

Abschlussbericht
zum Forschungsvorhaben
**Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen,
insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen
durch den Einsatz von Aktivkohle**

(MIKROFlock)

AZ IV-7-042 600 001E

Vergabenummer 08/058.1

**Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen:
Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen
Reinigungsverfahren**

gerichtet an das

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



Aachen, den
Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft:

Wuppertal, den
Projektleiter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Direktor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft
der RWTH Aachen

Dipl.-Biol. C. Bornemann
Leiterin für Technische Innovation des
Wupperverbandes

Projektpartner

Projektleiter		Bearbeiter
 <p>WUPPERVERBAND für Wasser, Mensch und Umwelt</p>	<p>Wupperverband Untere Lichtenplatzer Str. 100 42289 Wuppertal Tel.: 0202 583-0 Fax: 0202 583-317 E-mail: info@wupperverband.de www.wupperverband.de</p>	<p>Dipl.-Biol. C. Bornemann, M. Hachenberg</p>
Partner		Bearbeiter
 <p>AACHENER VERFAHRENS- TECHNIK</p>	<p>Aachener Verfahrenstechnik RWTH Aachen Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin Turmstr. 46 52064 Aachen Tel.: 0241 80 9 54 70 Fax: 0241 80 9 22 52 E-Mail: secretary.cvt@avt.rwth-aachen.de www.avt.rwth-aachen.de</p>	<p>Dr.-Ing. S. Yüce, Dipl.-Ing. J. Herr</p>
 <p>EMSCHER GENOSSENSCHAFT LIPPE VERBAND</p>	<p>Emschergenossenschaft/ Lippeverband Kronprinzenstraße 24 45128 Essen Tel.: 0201 104-0 Fax: 0201 104-2277 Email: jagemann.peter@eglv.de www.eglv.de</p>	<p>Dipl.-Ing. P. Jagemann Dipl.-Ing. S. Lyko</p>
 <p>ISA</p>	<p>Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 Email: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. F. Benstöm Dr.-Ing. D. Montag</p>

	<p>Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart Prof. Dr.-Ing. Uwe Menzel Bandtäle 2 70569 Stuttgart Tel.: 0711 685-63711 Fax: 0711 685-63729 www.iswa.uni-stuttgart.de</p>	<p>M.Sc. Dipl.-Ing. C. Platz</p>
	<p>SAG Süddeutsche Abwasserreinigungs-Ingenieur GmbH Hörvelsinger Weg 23 89081 Ulm Tel. 0731 9641 - 0 Fax. 07 31 606 - 63 E-Mail: ulm@sag-ingenieure.de www.sag-ingenieure.de</p>	<p>Dr.-Ing. M. Wett</p>
	<p>TUTTAHS & MEYER INGENIEURGESELLSCHAFT für Wasser-, Abwasser- und Energiewirtschaft mbH Ingenieurgesellschaft für Wasser-, Abwasser- und Energiewirtschaft mbH Universitätstraße 74 44789 Bochum Tel.: 0234 333 05-0 Fax: 0234 333 05-11 E-Mail: info@tum-aachen.de www.tuttahs-meyer.de</p>	<p>Dipl.-Ing. N. Biebersdorf Dr.-Ing. J. M. Kaub</p>
	<p>Wupperverbands-gesellschaft für integrale Wasserwirtschaft mbH Untere Lichtenplatzer Str. 100 42289 Wuppertal Tel.: 0202 583-292 Fax: 0202 583-317 Email: kol@wupperverband.de www.wiwmbh.de</p>	<p>Dr.-Ing. G. Kolisch Dipl.-Ing. T. Osthoff Dipl.-Ing. Y. Taudien</p>
	<p>Wasserverband Eifel-Rur Eisenbahnstraße 5 52353 Düren Tel.: 02421 494-0 Fax: 02421 494-1508 E-Mail: Kontakt@wver.de www.wver.de</p>	<p>Dipl.-Ing. T. Rolfs, Dipl.-Ing. H. Stepkes</p>

Kurzfassung

Durch die Nutzung von Aktivkohle bei der Abwasserreinigung können Spurenstoffe in erheblichem Umfang aus der gelösten Phase eliminiert werden. Die auf einer Vielzahl großer Kläranlagen verfügbaren Filtrationsanlagen bieten sich für einen solchen Einsatz an: Die baulichen Strukturen bestehen bereits, die Filter werden mit weitgehend partikelfreiem Abwasser beaufschlagt und durch die Filtration wird ein Austrag von beladener Aktivkohle in das Gewässer sicher vermieden.

