den Prozess beeinflussen können. Die Versuche wurden im OUT/IN-Prozess getestet. Wird die Filtrationszeit von 30 auf 40 min verlängert, so muss deutlich mehr PAK pro Zyklus zudosiert werden - die durch die Einmaldosierung angeschwemmte PAK-Schicht auf der Membran vergrößert sich. In Abbildung 75 sind die Ergebnisse dargestellt. Es zeigt sich sehr eindeutig weder ein positiver noch ein negativer Einfluss der Filtrationszeit auf die Elimination der drei Mikroschadstoffgruppen.

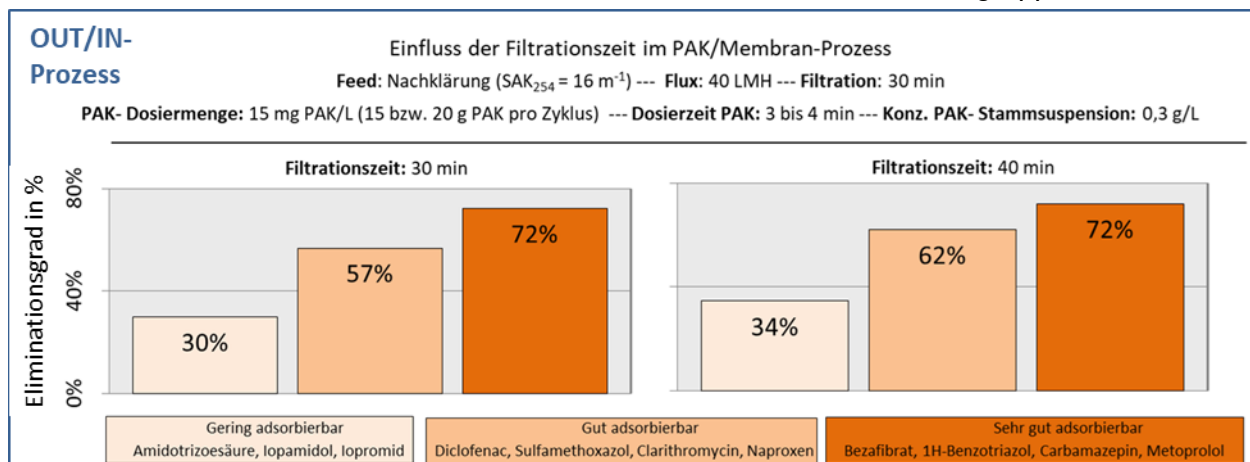


Abbildung 75: Einfluss der Filtrationszeit im OUT/IN-Prozess mit Flockung

7.7.3.5 Einfluss Dosierzeit der PAK (mit Flockung)

Der Einfluss der Dosierzeit wurde bereits im IN/OUT-Prozess ohne eine Flockungsstufe untersucht (Kapitel 7.7.1.1). Die hier vorgestellten Ergebnisse stammen aus Versuchen, die im Rahmen der ersten Pilotierungsphase (OUT/IN-Prozess) durchgeführt wurden. Untersucht wurde der Einfluss der Dosierzeit der PAK bei zwei verschiedenen PAK-Konzentrationen. Die Ergebnisse für eine Konzentration von 10 mg PAK/L bei zwei verschiedenen Dosierzeiten der PAK (3 und 11 min) zeigt die erste Versuchsreihe in Abbildung 76. In der zweiten Versuchsreihe wurde die Konzentration von 15 mg PAK/L bei drei verschiedenen Dosierzeiten (3, 11 und 18 min) untersucht (Abbildung 77). Eine Dosierzeit von 30 min (kontinuierliche Dosierung) konnte zu dem Zeitpunkt des Versuchs mit der vorhandenen Pumpe nicht realisiert werden.

Wie schon in Kapitel 7.7.1.1 diskutiert, bietet die Einmaldosierung auch in diesem Prozess keine Vorteile gegenüber längeren Dosierzeiten der PAK. Sowohl für die Konzentration von 10 mg PAK/L als auch für 15 mg PAK/L sind hinsichtlich der Summenparameter (SAK₂₅₄ und DOC) sowie auch der Mikroschadstoffe keine signifikanten Unterschiede in den Eliminationen zu verzeichnen.

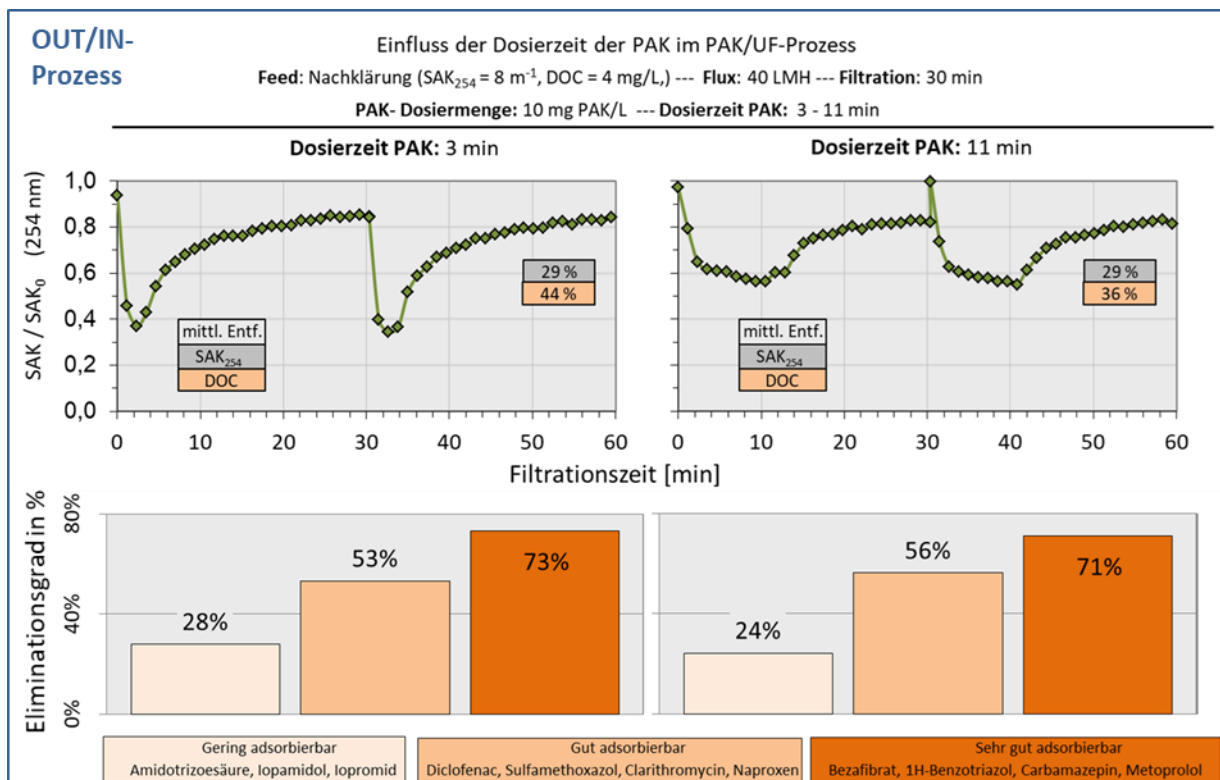


Abbildung 76: Einfluss der Dosierzeit der PAK im OUT/IN-Prozess mit Flockung – 1. Versuchsreihe

Wie erwartet, zeigte eine Erhöhung der PAK-Dosis sowohl für die Summenparameter als auch für die Mikroschadstoffe einen deutlichen Effekt in der erzielten Elimination. So erhöhte sich bspw. die Reduktion des SAK₂₅₄ bei einer Dosierzeit von 3 min von 29 auf 36 % und die Elimination des DOC von 44 auf 52 %. Der Eliminationsgrad der sehr gut adsorbierbaren Substanzen stieg von 73 auf 79 % und der Eliminationsgrad der gut adsorbierbaren Substanzen von 53 auf 65 %. Der Eliminationsgrad der gering adsorbierbaren Substanzen profitierte bei 3 min Dosierzeit nicht von einer höheren PAK-Konzentration, bei 11 min Dosierzeit hingegen zeigte sich auch hier eine Steigerung von 24 auf 39 %.

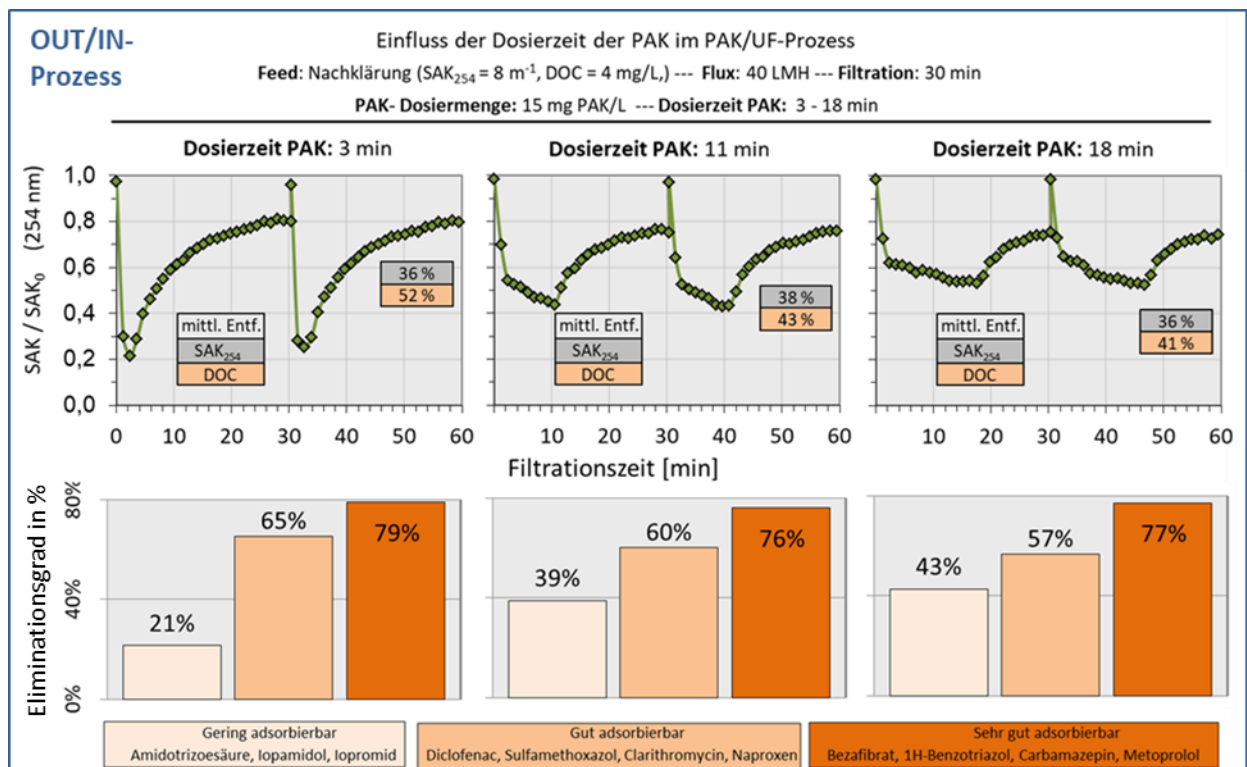


Abbildung 77: Einfluss der Dosierzeit der PAK im OUT/IN-Prozess mit Flockung – 2. Versuchsreihe

Zusammenfassend zeigte die Einmaldosierung, anders als in den Laboruntersuchungen, keine Vorteile gegenüber einer kontinuierlichen Dosierung. Bestätigt wurde dies in beiden Pilotierungsphasen.

7.7.3.6 Einfluss der Partikelgröße der PAK (mit Flockung)

Wie bereits für die zweite Pilotierungsphase im Rahmen der Versuche ohne Flockung diskutiert (Kapitel 7.7.1.2), wurde auch in der ersten Pilotierungsphase der Einfluss der Partikelgröße der PAK untersucht. Anders als in Kapitel 7.7.1.2 kam hier nicht ein Produkt von verhältnismäßig großer Partikelgröße zusammen mit der fein vermahlene Variante zum Einsatz, sondern die ohnehin schon vom Hersteller vermahlene Chemviron Pulsorb WP 260 UF und eine im Labor noch weitergehender vermahlene Variante. Der Hersteller Chemviron bestätigte, dass Partikelgrößen kleiner ca. $5 \mu\text{m}$, also kleiner als die für die Pilotierung zur Verfügung gestellte Chemviron Pulsorb WP 260 UF, im kommerziellen Vertrieb nicht angeboten würde, da eine dazu notwendige Nassvermahlung großtechnisch schwierig umsetzbar und zudem nicht wirtschaftlich sei. Dennoch wäre ggf. eine spätere on-site Vermahlung der PAK zumindest für große Kläranlagen wirtschaftlich, falls sich durch die weitergehende Nassvermahlung ein deutlicher Effekt in der Adsorptionsleistung zeigt und damit Einsparungen im Aktivkohleverbrauch möglich wären.

Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurde die Chemviron Pulsorb WP 260 UF mit Hilfe einer Planetenkugelmühle am Lehrstuhl der MVT/WT weiter vermahlen. Eine Trockenvermahlung zeigte keinen großen Effekt, weshalb die PAK nass vermahlen wurde (Mahlkugeln aus Zirkonoxid; Größe 1 mm). Die mittlere Partikelgröße des vermahlene Produktes lag bei ca. $1 \mu\text{m}$ (Median der Volumenverteilung). Eine Partikelgrößenanalyse der vermahlene PAK befindet sich im Anhang 11.2.

Die Versuche erfolgten in der ersten Pilotierungsphase (OUT/IN-Prozess) bei einer PAK-Dosis von 7 bis 10 mg/L. Die Ergebnisse für 10 mg PAK/L, dargestellt in Abbildung 78 (links), zeigen für alle drei Mikroschadstoffgruppen eine leichte Verbesserung des Eliminationsgrades beim Einsatz der vermahlenden PAK. So wurde bspw. der Eliminationsgrad der sehr gut adsorbierbaren Substanzen von 62 % auf 68 % erhöht. In zwei weiteren Versuchen, dargestellt in Abbildung 78 (rechts), zeigt sich, dass für eine vergleichbare Elimination der Substanzen etwa 3 mg PAK/L eingespart werden können, wenn ein weitergehend vermahlenes Produkt zum Einsatz kommt. Ein Kostenvergleich kann an dieser Stelle nur schwer vorgenommen werden, da in der Literatur keine Referenzen gefunden wurden, mit welchen Kosten für Investition und Betrieb einer Mühle zur on-site Vermahlung gerechnet werden muss. Somit muss dieser Vergleich an der Stelle offenbleiben. Außerdem wären weitere Untersuchungen und Optimierungen nötig, da in den Versuchen nur eine sehr geringe Konzentration der PAK-Dosiersuspension verwendet wurde, die großtechnisch schwierig umzusetzen ist.

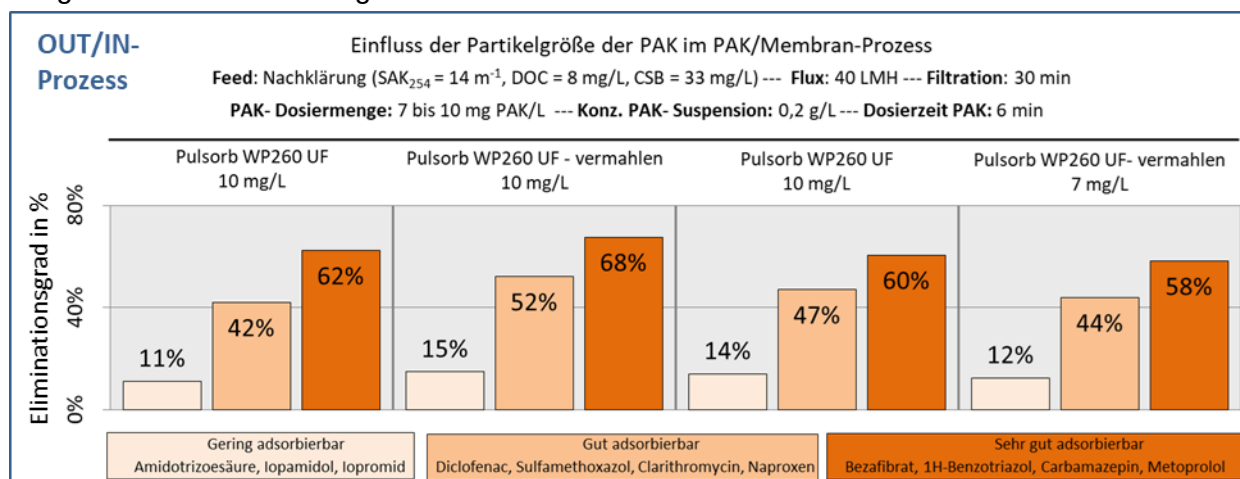


Abbildung 78: Einfluss der Partikelgröße der PAK im OUT/IN-Prozess mit Flockung (PACl, 4 mg Al/L)

7.7.3.7 Optimale Dosierstelle der PAK-Dosierung im IN/OUT-Prozess

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass der IN/OUT-Prozess deutlich negativ von einer Bildung von PAK-Agglomeraten beeinflusst wird, weshalb ggf. eine kontinuierliche Dosierung in einer späteren großtechnischen Umsetzung vorzuziehen ist. Außerdem wurde gezeigt, dass das Adsorptionsergebnis einer kontinuierlichen Dosierung der PAK im Prozess negativ beeinflusst wird, wenn die Dosierung von PAK und Flockungsmittel gleichzeitig und an der gleichen Stelle im Prozess stattfinden. Deshalb sollte in einer weiteren Versuchsreihe abschließend betrachtet werden, an welcher Stelle im Prozess die kontinuierliche Dosierung der PAK zum besten Ergebnis führt.

Untersucht wurde dabei eine von der Flockung entkoppelte Dosierung der PAK, zum einen vorgeschaltet durch eine Dosierung der PAK in den Feed-Tank mit damit verbundenen zusätzlichen Kontaktzeiten von 2 und 6 min sowie eine der Flockung nachgeschaltete Dosierung der PAK durch eine zusätzliche Dosierstelle inklusive eines statischen Mischers zur Einmischung der PAK. Die Notwendigkeit des statischen Mischers für eine optimale Einmischung der PAK wurde in speziellen Versuchen zum Einfluss eines Energieeintrages bei der Einmischung der PAK nachgewiesen. Diese Ergebnisse befinden sich im Anhang 11.5.

Neben den Versuchen mit einer der Flockung vor- bzw. nachgeschalteten Einmischung der PAK wurden für Vergleichszwecke erneut der Prozess einer PAK-Dosierung ohne Flockung (als Referenz mit optimalen Bedingungen) sowie der bereits in Kapitel 7.7.2 diskutierte Prozess der gleichzeitigen Einmischung von PAK und Flockungsmittel untersucht (als Referenz mit den schlechtesten Bedingungen). Eine Übersicht der Versuche, bezeichnet als Versuche A bis E, findet sich in Tabelle 15. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Abbildung 79, diskutiert werden jedoch nur die Eliminationen der Mikroschadstoffe. Die Ergebnisse aus dem Referenzversuch ohne eine gleichzeitige Flockung sind sehr gut mit vorherigen bereits erfolgten Versuchen (Kapitel 7.7.1.1) vergleichbar. Erneut wird der bereits in Kapitel 7.7.2 diskutierte negative Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess bestätigt. Der Eliminationsgrad sinkt für die sehr gut adsorbierbaren Substanzen von 60 auf 40 %, für die gut adsorbierbaren Substanzen von 45 auf 33 % und für die schlecht adsorbierbaren Mikroschadstoffe von 25 auf 12 %.

Tabelle 15: Übersicht der Versuche zur optimalen Dosierstelle der PAK im IN/OUT-Prozess

	Versuch	Kontaktzeit PAK in s	Flockungs- strecke in s
A	Referenz: PAK-Dosierung vor der Feedpumpe (ohne Flockung)	30	0
B	Gleichzeitig: PAK-Dosierung und Flockung (vor der Feedpumpe)	30	30
C	Vorgeschaltet: PAK-Dosierung in Feedtank (2 min Kontaktzeit) bei anschließender Flockung (vor der Feedpumpe)	120 + 30	30
D	Vorgeschaltet: PAK-Dosierung in Feedtank (6 min Kontaktzeit) bei anschließender Flockung (vor der Feedpumpe)	360 + 30	30
E	Nachgeschaltet: Flockung (vor der Feedpumpe) und nachgeschaltete PAK-Dosierung inkl. zusätzlichen statischen Mixers	15 + 30	60

Eine vorgeschaltete PAK-Dosierung (Versuche C und D) wirkt sich positiv auf den Adsorptionsprozess aus. Dabei zeigt bereits die Kontaktzeit von 2 min eine Verbesserung in der Elimination der Mikroschadstoffe. Erhöht man die Kontaktzeit weiter auf 6 min, so ist der Prozess in etwa vergleichbar mit dem Ergebnis des Referenzversuches ohne Flockung. Der Eliminationsgrad für die sehr gut adsorbierbaren Substanzen lag hier im Versuch D bei 58 % und für die gut adsorbierbaren Substanzen bei 46 %. Lediglich der Eliminationsgrad der gering adsorbierbaren Mikroschadstoffe ist mit 19 % deutlich geringer als im Versuch ohne Flockung, was auf unterschiedliche Konzentrationen der drei gering adsorbierbaren Röntgenkontrastmittel im Zulauf der Anlage bei den Versuchsreihen zurückzuführen sein kann. Ein negativer Einfluss der Flockung ist somit bei der vorgeschalteten PAK-Dosierung nicht mehr zu erkennen, vermutlich weil die Beladung der Aktivkohle noch vor der Dosierung des Flockungsmittels schon weitgehend erfolgt war.

Deutlich schlechter hingegen ist die Effektivität der Adsorption im Versuch mit nachgeschalteter PAK-Dosierung. Die Eliminationen der Mikroschadstoffe liegen in diesem Fall noch unter den Ergebnissen aus dem Referenzversuch B, mit gleichzeitiger PAK- und Flockungsmitteldosierung. Als Erklärung dafür wird vermutet, dass der negative Einfluss der Flockung in diesem Versuch weiter verstärkt wird, da eine hier prozessbedingte Erhöhung der Flockungsstrecke (siehe Tabelle 15) zu einer Ausbildung größerer Flocken führt. Diese vergleichsweise noch größeren Flocken werden vermutlich mit der eingeschlossenen oder anhaftenden PAK noch stärker an

das tote Ende des Moduls transportiert und stehen, wie bereits am Ende des Kapitel 7.7.3.3 diskutiert, im anschließenden, an der Membranoberfläche stattfindenden, Adsorptionsprozess nicht zur Verfügung.

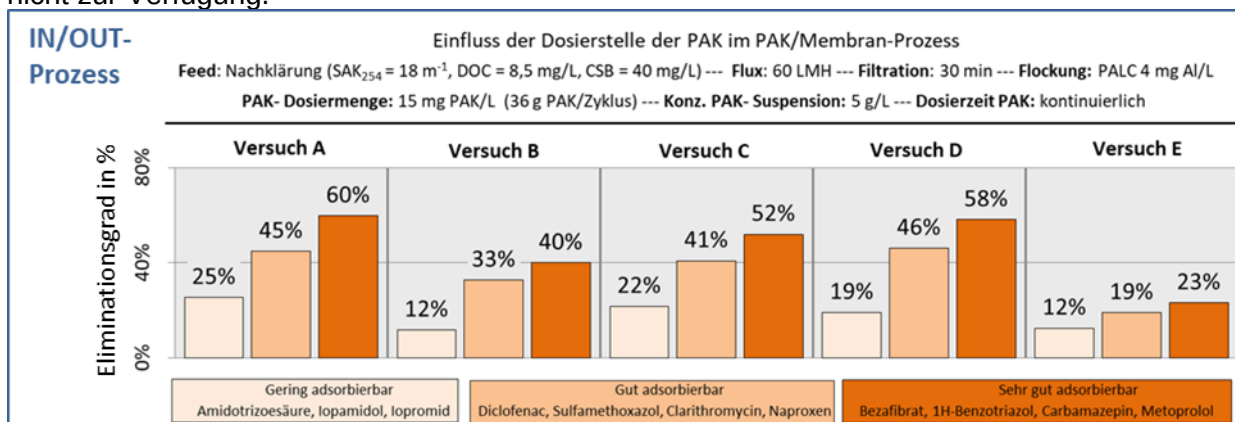


Abbildung 79: Ergebnisse der Versuche zur optimalen Dosierstelle der PAK im IN/OUT-Prozess

Zusammenfassend kann somit für einen IN/OUT-Prozess mit einer notwendigen kontinuierlichen Flockung in Verbindung mit einer kontinuierlichen Dosierung der PAK festgehalten werden, dass die PAK-Dosierung der Dosierung des Flockungsmittels vorgeschaltet sein sollte. Eine ausreichende Kontaktzeit für den Adsorptionsprozess vor der Flockungsmitteldosierung muss dabei gewährleistet werden, wobei diese stark von der Partikelgröße und dem Porensystem der eingesetzten PAK abhängt. Bei der diesbezüglichen Auswahl der PAK sollten deshalb die adsorptionskinetischen Eigenschaften der PAK im Vorfeld untersucht werden.

7.8 Bewertung der Elimination der organischen Substanzen im Gesamtprozess

7.8.1 Erläuterungen zur Bewertung des Gesamtprozesses

Es besteht derzeit keine technische Richtlinie für die Auslegung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung. Das KOM-M.NRW veröffentlichte jedoch im Auftrag des Umweltministeriums NRW allgemeine Auslegungsempfehlungen für den Bau derartiger Anlagen. Als Ziel einer Anlage zur gezielten Mikroschadstoffbehandlung wird eine Elimination von 80 % bezogen auf die Gesamtkläranlage für ausgewählte Indikatorsubstanzen empfohlen. Als Indikatorsubstanzen werden die in Tabelle 3 markierten Substanzen vorgeschlagen.

Für die Bewertung der Modellkläranlage wurde in beiden Pilotierungsphasen die Reduktion der Summenparameter sowie die Elimination der Mikroschadstoffe vom Zulauf zur Belebung (Ablauf Vorklärung) bis zum Ablauf der Nachklärung untersucht. In Rahmen der OUT/IN-Pilotierung wurde der Prozess mit einer 24 Stunden-Sammelprobe (Zu- und Ablauf) bewertet. In der IN/OUT-Pilotierung lag die Dauer der Probennahme bei 96 Stunden.

Die in dem PAK/UF-Prozess dosierte PAK würde im späteren großtechnischen Prozess über die Rückführung der Spülwässer des Prozesses in die Belebung gelangen. Bei der Untersuchung der Kläranlage wurde somit auch der nach Rückführung der PAK aus dem PAK/UF-Prozess stattfindende Adsorptionsprozess in der Kläranlage bewertet. Aufgrund der Schlamm-Rezirkulation findet in der Kläranlage eine Aufkonzentrierung der PAK auf mehrere g/L statt. Die Aufenthaltszeit der PAK im System liegt je nach Schlammalter bei mehreren Tagen, was einer

Kontaktzeit entspricht, die um ein Vielfaches höher ist als die Kontaktzeit, die zur Adsorption in der 4. Stufe zur Verfügung steht. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass in der Belebungsphase eine weitergehende Reduktion der mit den Summenparametern erfassten Substanzen und der Mikroschadstoffe stattfindet.

Im Rahmen der zweiten Pilotierungsphase wurde zusätzlich der Kläranlagen-Prozess ohne eine Rückführung der PAK bewertet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.1.2 ausführlich beschrieben worden. Eine erneute Darstellung der sechs Indikatorsubstanzen dient somit in der folgenden Diskussion nur Vergleichszwecken.

Für die Bewertung des Gesamtprozesses wurden die zwei während der Pilotierungsphasen durchgeführten Untersuchungen der Kläranlage sowie ausgewählte Ergebnisse, sowohl des OUT/IN- als auch des IN/OUT-Prozesses, verwendet, um die Gesamtelimination der sechs Indikatorsubstanzen abzuschätzen.

7.8.2 Bewertung der Elimination von organischen Stoffen im Kläranlagenprozess mit und ohne PAK-Rückführung

Die Ergebnisse der zweiten Pilotierungsphase (Abbildung 81, links, IN/OUT, ohne PAK-Rückführung) zeigen, dass der Eliminationsgrad der Summe der Indikatorsubstanzen im Kläranlagenprozess bei lediglich 12 % liegt. Clarithromycin und Benzotriazol werden biologisch am besten abgebaut (20 bzw. 21 %). Dagegen findet für Sulfamethoxazol mit nur 4 % ein sehr geringer und für Carbamazepin praktisch kein biologischer Abbau statt.

Die Auswertung der Ergebnisse mit einer PAK-Rückführung aus dem OUT/IN-Prozess (Abbildung 80) sowie dem IN/OUT-Prozess (Abbildung 81, rechts) zeigt, dass die PAK in der Belebungsphase weitergehend Mikroschadstoffe eliminiert. Der Eliminationsgrad der Summe der Indikatorsubstanzen steigt auf 51 % für den OUT/IN-Prozess und auf 56 % für den IN/OUT-Prozess. Bspw. wird durch die PAK in der Belebungsphase der Eliminationsgrad von Clarithromycin um 57 Prozentpunkte gesteigert, der von Metoprolol sogar um 60 Prozentpunkte.