In dem Vorhaben wurde geprüft, ob eine Zugabe von Aktivkohle bei der Flockungsfiltration ein effizientes, wirtschaftliches und im praktischen Anlagenbetrieb einsetzbares Verfahren für die Spurenstoffelimination darstellen kann. Es wurden dabei Verfahren mit pulverisierter Aktivkohle (PAK) und mit granulierter Aktivkohle (GAK) verglichen. Die Zugabe von Pulveraktivkohle in den Ablauf der Nachklärung mit einer separaten technischen Kohleabscheidung vor der Filteranlage und nachfolgender Sicherheitsfiltration wurde in verschiedenen Versuchsanlagen erprobt. Abschließend wurde der Einsatz von Aktivkohle als Ertüchtigung von Flockungsfiltrationsanlagen hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit bewertet.

Im ersten Schritt erfolgte die Auswahl der Kohlen für die großtechnischen Versuche durch Laborversuche. Ausschlaggebend hierfür waren zum einen die Eliminationsleistung und zum anderen die zur Verfügung stehende Körnung. Für die erste Füllung des Filters auf der KA Düren fiel die Wahl auf die GAK HCR 700, ein Reaktivat, das aufgrund der Korngrößenverteilung dem zuvor eingebauten Filtermaterial am ähnlichsten war. Für die zweite Filterfüllung wurde aufgrund der Korngrößenverteilung und sehr guter Ergebnisse in den Laborversuchen die GAK NRS GA, ebenfalls ein Reaktivat, gewählt. Für die Versuche in Wuppertal-Buchenhofen fiel die Wahl auf die PAK SAE Super, ein Produkt, das aus unterschiedlichen Rohstoffen gewonnen wird.

Auf der KA Düren-Merken wurde eine GAK-Filterzelle analog zu den weiteren elf Filterzellen unter realen Betriebsbedingungen gefahren. Trotz eines mittleren relativ hohen AFS von ca. 20 bis 30 mg/l konnte sowohl mit der groben 1. GAK als auch mit der feinen 2. GAK eine gute Elimination von abfiltrierbaren Stoffen (AFS) bis zur Bestimmungsgrenze von ca. 3–4 mg/l erzielt werden. Bei der CSB_{nom} -Elimination zeigte die 1. GAK ab ca. 4.000 durchgesetzten Bettvolumina die gleiche Elimination wie die Referenz-Filterzelle, die 2. GAK nach ca. 7.000 Bettvolumina.

Die 1. GAK zeigte im Vergleich zur Referenz-Filterzelle verlängerte Filtrationsintervalle durch eine bessere Raumfiltrationswirkung. Die 2. GAK hingegen zeigte ein deutlich reduziertes Filtrationsintervall, von im Median 6 Stunden. Damit wäre die Filteranlage aufgrund der

häufigen Rückspülung hydraulisch nicht mehr zu betreiben. Auch die Eliminationen der Spurenstoffe, gemessen als Durchbruchkurven, unterschieden sich in Abhängigkeit der verwendeten GAK. Bei der Parallelschaltung von Filterzellen kommt es zu verlängerten Betriebszeiten. Am Beispiel der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol wurde dieser Effekt durch vereinfachte Annäherung von linearen Trendlinien an die ermittelten Spurenstoffkonzentrationen der GAK-Filterzelle mit anschließender Mischungsrechnung rechnerisch abgeschätzt. Daraus ergab sich eine um etwa 40 % verlängerte Laufzeit durch Parallelschaltung der Filterzellen im Gegensatz zum Betrieb der einzelnen GAK-Filterzelle.

Für die PAK-Dosierung in den Überstand einer Filterzelle der KA Wuppertal-Buchenhofen wurde eine KohleKonzentration von 20 mg/l, in Verbindung mit einer Fällmitteldosierung von 0,1-0,2 mgFe/mgPAK gewählt. Bei dieser Konzentration war die spezifische Beladung der Kohle in Buchenhofen am höchsten. Die Filterstandzeiten erwiesen sich als vergleichbar mit denen des Referenzfilters ohne PAK. Die PAK wird im Filterbett im Mittel zu 96 % zurückgehalten und mit der Rückspülung wieder quantitativ aus dem Filterbett ausgetragen. Die Eliminationsleistungen bezogen auf die Parameter CSB, DOC und TOC liegen bei dem mit PAK beaufschlagten Versuchsfiler deutlich höher als im Referenzfilter. Bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l und einer Fällmittelzugabe von 0,2 mg Fe/mg PAK scheint eine dauerhafte Unterschreitung des Schwellenwertes von 20 mg/l für den CSB erreichbar.

Bei den Spurenstoffen ergibt sich durch die PAK-Zugabe für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol eine gute Elimination von ca. 80-90 % bezogen auf den Zulauf zur Filtration. Bei schlechter adsorbierbaren Substanzen kann die Elimination durch die PAK-Dosierung kaum gesteigert werden.

Von den vorgeschalteten Abscheideeinrichtungen zeigt die Tuchfiltration die interessanteste Alternative auf, um PAK effektiv aus Abwasser zu entfernen. Auch der Einsatz von Mikrosieben zeigt gute Ergebnisse. Nach einem Wirtschaftlichkeitsvergleich sind Tuchfiltration und Mikrosiebung die kostengünstigsten Verfahren zur Abscheidung von Pulveraktivkohle, gefolgt von Lamellenabscheidung und mit großem Abstand der Flotation.

Für einen wirtschaftlichen Betrieb einer GAK-Filtration sind die erreichbaren Bettvolumina (BV) von entscheidender Bedeutung. Bei der PAK-Dosierung ist die gewählte Dosierkonzentration die entscheidende Größe für die Kosten. In beiden Verfahrensvarianten dominieren die Kosten für den Aktivkohleverbrauch die Betriebskosten und diese wiederum die Jahreskosten. Dabei ergeben sich deutlich höhere Jahreskosten beim Einsatz der GAK als für PAK. Um zu ähnlichen spezifischen Kosten zu gelangen müsste die Standzeit der GAK deutlich erhöht werden.

Inhaltsverzeichnis

Projektpartner	II
Kurzfassung	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
Verzeichnis der Bilder	X
Verzeichnis der Tabellen	XVIII
Verzeichnis der Abkürzungen	XXI
1 Projektübersicht	1
1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung.....	1
1.2 Untersuchte Verfahrensansätze	2
2 Grundlagen	4
2.1 Spurenstoffe	4
2.2 Adsorption mittels Aktivkohle	5
2.2.1 Eigenschaften und Verwendung von Aktivkohle.....	5
2.2.2 Granulierte Aktivkohle / bisherige Erfahrungen	8
2.2.3 Pulverförmige Aktivkohle (PAK) / bisherige Erfahrungen	14
2.3 Flockungsfiltrationsanlagen in der Abwasserreinigung.....	16
2.3.1 Prinzip der Tiefenfiltration	16
2.3.2 Filtertypen /-materialien	19
3 Auswahl geeigneter Kohlen	21
3.1 Granulierte Aktivkohlen (GAK).....	21
3.1.1 Untersuchte granulierte Aktivkohlen.....	21
3.1.2 Adsorptionsisothermen	22
3.1.3 Kleinfilterschnelltests (RSSCT)	25
3.1.4 GAK-Bewertung.....	30
3.2 Pulveraktivkohlen (PAK)	33
3.2.1 Untersuchte Pulveraktivkohlen.....	33
3.2.2 PAK – Adsorptionsisothermen	34
3.2.3 PAK – Bewertung	41
3.3 Zusammenfassung zur Auswahl geeigneter Kohlen	42
4 Einsatz von GAK im Filterbett (Düren-Merken)	43
4.1 Kläranlage Düren-Merken.....	43
4.1.1 Filter und Filterschichtenaufbau	43
4.1.2 Betrieb und Rückspülung des Filters.....	45