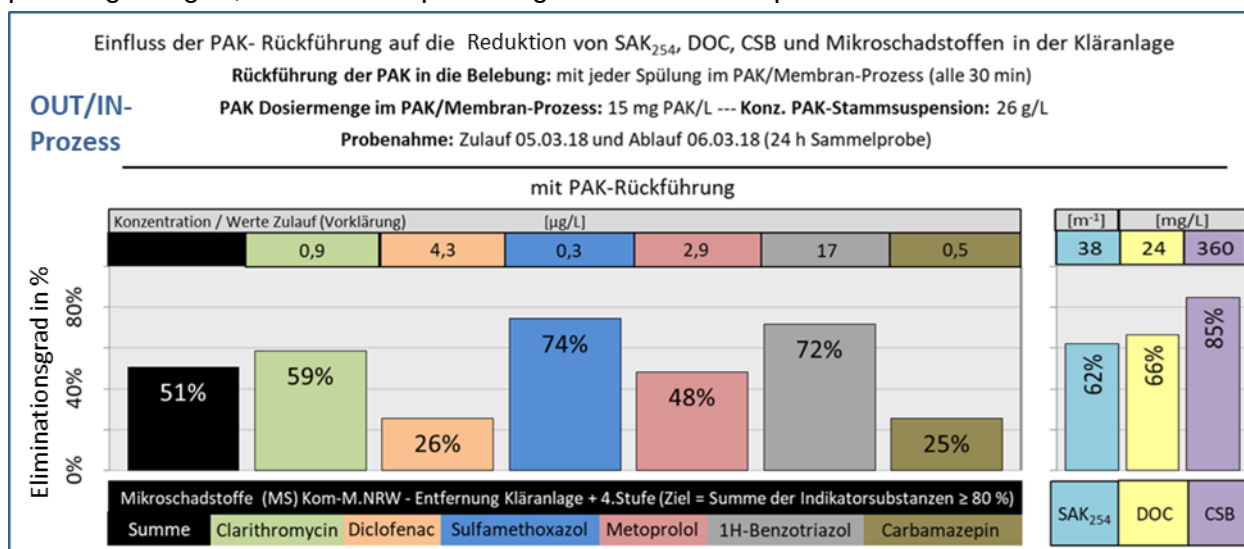


Abbildung 80: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen in der Kläranlage (erste Pilotierungsphase) mit einer PAK-Rückführung aus dem OUT/IN-Prozess

Die Reduktion der organischen Substanzen (gemessen als SAK₂₅₄, bzw. als DOC) nimmt ebenfalls durch die PAK in der Belebung zu (Abbildung 81), jedoch ist hier ein im Vergleich zur Mikroschadstoffelimination geringerer Anstieg von 54 auf 62 % (SAK) sowie 57 auf 66 % (DOC) zu verzeichnen.

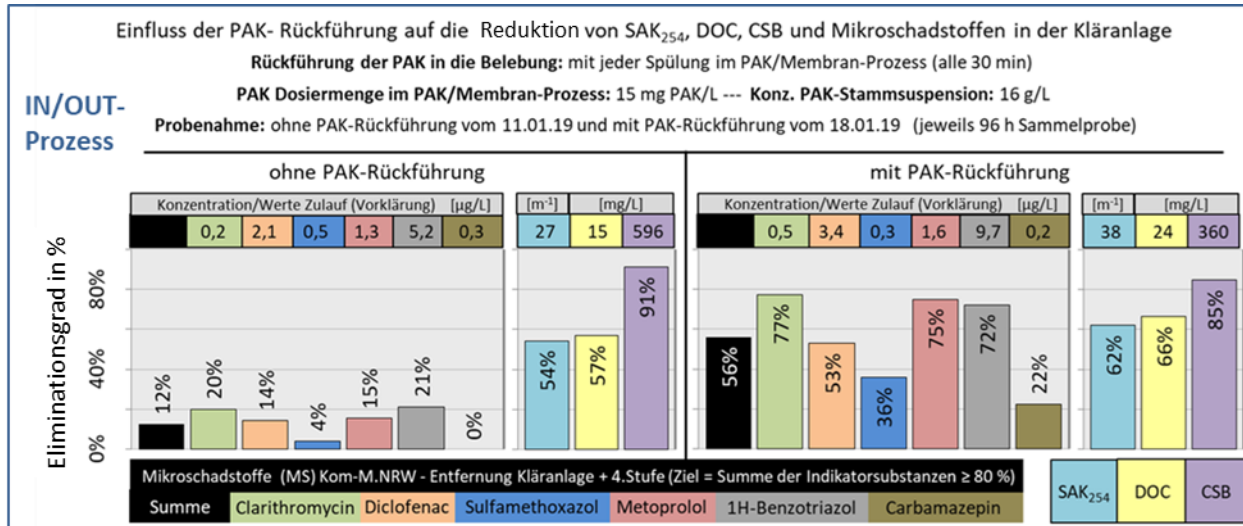


Abbildung 81: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen in der Kläranlage (zweite Pilotierungsphase) ohne (links) und mit einer PAK-Rückführung aus dem IN/OUT-Prozess (rechts)

7.8.3 Bewertung der Elimination der Indikatorsubstanzen Gesamtprozess –Kläranlage und 4. Stufe für den OUT/IN-Prozess

Für die Abschätzung der Elimination der Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess wurden Ergebnisse von drei Verfahrensvarianten des OUT/IN-Prozesses ausgewählt, die für eine spätere großtechnische Umsetzung denkbar wären. Alle Prozesse berücksichtigen eine kontinuierliche Flockungsmitteldosierung. Zunächst wurden die zwei Prozesse der Einmaldosierung sowie der kontinuierlichen Dosierung der PAK untersucht (Abbildung 82). Dabei handelt es sich um Versuche mit einer PAK-Dosiersuspension von nur 0,3 g/L, was die verfahrenstechnisch aufwändige Vorverdünnung der PAK-Dosiersuspension erfordert. Der Eliminationsgrad der Summe der Indikatorsubstanzen lag bei 86 % für die Einmaldosierung und 84 % für die kontinuierliche Dosierung (Dosierzeit lag prozessbedingt bei 18 min), womit das Ziel von 80 % mit einer Konzentration von 15 mg PAK/L überschritten wurde. Bei einer praktisch einfacher umzusetzenden Dosierung einer PAK-Dosiersuspension von 5 g/L (ohne notwendige Vorverdünnung der PAK) würden diese Gesamteliminationen geringer ausfallen, was in Abbildung 83 zu erkennen ist. Hier lag der Eliminationsgrad der Summe der Indikatorsubstanzen bei nur 75 %.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass durch die Rückführung der PAK in die Belebung die Gesamtelimination aller betrachteten Mikroschadstoffe mittels der 4. Reinigungsstufe den Zielwert von 80 % erreicht werden kann. Die Anteile der Einzelprozesse an der Gesamtelimination der Substanzen sind dabei unterschiedlich. Verantwortlich sind auf der einen Seite die höhere Kontaktzeit der PAK in der Belebung und auf der anderen Seite die wohl bessere Ausnutzung der PAK in der auf der Membran angelagerten und durchströmten Kohleschicht.

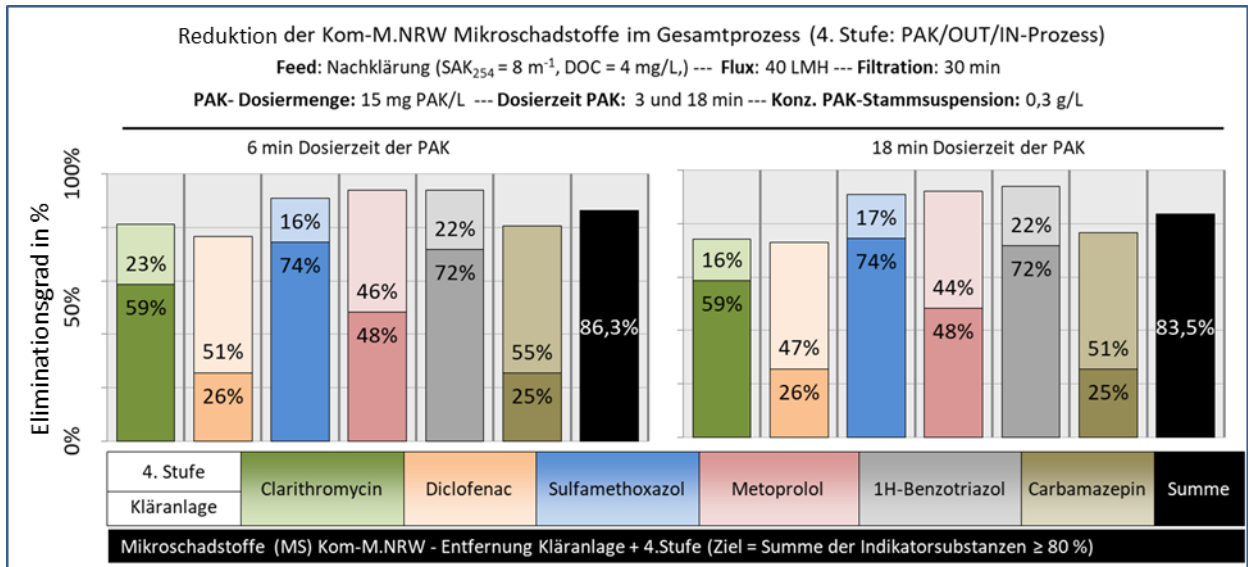


Abbildung 82: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (erste Pilotierungsphase) – 1

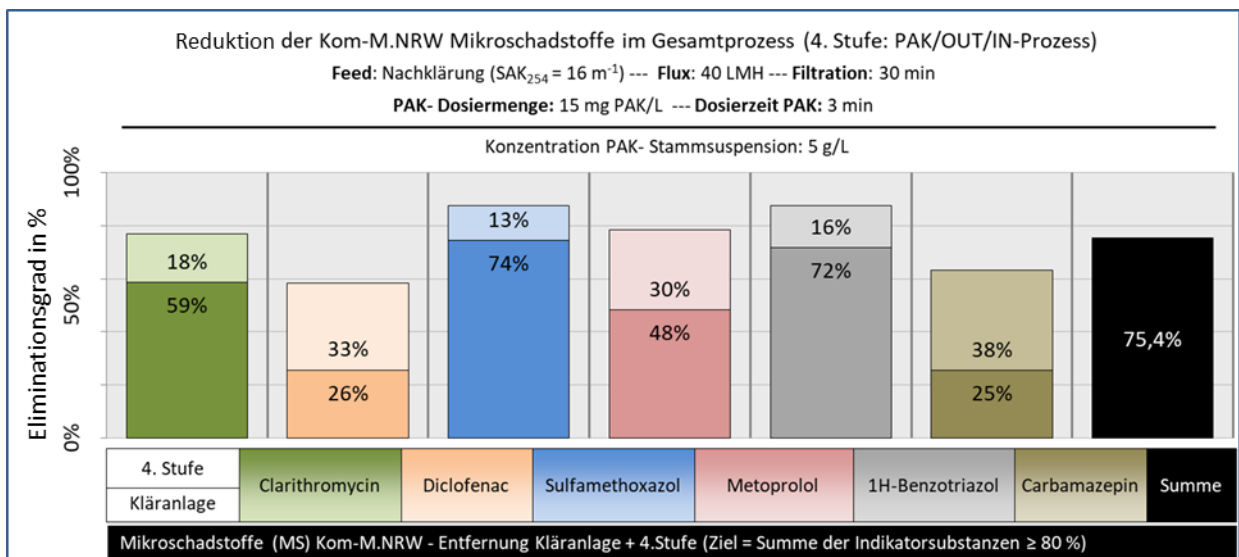


Abbildung 83: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (erste Pilotierungsphase) – 2

7.8.4 Bewertung der Elimination der Indikatorsubstanzen Gesamtprozess –Kläranlage und 4. Stufe für den IN/OUT-Prozess

Für den IN/OUT-Prozess wurden für die Abschätzung der Elimination der Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess Ergebnisse von fünf Verfahrensvarianten ausgewählt, die für eine spätere großtechnische Umsetzung denkbar wären. Die Ergebnisse in Abbildung 84 zeigen zwei Prozesse der 4. Stufe mit kontinuierlicher Flockungsmitteldosierung. Wird die PAK im Prozess der Flockung vorgeschaltet dosiert und eine Kontaktzeit der PAK von 6 min vor der Dosierung des Flockungsmittels gewährleistet, so ist bei einer PAK-Dosiersuspension von 5 g/L ein Eliminationsgrad der Indikatorsubstanzen von annähernd 80 % möglich. Wird jedoch die PAK zusammen mit dem Flockungsmittel dosiert (ohne zusätzliche Kontaktzeit), so verringert sich die Gesamteli-

mination aufgrund des negativen Einflusses der Flockung auf nur ca. 70 %. Im zweiten genannten Prozess ist somit für das Ziel einer Elimination von 80 % eine deutliche Erhöhung der PAK-Dosis auf über 15 mg PAK/L erforderlich.

In Abbildung 85 sind die Ergebnisse für den PAK/UF-Prozess mit einer diskontinuierlichen Flockung bzw. Precoating dargestellt. Diese Prozessvariante wurde im Rahmen der zweiten Pilotierungsphase untersucht, da hier eine diskontinuierliche Flockung bei stabilem Betrieb möglich war. Da in diesen Fällen die Adsorption nicht durch die Flockung beeinflusst wird, könnten bei Anwendung einer PAK-Dosiersuspension von 5 g/L und bei einer PAK-Dosis von 15 mg PAK/L Eliminationen der Indikatorsubstanzen von über 80 % erzielt werden. Dies gilt für beide Varianten, Precoating mit anschließender PAK-Dosierung oder erst PAK-Dosierung und dann Flockung. Welche der beiden Varianten im späteren Großprozess angewendet werden sollten, hängt von möglichen Unterschieden in der Langzeit-Prozessstabilität ab, die im Projekt nicht untersucht wurde.

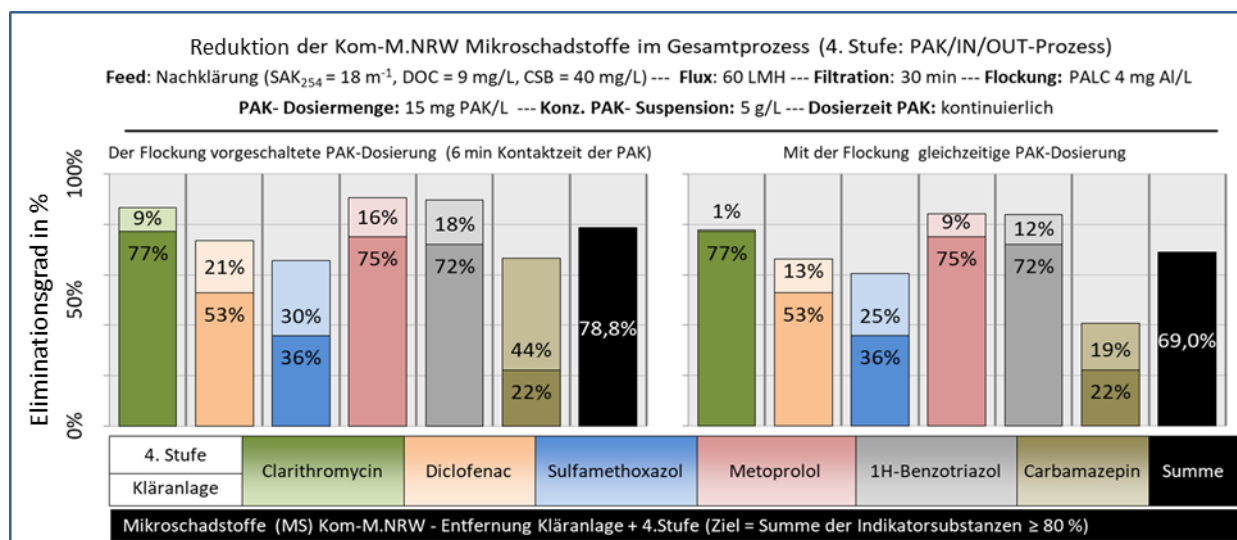


Abbildung 84: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (zweite Pilotierungsphase) – 1

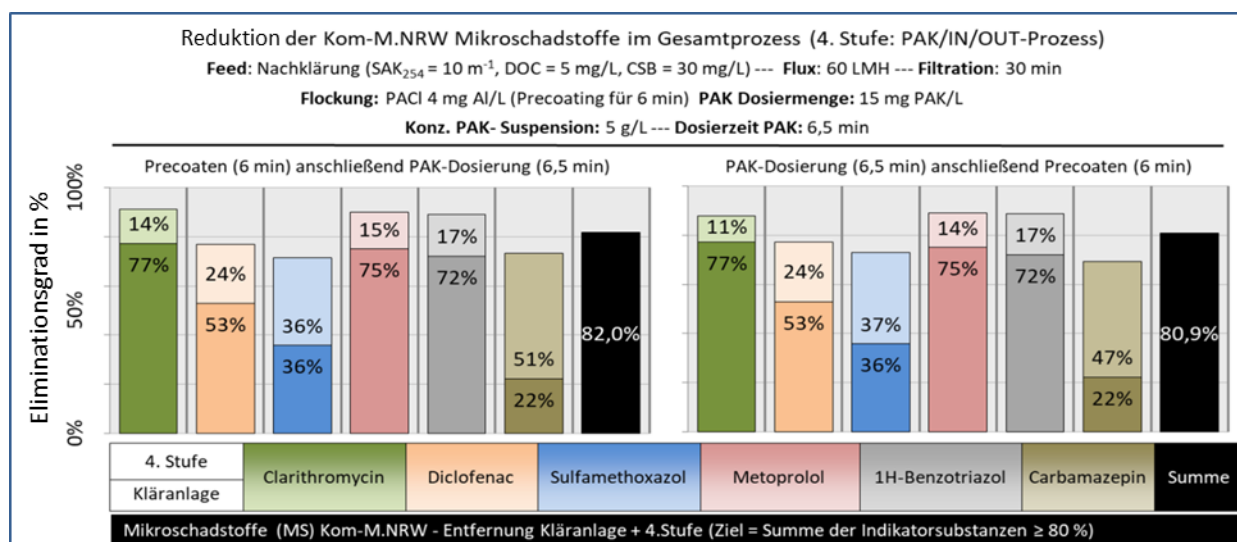


Abbildung 85: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (zweite Pilotierungsphase) – 2

Eine letzte Betrachtung (Abbildung 86) betrifft den Prozess bei kontinuierlicher Flockung und der Dosierung einer PAK-Dosiersuspension von 0,2 g/L. Mit einer PAK-Dosis von 15 mg PAK/L würde dieser IN/OUT-Prozess mit 83 % die höchste Elimination der Indikatorsubstanzen erzielen. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass für diese geringe Konzentration der PAK-Dosiersuspension eine Verdünnung der angelieferten (oder Vor-Ort angesetzten) Dosiersuspension kurz vor der Dosierung erforderlich wäre. Dies erfordert zusätzlich Installationen und verursacht damit erhöhte Investitionskosten.

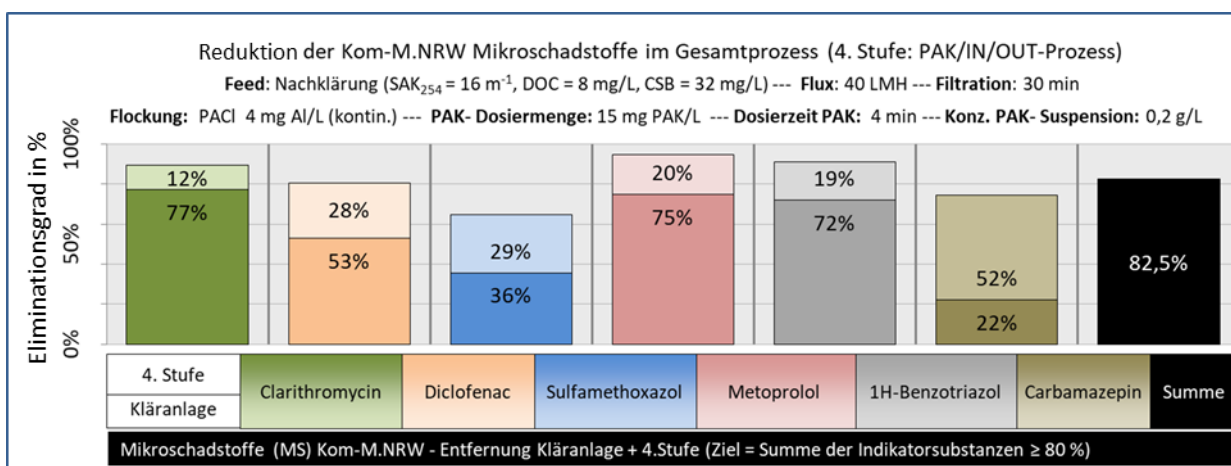


Abbildung 86: Elimination der KOM-M.NRW Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess (zweite Pilotierungsphase) - 3

8 Wirtschaftlichkeit

8.1 Erläuterung zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

8.1.1 Allgemeine Vorgehensweise

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wurde eine neuartige Verfahrenskombination untersucht. Zur Überprüfung der wirtschaftlichen Umsetzbarkeit wird in diesem Kapitel eine erste Betrachtung zur Kostenabschätzung durchgeführt.

Die spezifischen Kosten der Mikroschadstoffelimination hängen mit der Anlagengröße zusammen. Um die Vergleichbarkeit der Kosten dieser Verfahrenskombination mit weiteren Verfahren zu ermöglichen, werden die Kosten einer Umsetzung für zwei kommunale Kläranlagen unterschiedlicher Größe, Dortmund Deusen (708.000 EW) und Herten Westerholt (36.000 EW), kalkuliert. KA Dortmund-Deusen liegt im Emschergebiet, prägt die Gewässerqualität über eine große Fließlänge entscheidend und steht damit im Fokus für weitergehende Maßnahmen. Um die Kostenkurve des Kompetenzzentrums Mikroschadstoffe.NRW zum Vergleich heranziehen zu können, werden die Berechnungen für die kleinere KA Herten Westerholt im Einzugsgebiet des Lippeverbands erneut durchgeführt.

Die Auslegungswassermenge wird nach Empfehlungen des Kompetenzzentrums Mikroschadstoffe NRW festgelegt. Zur weiteren Dimensionierung der Anlage werden die während der Betriebsperiode festgestellten Betriebswerte bzw. Betriebseinstellungen als Basis angenommen. Die Betriebskosten für die Membrananlage basieren auf Erkenntnissen, die in der Betriebsphase gewonnen wurden und auf Herstellerangaben.

Betrachtet wurde auch, wie die neuen Stufen zur Mikroschadstoffelimination bautechnisch in die bestehenden Kläranlagen integriert werden können.

Der zur Kostenberechnung berücksichtigte Preis für PAK beinhaltet auch Transportkosten und weicht somit leicht von den für die Laboruntersuchungen genannten Kosten ab.

Die in diesem Vorhaben getestete Verfahrenskombination ermöglicht neben der Mikroschadstoffelimination auch eine weitere Reduktion der Standard-Abwasserbelastungsparameter, wie Chemischer Sauerstoffbedarf, Phosphor und Abfiltrierbare Stoffe. Die verbesserte Ablaufqualität kann zu einer Reduzierung der Abwasserabgabegebühr führen. Diese Einsparungen sind in der Kostenberechnung berücksichtigt worden.

Die Kostenvergleichsrechnung wird auf Grundlage der „Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen“ durchgeführt (KVR-Leitlinien, 2012). Hierbei wird die Annuitätenmethode angewendet, bei der alle im Untersuchungszeitraum „punktuell“ anfallenden Kosten (Investitions- und Reinvestitionskosten) in eine gleichförmige Kostenreihe umgewandelt sind. Dadurch entstehen für unterschiedliche Technologien direkt vergleichbare Jahreskosten. Die Kosten werden zum Schluss mit den Kosten der derzeit umgesetzten üblichen Technologien mit Aktivkohle und Abwasserfiltration bzw. Ozonung und biologischer Nachbehandlung gegenübergestellt.

8.1.2 Eliminationsziel und zu behandelnde Wassermenge

Zur Auslegung der Mikroschadstoffeliminationsanlagen gibt es derzeit in Deutschland noch keine verbindlichen Vorgaben. Das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW hat im September 2016 die 2. Auflage der Broschüre „Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination“ herausgegeben (KOM-M.NRW, 2016). Diese enthält grundsätzlich Empfehlungen zur Anlagenbemessung, u. a. auch zur Ermittlung der Auslegungswassermenge. Die Auslegungswassermenge muss demnach generell mit der Genehmigungsbehörde abgestimmt werden. Entscheidend für die Wassermenge sind die Eigenschaften des Gewässers, in das eingeleitet wird sowie der Abwasseranteil im Gewässer nach der Einleitung. Im Wesentlichen spielen die Vorbelastung des Gewässers mit Mikroschadstoffen bzw. die Sensibilität und Nutzung des Gewässers eine Rolle zur Bestimmung der Auslegungswassermenge.

Liegen keine besonderen Einschränkungen vor, empfiehlt das Kompetenzzentrum eine Teilstrombehandlung, auslegt nach dem Spitzenzufluss beim Trockenwetter. Somit ist es zugesichert, dass die Jahresschmutzwassermenge in der Mikroschadstoffeliminationsstufe behandelt wird, was bei Trennsystemen einer Vollstrombehandlung entspricht. Bei Mischsystemen muss nachgewiesen werden, dass die Anlage neben der gesamten Jahresschmutzwassermenge auch mindestens 70% der Jahresabwassermenge behandeln kann.

Da an beiden Kläranlagen jeweils Einzugsgebiete mit Mischsystementwässerung angeschlossen sind, wird davon ausgegangen, dass eine Teilstrombehandlung ausreichend ist. Dabei sollte die Auslegungswassermenge mindestens dem nach ATV-DVWK A 198 ermittelten $Q_{T,h,max}$ (3-Jahresmittel) entsprechen. Es ist der Nachweis zu führen, dass mindestens die gesamte Jahresschmutzwassermenge und mind. 70 % der Jahresabwassermenge damit behandelt werden können.

Als Eliminationsziel wird entsprechend KOM-M.NRW (2016) eine Eliminationsleistung zwischen dem Zulauf zur biologischen Stufe und dem Ablauf der Kläranlage von 80 % angestrebt. Diese sollte mindestens für die folgenden Mikroschadstoffe erreicht werden: 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Clarithromycin sowie Sulfamethoxazol. Je nach Ergebnissen des Monitorings kann die zuständige Behörde eine Erweiterung dieser Substanzen mit weiteren relevanten Stoffen verlangen.

8.1.3 Ermittelte Kennwerte und Betriebsmittelbedarf

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung beruht auf den aus den Versuchen mit der Membrananlage von Koch Membrane Systems (KMS) eruierten Betriebsgrößen. Relevant dabei sind insbesondere der maximale mögliche Flux von $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, den die Membranen behandeln können sowie der dazu korrespondierende Transmembrandruck, der einen maßgeblichen Einfluss auf den Energiebedarf für den Membranbetrieb hat. Neben diesen beiden Kenngrößen sind auch die Rückspül- bzw. Reinigungsintervalle von Bedeutung. Sie bestimmen die Verfügbarkeit der Membran sowie die Betriebskosten für die Reinigungskemikalien.

In den Versuchen konnten drei relevante Betriebseinstellungen bzw. Betriebskonfigurationen ermittelt werden, die sich u. a. im eingestellten Flux unterscheiden. Daraus wurden die zur Anlagenauslegung maßgebenden Betriebseinstellungen abgeleitet. Diese sind in Tabelle 16 ersichtlich.

Tabelle 16: Maßgebende Betriebseinstellungen für die Anlagenauslegung

	Parameter	Einheit	Einstellung
Betrieb	Flux	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	80
	Filtrationszeit	min	20
	Mittlerer Transmembrandruck	bar	0,7
Spülung	Vorbelüftung (Pre-Aeration)	s	30 (23 $\text{Nm}^3\text{Luft/h}$)
	Rückspülung (Backwash) (inkl. Belüftung)	s	30 (50 LMH) (23 $\text{Nm}^3\text{Luft/h}$)
	Nachbelüftung (Post-Aeration)	s	30 (23 $\text{Nm}^3\text{Luft/h}$)
	Schnellspülung mit Rohwasser (Fastflush) (inkl. Belüftung)	s	60 (3 m^3/h) (23 $\text{Nm}^3\text{Luft/h}$)
Reinigung	Intervall	-	täglich
	Dauer	min	60
	Natriumhypochlorit (NaOCl) 13% freies Chlor	mL	600
	Natronlauge (NaOH) 30%-ig	mL	300
Dosierung	Flockungsmittel (FM) (Polyaluminiumchlorid)	mg Al/L	4
	PAK	mg PAK/L	15

Die notwendige PAK-Dosis wurde anhand von Analysen der Eliminationsleistung im Zu- und Ablauf der Membrananlage durchgeführt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass in der Membrananlage eine Eliminationsleistung erreicht werden muss, die zusammen mit der Eliminationsleistung einer biologischen Stufe einer Kläranlage mindestens 80 % beträgt. Betrachtet wurden dafür die vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW vorgeschlagenen Mikroschadstoffe (Tabelle 3).

In den Versuchen wurde die aus den Laboruntersuchungen ermittelte PAK-Dosis von 15 mg/L eingesetzt. Diese Dosierate stellt die Basis für die Kalkulation des Betriebsmittels dar.

8.1.4 Energiebedarf

Im Rahmen der Pilotversuche wurde der Transmembrandruck gemessen und für drei Betriebseinstellungen ermittelt. Dieser bestimmt maßgeblich den Energiebedarf der Membrananlage, da er durch die Zulaufpumpen aufgebaut werden muss. Da es sich bei der pilotierten Anlage um eine Versuchsanlage handelt, ist der Stromverbrauch der Aggregate nicht für eine Hochskalierung auf eine großtechnische Anlage heranzuziehen. Es wurde daher im Rahmen der Versuche keine Messung des Stromverbrauchs durchgeführt.

Der Energiebedarf für die Fallbeispiele wurde anhand der Herstellerangaben, z. B. Pumpenanzahl, Pumpenleistung etc. abgeschätzt.

8.1.5 Kostenvergleichsrechnung nach KVR-Leitlinie

Im Rahmen der Kostenermittlung werden die Investitions- und Betriebskosten bzw. die laufenden Kosten bestimmt. Die Investitionskosten umfassen dabei die Kosten für Bautechnik, Maschinentechnik und Elektrotechnik (ET) sowie die Nebenkosten, die bei der Errichtung der Anlage anfallen. Die Betriebskosten stellen die kontinuierlich beim Betrieb der Anlage anfallenden Kosten dar und umfassen die jährlichen Kosten für elektrische Energie, Personal, Wartung und Instandhaltung sowie verfahrensspezifische Betriebskosten, beispielsweise für Flockungsmittel und PAK.

Die Kostengegenüberstellung erfolgt auf Grundlage der „Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen“ (KVR-Leitlinien 2012b). Hierbei wird die Annuitätenmethode angewendet, bei der es darum geht, alle im Untersuchungszeitraum „punktuell“ anfallenden Kosten (Investitions- und Reinvestitionskosten) in eine gleichförmige Kostenreihe umzuwandeln, das heißt, die anfallenden Investitionskosten gleichmäßig auf die Nutzungsdauer zu verteilen.

Für Baumaßnahmen im Bereich der Abwasserreinigung wird in den KVR-Leitlinien ein Untersuchungszeitraum von 30 Jahren empfohlen. In diesem Zeitraum fallen zunächst zum Zeitpunkt $t=0$ Investitionskosten an und des Weiteren entstehen unterjährig Betriebskosten. Darüber hinaus sind Reinvestitionskosten zu berücksichtigen. Diese resultieren daraus, dass verschiedene Anlagenteile unterschiedliche Lebensdauern aufweisen, weshalb nach einiger Zeit Reparaturen oder der Austausch von Anlagenelementen vorgesehen wird. Hinsichtlich dieser Reinvestitionskosten werden die nachfolgenden Lebensdauern/Abschreibungszeiträume entsprechend KVR-Leitlinien (2012b) angenommen:

- Bautechnik, Nebenkosten 30 a
- Maschinentechnik 15 a
- Maschinentechnik Membran 10 a
- Elektrotechnik 10 a

Dementsprechend fallen im betrachteten Nutzungszeitraum der Gesamtanlage zweimal Reinvestitionskosten für die Elektrotechnik bzw. die Maschinentechnik Membran und einmal für die sonstige Maschinentechnik an. Von der Berücksichtigung einer Preissteigerungsrate bei der Ermittlung der Reinvestitionskosten wird abgesehen. Zur Bestimmung des Investitionskostenbarwertes werden die Reinvestitionskosten mittels des Diskontierungsfaktors $DFAKE_{(i;n)}$ auf den Bezugszeitpunkt $t=0$ umgerechnet. Über den Kapitalwiedergewinnungsfaktor $KFAKR_{(i;n)}$ erfolgt dann die Umrechnung des Investitionskostenbarwertes in gleichförmige Kostenreihen bezogen auf die Nutzungsdauer von 30 Jahren. Den Berechnungen wird der von den Leitlinien empfohlene reale Zinssatz von 3 % zugrunde gelegt. Die gesetzliche Umsatzsteuer ist in den Kosten nicht enthalten.

Prinzipiell ist zu beachten, dass aufgrund der aktuellen konjunkturellen Lage die Ermittlung der Investitionskosten einer relativ hohen Unsicherheit unterliegt.

Die spezifischen Preise sind jeweils für die beiden Pilotkläranlagen gleichermaßen angenommen worden. Die Annahmen hinsichtlich der spezifischen Kosten der Betriebsmittel, Personal

etc. sind der nachfolgenden Aufzählung zu entnehmen. Sie wurden an die örtlichen Gegebenheiten auf den Kläranlagen bzw. des EGLV angepasst. Alle gegebenen Preise sind Netto-Preise.

- Strom/Energie 0,20 €/kWh
- PAK 2.460 €/t PAK
- FM 0,25 €/kg FM
- Schlamm Entsorgung 80 €/t (27 % TS)
- Personalkosten 42 €/h
- Wartung/Instandhaltung 1,25 % BT + 3 % (ET+MT)

8.1.6 Einsparung der Abwasserabgabegebühren

Da im Rahmen der Kostenermittlung ebenfalls eine Reduzierung der Abwasserabgabe in Betracht gezogen werden soll, wird im Folgenden ausgeführt, wie die Ermittlung der Abwasserabgabe erfolgt bzw. wie die Abgabe reduziert werden kann.

Für die Einleitung von sogenannten Schadeinheiten in Gewässer im Sinne des Wasserhaushaltsgesetzes wird eine Abwasserabgabe von den Ländern erhoben. In Nordrhein-Westfalen ist dafür das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz zuständig.

Die Schädlichkeit des Abwassers wird dabei in Schadeinheiten ausgedrückt, die nach Anlage zu §3 des AbwAG für festgelegte Parameter definiert sind. Ebenfalls in Anlage §3 des AbwAG sind die Schwellenwerte nach Konzentration und Jahresmenge der Parameter aufgeführt.

Die Abwasserabgabe erfüllt zwei Lenkungenfunktionen. Zum einen schafft sie einen Anreiz, die Schädlichkeit des Abwassers zu verringern und die Abwasserreinigungsanlagen zu optimieren bzw. Schadstoffimmissionen in Gewässer zu unterlassen. Zum anderen stehen die Einnahmen dieser Abwasserabgabe für Fördermaßnahmen, die der Verbesserung der Gewässergüte dienen, zur Verfügung.

Geregelt ist die Abwasserabgabe im Abwasserabgabengesetz von 1976 mit Wirksamkeit seit dem 01.01.1981, welches nun seit dem 01.01.2005 in seiner 5. Novelle gültig ist (AbwAG) sowie im Abwasserabgabengesetz Nordrhein-Westfalen, welches seit dem 16.07.2016 in Kraft ist (AbwAG NRW).

Prinzipiell werden im AbwAG drei Arten von Abwasser unterschieden. Dies sind Abwässer aus Kleineinleitungen, Schmutzwasser sowie Niederschlagswasser. Für Schmutzwasser wird die Zahl der Schadeinheiten nach den Festlegungen des die Abwassereinleitung zulassenden Bescheides ermittelt. Die darin festgelegten einzuhaltenden Konzentrationen und der Verdünnungsfaktor für die Giftigkeit ggü. Fischeiern, also die Überwachungswerte sowie die Jahres-schmutzwassermenge sind daraus zu entnehmen. Sind im Bescheid Überwachungswerte für verschiedene Zeiträume enthalten, ist für die Berechnung der Abwasserabgabe der Überwachungswert für den längsten Zeitraum heranzuziehen. Es besteht zudem die Möglichkeit, die Überwachungswerte herunter zu erklären. Die Abweichung des erklärten Wertes zum Überwachungswert muss jedoch mindestens 20 % betragen. Die Ermittlung der Schadeinheiten richtet sich in diesem Zeitraum nach diesem erklärten Wert.

Erhoben werden je Schadeinheit und Jahr 35,79 €. Für Schmutzwasser vermindert sich dieser Satz um die Hälfte, für Schadeinheiten, die nicht vermieden werden, obwohl die festgelegten

Anforderungen an die Abwasserreinigung eingehalten werden. Je Schadeinheit werden demnach dann 17,90 € angesetzt. Wird der festgelegte Überwachungswert nicht eingehalten und gilt auch als nicht eingehalten, wird die Zahl der Schadeinheiten erhöht. Die Erhöhung richtet sich dann nach dem Prozentsatz, um den der höchste gemessene Einzelwert den Überwachungswert überschreitet. Bei einer einmaligen Überschreitung bestimmt sich die Erhöhung nach dem halben Prozentsatz der Überschreitung und bei einer mehrfachen Überschreitung nach dem vollen Prozentsatz der Überschreitung.

8.2 Fallbeispiel 1: Kläranlage Dortmund Deusen

8.2.1 Beschreibung der Kläranlage Dortmund Deusen

Die Kläranlage Dortmund Deusen (siehe Abbildung 87) liegt nord-westlich von Dortmund. Sie hat eine Ausbaugröße von 708.000 EW. Im Jahr 2017 lag die Anschlussgröße der Kläranlage bei ca. 638.000 EW und demnach bei einer Auslastung von ca. 90 %. Die Kläranlage ist ausgelegt auf eine maximale Mischwassermenge von 16.200 m³/h und eine Trockenwetterzuflussspitze von 4.104 m³/h. Das Einzugsgebiet wird zu über 90 % im Mischsystem entwässert. Im Einzugsgebiet der Kläranlage sind u. a. die Dortmunder Aktien-Brauerei AG, das Degussa Werk in Witten sowie das Klinikzentrum Westfalendamm und diverse Gewerbebetriebe als Indirekteinleiter zu nennen.

Als aufnehmendes Gewässer dient der Kläranlage der Abwasserkanal Emscher. Die für die Kläranlage bei Einleitung in die Emscher geltenden Überwachungswerte sind der Tabelle 17 zu entnehmen.

Tabelle 17: Überwachungswerte für die Kläranlage Dortmund Deusen

Parameter		Einheit	Überwachungswert
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	mg/L	75
Ammoniumstickstoff	NH ₄ -N	mg/L	10
Gesamtstickstoff	N _{ges}	mg/L	13
Gesamtphosphor	P _{ges}	mg/L	1

Die Kläranlage Dortmund Deusen verfügt über eine mechanische Stufe, die aus einer 3-straßigen Grobrechenanlage, einer 2-straßigen Feinrechenanlage sowie einem Langsandfang und einer Vorklärung besteht. Die biologische Stufe ist als 3-straßige 3er Kaskadendenitrifikation ausgeführt. Im Anschluss durchfließt das Abwasser die 6 Nachklärbecken. Das Phosphat wird mittels Simultanfällung aus dem Abwasser eliminiert. Der anfallende Klärschlamm wird in 2 Faulbehältern anaerob stabilisiert und nach der Entwässerung einer thermischen Verwertung zugeführt. Zur Energieerzeugung aus dem produzierten Faulgas stehen 5 Blockheizkraftwerke sowie 2 Heizkessel zur Verfügung. Einige Auslegungsgrößen sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Auslegungsgrößen für Dortmund Deusen

Parameter	Einheit	Wert
Auslegungsgröße als EW	EW	705.000
Anschlussgröße als EW (2017)	EW	638.000
Maximaler Mischwasserzufluss Q_M	m ³ /h	16.200
Trockenwetterzuflussspitze $Q_{T,Spitze}$	m ³ /h	4.104



Abbildung 87: Luftbild der Kläranlage Dortmund Deusen (GeoBasis-DE/BKG 2009)

In Tabelle 19 ist die Auswertung der Konzentrationen aus 24h-Mischproben der Parameter CSB, Gesamtphosphor (P_{ges}), Gesamtstickstoff (N_{ges}), Nitritstickstoff (NO_2-N), Nitratstickstoff (NO_3-N), Ammoniumstickstoff (NH_4-N) sowie anorganischer Stickstoff (N_{anorg}) laut Betriebsaufzeichnung aus dem Jahr 2016 im Ablauf der Nachklärung und damit im Zulauf der betrachteten Membranstufe zusammengefasst. Ebenfalls mit aufgeführt ist die Abwassertemperatur im Belebungsbecken.

Tabelle 19: Statistische Auswertung der Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Dortmund Deusen aus dem Jahr 2016

	Einheit	Anzahl	Minimum	Mittelwert	Median	85-Perzentil	Maximum
CSB	mg/L	349	15	32	32	39	33
P_{ges}	mg/L	348	0,2	0,7	0,7	0,9	1,7
N_{ges}	mg/L	5	0,2	4,6	5,8	6,0	6,2
NO_2-N	mg/L	51	0,0	0,2	0,2	0,2	0,4
NO_3-N	mg/L	349	0,6	3,6	3,5	5,2	7,6
NH_4-N	mg/L	349	0,1	1,2	0,6	2,4	8,5
N_{anorg}	mg/L	349	0,9	4,8	4,5	6,7	11,8
T	°C	366	10	16	17	19	20

8.2.2 Auslegungswassermenge Dortmund Deusen

Entsprechend Kapitel 8.1 wird im Folgenden für die Kläranlage Dortmund Deusen die Auslegungswassermenge u. a. zur Dimensionierung der Membran und für die weitere Kostenschätzung, die als Grundlage für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dient, bestimmt.

Es wurden die stündlichen Ablaufwassermengen der Kläranlage aus den Jahren 2014 bis einschließlich 2016 ausgewertet. Aus diesen Daten wurde das $Q_{T,h,max}$ bestimmt sowie das daraus resultierende arithmetische Mittel der $Q_{T,h,max,3aM}$ der Jahre 2014-2016 von 5.635 m³/h. Abbildung 88 zeigt die aufgetragenen Ablaufwassermengen als stündliche Werte sowohl für Regen- als auch für Trockenwetter. Als rote horizontale Linie ist das ermittelte $Q_{T,h,max,3aM}$ aufgetragen. Wie die Auftragung des damit behandelbaren Anteils der Jahresschmutzwassermenge in Abbildung 89 ergibt, sind damit über 100 % behandelbar. Es ist ebenfalls der Nachweis erbracht, dass mehr als 70 % der Jahresabwassermenge behandelt werden können. **Die Auslegungswassermenge wird demnach auf 5.700 m³/h festgelegt.**

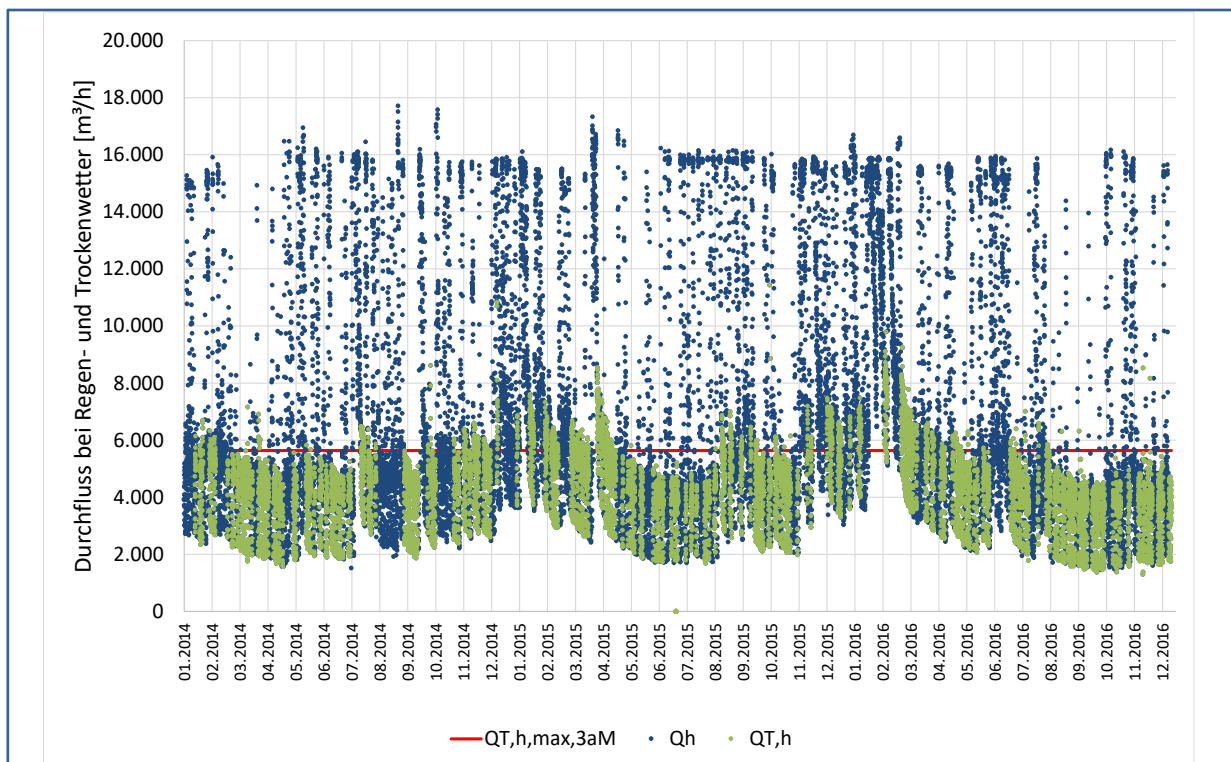


Abbildung 88: Auftragung der stündlichen Regen- und Trockenwetterabflüsse der Jahres 2014-2016 für die Kläranlage Dortmund Deusen sowie das 3-Jahresmittel der maximalen stündlichen Trockenwetterabflüsse $Q_{T,h,max,3aM}$

Um die Auslegung der Membrananlage durchzuführen, wird neben der Auslegungswassermenge, die maximal in der Membrananlage zu behandeln ist, auch die im Mittel zu behandelnde stündliche Wassermenge benötigt. Ermittelt wird diese aus den stündlichen Durchflüssen der Jahre 2014 bis 2016, wobei diese bei der Auslegungswassermenge von 5.700 m³/h gekappt werden, da höhere Durchflüsse über einen Bypass an der Membrananlage vorbeigeführt werden (siehe dazu Abbildung 90). Es ergibt sich daraus ein mittlerer behandelter Abwasserstrom von

ca. 4.600 m³/h. Hierfür wird davon ausgegangen, dass der Membrananlage kein Mengenausgleichsbecken vorgeschaltet wird.

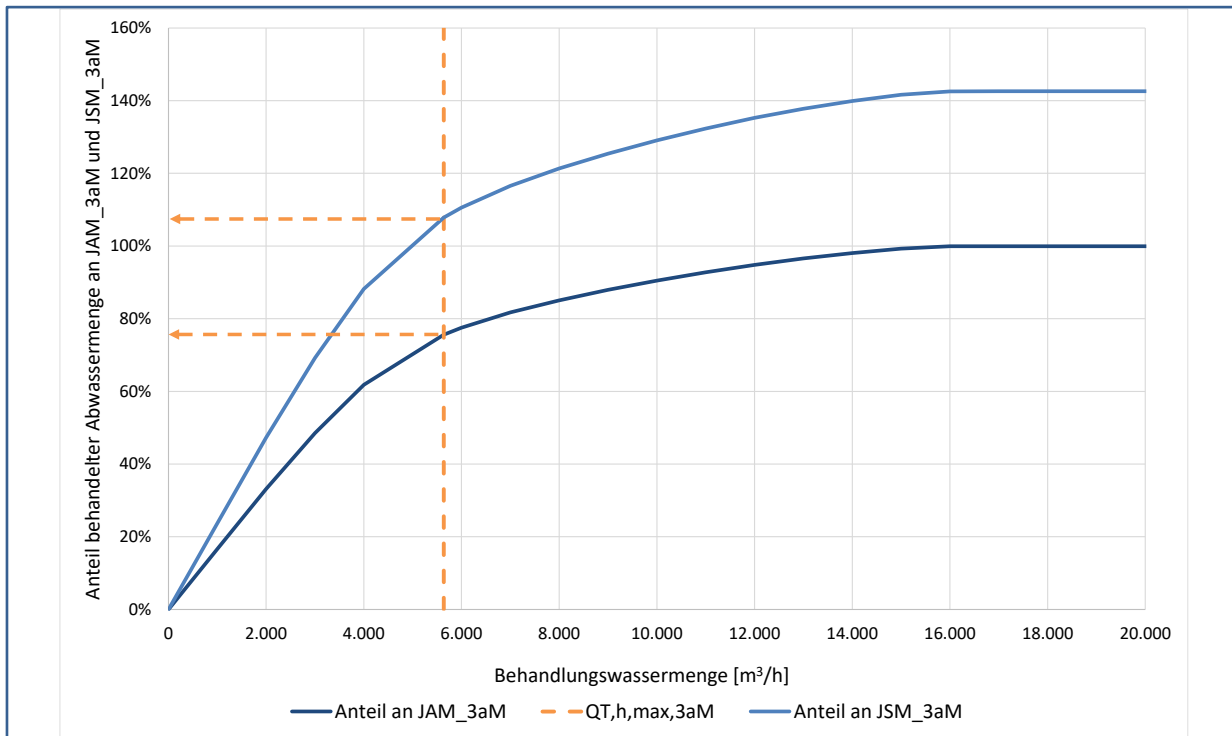


Abbildung 89: Auftragung des mit unterschiedlichen Behandlungswassermengen behandelbaren Anteils der Jahresschmutzwassermenge sowie der Jahresabwassermenge der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Dortmund Deusen

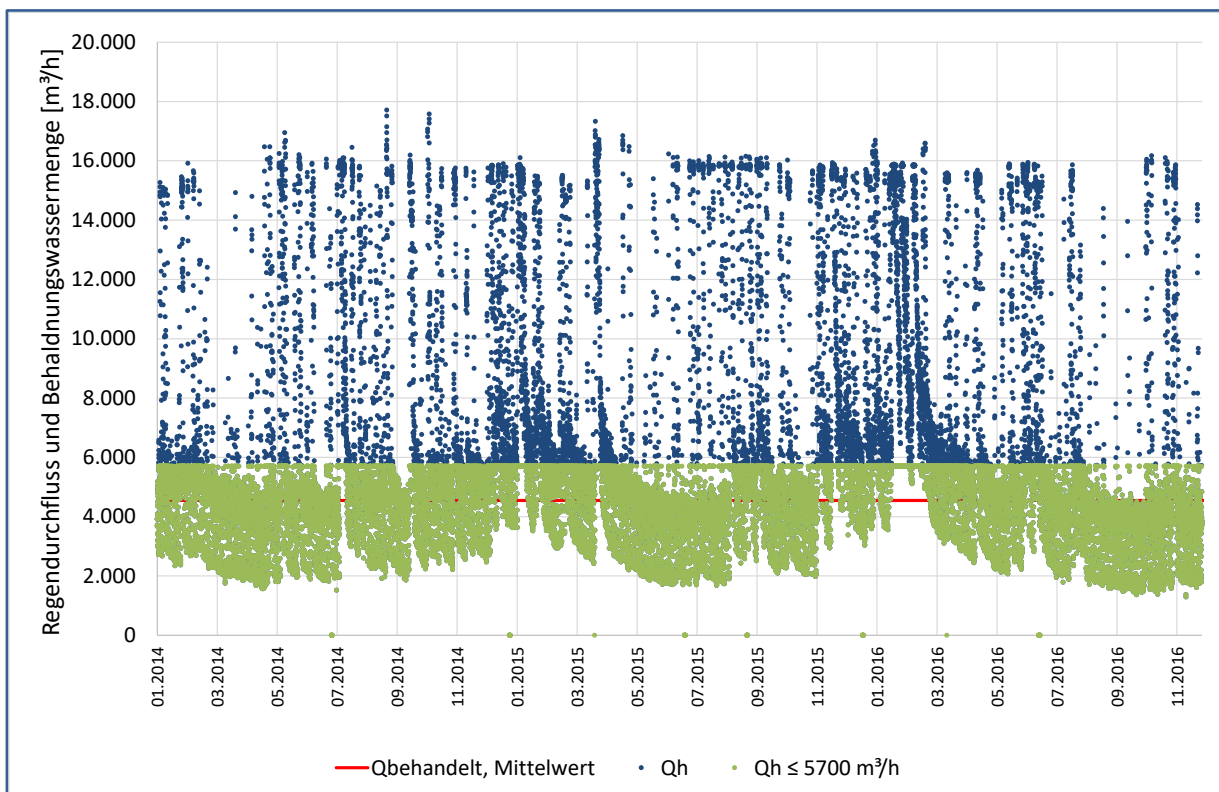


Abbildung 90: Auftragung der Regenwetterdurchflüsse und der in der Membrananlage zu behandelnden Durchflüsse der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Dortmund Deusen

8.2.3 Einbindung der neuen Anlagenstufe

Aus Abbildung 91 werden die verfügbaren Freiflächen auf dem Gelände der Kläranlage Dortmund Deusen ersichtlich. Es handelt sich dabei um eine Fläche von ca. 100 x 42 m (ca. 4.200 m²) sowie um eine Fläche von ca. 45 x 142 m (ca. 6.400 m²), wobei die westliche Fläche zu bevorzugen ist. Neben diesen Freiflächen steht keine ungenutzte bzw. umnutzbare Bausubstanz zur Verfügung.



Abbildung 91: Verfügbare Freiflächen (rot) auf dem Gelände der Kläranlage Dortmund Deusen (nach GeoBasis-DE/BKG 2009)

Für die Aufstellung der Membrananlage wird eine Halle vorgesehen, da die Membranen frostfrei aufzustellen sind. Da keine umnutzbare Bausubstanz zur Verfügung steht, wird diese als Neubau errichtet. Als Fläche wird dafür die in Abbildung 91 dargestellte Freifläche über den Nachklärbecken 3 und 4 vorgesehen. Die benötigte Fläche der Halle basiert auf der Auslegung der Membranen sowie deren Anordnung. Von Koch Membrane Systems (KMS) wurde ein Angebot erarbeitet, welches auf der in Kapitel 8.2.2 dargestellten Auslegungswassermenge und den aus den Untersuchungen des Membranbetriebs ermittelten Betriebsdaten beruht. Die wichtigsten Größen sind in Tabelle 20 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 20: Auslegungsgrößen und Dimensionierung der Membrananlage für Dortmund Deusen

Auslegungswassermenge	m ³ /h	5.700
Mittlere Auslastungswassermenge	m ³ /h	4.600
Anzahl Membranstraßen (Trains)	-	8
Anzahl Skids je Straße	-	5
Anzahl Kartuschen je Skid	-	58
Anzahl Kartuschen gesamt	-	2.320

Die Abmessungen der Skids sind aus Abbildung 92 entnommen. Es wurde die in Abbildung 93 dargestellte Anordnung der Skids bzw. Straßen gewählt, sodass sich ein Flächenbedarf von ca. 42 m x 24 m für die Unterbringung der Membranen ergibt. Unter Berücksichtigung von Wegeflächen wird ein Flächenbedarf von ca. 1.500 m² bzw. 50 m x 30 m angenommen.

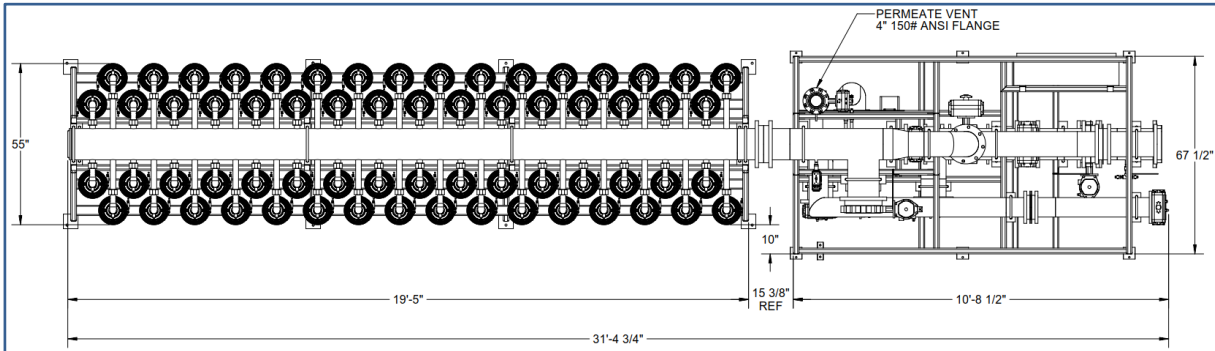


Abbildung 92: Abmessungen eines Skids (Angaben in inch) (KMS 2018)

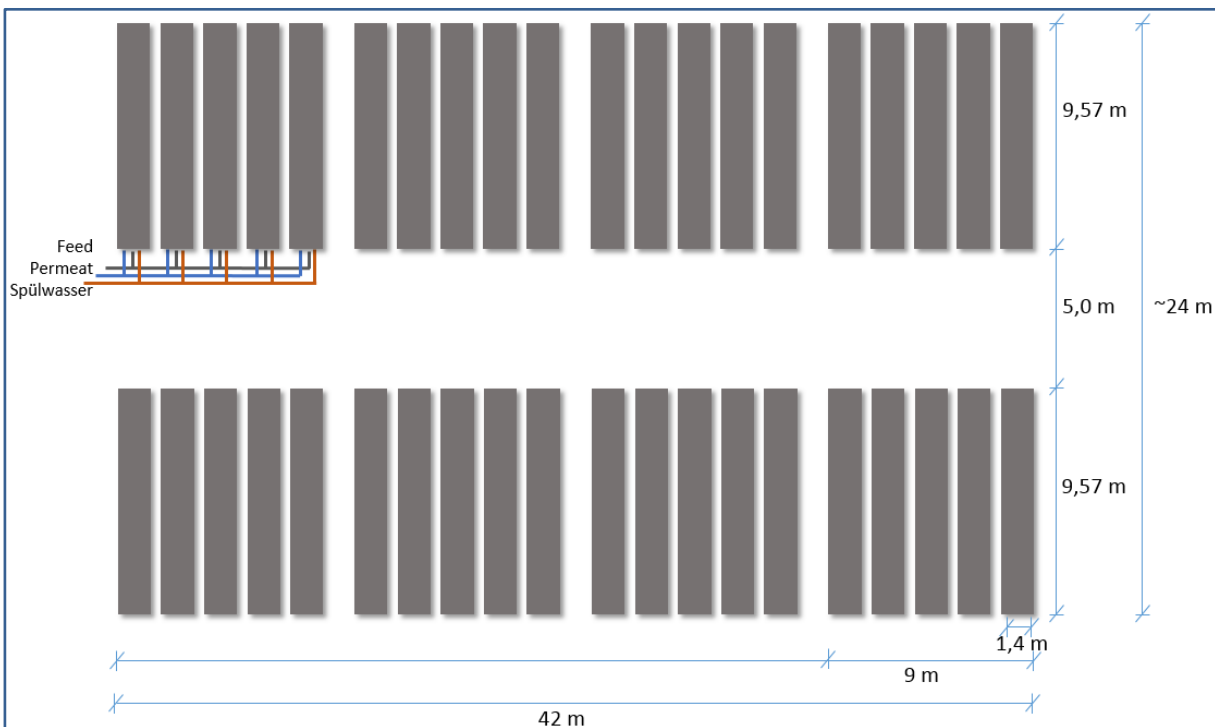


Abbildung 93: Beispielhafte Darstellung der gewählten Aufstellungsvariante der 40 Skids mit Darstellung des Zulaufs (Feed), des Permeatablaufs sowie des Spülwasserablaufs für Dortmund Deusen

Aus Abbildung 94 geht die Anordnung und die Anbindungsmöglichkeit der Halle für die Membranen, der PAK-Silos und PAK-Dosiervorrichtung sowie des Lagers für das Flockungsmittel hervor.