4.2	Vorversuche im halbtechnischen Maßstab	47
4.2.1	Versuchsaufbau.....	48
4.2.2	Versuchsdurchführung.....	51
4.2.3	Ergebnisse: Filterbettexpansion.....	53
4.2.4	Ergebnisse: Abrasionsverhalten der GAK bei Filterspülung	56
4.3	Versuchsdurchführung im großtechnischen Maßstab auf der KA Düren-Merken	58
4.3.1	Umrüstung einer Filterzelle auf GAK und Inbetriebnahme	58
4.3.2	Probenahme und Analytik.....	64
4.4	Ergebnisse der Feststoff-Elimination	67
4.4.1	Abfiltrierbare Stoffe	67
4.4.2	Trübung	71
4.4.3	Erforderliche Rückspülintervalle.....	73
4.5	Ergebnisse der Phosphor-Elimination.....	74
4.6	Ergebnisse der Kohlenstoff-Elimination	75
4.6.1	Chemischer Sauerstoffbedarf	76
4.6.2	DOC	81
4.7	Ergebnisse der Spurenstoff-Elimination.....	83
4.7.1	Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf des Filters und der biologischen Stufe....	83
4.7.2	Spurenstoff-Eliminationen im Filter	88
4.8	Erzielbare Bettvolumina bei Parallelschaltung von Filterzellen.....	99
4.8.1	Durchführung der Mischungsrechnung	100
4.8.2	Vergleich der erzielbaren Bettvolumina.....	105
4.9	Ergebnisse von GAK als Filtermaterial	107
4.9.1	Filterschichthöhen.....	107
4.9.2	Korngrößenverteilungen	112
4.9.3	Biofouling.....	116
4.10	Zusammenfassung der Versuche zur GAK-Filtration	117
5	PAK-Zugabe in den Überstau der Flockungsfiltration (Wuppertal-Buchenhofen)	120
5.1	Technische Umsetzung	121
5.1.1	Verfahrenskonzept.....	121
5.1.2	Versuchsplan.....	124
5.1.3	Analytikprogramm.....	125
5.1.4	Vorversuche zum PAK-Einsatz.....	127
5.2	Einfluss der PAK-Dosierung auf Standardabwasserparameter	130
5.2.1	Elimination in Bezug auf den Ablauf der Nachklärung.....	130
5.2.2	Spezifische Beladung der PAK	132

5.2.3	Elimination in Bezug auf den Zulauf der Kläranlage.....	133
5.2.4	Erreichbare Ablaufkonzentrationen.....	134
5.3	Einfluss der PAK-Dosierung auf Spurenstoffe.....	136
5.3.1	Elimination in Bezug auf den Ablauf der Nachklärung.....	137
5.3.2	Spezifische Beladung der PAK.....	142
5.3.3	Elimination in Bezug auf den Zulauf der Kläranlage.....	144
5.3.4	Erreichbare Ablaufkonzentrationen.....	146
5.4	Betriebliche Auswirkungen.....	148
5.4.1	Inbetriebnahme und Betriebsstörungen.....	148
5.4.2	Überwachung der PAK-Dosierung.....	150
5.4.3	Abtrennung der PAK im Filterbett.....	153
5.4.4	Einfluss der PAK auf die Filterstandzeiten.....	158
5.4.5	Maximale Feststoffbeladung des Filters.....	160
5.4.6	Rückführung der PAK, Einflüsse und zusätzliche Beladung.....	162
5.5	Zusammenfassung PAK-Zugabe in den Filterüberstau.....	169
6	Ersatzsysteme für die Abscheidung von PAK (Stuttgart).....	171
6.1	Aufgabenstellung und Zielsetzung der Teiluntersuchungen.....	171
6.2	Ausgewählte Testanlagen.....	172
6.2.1	Referenzsystem Sedimentation.....	172
6.2.2	Lamellenabscheider.....	173
6.2.3	Mikrosieb.....	174
6.2.4	Tuchfiltration.....	176
6.2.5	Druckentspannungsflotation.....	178
6.2.6	Auslegungsdaten der Testanlagen im Überblick.....	180
6.3	Voruntersuchungen.....	180
6.3.1	Auswahl von Fällungs- und Flockungshilfsmitteln.....	180
6.3.2	Korngrößenverteilung der ausgewählten PAK.....	194
6.3.3	AFS-Nachweis mittels Membranfiltration.....	197
6.4	Planung, Aufbau und Betrieb des Testfeldes.....	199
6.4.1	PAK-Vorlagebehälter und PAK-Dosierung.....	199
6.4.2	Kontaktreaktor und Eisensalz-Dosierung.....	201
6.4.3	Polymer-Dosierung.....	203
6.4.4	PAK-Rückführung.....	204
6.4.5	Anschluss der Testanlagen.....	205
6.4.6	Zeitliche Übersicht aller Projekt- und Versuchsphasen.....	207
6.5	Betriebliche Erfahrung mit den Testanlagen.....	208