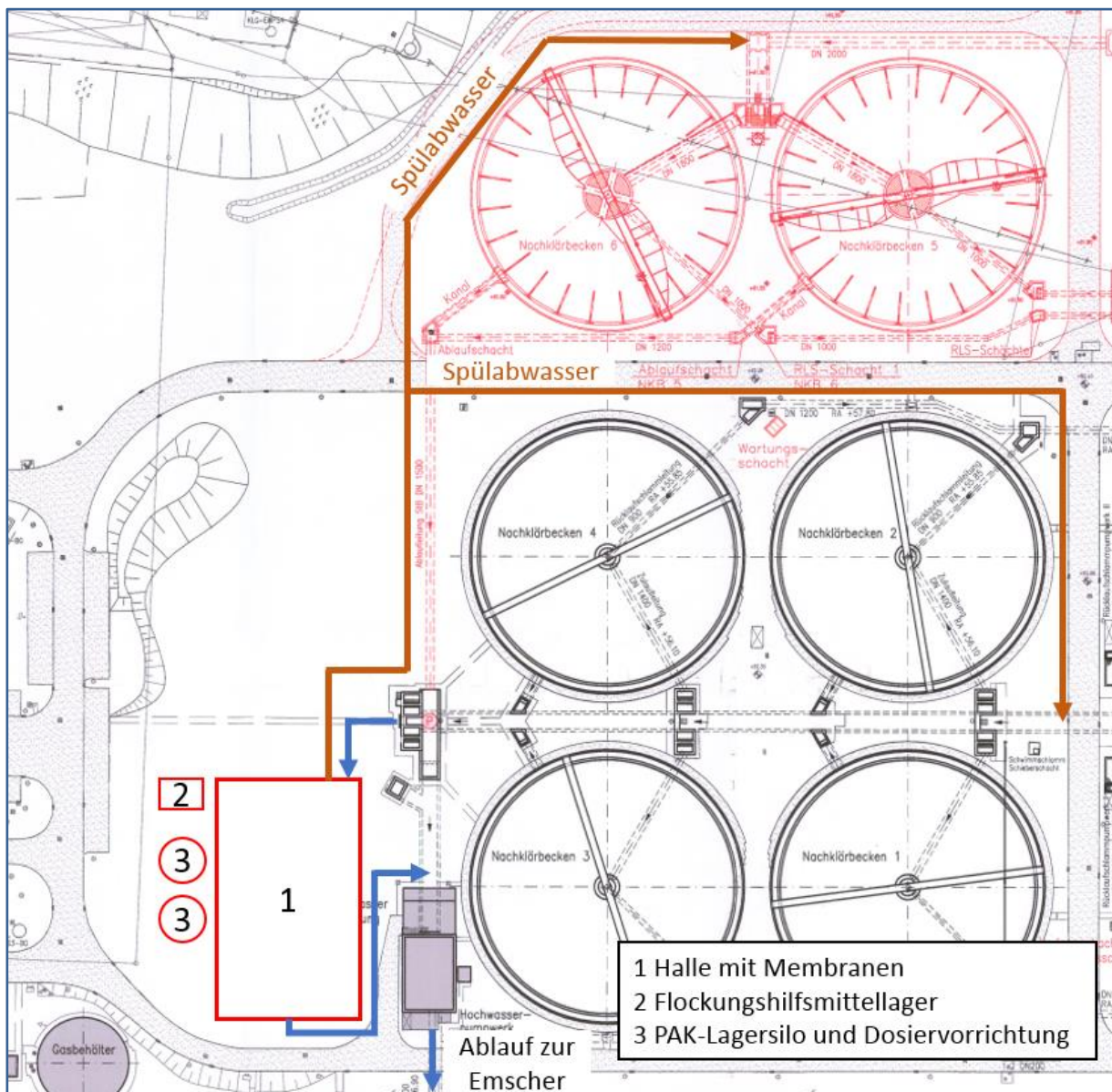


Abbildung 94: Anordnung der Halle für die Membranen, der PAK-Silos sowie des FM-Lagers sowie Möglichkeit der Anbindung der Membranstufe

In Abbildung 95 ist der relevante Ausschnitt des hydraulischen Längsschnitts von der Nachklärung bis zur Einleitung in die Emscher dargestellt. Die Einbindung der Membrananlage erfolgt am Vereinigungsbauwerk, welches dem Hochwasserpumpwerk vorgeschaltet ist.

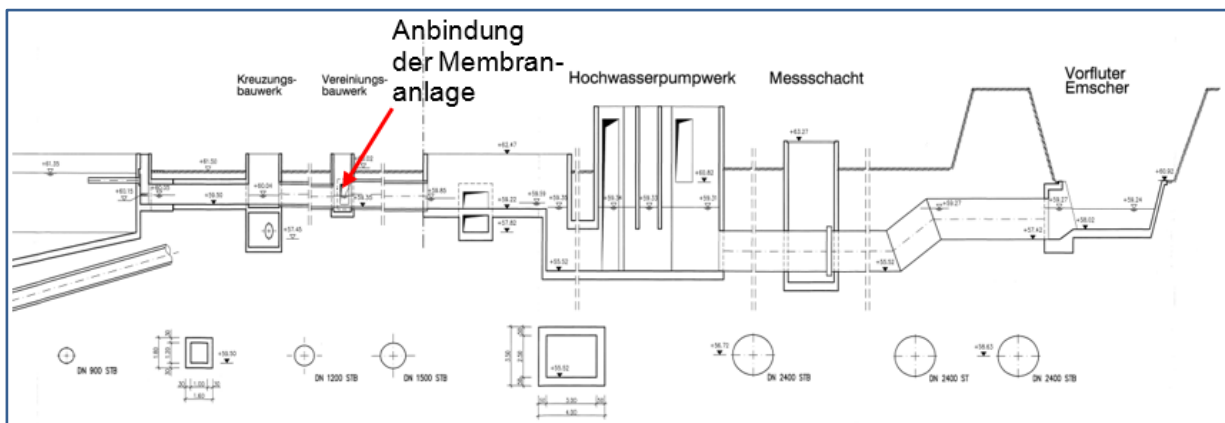


Abbildung 95: Ausschnitt des hydraulischen Längsschnitts zwischen Nachklärung und Einleitung in die Emscher der Kläranlage Dortmund Deusen (Quelle: EGLV)

8.2.4 Betriebsmittelverbrauch und Lagerkapazitäten

PAK-Verbrauch

Die in den Pilotversuchen ermittelte PAK-Dosis von 15 mg PAK/L wird für die Ermittlung der benötigten Lagerkapazität herangezogen. Mit dieser PAK-Dosierkonzentration konnte eine ausreichend hohe Eliminationsleistung nachgewiesen werden. Als Lagerform für die PAK wird ein Silo vorgesehen, welches mittels LKW-Silolanlieferung bewirtschaftet wird. Das Volumen des PAK-Silos sollte mindestens eine LKW-Ladung aufnehmen können. Zudem ist zu beachten, dass die PAK im Silofahrzeug eine höhere Dichte aufweist als später im Lagersilo. Als Vorhaltezeit werden 20 Tage angesetzt. Die Ermittlung der benötigten Lagerkapazität ist im Folgenden aufgeführt.

Täglicher PAK-Bedarf:

$$M_{PAK} = Q_{Mittel} \cdot c_{PAK} = 4.600 \frac{m^3}{h} \cdot 15 \frac{mg \text{ PAK}}{L} = 1.656 \frac{kg \text{ PAK}}{d} \quad \text{Formel 8}$$

PAK-Lagervolumen für 20 Tage Vorhaltezeit:

$$V_{Lager} = \frac{M_{PAK} \times t_{Vorhaltung}}{\rho_{PAK, Silo}} = \frac{1.656 \frac{kg \text{ PAK}}{d} \cdot 20d}{300 \frac{kg \text{ PAK}}{m^3}} = 110,4 \text{ m}^3 \quad \text{Formel 9}$$

PAK-Volumen für Anlieferung:

$$V_{Lieferung} = \frac{M_{Lieferung} \cdot \rho_{PAK, Lieferung}}{\rho_{PAK, Silo}} = \frac{50m^3 \cdot 500 \frac{kg \text{ PAK}}{m^3}}{300 \frac{kg \text{ PAK}}{m^3}} = 83,3 \text{ m}^3 \quad \text{Formel 10}$$

Unter Berücksichtigung eines Freibords von 15 % wird ein PAK-Lagervolumen von ca. 225 m³ ermittelt.

Flockungsmittelverbrauch

Die Ermittlung des erforderlichen Lagers für das Flockungsmittel (FM) Polyaluminiumchlorid ergibt sich aus der in den Pilotversuchen untersuchten optimalen Aluminiumdosierung von 4 mg Al/L. Für die Ermittlung des Lagervolumens wird eine Wirksubstanz von 9 %, das heißt 0,09 mg Al/mg, verwendet.

Täglicher FM-Bedarf:

$$M_{FM} = \frac{Q_{Mittel} \cdot c_{FM}}{\text{Wirksubstanz}} = \frac{4.600 \frac{m^3}{h} \cdot 4 \frac{mg \text{ Al}}{L}}{0,09 \frac{mg \text{ Al}}{mg \text{ FM}}} = 4.906,7 \frac{kg \text{ FM}}{d} \quad \text{Formel 11}$$

FM-Lagervolumen:

$$V_{FM,Lager} = \frac{M_{FM} \cdot t_{Vorhaltezeit}}{\rho_{FM}} = \frac{4.906,7 \frac{kg FM}{d} \cdot 20 d}{1.350 \frac{kg}{m^3 FM}} = 72,7 m^3 \quad \text{Formel 12}$$

Als Lagervolumen für das Flockungsmittel werden 75 m³ vorgesehen.

Verbrauch Chemikalien zur Reinigung

Für die chemische bzw. oxidative Reinigung werden Natriumhypochlorit (NaOCl) sowie Natronlauge (NaOH) eingesetzt. Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird von der gleichen Dosierung, wie sie in den Pilotversuchen verwendet wurde, ausgegangen. Dabei wurden wie in Tabelle 16 dargestellt, pro Reinigung 600 ml NaOCl sowie 300 ml NaOH verwendet. Aus den Pilotversuchen geht ebenfalls hervor, dass eine tägliche Reinigung bei einem Flux von 40 bis 80 L/(m²*h) vorzusehen ist. Auch für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird von einer täglichen notwendigen Reinigung ausgegangen. Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wird dieser Parameter variiert.

8.3 Fallbeispiel 2: Kläranlage Herten Westerholt

8.3.1 Beschreibung der Kläranlage Herten Westerholt

Die von der EGLV betriebene Kläranlage Herten Westerholt liegt westlich von Herten. Abbildung 96 zeigt ein Luftbild der Kläranlage. Die Kläranlage ist ausgebaut für 36.000 Einwohnerwerte und ist ausgelegt auf einen maximalen Mischwasserzufluss von 932 m³/h und eine Trockenwetterzuflussspitze von 500 m³/h. Im Jahr 2017 lag die Anschlussgröße der Kläranlage bei ca. 28.000 EW, was einer Auslastung von ca. 78 % entspricht. Über angeschlossene Indirekteinleiter liegen für das Einzugsgebiet der Kläranlage Herten Westerholt keine Informationen vor.

Der Kläranlagenablauf wird eingeleitet in den Hasseler Mühlenbach. Die einzuhaltenden Überwachungswerte für die Kläranlage Herten Westerholt sind der Tabelle 21 zu entnehmen.

Tabelle 21: Überwachungswerte für die Kläranlage Herten Westerholt

Parameter		Einheit	Überwachungswert
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	mg/L	56
Ammoniumstickstoff	NH ₄ -N	mg/L	5
Gesamtstickstoff	N _{ges}	mg/L	18
Gesamtphosphor	P _{ges}	mg/L	1



Abbildung 96: Luftbild der Kläranlage Herten Westerholt (GeoBasis-DE/BKG 2009)

Die Kläranlage Herten-Westerholt verfügt über eine mechanisch-biologische Verfahrensstufe bestehend aus Rechen sowie Sand- und Fettfang und der Vorklärung. Im Anschluss wird das Abwasser in die biologische Stufe geleitet, die aus einer 3er-Kaskade mit vorgeschalteter Denitrifikation besteht sowie 2 Nachklärbecken, die als Rundbecken ausgeführt sind. Die chemische Fällung des Phosphats erfolgt simultan in der biologischen Stufe. Die Kläranlage verfügt über keine Filtration, sodass das geklärte Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärung in den Hasseler Mühlenbach eingeleitet wird. Die Schlammbehandlung der Kläranlage besteht aus einem Vorversäuerungseindicker für den Primärschlamm und einem Überschussschlammeindicker für den Sekundärschlamm. Beide Schlammströme sowie das Fett aus dem Fettfang werden in 2 Faulbehältern anaerob stabilisiert. Der Faulschlamm wird zunächst in Schlammsilos zwischengespeichert und im Anschluss einer Schlammmentwässerung unterzogen. Als letzter Schritt folgen Absetzmulden. Das Trübwasser aus dem Vorversäuerungseindicker wird in die biologische Stufe geleitet und das Filtratwasser aus der Schlammmentwässerung wird einem Filtratspeicher zugeleitet. Zur Verwertung des bei der anaeroben Stabilisierung anfallenden Faulgases stehen ein Blockheizkraftwerk, ein Gasbehälter zur Speicherung sowie eine Notfackel zur Verfügung. Abbildung 97 zeigt das Verfahrensfliessbild der Kläranlage Herten Westerholt.

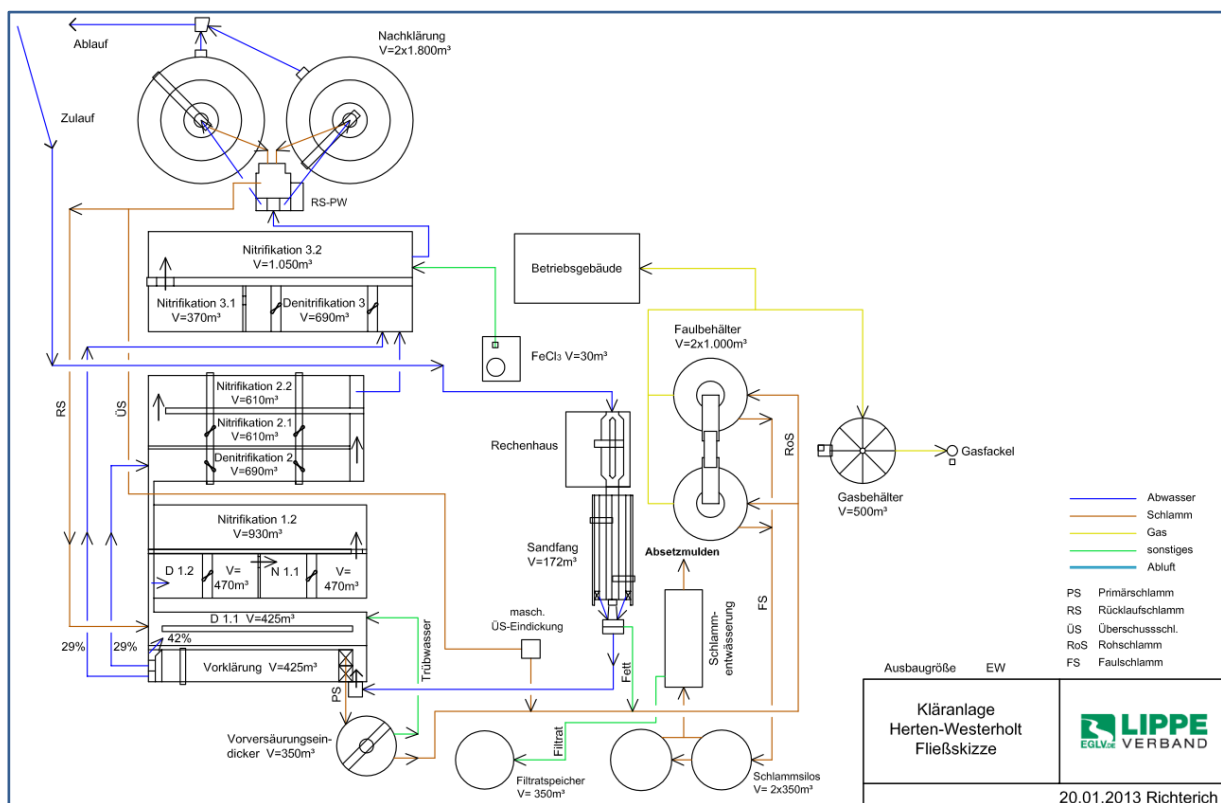


Abbildung 97: Verfahrensfließbild der Kläranlage Herten Westerholt (Quelle: EGLV)

Die wichtigsten Auslegungswerte und Anlageninformationen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Auslegungsgrößen für Herten Westerholt

Parameter	Einheit	Wert
Auslegungsgröße als EW	EW	36.000
Anschlussgröße als EW (2017)	EW	28.000
Maximaler Mischwasserzufluss Q_M	m ³ /h	932
Trockenwetterzuflussspitze $Q_{T, Spitze}$	m ³ /h	500

In Tabelle 23 ist die Auswertung der Konzentrationen aus 24h-Mischproben der Parameter CSB, Gesamtphosphor (P_{ges}), Gesamtstickstoff (N_{ges}), Nitritstickstoff (NO_2-N), Nitratstickstoff (NO_3-N), Ammoniumstickstoff (NH_4-N) sowie anorganischer Stickstoff (N_{anorg}) laut Betriebsaufzeichnung aus dem Jahr 2016 im Ablauf der Nachklärung und damit im Zulauf der betrachteten Membranstufe zusammengefasst. Ebenfalls mit aufgeführt ist die Abwassertemperatur im Belebungsbecken.

Tabelle 23: Statistische Auswertung der Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Herten Westerholt aus dem Jahr 2016

	Einheit	Anzahl	Minimum	Mittelwert	Median	85-Perzentil	Maximum
CSB	mg/L	27	15	22	21	25	35
P _{ges}	mg/L	27	0,1	0,3	0,3	0,5	0,6
N _{ges}	mg/L	27	5,0	8,3	8,2	10,3	11,3
NO ₂ -N	mg/L	27	0,0	0,1	0,0	0,0	1,3
NO ₃ -N	mg/L	27	3,0	5,8	5,9	7,2	8,5
NH ₄ -N	mg/L	27	0,0	0,3	0,0	0,3	2,7
N _{anorg}	mg/L	27	3,5	53	6,1	7,6	111
T	°C	366	9	15	14	19	21

8.3.2 Auslegungswassermenge Herten Westerholt

Entsprechend Kapitel 8.1 wird im Folgenden für die Kläranlage Herten Westerholt die Auslegungswassermenge u. a. zur Dimensionierung der Membran und für die weitere Kostenschätzung, die als Grundlage für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dient, bestimmt.

Es wurden die stündlichen Ablaufwassermengen der Kläranlage aus den Jahren 2014 bis einschließlich 2016 ausgewertet. Aus diesen Daten wurde das $Q_{T,h,max}$ bestimmt sowie das daraus resultierende arithmetische Mittel der $Q_{T,h,max,3aM}$ der Jahre 2014-2016 von 338 m³/h. Abbildung 98 zeigt die aufgetragenen Ablaufwassermengen als stündliche Werte sowohl für Regen- als auch für Trockenwetter. Als rote horizontale Linie ist das ermittelte $Q_{T,h,max,3aM}$ aufgetragen. Wie die Auftragung des damit behandelbaren Anteils der Jahresschmutzwassermenge in Abbildung 99 ergibt, sind damit über 100 % behandelbar. Es ist ebenfalls der Nachweis erbracht, dass mehr als 70 % der Jahresabwassermenge behandelt werden können. Da die Trockenwetterspitze der Kläranlage 500 m³/h beträgt, wird dieser Wert ebenfalls für die Festlegung der Auslegungswassermenge herangezogen. **Die Auslegungswassermenge wird demnach auf 500 m³/h festgelegt.**

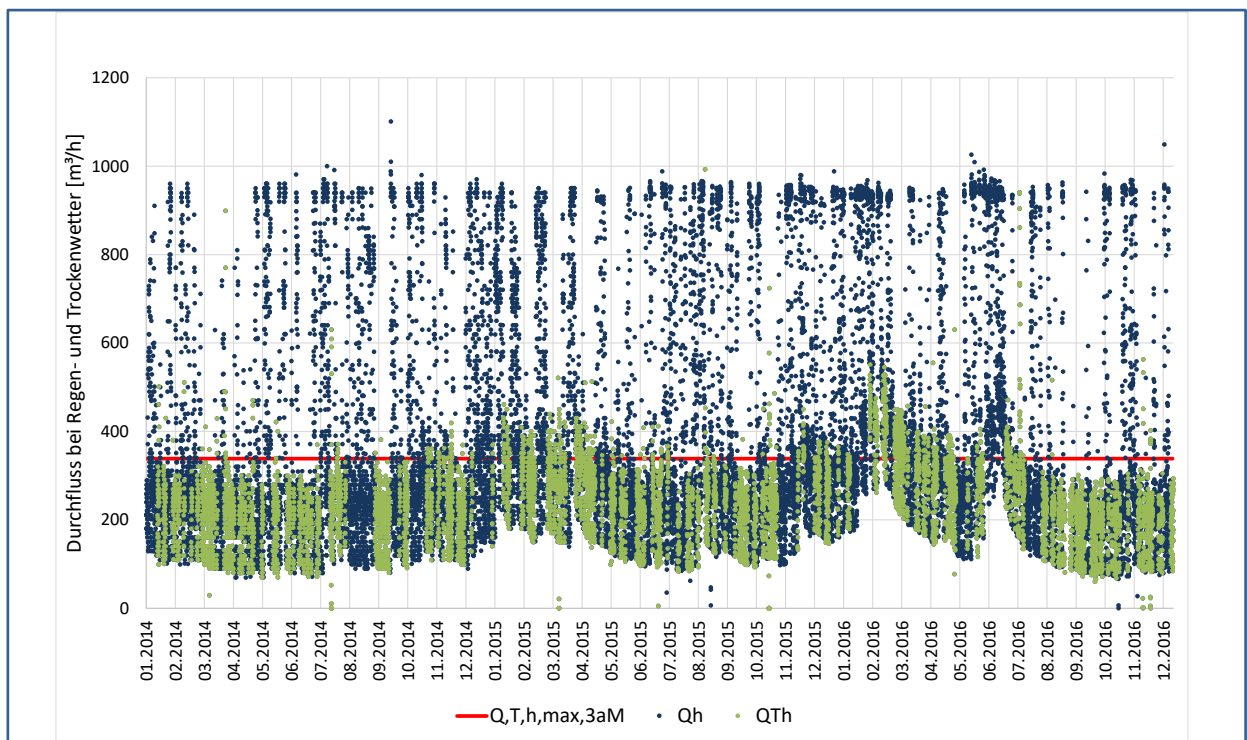


Abbildung 98: Auftragung der stündlichen Regen- und Trockenwetterabflüsse der Jahre 2014-2016 für die Kläranlage Herten Westerholt sowie des 3-Jahresmittels der maximalen Trockenwetterabflüsse $Q_{T,h,max,3aM}$

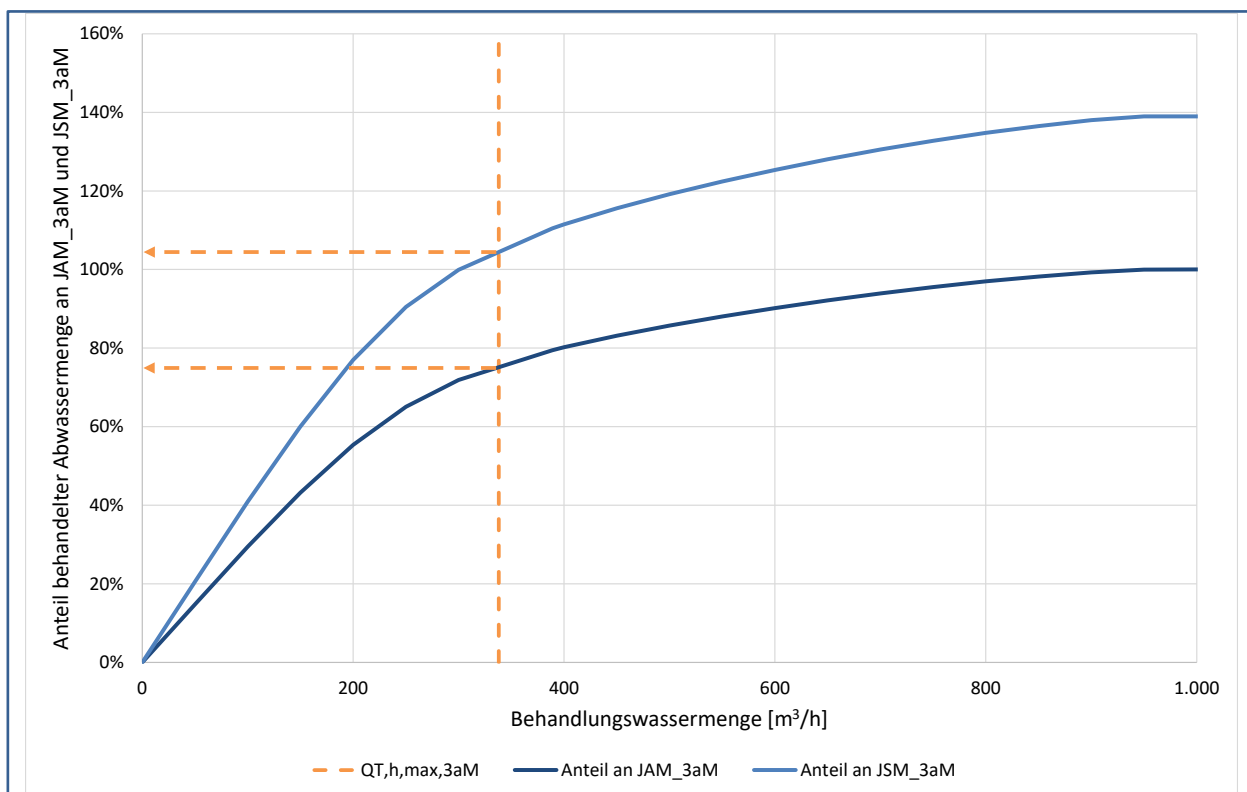


Abbildung 99: Auftragung des mit unterschiedlichen Behandlungswassermengen behandelbaren Anteils der Jahresschmutzwassermenge sowie der Jahresabwassermenge der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Herten Westerholt

Um die Auslegung der Membrananlage durchzuführen, wird neben der Auslegungswassermenge, die maximal in der Membrananlage zu behandeln ist, auch die im Mittel zu behandelnde stündliche Wassermenge benötigt. Ermittelt wird diese aus den stündlichen Durchflüssen der Jahre 2014 bis 2016, wobei diese bei der Auslegungswassermenge von 500 m³/h gekappt werden, da höhere Durchflüsse an der Membrananlage vorbeigeführt werden (siehe dazu Abbildung 100). Im Mittel werden demnach 280 m³/h in der Membrananlage behandelt.

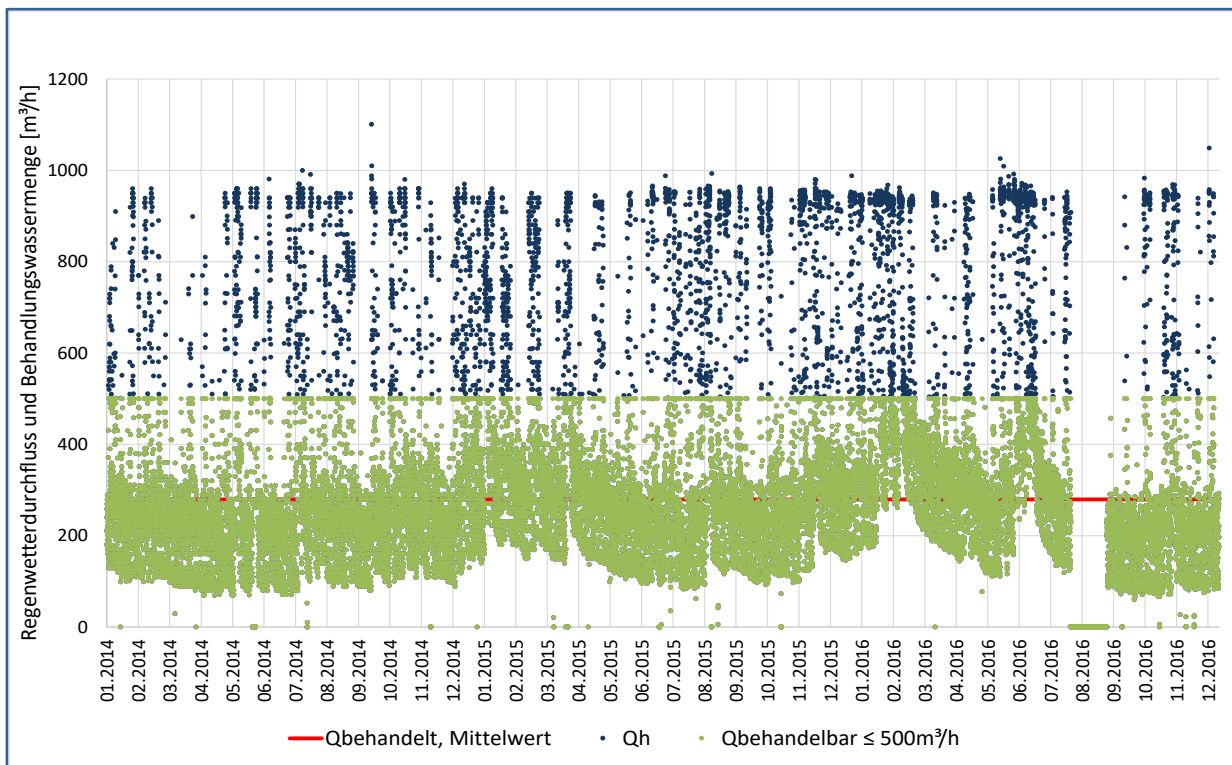


Abbildung 100: Auftragung der Regenwetterdurchflüsse und der in der Membrananlage zu behandelnden Durchflüsse der Jahre 2014 bis 2016 für die Kläranlage Herten Westerholt

8.3.3 Einbindung der neuen Anlagenstufe

Zur Errichtung der Membranstufe wird geprüft, wo auf dem Kläranlagengelände verfügbare Freiflächen oder nutzbare Bausubstanz vorhanden sind. In Abbildung 101 sind die verfügbaren Freiflächen auf dem Gelände der Kläranlage dargestellt. Es handelt sich dabei bei der westlich gelegenen Freifläche um ein mögliches Platzangebot von ca. 30 x 50 m (ca. 1.500 m²) und bei der weiter östlich gelegenen Fläche um ca. 1.000 m². Die nördliche Fläche steht ebenfalls für die Errichtung der Membrananlage zur Verfügung. Es handelt sich dabei um eine Fläche von ca. 115 x 130 m. Neben diesen Freiflächen steht keine ungenutzte und unnutzbare Bausubstanz zur Verfügung.



Abbildung 101: Luftbild mit Darstellung der verfügbaren Freiflächen (rot) auf dem Gelände der Kläranlage Herten Westerholt (nach GeoBasis-DE/BKG 2009)

Für die Aufstellung der Membrananlage wird ebenso wie für Dortmund Deusen eine Halle vorgesehen, da die Membranen frostfrei aufzustellen sind. Da auch hier keine umnutzbare Bausubstanz zur Verfügung steht, wird diese als Neubau errichtet. Als Fläche wird dafür die in Abbildung 101 dargestellte Freifläche über den Nachklärbecken vorgesehen. Die benötigte Fläche der Halle basiert auf der Auslegung der Membranen sowie deren Anordnung. Von KMS wurde ein Angebot erarbeitet, welches auf der in Kapitel 8.3.2 dargestellten Auslegungswassermenge und den aus den Untersuchungen des Membranbetriebs ermittelten Betriebsdaten beruht. Die aus dem von KMS erstellten Angebot zur Errichtung einer Membranstufe relevante Anlagendimensionierung ist in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Auslegungsgrößen und Dimensionierung der Membrananlage für Herten Westerholt

Auslegungswassermenge	m ³ /h	500
Mittlere Auslastungswassermenge	m ³ /h	280
Anzahl Membranstraßen (Trains)	-	1
Anzahl Skids je Straße	-	4
Anzahl Kartuschen je Skid	-	52
Anzahl Kartuschen gesamt	-	208

Die Abmessungen der Skids sind aus Abbildung 92 entnommen. Es wurde die in Abbildung 102 dargestellte Anordnung der Skids gewählt, sodass sich ein Flächenbedarf von ca. 7 m x 11 m für die Unterbringung der Membranen ergibt. Unter Berücksichtigung von Wegeflächen wird ein Flächenbedarf von ca. 180 m² bzw. 12m x 15 m angenommen.

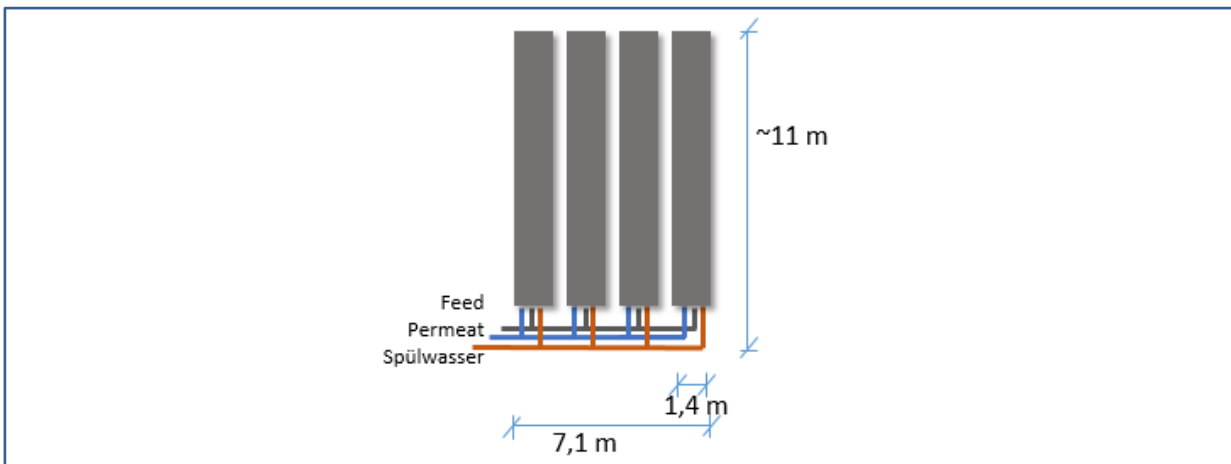


Abbildung 102: Beispielhafte Darstellung der gewählten Aufstellungsvariante der 4 Skids mit Darstellung des Zulaufs (Feed), des Permeatablaufs sowie des Spülwasserablaufs für Herten Westerholt

Auf der Freifläche der Kläranlage kann die Halle für die Membranen sowie das PAK-Silo und Dosiervorrichtung sowie das Lager für Flockungsmittel wie in Abbildung 103 dargestellt angeordnet bzw. angebunden werden.

Zur Einbindung der Membranstufe sind die hydraulischen Randbedingungen auf der Kläranlage zu betrachten. Die Einbindung der Membranstufe erfolgt im Ablauf der Nachklärbecken. In Abbildung 104 ist der relevante Anlagenausschnitt dargestellt.

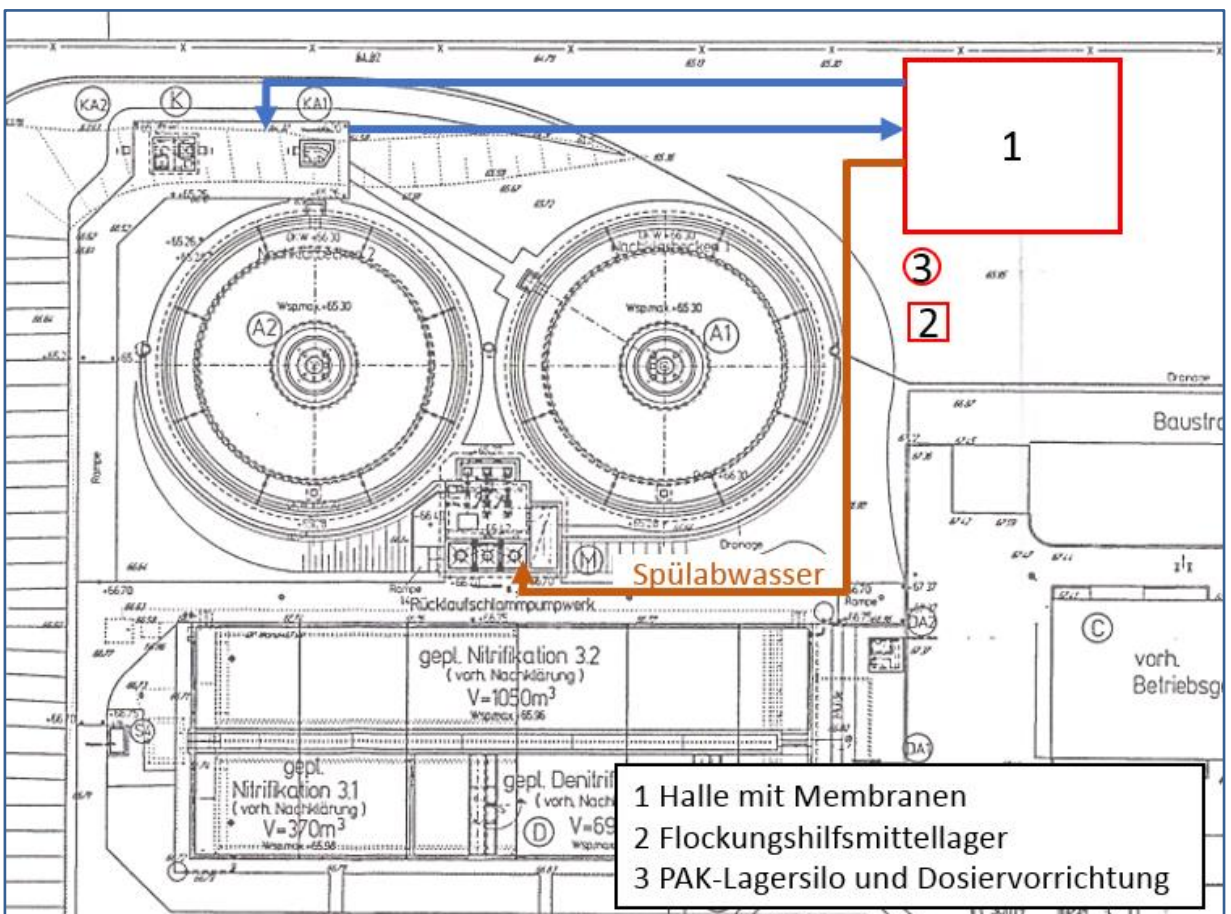


Abbildung 103: Anordnung der Halle für die Membranen, des PAK-Silos sowie des FM-Lagers sowie Möglichkeit der Anbindung der Membranstufe

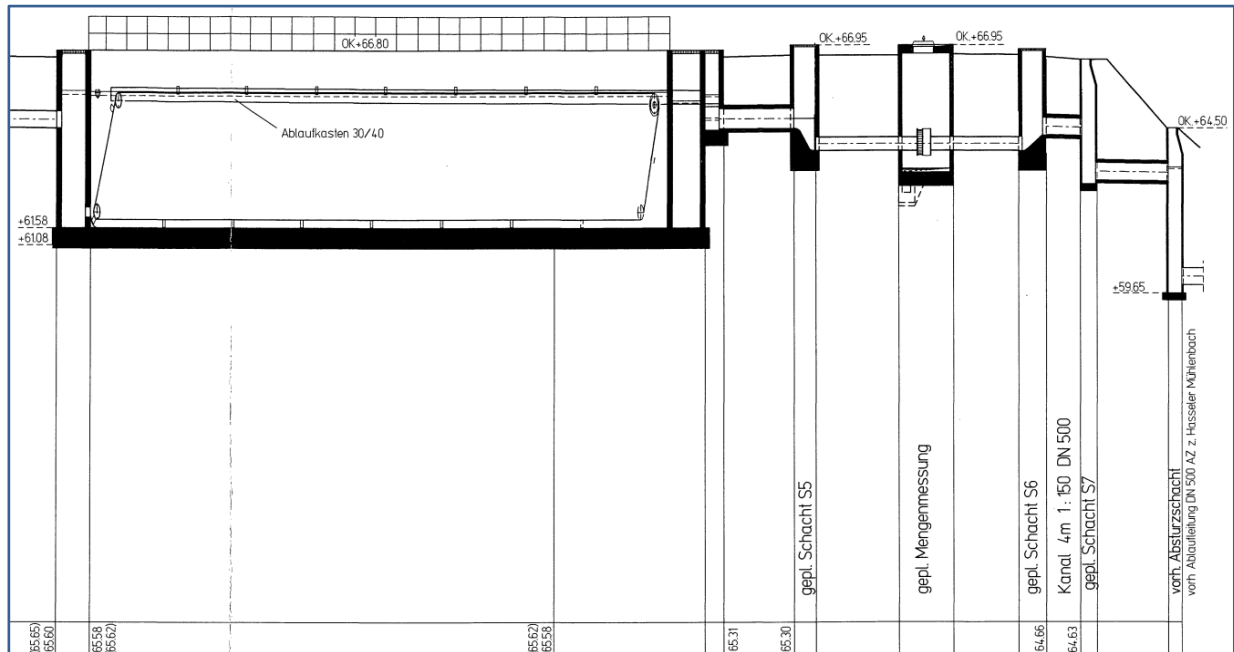


Abbildung 104: Ausschnitt aus dem hydraulischen Längsschnitt der Kläranlage Herten Westerholt zwischen der Nachklärung und dem Kanal zum Hasseler Mühlenbach mit den Wasserspiegelhöhen bei Q_M in m ü. NN (Quelle: EGLV)

8.3.4 Betriebsmittelverbrauch und Lagerkapazitäten

PAK-Verbrauch

Die in den Pilotversuchen ermittelte PAK-Dosis von 15 mg PAK/L wird für die Ermittlung der benötigten Lagerkapazität herangezogen. Mit dieser PAK-Dosierkonzentration konnte eine ausreichend hohe Eliminationsleistung nachgewiesen werden. Als Lagerform für die PAK wird ein Silo vorgesehen, welches mittels LKW-Silolanlieferung bewirtschaftet wird. Das Volumen des PAK-Silos sollte mindestens eine LKW-Ladung aufnehmen können. Zudem ist zu beachten, dass die PAK im Silofahrzeug eine höhere Dichte aufweist als später im Lagersilo. Als Vorhaltezeit werden 20 Tage angesetzt. Die Ermittlung der benötigten Lagerkapazität ist im Folgenden aufgeführt.

Täglicher PAK-Bedarf:

$$M_{PAK} = Q_{Mittel} \cdot c_{PAK} = 280 \frac{m^3}{h} \cdot 15 \frac{mg \text{ PAK}}{L} = 100,8 \frac{kg \text{ PAK}}{d} \quad \text{Formel 13}$$

PAK-Lagervolumen für 20 Tage Vorhaltezeit:

$$V_{Lager} = \frac{M_{PAK} \cdot t_{Vorhaltung}}{\rho_{PAK, Silo}} = \frac{100,8 \frac{kg \text{ PAK}}{d} \cdot 20d}{300 \frac{kg \text{ PAK}}{m^3}} = 6,72 m^3 \quad \text{Formel 14}$$

PAK-Volumen für Anlieferung:

$$V_{Lieferung} = \frac{M_{Lieferung} \cdot \rho_{PAK, Lieferung}}{\rho_{PAK, Silo}} = \frac{50m^3 \cdot 500 \frac{kg \text{ PAK}}{m^3}}{300 \frac{kg \text{ PAK}}{m^3}} = 83,3 m^3 \quad \text{Formel 15}$$

Unter Berücksichtigung eines Freibords von 15 % wird ein PAK-Lagervolumen von ca. 105 m³ ermittelt.

Flockungsmittelverbrauch

Die Ermittlung des erforderlichen Lagers für das Flockungsmittel (FM) Polyaluminiumchlorid ergibt sich aus der in den Pilotversuchen untersuchten optimalen Aluminiumdosierung von 4 mg Al/L. Für die Ermittlung des Lagervolumens wird eine Wirksubstanz von 9 %, das heißt 0,09 mg Al/mg, verwendet.

Täglicher FM-Bedarf:

$$M_{FM} = \frac{Q_{Mittel} \cdot c_{FM}}{\text{Wirksubstanz}} = \frac{280 \frac{m^3}{h} \cdot 4 \frac{mg \text{ Al}}{L}}{0,09 \frac{mg \text{ Al}}{mg \text{ FM}}} = 298,7 \frac{kg \text{ FM}}{d} \quad \text{Formel 16}$$

FM-Lagervolumen:

$$V_{FM, Lager} = \frac{M_{FM} \cdot t_{Vorhaltezeit}}{\rho_{FM}} = \frac{298,7 \frac{kg \text{ FM}}{d} \cdot 20 d}{1.350 \frac{kg}{m^3 \text{ FM}}} = 4,4 m^3 \quad \text{Formel 17}$$

Als Lagervolumen für das Flockungsmittel werden 5 m³ vorgesehen.

Verbrauch Chemikalien zur Reinigung

Für die chemische bzw. oxidative Reinigung werden Natriumhypochlorit (NaOCl) sowie Natronlauge (NaOH) eingesetzt. Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird von der gleichen Dosierung wie sie in den Pilotversuchen verwendet wurde ausgegangen. Dabei wurden, wie in Tabelle 16 dargestellt, pro Reinigung 600 ml NaOCl sowie 300 ml NaOH verwendet. Aus den Pilotversuchen geht ebenfalls hervor, dass eine tägliche Reinigung bei einem Flux von 40 bis 80 L/(m²·h) vorzusehen ist. Auch für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird von einer täglichen notwendigen Reinigung ausgegangen. Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wird dieser Parameter variiert.

8.4 Kostenberechnung

Die Investitionskosten bzw. laufende Kosten für die UF/PAK-Stufe für die Fallbeispiele KA Dortmund-Deusen sind in Tabelle 25 bzw. Tabelle 26 zusammengestellt. Die Investitionskosten für die Anlage liegen insgesamt bei rund 23 Millionen Euro. Umgerechnet nach Annuitätenmethode liegt der investive Anteil der Jahreskosten bei ca. 2,9 Millionen Euro.

Bei der Berechnung der Betriebskosten wurden auf Basis der durchgeführten Untersuchungen pro Liter behandeltes Abwasser 15 mg PAK und 4 mg Al angenommen. Unter der Annahme von 9% Aluminium-Gehalt in kommerziellen FM summiert sich der FM-Bedarf auf ca. 1.750 Mg/a. Dies ergibt eine spezifische FM-Dosierung von 0,27 mg Al/mg PAK.

Die Schlammproduktion beim PAK-Verfahren hängt von der PAK- bzw. FM-Dosiermengen aber auch von den in der Behandlungsstufe zurückgehaltenen organischen Stoffen sowie AFS im Zulauf der Stufe zur Mikroschadstoffelimination. Erfahrungsgemäß hat die PAK ca. 30-35% Anteil im Schlamm der PAK-Stufe (Metzger, 2010). In diesem Projekt wurde keine Untersuchungen zur Schlammzusammensetzung durchgeführt. Die Berechnung der Schlammmenge basiert auf diesen Angaben.

Die entsprechend der KVR-Richtlinie umgerechneten Betriebskosten liegen bei rund 4 Millionen Euro. Wie im Kapitel 7.5 nachgewiesen, ist durch die Umsetzung der untersuchten Verfahrenskombination möglich, CSB-Ablaufwerte unter von 20 mg/L und die Phosphor-Ablaufwerte unter 0,1 mg/L zu behalten. Das führt zu einer Kostenersparnis von Abwasserabgabegebühren in Höhe von ca. 1 Million Euro im Jahr. Die Jahreskosten summieren sich auf rd. 5,9 Millionen Euro/a.

Tabelle 25: Investitionskosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Dortmund-Deusen

UF-Membranfiltration mit PAK-Dosierung		Investitionen Gesamt	Investiver Anteil der Jahreskosten
Investitionskosten			
Zu/Ablaufanbindung			
Rohrleitungen/Betonarbeiten		500.000 €	25.510 €/a
Gebäude zur Unterbringung der Membranen inkl. E-Raum		3.600.000 €	183.669 €/a
Membranen (Hersteller 1)	Membranen inkl. Vorfilter, Rückspülpumpen, CIP-Feed-Pumpen, Gebläse, Chemikaliendosiervorrichtung	12.250.000 €	2.261.319 €/a
Feed-Pumpen	16 x Feedpumpen	800.000 €	67.013 €/a
Chemikalienausgleichsbecken		8.000 €	
PAK Lager- & Dosiereinrichtung			
Technische Anlagen		350.000 €	29.318 €/a
Gründung		50.000 €	2.551 €/a
Flockungsmittellager & Dosiereinrichtung			
Technische Anlagen		300.000 €	25.130 €/a
Gründung		40.000 €	2.551 €/a
Messtechnik	(UV-Vis-Sonden, pH-Messung, etc.)	40.000 €	4.689 €/a
E / MSR - Technik		550.000 €	64.477 €/a
Wegeanbindung/Außenanlagen etc.		20.000 €	1.020 €/a
Baunebenkosten		4.627.000 €	236.066 €/a
Summe		23.135.000 €	2.902.804 €/a

Tabelle 26: Laufende Kosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Dortmund-Deusen

Laufende Kosten	Verbrauchskennwerte	Jährliche Betriebskos- ten
PAK	15 mgPAK/L	1.470.603 €/a
Lösewasser	0,05 m³/kg PAK	29.890 €/a
Flockungsmittel	4 mgAl/L	
	Wirksubstanz: 9%Al	
	0,09 mgAl/mgFM	442.819 €/a
Energie PAK-Dosierung	1 kWh	1.752 €/a
Energie Feed-Pumpen	689 kWh/(Train*d)	402.376 €/a
Energie Backflush	32 kWh/(Train*d)	18.688 €/a
Energie CIP	14 kWh/(Train*d)	8.176 €/a
Energie Gebläse	73 kWh/(Train*d)	42.632 €/a
Schlamm Entsorgung	20 %TS	
PAK	100 % der PAK	239.122 €/a
Flockungsmittel und weiteres	200 % der PAK	478.245 €/a
Chemikalien Membranreinigung		
Oxidative Reinigung mit NaOCl (13 % freies Chlor)	600 mlNaClO/Rei.	392.668 €/a
Alkalische Reinigung mit NaOH (30%ige Lsg.)	300 mlNaOH/Rei.	215.968 €/a
Wartung / Instandhaltung		
Personalkosten	20 h/Monat	10.080 €/a
Ersparnis bei der Abwasserabgabe		-998.455 €/a
Summe		2.754.563 €/a
Jahreskosten (netto)		5.626.787 €/a

Mit mehr als einem Drittel hat die PAK einen wesentlichen Anteil an den Betriebskosten (ohne Berücksichtigung der Ersparnisse bei der Abwasserabgabe). Daher spielt die Dosiermenge eine

wichtige Rolle bei der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die Pilotuntersuchungen haben bereits darauf hingewiesen, dass die Erreichung des Eliminationsziels auch durch niedrigere PAK-Konzentrationen möglich ist. Bei einer Dosierung von 13 mg/L statt ursprünglich geplanten 15 mg/L PAK können die Betriebskosten um ca. 230.000 Euro reduziert werden.

Die entsprechend der KVR-Richtlinie umgerechneten Betriebskosten liegen bei rund 3,7 Millionen Euro. Wie im Kapitel 7.5 nachgewiesen, ist durch die Umsetzung der untersuchten Verfahrenskombination möglich, CSB-Ablaufwerte unter von 20 mg/L und die Phosphor-Ablaufwerte unter 0,1 mg/L zu behalten. Das führt zu einer Kostenersparnis von Abwasserabgabegebühren in Höhe von ca. 1 Million Euro im Jahr. Die Jahreskosten summieren sich auf rd. 5,6 Millionen Euro/a.

Ähnliche Darstellungen sind in Tabelle 27 bzw. Tabelle 28 für die KA Herten Westerholt ersichtlich. Die Investitionen liegen insgesamt bei rd. 3,6 Millionen Euro, wobei der investive Anteil der Jahreskosten bei ca. 412.000 Euro liegt.

Tabelle 27: Investitionskosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Herten Westerholt

Investitionskosten		UF-Membranfiltration mit PAK-Dosierung	Investiver Anteil der Jahreskosten
Zu/Ablaufanbindung			
	Rohrleitungen/Betonarbeiten	100.000 €	5.102 €/a
Gebäude zur Unterbringung der Membranen inkl. E-Raum		432.000 €	183.669 €/a
Membranen (Hersteller 1)	Membranen inkl. Vorfilter, Rückspülpumpen, CIP-Feed-Pumpen, Gebläse, Chemikaliendosiervorrichtung	1.400.000 €	258.437 €/a
Feed-Pumpen	2 x Feedpumpen	100.000 €	8.377 €/a
Chemikalienausgleichsbecken		5.000 €	
PAK Lager- & Dosiereinrichtung			
	Technische Anlagen	220.000 €	18.429 €/a
	Gründung	25.000 €	1.275 €/a
Flockungsmittellager & Dosiereinrichtung			
	Technische Anlagen	100.000 €	8.377 €/a
	Gründung	20.000 €	1.020 €/a
Messtechnik	(UV-Vis-Sonden, pH-Messung, etc.)	40.000 €	4.689 €/a
E / MSR - Technik		400.000 €	46.892 €/a
Wegeanbindung/Außenanlagen etc.		20.000 €	1.020 €/a
Baunebenkosten		716.000 €	36.530 €/a
Summe		3.578.000 €	412.188 €/a

Die Ersparnis durch die reduzierten CSB und P-Werte und somit Abwasserabgabegebühren wird mit rd. 45.000 Euro im Jahr abgeschätzt, was die Betriebskosten auf rd. 447.000 Euro reduziert. Die Jahreskosten liegen somit bei rd. 860.000 Euro für die KA Herten Westerholt.

Die Stufe zur Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Dortmund Deusen wurde mit 5.700 m³/h dimensioniert. Die behandelbare Abwassermenge wird mit rd. 40 Millionen m³/a abgeschätzt. Die spezifischen Kosten der zusätzlichen Stufe zur Mikroschadstoffelimination werden nach Angaben von KMS mit 14,7 ct/m³ kalkuliert.

Auf der KA Herten wiederholt liegt die behandelbare Abwassermenge mit einer Dimensionierung für 500 m³/h bei rd. 2.450.000 m³. Die spezifischen Kosten betragen 34,5 €/m³. Die Kosten für die beiden Anlagen wurden mit den vergleichbaren Annahmen berechnet. Der Unterschied zwischen den spezifischen Kosten unterzeichnet die Variation der Kosten nach Kläranlagengrößen.

Nach der Auswertung vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW liegen derzeit die Kosten zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung bzw. üblicher Aktivkohleverfahren bei 5-15 €/m³ behandeltes Abwasser (KOM-M.NRW, 2016). Kosten für größere Anlagen liegen beim unteren Ende dieses Bereichs. Die Kläranlage Dortmund-Deusen gehört zu den großen Anlagen, für die die spezifischen Kosten mehr im 5 €/t-Bereich liegen.

Tabelle 28: Laufende Kosten für das UF/PAK-Verfahren für die KA Herten Westerholt

Laufende Kosten	Verbrauchskennwerte	Jährliche Betriebskosten
PAK	15 mgPAK/L	91.928 €/a
Lösewasser	0,05 m ³ /kg PAK	1.839 €/a
Flockungsmittel	4 mgAl/L	
	Wirksubstanz: 9%Al	
Energie PAK-Dosierung	0,09 mgAl/mgFM	27.238 €/a
Energie Feed-Pumpen	1 kWh	1.752 €/a
Energie Backflush	357 kWh/(Train*d)	208.488 €/a
Energie CIP	11 kWh/(Train*d)	6.424 €/a
Energie Gebläse	7 kWh/(Train*d)	4.088 €/a
Schlamm Entsorgung	38 kWh/(Train*d)	22.192 €/a
	20 %TS	
PAK	100 % der PAK	14.709 €/a
Flockungsmittel und weiteres	200 % der PAK	29.417 €/a
Chemikalien Membranreinigung		
Oxidative Reinigung mit NaOCl (13 % freies Chlor)	600 mlNaClO/Rei.	38.213 €/a
Alkalische Reinigung mit NaOH (30%ige Lsg.)	300 mlNaOH/Rei.	21.017 €/a
Wartung / Instandhaltung		
Personalkosten	20 h/Monat	10.080 €/a
Ersparnis bei der Abwasserabgabe		-44.745 €/a
Summe		432.639 €/a
Jahreskosten (netto)		844.827 €/a

Im Vergleich mit bisher umgesetzten Verfahren liegen derzeit die Kosten für UF/PAK-Verfahren noch nicht im wirtschaftlichen Bereich, wenn das Behandlungsziel nur die Mikroschadstoffelimination ist. Es ist hervorzuheben, dass hier dargestellte Kostenberechnungen nur auf einen Pilotbetrieb basiert sind und bei einer großtechnischen Umsetzung von Kostenreduzierungen ausgegangen werden kann.

Die untersuchte Verfahrenskombination bietet jedoch Vorteile an, wie Desinfektion und vollständiger Rückhalt der Partikel, die durch obengenannte Verfahren mit bisher umgesetzten Konfigurationen nicht zu erreichen sind. Hinsichtlich der häufig diskutierten, künftigen Fragestellungen der Abwassertechnik bringt dieses Verfahren einen deutlichen Mehrwert insbesondere gegen die Problematik der Mikroplastik bzw. Antibiotikaresistenz in Kläranlagenabläufen.

Durch die Betriebsweise von Membranen mit einem relativ hohen Feststoffgehalt kann das Verfahren weitere, im Vergleich mit den anderen Verfahren platzsparende Vorteile anbieten.

Die hier dargestellte Kostenkalkulation basiert auf den durchgeführten Pilotuntersuchungen. Ein Upscaling des Verfahrens auf einen größeren Maßstab kann präzisere Abschätzung der Kosten ermöglichen.

9 Zusammenfassung

Das Forschungsprojekt „Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle und Ultrafiltration als 4. Reinigungsstufe – UF/PAK 4.0“, das vom Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik/Wassertechnik der Universität Duisburg-Essen gemeinsam mit den Projektpartnern Sweco GmbH und der Emschergenossenschaft durchgeführt wurde, sollte die Leistungsfähigkeit eines hybriden Prozesses hinsichtlich der Mikroschadstoffelimination und der weitergehenden CSB- und Phosphor-Elimination untersuchen sowie die Wirtschaftlichkeit der Verfahrenskombination bewerten. Dazu wurden in erster Instanz Laborversuche zur Identifikation der bestgeeigneten Pulverkohle (PAK) und in zweiter Instanz halbtechnische Versuche im TECHNIKUM auf dem Gelände des Klärwerks Emschermündung durchgeführt.

Zur Auswahl der PAK wurden 14 verschiedene kommerziell erhältliche Aktivkohleprodukte einem umfangreichen Laboruntersuchungsprogramm unterzogen. Die Hauptunterschiede der ausgewählten Produkte lagen zum einen in der Partikelgröße der PAK und zum anderen in verschiedenen Rohmaterialien. Charakterisiert wurden die Aktivkohlen zunächst mit konventionellen Methoden wie bspw. der Jod-Zahl oder der Aufnahme von Stickstoff-Isothermen. Weitere Untersuchungen bestimmten die Adsorptionskapazität bzw. -kinetik der PAK für ausgewählte Modellsubstanzen. Für eine abschließende Validierung im realen Abwasser wurden für alle Aktivkohlen die Reduktionen gelöster organischer Hintergrundsubstanzen, gemessen als SAK₂₅₄ sowie die Eliminationen von ausgewählten Mikroschadstoffen bestimmt.

Die Iodzahl der Produkte variierte zwischen 1.200 mg/g und 874 mg/g. Für die BET-Oberfläche konnten Werte zwischen 1.145 m²/g und 852 m²/g ermittelt werden. Erwartungsgemäß besteht zwischen beiden Parametern eine gute lineare Korrelation. Mit einem Modellwasser, dotiert mit den Substanzen Diclofenac und Amidotrizoesäure, durchgeführte Adsorptionsversuche ergaben eine über alle eingesetzten Aktivkohlen gemittelte Gleichgewichtsbeladung von 260 g/kg für Diclofenac und 192 g/kg für Amidotrizoesäure. Diese Ergebnisse belegen, dass in einem Einzelsystem auch die in realen Wässern verhältnismäßig schlecht adsorbierbare Amidotrizoesäure mit Aktivkohle eliminierbar ist. Dabei konnte für Aktivkohlen mit einer hohen inneren Oberfläche nicht zwangsläufig eine hohe Beladung erzielt werden, was ein Indiz dafür ist, dass die BET-Oberfläche oder die Iodzahl nicht geeignet sind, um die Eliminationsleistung von Aktivkohlen in der Wasserreinigung für Mikroschadstoffe zu beurteilen. Die ebenfalls mit Modellwasser durchgeführten kinetischen Untersuchungen mit den o. g. beiden Adsorptiven belegen einen maßgeblichen Einfluss der Porenstruktur auf die Adsorptionsgeschwindigkeit, während ein- und dieselbe Aktivkohle bei Verwendung unterschiedlicher Partikelgrößen (12 µm und 6 µm) vergleichbare Eigenschaften zeigte. Aktivkohlen mit einem großen Anteil an Meso- und Makroporen zeigten die schnellste Adsorptionskinetik.

Versuche in realem Abwasser (Nachklärung) ergaben, dass für die Ermittlung einer Gleichgewichtsbeladung für gelöste organische Substanzen (DOM = Dissolved organic matter, gemessen am SAK₂₅₄) Kontaktzeiten von mindestens 5 Tagen notwendig sind. Die besten Adsorptionseigenschaften für DOM konnten ebenfalls jene Aktivkohlen erzielen, die einen hohen Anteil an Meso- und Makroporen aufzuweisen hatten. Ebenfalls in realen Abwasserproben durchgeführte Versuche zur Mikroschadstoffadsorption ergaben bei Betrachtung der Gesamtelimination der sechs vom KOM-M.NRW empfohlenen Mikroschadstoffe keine signifikanten Unterschiede zwischen den Aktivkohle-Produkten. Grund dafür ist, dass diese Stoffgruppe drei gut adsorbierbare Substanzen enthält, die unabhängig von der Aktivkohle weitestgehend vollständig eliminiert

werden (Metoprolol, Carbamazepin, 1H-Benzotriazol). Somit entstehen die einzelnen Unterschiede in der Absorptionsleistung der Aktivkohlen lediglich durch die mittelgut adsorbierbaren Substanzen (Diclofenac, Sulfamethoxazol, Clarithromycin). Eine Auswertung der Summe aller sechs Substanzen ist somit für den Vergleich der Aktivkohlen nicht zielführend. Dahingegen erwiesen sich die Substanzen Sulfamethoxazol und Iopromid als besonders geeignet, um verschiedene Aktivkohlen in Bezug auf ihre Elimination von Mikroschadstoffen zu vergleichen.

Als Empfehlung für eine schnelle Bewertung von Aktivkohlen zur Auswahl einer PAK zur Mikroschadstoff-Elimination kann nach abschließendem Vergleich der einzelnen untersuchten Charakterisierungsmöglichkeiten die Bestimmung der Elimination von Diclofenac (5 mg/L) aus dem Modellwasser oder die Abnahme des SAK₂₅₄ im realen Abwasser ausgesprochen werden. Nach einer Kontaktzeit von nur 24 h korrelierten die Ergebnisse der Elimination von Diclofenac mit $R = 0,86$ und die Ergebnisse der Abnahme des SAK₂₅₄ mit $R = 0,82$ sehr gut mit der Elimination von Sulfamethoxazol aus dem Abwasser. Die abschließend ausgewählte PAK war die Chemvicon „Pulsorb WP260 UF“, da sie in nahezu allen Untersuchungen das beste Ergebnis lieferte.

Zur Auswahl eines für die halbtechnischen Versuche geeigneten Flockungsmittels wurden im Labor Jar-Tests mit einem aluminiumbasierten sowie einem eisenbasierten Flockungsmittel mit dem Realwasser der Nachklärung durchgeführt. Beide Flockungsmittel konnten einen deutlichen Beitrag zur Phosphor- und CSB-Elimination liefern, jedoch wurde durch das Flockungsmittel auf Aluminiumbasis eine höhere Rückhaltung von organischen Wasserinhaltsstoffen erzielt. Dies kann sich aufgrund eines geminderten Membranfoulings positiv auf den PAK/UF-Prozess auswirken. Nach der Entscheidung für ein Flockungsmittel auf Aluminiumbasis wurden in den halbtechnischen Versuchen zwei Gilufloc-Produkte der Firma Kurita getestet. Die letztendliche Auswahl fiel auf das kostengünstigere Gilufloc® 40H.

Die halbtechnischen Versuche wurden im TECHNIKUM der Versuchskläranlage der Emscher-Genossenschaft (1.000 EW) durchgeführt. Die Anlage verfügt über einen Siebrechen, eine kleine Vorklärung und eine zweistraßige Belebungsstufe mit Belebungsbecken und Nachklärbecken mit getrennten Schlammkreisläufen. Die beiden Abläufe werden getrennt zwischengespeichert und für Forschungszwecke zur Verfügung gestellt.

Eine Bewertung des Kläranlagenprozesses von August 2015 bis September 2017 (Daten der Emscher-Genossenschaft) zeigte im Zulauf Konzentrationen für den DOC zwischen 15 und 90 mg/L, für den SAK₂₅₄ zwischen 16 und 69 m⁻¹ und für den CSB zwischen 114 und 618 mg/L. Die Reduktion des DOC lag im Median bei 76 %, die des SAK₂₅₄ bei 52 % und die des CSB bei 91 %. In Hinblick auf Mikroschadstoffe waren starke Schwankungen der Konzentrationen der Röntgenkontrastmittel, des Komplexbildners Benzotriazol und des Süßstoffes Acesulfam zu erkennen, geringe Schwankungen zeigten die Konzentrationen der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe. Die ausgewählten Mikroschadstoffe wurden einmalig im Zulauf der Kläranlage sowie im Ablauf der Nachklärung über einen Zeitraum von 4 Tagen gemessen. Naproxen wurde vollständig biologisch abgebaut, Acesulfam, Iopromid und Bezafibrat etwa zur Hälfte und für die restlichen Substanzen wurde ein Eliminationsgrad von unter 20 % festgestellt.

Um verlässliche Werte für ein Upscaling zu erhalten, wurden über einen Zeitraum von ca. ein- einhalb Jahren umfangreiche Pilotversuche im halbtechnischen Maßstab mit zwei druckgetriebenen Membranverfahren verschiedener Hersteller durchgeführt.

Die erste Pilotierungsphase wurde mit einer Anlage der Firma Koch Membrane Systems (KMS) mit einem UF-Modul von 51 m² Membranfläche aus PVDF und einer nominalen Porengröße von 0,03 µm im OUT/IN – Modus betrieben. Der Anlagenbetrieb erfolgte bei einem Flux von 50-80 L·m⁻²·h⁻¹ und einer Filtrationszeit von 20-40 min. Die mechanische Reinigung erfolgte mit Luftunterstützung und dauerte ca. 3 – 4 min. Sie beinhaltete eine Vorbelüftung von 10 s, eine luftunterstützte Wasserspülung für 30 s bei einem Rückspülflux von 50 bis 100 L·m⁻²·h⁻¹, eine Nachbelüftung von 10 s sowie eine luftunterstützte Überströmung mit Rohwasser (Fastflush) für 60 s bei 3 bis 4 m³·h⁻¹. Die chemische Reinigung erfolgte unter Verwendung von Natriumhypochlorit bei einer Konzentration von 250 ppm freiem Chlor und einer Einwirkzeit von 45 min.

Die zweite Pilotierungsphase wurde mit einer Anlage der Firma Inge GmbH mit einem UF-Modul von 80 m² Membranfläche aus PES und einer nominalen Porengröße von 0,02 µm im IN/OUT – Modus betrieben. Der Anlagenbetrieb erfolgte bei einem Flux von 60 - 80 L·m⁻²·h⁻¹ und einer Filtrationszeit von 45 min. Die mechanische Reinigung erfolgte über eine beidseitige Spülung bei einem Flux von 230 L·m⁻²·h⁻¹ und dauerte rund 1 min. Chemische Reinigungen erfolgten mit 15 min Einwirkzeit täglich bei einem pH-Wert von 12 (alkalische Reinigung mit NaOH) und alle 1-2 Tage bei einem pH-Wert von 2 (saure Reinigung mit Schwefelsäure). In gewissen Zeitabständen wurde zusätzlich alkalisch/oxidativ bei pH12 und mit 250 ppm freiem Chlor gereinigt.

Zur Bewertung der Ablaufqualität beider PAK/UF-Prozesse wurden die Parameter CSB, DOC und SAK₂₅₄ hinsichtlich der organischen Hintergrundsubstanzen, Phosphor für die Bewertung der weitergehenden Phosphorelimination und Aluminium zur Überwachung der Flockungsmitteldosierung sowie der Konzentration an Restaluminium regelmäßig gemessen.

In der ersten Pilotierungsphase wurde der CSB mit Flockung/UF im Mittel zu 41 % und mit zusätzlicher Aktivkohledosierung im Mittel zu 65 % reduziert, wobei der Schwellenwert von 20 mg/L mit der PAK-Dosierung an jedem Versuchstag unterschritten wurde. Der SAK₂₅₄ wurde durch Flockung/UF zu 27 % und mit zusätzlicher PAK-Dosierung zu 49 % reduziert. Die Phosphorkonzentration lag im Ablauf des Membranprozesses aufgrund der weitergehenden Elimination von 82 bis 91 % an allen Messtagen unter dem Schwellenwert von 0,1 mg/L.

In der zweiten Pilotierungsphase lagen die Werte für die organische Hintergrundbelastung grundsätzlich etwas höher. Für die Kombination Flockung/UF lag die CSB-Reduktion im Mittel bei 51 % und SAK₂₅₄-Abnahme bei 19 %. Die weitergehende Phosphorelimination lag bei 89 %. In dieser Phase wurde auch die Hygienisierung des Abwassers in Bezug auf die Elimination von Legionellen, Coliformen Keimen und Escherichia coli untersucht. Legionellen waren am Tag der Messung im Zulauf nicht nachweisbar. Coliforme Keime und E.coli konnten jeweils nicht im Filtrat nachgewiesen werden, der Eliminationsgrad ist damit abhängig von der Zulaufkonzentration und berechnet sich zu größer 5,3 log-Stufen für Coliforme und größer 4,9 log-Stufen für E.coli.

In Hinblick auf die Prozessstabilität lässt sich grundsätzlich feststellen, dass beide Membransysteme für die vorliegende Aufgabe geeignet sind und dass sich Einstellungen finden lassen, mit denen die Systeme stabil mit der hier vorliegenden Wasserqualität betrieben werden können. Ein direkter Vergleich der beiden getesteten Membransysteme lässt sich nicht durchführen, da sie nicht gleichzeitig mit derselben Wasserqualität getestet werden konnten und dadurch nicht auszuschließen ist, dass festgestellte Unterschiede auf eine Änderung in der Zulaufqualität zurückzuführen sind. Daher wird an dieser Stelle auf eine entsprechende Diskussion verzichtet. Folgende Ergebnisse der Pilotierungen geben jedoch, unabhängig vom verwendeten System, wichtige Hinweise zur Verbesserung der Prozessstabilität in Bezug auf Verfügbarkeit und Ausbeute und damit zur Senkung der Betriebs- und Investitionskosten:

-
- Sowohl die Trübstoffe als auch die UV-aktiven Wasserinhaltsstoffe haben einen direkten negativen Einfluss auf das irreversible Fouling an beiden Membrantypen. Das Online-Monitoring von Trübung und SAK₂₅₄ ist daher zu empfehlen, um ggf. durch Anpassung von Betriebsparametern (bspw. Verringerung der Filtrationszeit und/oder des Flux, Erhöhung der Dosierkonzentration für das Flockungsmittel) reagieren zu können.
 - Die Dosierung von Flockungsmittel war in beiden Systemen zur Vermeidung von zu starkem irreversiblen Fouling notwendig. Die Verringerung der Dosierzeit auf bis zu 15 % der Filtrationsdauer wurde für das IN/OUT-System getestet und erhöhte das Niveau des mittleren TMP nur geringfügig, hatte aber keinen negativen Einfluss auf die Betriebsstabilität. Eine derartige Maßnahme führt zu einer deutlichen Senkung der Betriebskosten.
 - Die Dosierung von PAK hat zumindest für die in dieser Studie untersuchten Dosierkonzentrationen keinen signifikanten Einfluss auf die Vermeidung von irreversiblen Fouling.
 - Eine hinreichend gute Entfernung der PAK aus dem Membranmodul muss durch die regelmäßige Spülung gewährleistet sein. Dies war bei dem IN/OUT-System ohne Änderungen der Betriebsparameter möglich. Beim OUT/IN-System musste die Belüftungsdauer während der Luftspülung, die vor und nach der Wasserspülung stattfindet, von 10 auf 30 s erhöht werden. Die weiteren Parameter blieben unverändert.
 - Beide Systeme mussten regelmäßig chemisch gereinigt werden. Für das IN/OUT-System wurde eine alkalisch/oxidative Reinigung (Einwirkzeit 30 min, pH 12, 250 ppm freies Chlor) als optimal gefunden, die je nach Zulaufqualität im Abstand von mehreren Tagen durchgeführt wurde. Auf eine Säurereinigung kann ggf. verzichtet werden, da sie im Rahmen der Pilotierung keinen deutlichen Effekt gezeigt hat. Für das OUT/IN-System wurde ebenfalls eine alkalisch/oxidative Reinigung als optimal gefunden, da sie den größten Effekt zeigte. Sie sollte mit einer Einwirkzeit von 60 min täglich durchgeführt werden. Auf eine Säurereinigung kann auch hier verzichtet werden.

Schwerpunkte im Rahmen der Adsorptionsversuche waren der Einfluss der Dosierzeit der PAK (Einmaldosierung vs. kontinuierliche Dosierung), der Einfluss der Partikelgröße der PAK und die Bildung von PAK-Agglomeraten in der PAK-Dosiersuspension und deren Einfluss auf den Adsorptionsprozess. Die zu untersuchenden Betriebseinstellungen wurden jeweils über drei Filtrationszyklen getestet und der jeweils dritte Zyklus mittels einer Sammelprobe beprobt, wobei jeder Zyklus 30 min dauerte. Die Bewertung des Adsorptionsprozesses erfolgte durch die Analyse der Summenparameter CSB, DOC und SAK₂₅₄, die Analyse ausgewählter Mikroschadstoffe sowie die online-Messung des SAK₂₅₄ auf der Filtratseite. Die Einteilung der Mikroschadstoffe erfolgte auf Basis der Ergebnisse der Laboruntersuchungen in sehr gut adsorbierbare Substanzen (Eliminationsgrad > 90 %: Bezafibrat, 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Metoprolol), gut adsorbierbare Substanzen (Eliminationsgrad zwischen 50 bis 90 %: Diclofenac, Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Naproxen) und gering adsorbierbare Substanzen (Eliminationsgrad < 50 %: Amidotrizoesäure, Iopamidol, Iopromid).

In der zweiten Pilotierungsphase (IN/OUT) konnte unter anderem auch der reine Adsorptionsprozess ohne Flockungsstufe untersucht werden, da mit hier im Gegensatz zur ersten Pilotierungsphase (OUT/IN) ein Anlagenbetrieb auch ohne Flockung über mehrere Stunden möglich war. Dabei wurde gezeigt, dass die Einmaldosierung bei der großtechnischen Umsetzung keine erkennbaren Vorteile gegenüber der kontinuierlichen PAK-Dosierung bietet. Die Partikelgröße

hingegen hat einen entscheidenden Einfluss auf die Adsorptionskinetik. Untersucht wurde dafür die Chemviron Pulsorb WP260 mit einer Partikelgröße von 25 µm (Median der Volumenverteilung) sowie das weitergehend vermahlene Produkt mit 6 µm. Der SAK₂₅₄ bspw. wurde mit der auf 6 µm vermahlenden Kohle um ca. 8 Prozentpunkte, die Mikroschadstoffe um ca. 11 Prozentpunkte besser eliminiert.

Der Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess wurde ebenfalls in der zweiten Pilotierungsphase (IN/OUT) untersucht. Hier konnte festgestellt werden, dass sich die Flockung im PAK/UF-Prozess sowohl bei der Einmaldosierung als auch bei der kontinuierlichen Dosierung der PAK negativ auf den Adsorptionsprozess auswirkt. Für einen PAK/UF-Prozess, bei dem auf eine kontinuierliche Flockung zur weitergehenden Elimination des organischen Hintergrunds oder der Fouling verursachenden Substanzen verzichtet werden kann, lässt sich damit für großtechnische Anlagen die Empfehlung ableiten, das Precoating zu Beginn des Filtrationszyklus und daran anschließend die Einmaldosierung der PAK durchzuführen. Hierdurch kann eine sehr gute Ausnutzung der Adsorptionskapazität der PAK erreicht werden. Da die Erkenntnis bezüglich des negativen Einflusses der Flockung auf die Adsorption erst zum Ende der zweiten Pilotierungsphase erkannt wurde, wurden alle Versuche in der ersten Pilotierungsphase und weitgehend alle in der zweiten Pilotierungsphase mit einer Flockungsstufe durchgeführt.

Den größten Einfluss auf die untersuchten Prozesse hatten PAK-Agglomerate, die in Abhängigkeit von der Konzentration in der Dosiersuspension entstehen und ohne weitere Verdünnung in den Prozess eingebracht werden. Mit diesen Agglomeraten verändern sich die Adsorptionseigenschaften der sich auf der Membranoberfläche ausbildenden PAK-Schicht negativ, weil sie unter anderem zu einer inhomogenen Verteilung der PAK auf der Membran führen. Die Neigung zur Agglomeration ist zudem größer, je kleiner die Größe der PAK-Partikel ist. Bereits bei einer Konzentration der PAK-Dosiersuspension von 4 g/L sind auf der Membranoberfläche inhomogen verteilte Agglomerate zu beobachten, die einerseits die Adsorptionskinetik negativ beeinflussen und andererseits zu einem ungleichmäßigen Kontakt zwischen Aktivkohle und aufzubereitendem Wasser führen. Versuche mit reduzierter Konzentration der PAK-Dosiersuspension ergaben demgemäß für alle drei Mikroschadstoff-Gruppen bessere Eliminationsgrade, da in diesem Fall die Agglomerat-Bildung verringert bzw. vermieden wurde. Der Eliminationsgrad der sehr gut adsorbierbaren Substanzen (allein bei Betrachtung der 4. Stufe) wurde bspw. im OUT/IN-Prozess bei einer PAK-Dosis von 15 mg PAK/L und der Verwendung einer Dosiersuspension mit nur 0,3 g/L von 47 auf 75 % und im IN/OUT-Prozess von 17 auf 59 % erhöht. Auch der Eliminationsgrad der gering adsorbierbaren Substanzen konnte auf diese Weise deutlich gesteigert werden (OUT/IN: von 21 auf 45% und IN/OUT: von 11 auf 38%).

Bei einem diesbezüglichen Vergleich der beiden Membransysteme wird deutlich, dass der IN/OUT-Prozess wesentlich mehr durch die Bildung von PAK-Agglomeraten beeinflusst wird, da die Ergebnisse der Versuche mit hoch konzentrierten PAK-Dosiersuspension signifikant schlechter waren. Ein Grund dafür kann in der höheren Überströmungsgeschwindigkeit in den Kapillaren beim IN/OUT-Prozess liegen. Größere Partikel neigen bei höheren Überströmungsgeschwindigkeiten dazu, sich erst in einer mit der Partikelgröße wachsenden Entfernung vom Einstromquerschnitt auf der Membranoberfläche abzulagern. Bei Überschreitung eines Grenzdurchmessers werden sie sogar bis an das tote Ende des Moduls transportiert. Aufgrund der dadurch verursachten, über die Kapillarlänge inhomogenen Verteilung der PAK, würde sie während der anschließenden Filtration nur mit wenig Wasservolumen in Berührung kommen und damit für eine Adsorption nur in erheblich geringerem Umfang als bei einer homogenen Verteilung zur Verfügung stehen. Da sich ein großer Kapillarquerschnitt vorteilhaft für eine homogene

Verteilung der PAK auswirken kann, wären für den IN/OUT-Prozess weitergehende Untersuchungen mit Modulen mit größeren Kapillardurchmessern zu empfehlen.

In einer späteren großtechnischen Umsetzung ist zur Vermeidung der Agglomerat-Bildung sowohl für den OUT/IN- als auch den IN/OUT-Prozess eine möglichst geringe Konzentration der PAK-Dosiersuspension anzustreben. Eine Konzentration von unter 5 g/L ist nach Rücksprache mit einem Hersteller von großtechnischen PAK-Dosieranlagen zwar im Moment nicht üblich, aber praktisch denkbar und sollte bei der Prozessplanung diskutiert und später weitestgehend umgesetzt werden. Eine andere verfahrenstechnisch mögliche Variante, die jedoch zusätzliche Investitionskosten bedeuten würde, wäre es, die stärker konzentrierte Dosiersuspension erst kurz vor der Dosierung zu verdünnen und damit die Agglomerate der Dosiersuspension aufzulösen. Hierbei würde die pro Zyklus benötigte Menge an PAK in einem separaten Suspensions-tank (Verwendung von Rohwasser, wie auch bei der Pilotierung) auf eine optimale Konzentration verdünnt werden. Im Anschluss an eine Membranspülung würde diese vorverdünnte Dosiersuspension in den ersten Minuten des Zyklus filtriert und somit die fein verteilte PAK an die Membranoberfläche angeschwemmt werden. Im restlichen Verlauf der Filtration kann dann die Dosiersuspension für den nächsten Zyklus vorbereitet werden. Da dies nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, könnte ein einziger Suspensionstank auch mehrere Membranstraßen mit PAK versorgen.

Die Untersuchungen zum Einfluss der Dosierzeit der PAK zeigten auch in den Hauptuntersuchungen mit einer Flockung, dass die Einmaldosierung, anders als in den Laboruntersuchungen, keine Vorteile gegenüber einer kontinuierlichen Dosierung liefert. Bestätigt wurde dies in beiden Pilotierungsphasen. Aufgrund nicht signifikanter Vorteile und bei Berücksichtigung der oben diskutierten Probleme, die eine höher konzentrierte PAK-Dosiersuspension mit sich bringt, ist für den Bau einer großtechnischen Anlage zu empfehlen, von einer Einmaldosierung abzusehen. Wird jedoch der negative Einfluss der Flockung auf den Adsorptionsprozess berücksichtigt, so kann es ggf. sinnvoller sein, eine Einmaldosierung mit der vorgeschlagenen Vorverdünnung der PAK-Dosierkonzentration zu integrieren und in der Zeit der PAK-Dosierung die Flockung auszusetzen.

Insgesamt können aus den Versuchsergebnissen des Forschungsvorhabens folgende Empfehlungen bzw. Aussagen für eine PAK- Dosierung in einem PAK/UF-Prozess hergeleitet werden:

- Ein Prozess (sowohl OUT/IN, als auch IN/OUT), der nur ein Precoating mit Flockungsmittel von wenigen Minuten zu Beginn des Filtrationszyklus benötigt, wird mit einer anschließenden kontinuierlichen PAK-Dosierung effektiv in der Elimination von organischen Stoffen sein und wäre verfahrenstechnisch wenig aufwändig.
- Für einen OUT/IN- Prozess, der für einen stabilen Betrieb auf eine kontinuierliche Flockung angewiesen ist, ist die Anwendung der kontinuierlichen Dosierung der PAK zu empfehlen.
- Für einen IN/OUT- Prozess, der für einen stabilen Betrieb auf eine kontinuierliche Flockung angewiesen ist, kann
 - o erstens eine Einmaldosierung der PAK bei gleichzeitiger Deaktivierung der Flockung in den ersten Minuten der PAK- Dosierung vorgesehen werden. Zusätzlich sollte eine sehr niedrige Konzentration der Dosiersuspension von ca. 0,2 g/L eingestellt werden. Diese Option ist jedoch als verfahrenstechnisch sehr aufwändig einzuordnen.

-
- zweitens die verfahrenstechnisch einfachere kontinuierliche Dosierung vorgesehen werden. In diesem Fall muss entweder die PAK- Dosierung von der Flockung entkoppelt werden und deutlich früher in der Prozesskette erfolgen. Dies erfordert eine PAK-Kontaktstrecke mit einer Kontaktzeit von mindestens etwa 6 Minuten - abhängig von der eingesetzten PAK - oder einen PAK-Kontaktreaktor. Wenn Flockung und PAK-Dosierung nicht entkoppelt werden können, kann ein Ausgleich des negativen Einflusses der Flockung auf den Adsorptionsprozess durch eine Erhöhung der PAK-Dosis erreicht werden.

Eine Bewertung der Elimination des Gesamtprozesses – Kläranlage und 4. Stufe - für Mikroschadstoffe wurde unter Berücksichtigung der vom KOM.M-NRW allgemeinen Auslegungsempfehlungen durchgeführt. Als Ziel einer Anlage zur gezielten Mikroschadstoffbehandlung wird ein Eliminationsgrad von 80 % bezogen auf die Indikatorsubstanzen 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Clarithromycin sowie Sulfamethoxazol empfohlen. Der Eliminationsgrad soll zwischen dem Zulauf zur biologischen Stufe und dem Ablauf der Stufe zur Mikroschadstoffelimination - was bei einer Vollstrombehandlung den Ablauf der Kläranlage repräsentiert - erreicht werden. Der rein biologische Abbau der Substanzen in der Belebung wurde einmalig für mehrere Tage untersucht und lag bei 12 %, was die grundsätzliche Notwendigkeit einer weitergehenden Abwasserreinigung verdeutlicht. Zur Bestimmung der Gesamtelimination einer Kläranlage mit einem PAK/UF-Prozess muss der Prozess inkl. der Rückführung der PAK mit dem Rückspülwasser der UF in die Belebung im Vollstrom betrachtet und für einen längeren Zeitraum untersucht werden. Aufgrund der technischen Rahmenbedingungen konnte ein derartiger Gesamtprozess nicht appliziert werden. Daher wurde in jeder Pilotierungsphase einmalig die Rückführung der PAK in die Belebung in einem mehrtägigen Versuchslauf simuliert und die weitergehende Elimination der Substanzen in der Belebung bestimmt. Der Eliminationsgrad im Belebungsbecken (biologisch und adsorptiv) erhöhte sich durch die rückgeführte PAK auf 51 % in der ersten und auf 56 % in der zweiten Phase. Mit diesen erzielten Daten sowie den Daten zum Eliminationsgrad der 4. Stufe konnte die Gesamt-Elimination der Mikroschadstoffe berechnet werden. Hierzu wurden für beide Membransysteme die jeweils effizientesten Verfahrensvarianten ausgewählt, die für eine spätere großtechnische Umsetzung denkbar wären.

Für den OUT/IN-Prozesses hat sich für jede Dosierart der PAK eine kontinuierliche Flockungsmitteldosierung als günstig dargestellt. Weitgehend unabhängig davon, ob die PAK kontinuierlich oder in einer Einmaldosierung zugegeben wird, berechnet sich der Gesamt-Eliminationsgrad der Indikatorsubstanzen zu etwa 85 %. Da in den der Berechnung zu Grund liegenden PAK/UF Einzelprozessen die Konzentration der PAK-Dosiersuspension bei 0,3 g/L lag, wäre für die Erreichung dieses Eliminationsgrades die verfahrenstechnisch aufwändige Vorverdünnung der PAK-Dosiersuspension erforderlich, da es bei höheren Dosierkonzentrationen zur Agglomeratbildung kommt. Bei einer praktisch einfacher umzusetzenden Dosierung einer höher konzentrierten PAK-Dosiersuspension von 5 g/L würde der Gesamt-Eliminationsgrad geringer ausfallen und bei nur 75 % liegen, was eine Erhöhung der PAK-Dosis erfordern würde.

Für den IN/OUT-Prozess wurden ebenfalls verschiedene Verfahrensvarianten, die für eine spätere großtechnische Umsetzung denkbar wären, ausgewählt, um die Elimination der Indikatorsubstanzen im Gesamtprozess abzuschätzen. Wird im Prozess mit kontinuierlicher Flockung die PAK der Flockung vorgeschaltet dosiert und wird eine Kontaktzeit der PAK von 6 min gewährleistet, so ist bei einer PAK-Dosiersuspension von 5 g/L ein Eliminationsgrad der Indika-

torsubstanzen von annähernd 80 % möglich. Wird jedoch die PAK zusammen mit dem Flockungsmittel dosiert (ohne zusätzliche Kontaktzeit), so verringert sich der Gesamt-Eliminationsgrad aufgrund des negativen Einflusses der Flockung auf nur 70 %, was somit zur Erreichung des Zielwertes von 80 % eine deutliche Erhöhung der PAK-Dosis auf über 15 mg PAK/L erforderlich machen würde. Der IN/OUT-Prozess konnte jedoch auch stabil bei einer diskontinuierlichen Flockung betrieben werden, was die Kombination einer Flockungsmitteldosierung von wenigen Minuten, gefolgt von der Einmaldosierung der PAK mit einer PAK-Dosiersuspension von 5 g/L ermöglichen würde. Diese Variante würde bei einer Konzentration von 15 mg PAK/L einen Gesamt-Eliminationsgrad der Indikatorsubstanzen von 82 % erreichen. Eine weitere Steigerung auf 83 %, verbunden mit einer ggf. möglichen Reduzierung der PAK-Dosis unter 15 mg PAK/L, würde der Prozess mit einer kontinuierlichen Flockung und einer Einmaldosierung einer PAK-Dosiersuspension von 0,2 g/L erzielen. Da in diesem Fall jedoch eine vorherige Verdünnung der Dosiersuspension erforderlich wäre, müssten die für die zusätzlichen Installationen entstehenden Investitionskosten berechnet und einer möglichen Einsparung des PAK-Verbrauches gegenübergestellt werden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass durch die Rückführung der PAK in die Belebung für den Gesamt-Eliminationsgrad aller betrachteten Mikroschadstoffe mittels der 4. Reinigungsstufe der Zielwert von 80 % erreicht werden kann.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Kosten der PAK/UF-Verfahrenskombination mit denen alternativer Verfahren wurde die technische Umsetzung des Prozesses für zwei kommunale Kläranlagen unterschiedlicher Größe, Dortmund Deusen (708.000 EW) und Herten Westerholt (36.000 EW), kalkuliert, da für diese bereits entsprechende Kostenberechnungen anderer Verfahren für eine 4. Reinigungsstufe vorlagen. Die PAK/UF-Verfahrenskombination ermöglicht neben der Mikroschadstoffelimination auch eine weitere Reduktion der Standard-Abwasserbelastungsparameter, wie CSB, Phosphor und abfiltrierbare Stoffe. Die verbesserte Ablaufqualität führt zu einer Reduzierung der Abwasserabgabegebühren, was in der Kostenberechnung berücksichtigt wurde. Die auf Grundlage der Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen der KVR durchgeführte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung beruht auf den aus den Versuchen mit der Membrananlage von Koch Membrane Systems (KMS) eruierten Betriebsgrößen. Relevant dabei sind insbesondere der maximale mögliche Flux von $80 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, den die Membranen behandeln können sowie der dazu korrespondierende Transmembrandruck, der maßgeblich den Energiebedarf für den Membranbetrieb bestimmt. Neben diesen beiden Kenngrößen sind auch die Rückspül- bzw. Reinigungsintervalle von Bedeutung. Sie bestimmen die Verfügbarkeit der Membran sowie die Betriebskosten für die Reinigungschemikalien.

Die Stufe zur Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Dortmund Deusen wurde mit $5.700 \text{ m}^3/\text{h}$ dimensioniert. Die behandelbare Abwassermenge wurde mit rd. 40 Millionen m^3/a abgeschätzt. Die spezifischen Kosten der zusätzlichen Stufe zur Mikroschadstoffelimination wurden mit $14,7 \text{ €/m}^3$ kalkuliert. Auf der KA Herten liegt die behandelbare Abwassermenge mit einer Dimensionierung für $500 \text{ m}^3/\text{h}$ bei rd. $2.450.000 \text{ m}^3$. Die spezifischen Kosten betrugen hier 35 €/m^3 .

Nach einer Auswertung vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW liegen derzeit die Kosten zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung bzw. üblicher Aktivkohleverfahren bei $5\text{--}15 \text{ €/m}^3$ behandeltes Abwasser. Kosten für größere Anlagen liegen beim unteren Ende dieses Bereichs. Im Vergleich mit bisher umgesetzten Verfahren liegen die auf Basis der Pilotversuche ermittelten Kosten für das PAK/UF-Verfahren somit noch nicht im wirtschaftlichen Bereich, wenn

das Behandlungsziel nur die Mikroschadstoffelimination ist. Die untersuchte Verfahrenskombination bietet jedoch weitere zu berücksichtigende Vorteile, wie die Hygienisierung des Abwassers, insbesondere auch für multiresistente Keime sowie die Elimination von Mikroplastik, die durch oben genannte Verfahren mit bisher umgesetzten Konfigurationen nicht zu erreichen sind.

10 Literatur

- Abegglen, C., Siegrist, H. (2012) *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*. Bundesamt für Umwelt BAFU.
- Abwasserabgabengesetz - Anlage zu § 3. Gesetz über die Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer.
- Abwasserabgabengesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Januar 2005 (BGBl. I S. 114), das zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 22. August 2018 (BGBl. I S. 1327) geändert worden ist.
- Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. August 2018 (BGBl. I S. 1327) geändert worden ist.
- Ando, N., Matsui, Y., Kurotobi, R., Nakano, Y., Matsushita, T., Ohno, K. (2010): 'Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated Carbon', *Water Research* 44 (14), S. 4127-4136.
- ASTM American Society for Testing and Materials *Committee D-28 Standards on Activated Carbon*
- Austermann-Haun, U., Meier, J. F., Nahrstedt, A., Sikorski, D., Kuhlmann, S., Alt, K. (2017). *Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Detmold mittels der Kombination von Ozon mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration. Abschlussbericht*, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R. J., Krauss, M. (2014): 'Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal', *Water Research* 57, S. 104-114.
- Baldauf, G., Haist-Gulde, B. (2013). *DVGW Abschlussbericht: Entwicklung einer Testmethode für Kornaktivkohlen mit Berücksichtigung der Adsorptionskinetik – Festlegung der Anforderungen an Wasserreinigungskohlen*.
- Bartnik, P., Metzner, K. (2014). *Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Grundsteinheim*, gefördert durch: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Kennziffer: M-02/13-Pb.
- Benstöm, F. (2017) *Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser*. Unveröffentlichte Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- Boller, M., Velten, S., Peter, A., Hammes, F., Helbung, J. (2008): 'Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle. Neue Erkenntnisse', *Gas, Wasser, Abwasser GWA* (1), S. 1-9.
- Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., Kohn, T. (2016): 'Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent', *Water Research* 90, S. 90-99.
- Bornemann, C., Alt, K., Böhm, F., Hachenberg, M., Kolisch, G., Nahrstedt, A., Taudien, Y. (2015). *Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen "Filter AK+", Abschlussbericht*, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938): 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layers', *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), S. 309–319.
- Buchta, P., Kripahle, A., Vial, D., Winkler, R., Berg, P. (2017): 'In-out ultrafiltration in tertiary wastewater applications - Comparison of different operational strategies', *Desalination and Water Treatment* 73, S. 145–154.
- CEFIC Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (1986): *Testmethoden für Aktivkohlen*
- Choi, K. Y.-J., Dempsey, B. A. (2004): 'In-line coagulation with low-pressure membrane filtration', *Water research* 38 (19), S. 4271–4281.
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N. (2004): 'Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration', *Water Research* 38 (4), S. 947-954.
- DIN EN 12902:2005-02, Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Anorganische Filterhilfs- und Filtermaterialien - Prüfverfahren.
- DIN EN 12903:2009-07, Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Pulver-Aktivkohle (DIN EN 12903:2003-08).

-
- DIN EN 12915-1:2009-07, Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 1: Frisch granulierte Aktivkohle.
- Dr. Huber *DOC-Labor Dr. Huber - Screening of Organics in Natural and Technical Waters*, unter: <http://doc-labor.de/> (abgerufen am 07.05.2019)
- Duan, J., Gregory, J. (2003): 'Coagulation by hydrolysing metal salts', *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102, S. 475–502.
- DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (1998): *Technische Regel - Arbeitsblatt. W 218. Flockung in der Wasseraufbereitung - Flockungstestverfahren*
- DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (2013): *Technische Regel - Arbeitsblatt. DVGW W 213-5*
- DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., (2013): 26. *Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen - Phosphor im Visier*
- DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., (2014): 'Abwasser und Klärschlamm in Deutschland – statistische Betrachtungen Teil 1: Abwasserbehandlung, Statistisches Bundesamt und DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.2 "Statistik", KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall 61 (12), S. 1106-1112.
- DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., (2015) *DWA-Themen KA 8, Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen - T3/2015*.
- EAWAG Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, (2010). *Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser*.
- Eid, M., Gollwitzer, M., Schmitt, M. (2013) *Statistik und Forschungsmethoden. Lehrbuch. Mit Online-Materialien*. Weinheim; Basel: Beltz Verlagsgruppe.
- Exner, M., Rechenburg, A., Herbst, S., Koch, C., Kieseemann, T. (2001). *Untersuchungen zur mikrobiellen Fließgewässerbelastung durch Kläranlagen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben*, Klinikum der Universität Bonn, Institut für Hygiene und öffentliche Gesundheit.
- Fasching, C., Battin, T. J. (2012): 'Exposure of dissolved organic matter to UV-radiation increases bacterial growth efficiency in a clear-water Alpine stream and its adjacent groundwater', *Aquatic Sciences* 74 (1), S. 143-153.
- Fiebigler, C. (2006) *Untersuchungen zu Eintrag, Verteilung und Verbleib natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe aus moorgeprägten Einzugsgebieten von Trinkwasserspeichern*. Unveröffentlichte Dissertation. Technische Universität Dresden.
- Frimmel, F. H., Kumke, M. U. (1999): 'Optische Parameter zur Stoffcharakterisierung vom Trinkwasser bis zum Abwasser', *Postprints der Universität Potsdam, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe* 25, S. 1-23.
- Gao, W., Liang, H., Ma, J., Han, M., Chen, Z.-L., Han, Z.-S., Li, G.-B. (2011): 'Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review', *Desalination* 272 (1-3), S. 1–8.
- GeoBasis-DE/BKG (2009): *Kartendaten*. Hg. v. Google
- Guigui, C., Rouch, J. C., Durand-Bourlier, L., Bonnelye, V., Aptel, P. (2002): 'Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production', *Desalination* 147 (1-3), S. 95–100.
- Heijman, S. G. J., Hamad, J. Z., Kennedy, M. D., Schippers, J., Amy, G. (2009): 'Submicron powdered activated carbon used as a pre-coat in ceramic micro-filtration', *Desalination and Water Treatment* 9 (1-3), S. 86-91.
- Hildebrand, A., Metzger, S., Prögel-Goy, C. (2013): 'Mit Aktivkohle gegen Spurenstoffe im Abwasser', *Sonderausdruck aus KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall* 60. Jahrgang (3/2013), S. 170-174.
- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Menger-Krug, E., Fuchs, S., Toshovski, S., Kittlaus, S., Metzger, S., Tjoeng, I., Wermter, P., Kersting, M., Abegglen, C. (2014) *Texte 85/2014: Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer*. Umweltbundesamt.
- Hirani, Z., Decarolis, J., Lehman, G., Adham, S., G Jacangelo, J. (2012) *Occurrence and removal of microbial indicators from municipal wastewaters by nine different MBR systems*.
- Hobby, R. (1995) *Entfernung organischer Störstoffe im Spurenbereich mit pulverförmiger Aktivkohle*. Unveröffentlichte Dissertation. Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg.
- Hoffmann, G., Panglisch, S. (2018) 'Erzeugung von Synergieeffekten bei hybriden Prozessen am Beispiel der Verschaltung von Membranfiltration über poröse Membranen und Pulverkohledosierung und deren Überführung in technische Anlagen', in: *Welt-Handbuch der Filtrations- und Separationsindustrie 2018-2020*. VDL-Verlag GmbH, Eckhard von der Lühe.
-

-
- Ivancev-Tumbas, I., Hoffmann, G., Hobby, R., Kerkez, D., Tubić, A., Babić-Nanić, S., Panglisch, S. (2017): 'Removal of Diclofenac from Water by In/Out PAC/UF Hybrid Process', *Environmental Technology* 39 (18), S. 2315-2320.
- Jagemann, P., Lange, R.-L., Evers, M., Heinz, E., Lübken, M., Wichern, M. (2018). *Vergleichende Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohle im halbertechnischen Maßstab am Technikum auf der KLEM unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung auf wesentliche Prozessstufen. Abschlussbericht*, gerichtet an das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Jekel, M., Baur, N., Böckelmann, U., Dünnebier, U., Eckhardt, A., Gnirß, R., Grummt, T., Hummelt, D., Lucke, T., Meinel, F., Miehe, U., Mutz, D., Pflugmacher Lima, S., Reemtsma, T., Remy, C., Schlittenbauer, L., Schulz, W., Seiwert, B., Sperlich, A., Stapf, M., Zerball-Baar, P. v., Wenzel, M., Zietzschmann, F., Ruhl, A. S. (2016) *Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf: Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS)*. Berlin: Universitätsverlag der TU Berlin.
- Kabsch-Korbutowicz, M. (2006): 'Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance', *Desalination* 194 (1), S. 232-238.
- Kienle, H. v., Bäder, E. (1980) *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Stuttgart; Weinheim: Enke; Wiley-VCH.
- KMS (2018) *Koch Membrane System. PURON MP System.*, unter: <https://www.kochmembrane.com/KochMembraneSolutions/media/Brochures/Products%20-%20Hollow%20Fiber/puron-mp-solutions-brochure.pdf> (abgerufen am 14.05.2019)
- KOM-M.NRW Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (2016): *Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination*
- KOMS-BW Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (2015): *Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination*
- KVR-Leitlinien (2012) *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen. 8. überarbeitete Auflage*.
- Landwehrkamp, L., Kouchaki-Shalmani, A., Forner, C., Hobby, R., Eduful, J., Wagner, C. (2015): 'Development of efficient characterization parameters for activated carbon used in drinking water treatment', *Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA* 64 (6), S. 688-696.
- Lerch, A. (2008) *Fouling layer formation by flocs in inside-out driven capillary ultrafiltration membranes*. Dissertation. Universität Duisburg-Essen.
- LFU Bayern (2015) *Bakterien als "Schädlinge"*, unter: http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/biol_analytik_mikrobielle_oekologie/bakterien_schaedlinge/index.htm (abgerufen am 29.04.2019)
- Löwenberg, J., Zenker, A., Krahnstöver, T., Wintgens, T. (2016): 'Forschungsprojekt "Aktilift", Elimination von Mikroverunreinigungen mittels PAK-Dosierung im Zulauf der Raumfiltration', *Aqua & Gas* (1), S. 36-43.
- Löwenberg, J., Zenker, A., Wintgens, T. (2013). *Aquapure - Optimierte Verfahrenskombination von Pulverkohle und Membranfiltration zur Entfernung von Mikroverunreinigungen. Abschlussbericht*.
- Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue, T., Matsushita, T. (2005): 'Rapid adsorption pretreatment with submicrometre powdered activated carbon particles before microfiltration', *Water Science and Technology* 51 (6-7), S. 249-256.
- Matsui, Y., Nakao, S., Sakamoto, A., Taniguchi, T., Pan, L., Matsushita, T., Shirasaki, N. (2015): 'Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics', *Water Research* 85, S. 95-102.
- Melin, T., Rautenbach, R. (2007) *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Mianowski, A., Owczarek, M., Marecka, A. (2007): 'Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 29 (9), S. 839-850.
- MKULNV NRW Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, (2014): *Programm Reine Ruhr zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen*
- Oh, H., Yu, M., Takizawa, S., Ohgaki, S. (2006): 'Evaluation of PAC behavior and fouling formation in an integrated PAC-UF membrane for surface water treatment', *Desalination* 192 (1-3), S. 54-62.
-

-
- Panglisch, S. (2001) *Zur Bildung und Vermeidung schwer entfernbarer Partikelablagerungen in Kapillarmembranen bei der Dead-End Filtration*. Dissertation. Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg.
- Panglisch, S., Kraus, G., Tatzel, A., Lickes, J. P. (2010): 'Membrane performance in combined processes including ozonation or advanced oxidation, powdered activated carbon and coagulation — Investigations in pilot scale', *Desalination* 250 (2), S. 819-823.
- Park, M. H., Lee, T. H., Lee, B. M., Hur, J., Park, D. H. (2010): 'Spectroscopic and Chromatographic Characterization of Wastewater Organic Matter from a Biological Treatment Plant', *Sensors* 10 (1), S. 254-265.
- Paul, L. (2013). *Wissenschaftliches Monitoring zur Bewertung von technischen Maßnahmen zur Optimierung der Wassergütesteuerung - Schwerpunkt Huminstoffe - in den Talsperren Rauschenbach und Fläje*, Technische Universität Dresden, Ökologische Station Neunzehnhain.
- Popp, W., Huber, S., Kexel, S. (2004): 'Abwasserdesinfektion zur Verbesserung der Badegewässerqualität an der Oberen Isar', *Wasser und Abfall* 6 (5), S. 14-18.
- Reuter, J. H., Perdue, E. M. (1976): 'Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters', *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (2), S. 325-334.
- Schneider, K., Utecht, K.-U., Nogueira, R., Rosenwinkel, K.-H. (2015): 'Legionellenbelastung im Abwasser - Vorkommen und Maßnahmen zur Reduzierung', *KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall* (6), S. 512-519.
- Schwarze, J. (2009) *Grundlagen der Statistik. Band 1: Beschreibende Verfahren*. Neue Wirtschafts-Briefe GmbH & Co. KG.
- Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Huebele, C., Zimmer, G. (1985) *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. DVGW-Forschungsstelle am Engler - Bunte Institut der Universität Karlsruhe.
- Statistik Dresden (2011) *Korrelation: Pearson vs. Spearman*, unter: <https://statistik-dresden.de/archives/158> (abgerufen am 09.05.2019)
- Stetzer, T. (2007): *Vortrag zur Sonderveranstaltung der vier vorderpfälzischen Nachbarschaften am 18. April 2007*
- Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., Andersen, H. R. (2007): 'Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances', *Chemosphere* 66 (5), S. 894-904.
- Thöle, D., Beier, M., Hölscher, I., Manig, N. (2018) 'Kurzzeitprognose', in: Palmowski, L., Pinnekamp, J. (eds.) *Entwicklung und Integration innovativer Kläranlagen-technologien für den Transformationsprozess in Richtung Technikwende–E-Klär. Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsprojekt*. Aachen: RWTH Aachen.
- Traber, J., Peter-Varbanets, M., Grau, M., Pronk, W., Bitz, S., Klahre, J. (2011). *In-Line Koagulation für die Aufbereitung von Trinkwasser mittels Membranfiltration. Schlussbericht. BAFU Projekt UTF 305, Eawag*.
- Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (2016): *Sicherheitsaspekte zum Umgang mit Pulveraktivkohle (PAK) auf Kläranlagen*
- Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (2017): *Empfehlung "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung"*
- Wang, J., Wang, X.-C. (2006): 'Ultrafiltration with in-line coagulation for the removal of natural humic acid and membrane fouling mechanism', *Journal of Environmental Sciences* 18 (5), S. 880-884.
- Wunderlin, P., Meier, A., Grelot, J. (2017): 'Elimination von Mikroverunreinigungen auf ARA, Aktueller Stand der Verfahren und künftige Entwicklungen', *Aqua & Gas* (11), S. 60-70.
- Yu, W., Xu, L., Qu, J., Graham, N. (2014): 'Investigation of pre-coagulation and powder activate carbon adsorption on ultrafiltration membrane fouling', *Journal of Membrane Science* 459, S. 157-168.
- Zhao, F. F. (2016) *Anwendung von Mikrowellen zur Reaktivierung von granulierter Aktivkohle aus der Abwasserbehandlung*. Unveröffentlichte Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A. S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M. (2014): 'Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics', *Water Research* 56, S. 48-55.
- Zöfel, P. (2011) *Statistik für Psychologen: Im Klartext*. München: Pearson Higher Education.
- Zöllig, H., Butz, H., Fischer, S., Messmer, H., Zuleeg, S., Eberhard, P. (2017): 'PAK-Stufe ARA Herisau. Erste großtechnische Umsetzung einer PAK-Stufe in der Schweiz - Erfahrungen nach einem Jahr.', *Aqua & Gas* (1), S. 14-23.
-

11 Anhang

11.1 Herstellung synthetisches Modellwasser

Die Herstellung von synthetischem Modellwasser (SMW) erfolgte in Anlehnung an die DIN 12902 (Kapitel 6.3.2.4). Zur Verwendung kommt ein Wasser, was (nahezu) frei von organischen Hintergrundsubstanzen ist. Es wurde ein Umkehrosmosepermeat verwendet. Diesem Wasser werden die folgenden Salze zur Stabilisierung zugesetzt:

0,5 mmol/L NaHCO_3

0,3 mmol/L CaCl_2

0,2 mmol/L MgSO_4

11.2 Partikelgrößenverteilungen der PAKs aus den halbtechnischen Versuchen

Die Darstellungen zeigen die Partikelgrößenverteilungen der vier PAKs, die im Rahmen der halbtechnischen Versuche verwendet wurden. In Abbildung 105 ist die für nahezu alle Versuche verwendete Pulsorb WP 260 UF der Firma Chemviron dargestellt. Eine daraus im Labormaßstab vermahlene Variante ist in Abbildung 106 dargestellt. Sie wurde im Rahmen der ersten Pilotierungsphase für die Versuche zum Einfluss der Partikelgröße eingesetzt. In der zweiten Pilotierungsphase kamen für die gleichen Untersuchungen zwei weitere PAKs zum Einsatz. Die Größenanalyse der beiden PAKs sind in der Abbildung 107 (Chemviron Pulsorb WP 260-90) sowie in Abbildung 108 (vermahlene Chemviron Pulsorb WP 260-90) dargestellt.

Analysiert wurden alle Proben am Lehrstuhl der Wassertechnik der Uni Duisburg-Essen mit dem Laserbeugungsanalysator Beckman Coulter LS 13 320.

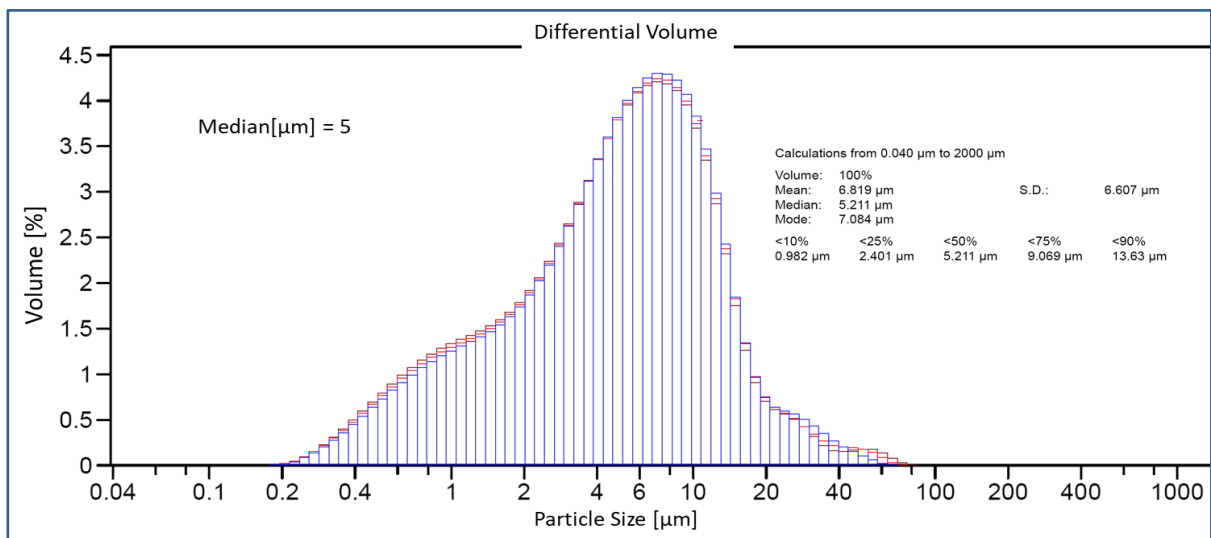


Abbildung 105: Partikelgrößenverteilung der Chemviron Pulsorb WP 260 UF

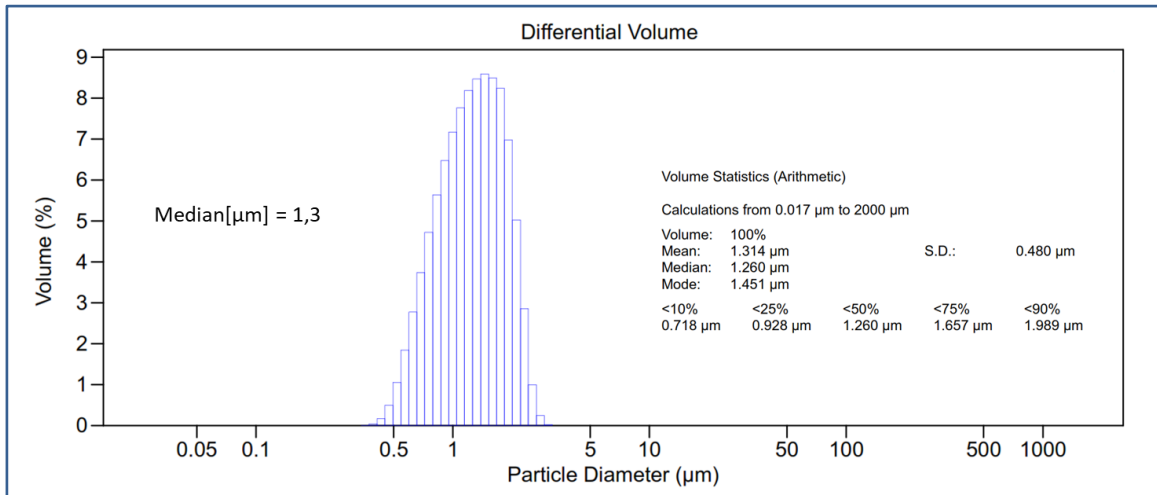


Abbildung 106: Partikelgrößenverteilung der Chemviron Pulsorb WP 260 UF nach Nassvermahlung im Labor (Planetenkugelmühle)

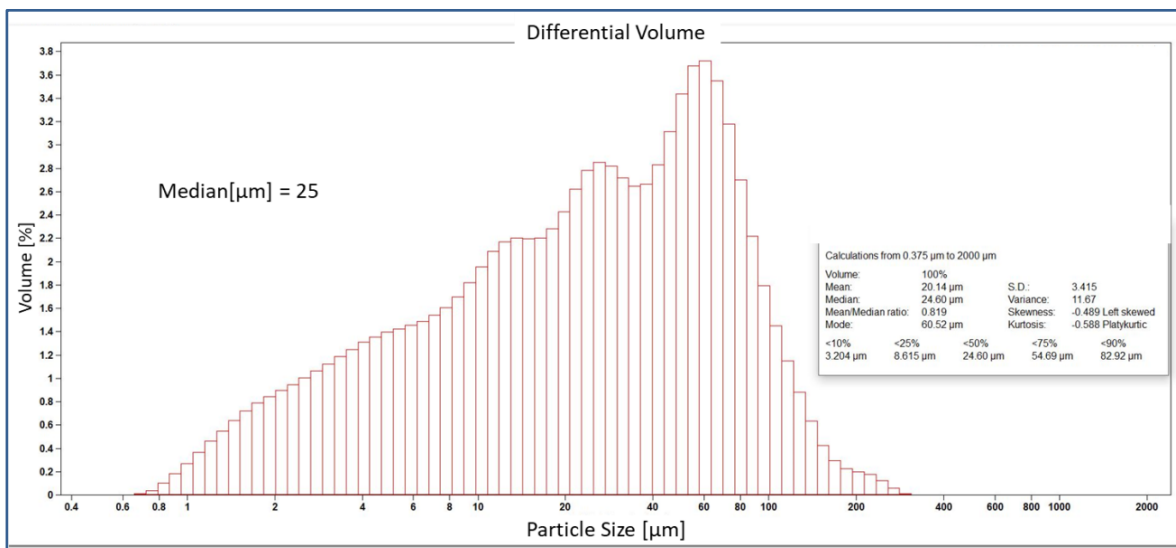


Abbildung 107: Partikelgrößenverteilung der Chemviron Pulsorb WP 260-90

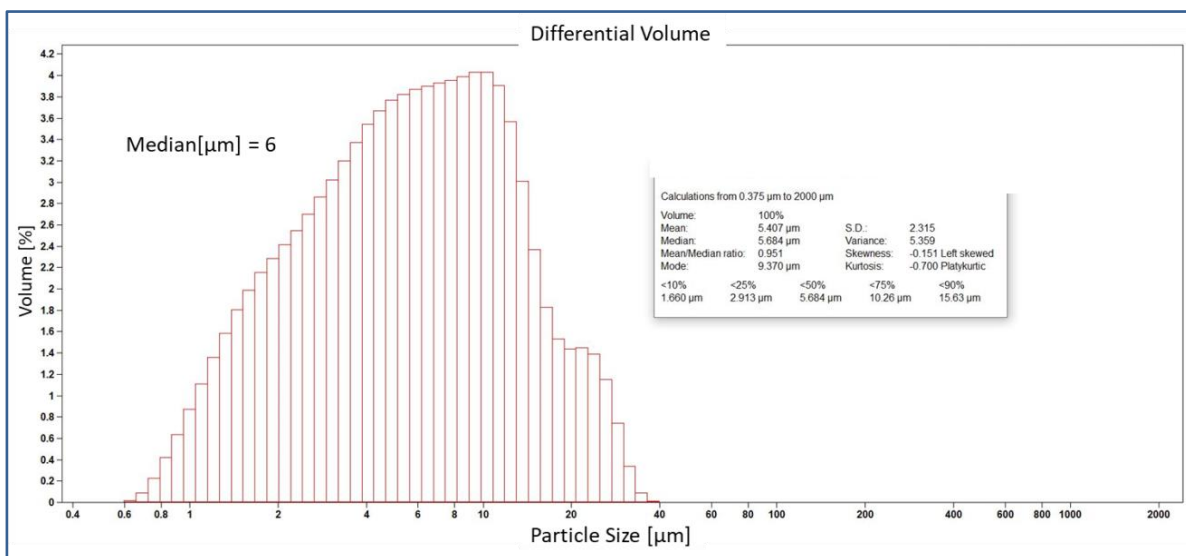


Abbildung 108: Partikelgrößenverteilung der vermahlenden Chemviron Pulsorb WP 260-90

11.3 Auszüge aus Ergebnissen der labortechnischen Untersuchungen

Im Vorfeld des vorliegenden Projektes wurden umfangreiche Untersuchungen zur Optimierung des kombinierten PAK/Membran-Prozesses durchgeführt (Hoffmann und Panglisch, 2018). Für die Versuche kam ein OUT/IN-Kapillar-Labormodul (Pall Corporation) mit einer Membranfläche von 0,26 m² zum Einsatz. Das Modul war mit PVDF - Mikrofiltrationsmembranen ausgestattet. Die halbautomatische Anlage wurde mit konstantem Druck betrieben. Die luftunterstützten Spülungen wurden manuell durchgeführt.

11.3.1 Untersuchungen zur Dosierzeit der PAK

Bei einer konventionellen Pulveraktivkohleanwendung ist für den Adsorptionsprozess in der Regel ein Kontaktreaktor notwendig. Hierüber kann die Kontaktzeit so eingestellt werden, dass eine Mindestelimination bei möglichst hoher Beladung erreicht werden kann. Soll zur Einsparung der damit verbundenen nicht unerheblichen Kosten auf den Reaktionsbehälter verzichtet werden, so muss bei der Dosierung der PAK in den Zulauf einer im Dead-End betriebenen Membran beachtet werden, dass sich die Konzentration der zu eliminierenden Substanzen im Ablauf der Membran im zeitlichen Verlauf eines Filtrationszyklus ändert. Ziel muss es damit sein, im Mittel die gewünschte Gesamtelimination bzw. die gewünschte Konzentration im Sammelfiltrat (Sammlung über die Zeit oder aus verschiedenen Membranstraßen) zu erreichen. Hierbei führt die einmalige Dosierung der PAK zu Beginn eines Filtrationszyklus zu einer deutlich besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität (höhere Beladung) im Vergleich zu einer kontinuierlichen Dosierung (siehe Abbildung 109). Dies konnte aufgrund der sehr dünnen Pulverkohleschicht auf der Membran und der damit verbundenen geringen Kontaktzeit nicht erwartet werden.

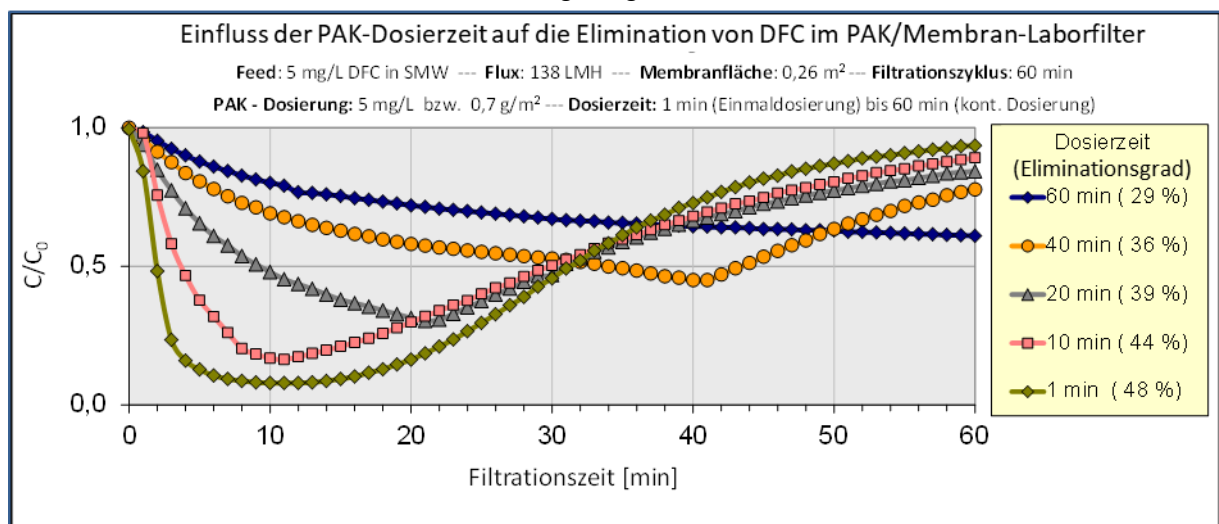


Abbildung 109: Relative Ablaufkonzentrationen von Diclofenac - Vergleich von kontinuierlicher und Einmaldosierung der PAK (JACOBI PAC-MG) beim Einsatz im Laborfilter (PALL OUT/IN PVDF Kapillar-Labormodul)

11.3.2 Untersuchungen zur Partikelgröße der PAK

Für die Untersuchungen zu den Auswirkungen einer weitergehend vermahlenden Pulverkohle in Kombination mit einer MF im Labormaßstab wurde ein Versuch mit der Testsubstanz DFC in SMW durchgeführt. Eingesetzt wurden eine PAK mit ihrer typischen Partikelgröße von 28 µm

(d50) das weitergehend vermahlte Produkt mit einer Größe von 1 µm (d50). Untersucht wurde auch hier die zeitliche Elimination der Testsubstanz. Abbildung 110 macht deutlich, dass durch die Vermahlung der PAK-Partikel in den unteren µm-Bereich die Adsorptionskinetik und die Elimination des organischen Stoffes im zeitlichen Rahmen eines üblichen Filtrationszyklus von 30 Minuten deutlich verbessert werden konnte. Lag die Elimination bei der üblichen Größenverteilung bei ca. 40 %, steigerte sie sich nach der Vermahlung auf fast das Doppelte.

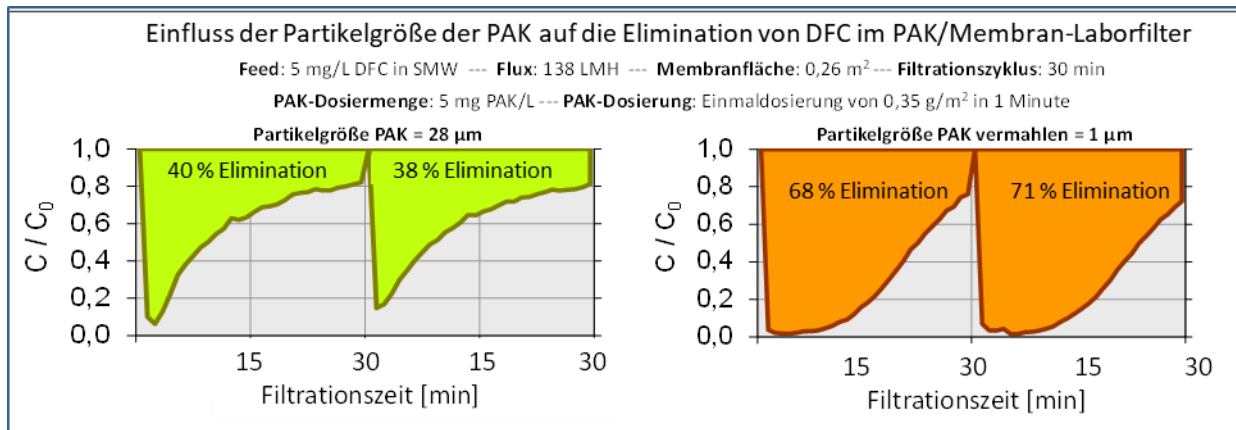


Abbildung 110: Relative Ablaufkonzentrationen von DFC - Vergleich einer PAK mit typischer Partikelgröße (JACOBI PAC-S) und der weitergehend vermahlten PAK beim Einsatz im Laborfilter (PALL OUT/IN PVDF Kapillar-Labormodul)

11.3.3 Untersuchungen zur Agglomeratbildung der PAK

Die PAK-Partikel neigen mit zunehmender Konzentration an PAK in der Dosiersuspension zur Bildung von Agglomeraten mit einer Größe von mehreren 100 µm. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob die Agglomerate die Ausbildung der Pulveraktivkohleschicht auf der Membranoberfläche verändern und ob die Agglomeration die Adsorptionskinetik negativ beeinflussen kann. Es wurden Versuche mit verschiedenen konzentrierten PAK-Dosiersuspensionen durchgeführt. Anders als in den zuvor dargestellten Versuchen, wurde hier zuerst die PAK-Dosiersuspension zugegeben und anschließend die Filtration mit der Modellschicht gestartet. Grund dafür waren die deutlich unterschiedlichen Volumina an zudosierter Suspension, die aus den großen Unterschieden in der Konzentration der PAK-Dosiersuspension resultierten. Deshalb beginnen die Durchbruchkurven in der Ergebnisdarstellung (Abbildung 111) immer bei $c/c_0=0$. Neben den Ergebnissen zur Elimination von DFC sind außerdem Aufnahmen der Kohleschicht auf der Membranoberfläche zu sehen (3,6 g/L oben; 1,8 g/L mitte und 0,2 g/L unten). Es wird deutlich, dass bei Dosierung zunehmend größerer PAK-Agglomerate eine vollständige Bedeckung der Membranoberfläche nicht mehr gewährleistet ist. Lediglich die Dosierung einer stark verdünnten PAK-Dosiersuspension erzielt eine homogene und flächendeckende Filterschicht auf der Membran. Die Ergebnisse zur Elimination von DFC zeigen eine deutliche Optimierung des mittleren Eliminationsgrades von 33 auf 54 % bei abnehmender Konzentration der PAK-Dosiersuspension. Weiterhin wird ersichtlich, dass es ein Optimum bei einer Konzentration von 0,2 g/L gibt, da weitere Verdünnungen der PAK-Dosiersuspension keine Steigerung in der Elimination zeigen. Wenn als alleinige Begründung für die schlechteren Ergebnisse bei Dosierung von Agglomeraten die mangelnde Bedeckung der Membranoberfläche angenommen wird, so könnte eine deutliche Erhöhung der Pulverkohlemenge auf der Membran, mit Sicherstellung einer vollständigen Bedeckung, die Lösung sein. Jedoch zeigen weitere Ergebnisse (hier nicht veröffentlicht), dass auch die Erhöhung der PAK-Dosis (von 5 mg/L auf 80 mg/L) ein deutlich

schlechteres Ergebnis im Fall einer Dosierung von Agglomeraten liefert. Somit ist ein negativer Einfluss in der Kinetik der Adsorption anzunehmen, aufgrund größerer Diffusionswege in einer Kohleschicht bestehend aus Agglomeraten.

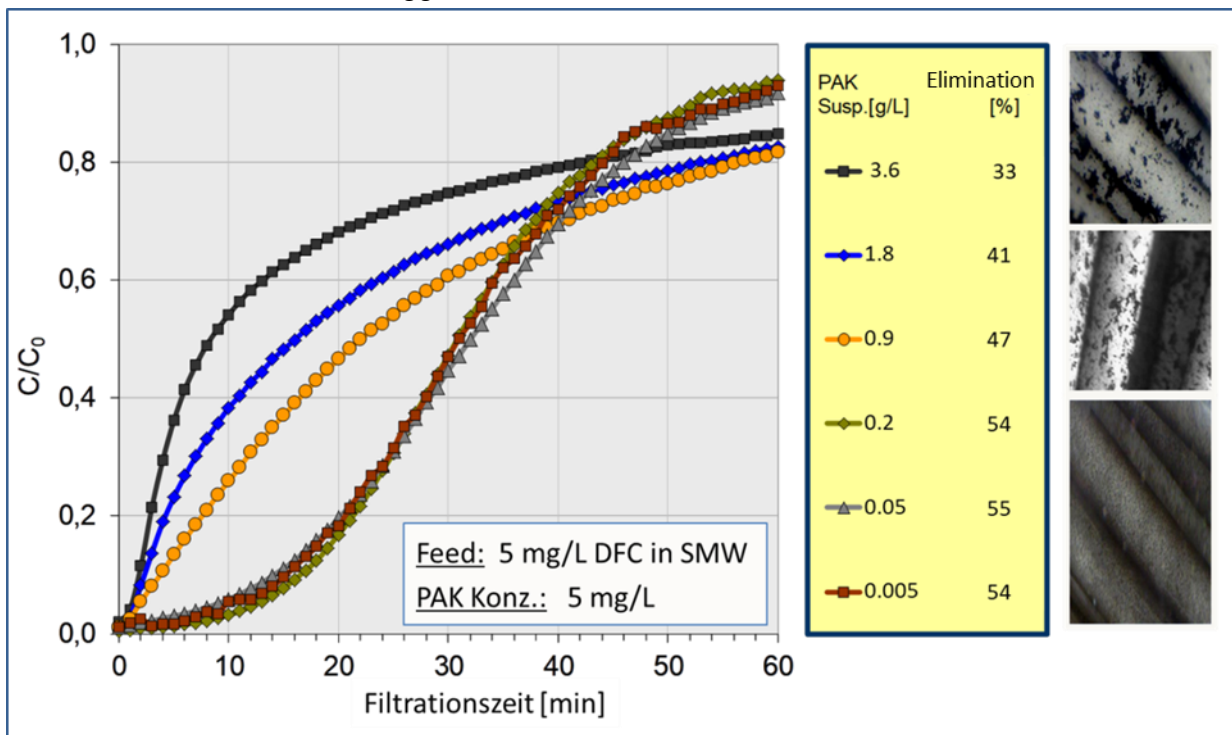


Abbildung 111: Relative Konzentrationen von DFC im Ablauf der Membran (PALL OUT/IN PVDF Kapillar-Labormodul) bei Einmaldosierung unterschiedlich konzentrierter PAK-Dosiersuspensionen (Jacobi PAC-MG)

11.4 Gesamtübersicht zur Elimination der Mikroschadstoffe für alle Aktivkohlen

11.4.1 Mikroschadstoff-Versuche im Oktober 2016

- 12 Aktivkohlen
- 15 mg/L PAK und Kontaktzeit 24 h

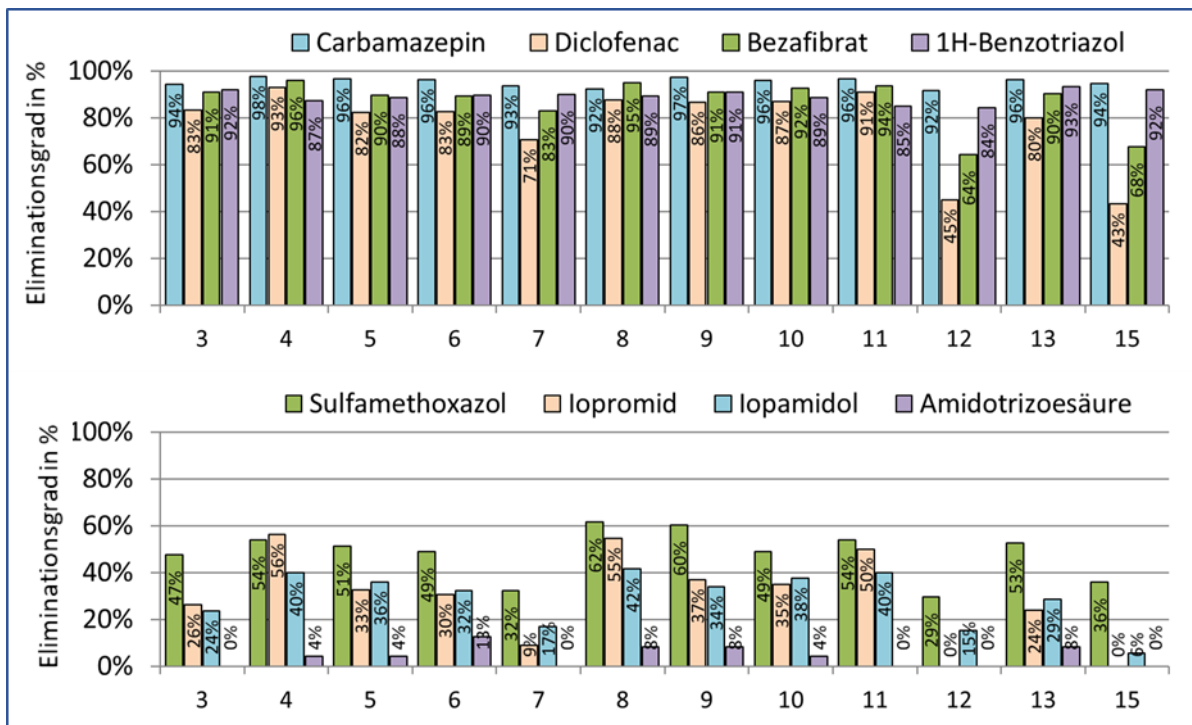


Abbildung 112: Übersicht über die Elimination der Mikroschadstoffe (Okt 2016)

11.4.2 Mikroschadstoff-Versuche im Juni 2017

- 14 Aktivkohlen
- 15 mg/L PAK und Kontaktzeit 5 Tage

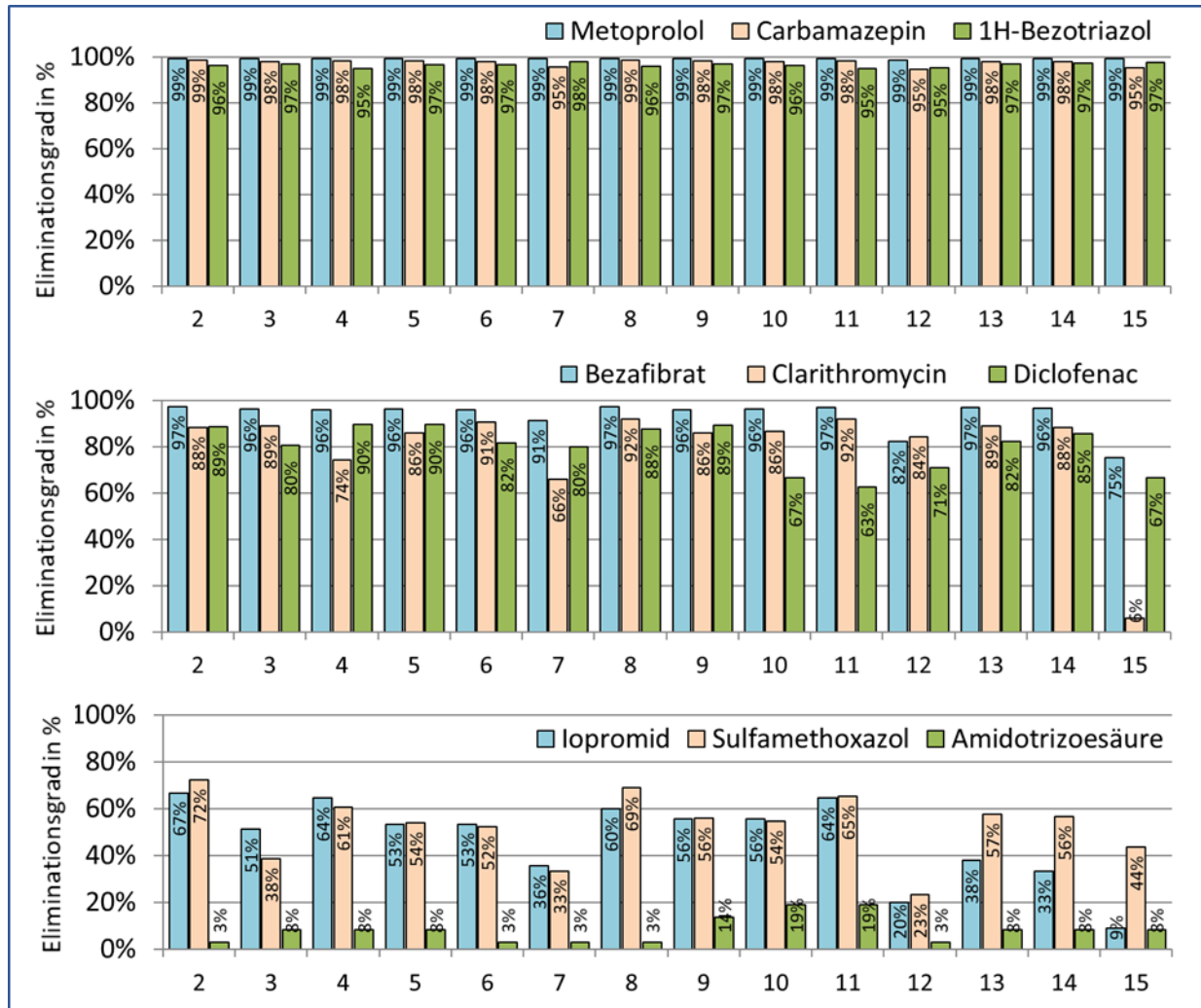


Abbildung 113: Übersicht über die Elimination der Mikroschadstoffe (Juni 2017)

11.5 Ergebnisse zum Einfluss des Energieeintrages der PAK- Dosierung im IN/OUT- Prozess

Im Rahmen der zweiten Pilotierungsphase (IN/OUT-Prozess) wurde in einer Versuchsreihe auch der Einfluss eines Energieeintrages bei der Einmischung der PAK untersucht. Hintergrund der Versuche ist erneut die Problematik der Bildung von PAK-Agglomeraten in der Dosiersuspension. Wird diese Suspension im PAK/UF-Prozess zudosiert, kommt es im Feed zu einer Verringerung der PAK- Konzentration und somit auch zu einer geringeren Agglomeratneigung der PAK. An dieser Stelle stellt sich jedoch die Frage, ob die PAK ohne äußere Einwirkung selbstständig desagglomeriert oder ob dafür ein zusätzlicher Energieeintrag notwendig ist. Deshalb wurde für zwei verschiedene Konzentrationen an PAK-Dosiersuspension (2 und 13 g PAK/L) einerseits die Dosierung der PAK direkt vor der Feedpumpe (hoher Energieeintrag)

sowie andererseits die Dosierung der PAK direkt hinter der Feedpumpe (kein Energieeintrag) untersucht. Die Dosierstellen lagen dicht beieinander, weshalb andere Effekte ausgeschlossen werden konnten. Die Versuche fanden bei kontinuierlicher Flockung statt (Flockungsmitteldosierung ebenfalls direkt vor der Feedpumpe). Die Ergebnisse sind in Abbildung 114 dargestellt. Ein hoher Energieeintrag liefert bei Betrachtung der Ergebnisse sowohl für den SAK₂₅₄ als auch für die Mikroschadstoffe verhältnismäßig schlechte Eliminationen, die auf eine nicht optimale Ausnutzung der PAK aufgrund einer Agglomeratbildung zurückzuführen sind. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgte bereits in Kapitel 7.7.3.3.

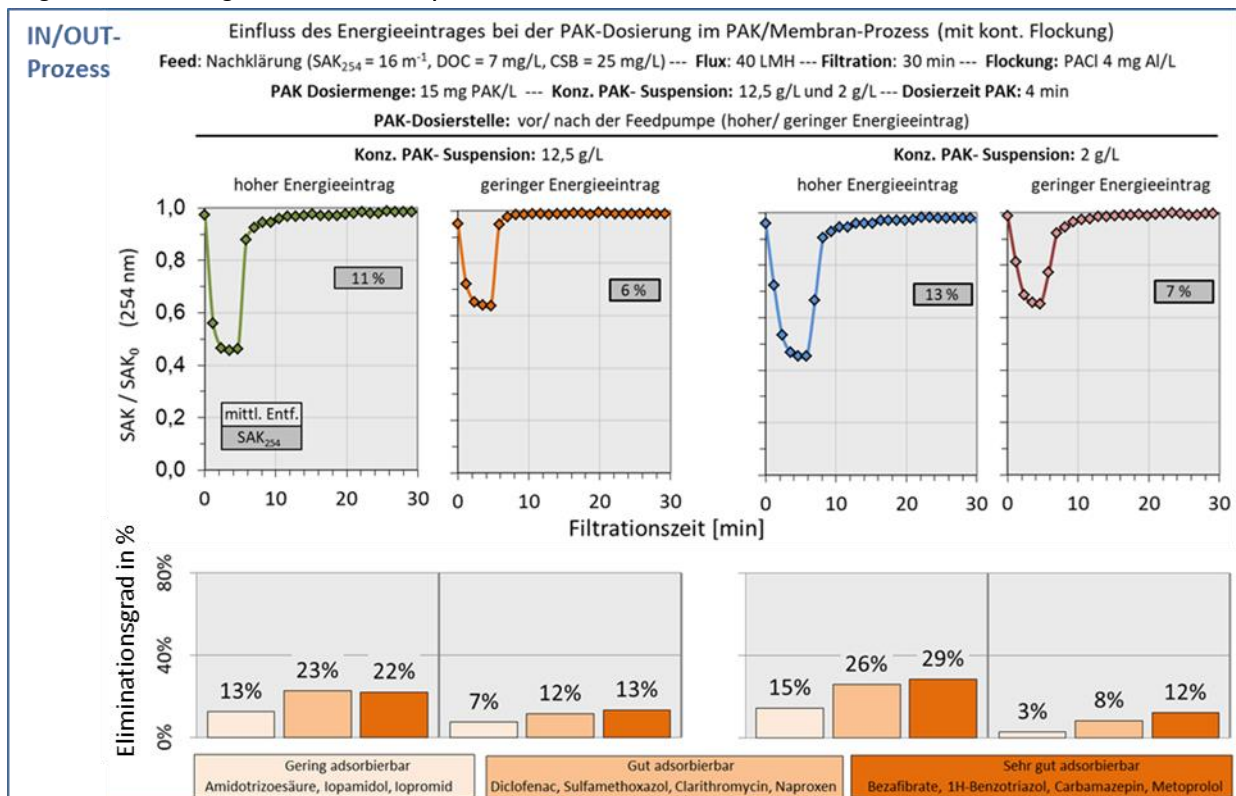


Abbildung 114: Ergebnisse der Versuche zum Einfluss eines Energieeintrages bei der PAK- Dosierung im IN/OUT- Prozess

Zu untersuchen war hier der Einfluss eines Energieeintrages bei der Einmischung der PAK. Dieser wird sehr deutlich, wenn man die Ergebnisse der Versuche bei geringem Energieeintrag betrachtet. Sowohl für den SAK₂₅₄ als auch die drei Gruppen der Mikroschadstoffe zeigt sich ein signifikant negativer Effekt. Der Eliminationsgrad wird etwa halbiert. Somit wird deutlich, dass im PAK/UF-Prozess ein Energieeintrag bei der Einmischung der PAK von großer Bedeutung ist und bei der späteren großtechnischen Umsetzung berücksichtigt werden sollte.