6.5.1	Sedimentation und Lamellenabscheider	208
6.5.2	Mikrosieb und Tuchfilter	209
6.5.3	Flotation.....	213
6.6	Gesamtelimination der abfiltrierbaren Stoffe und PAK	214
6.6.1	Betrieb ohne Kohle	214
6.6.2	Betrieb mit PAK Norit SAE Super	216
6.6.3	Betrieb mit PAK Donau Carbon Carbopal AP	221
6.6.4	Gegenüberstellung der beiden PAK-Sorten	229
6.6.5	Betrieb mit Rückführung der PAK Donau Carbon Carbopal AP	230
6.7	Zusammenfassung	233
7	Wirtschaftlichkeit und Übertragbarkeit.....	237
7.1	Übertragbarkeit der Verfahren auf andere Anlagen in NRW	237
7.1.1	Referenzstandort für NRW.....	237
7.1.2	PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration	238
7.1.3	Einsatz von GAK im Filterbett	241
7.2	Hinweise für die Umsetzung	243
7.2.1	PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration	243
7.2.2	Einsatz von GAK im Filterbett	246
7.3	Kostenbetrachtung für den Vollausbau PAK und GAK.....	249
7.3.1	Annahmen und Randbedingungen.....	249
7.3.2	Ergebnisse der Kostenbetrachtung	252
7.4	Kosten der Ersatzsysteme im Vergleich zum AFSF-Verfahren	254
7.4.1	Verfahrenstechnische Rahmenbedingungen	254
7.4.2	Finanzmathematische Grundlagen	256
7.4.3	Ergebnisse des Wirtschaftlichkeitsvergleichs.....	257
8	Zusammenfassung und Gesamtbetrachtung.....	261
	Literaturverzeichnis	268
	Autorenverzeichnis	274
	Anhang.....	275

Verzeichnis der Bilder

Bild 1.1:	GAK als Filtermaterial (KA Düren-Merken).....	2
Bild 1.2:	PAK in den Filterüberstau (KA Wuppertal-Buchenhofen).....	2
Bild 1.3:	Modifiziertes AFSF-Verfahren (Forschungskläwerk Stuttgart-Büsnau).....	3
Bild 2.1:	Begriffe der Adsorption (KIENLE und BÄDER, 1980).....	6
Bild 2.2:	Durchbruchskurve von drei Substanzen mit unterschiedlichem Adsorptionsverhalten [SONTHEIMER et al., 1988].....	9
Bild 2.3:	Verfahrensschema des AFSF-Verfahrens.....	15
Bild 2.4:	Ablagerungsorte von Partikeln im Tiefenfilter (nach HERZIG et al., 1970).....	17
Bild 2.5:	Verlauf des Druckverlustes und der Trübstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit (nach MERKL, 2008).....	18
Bild 2.6:	Grundprinzip abwärts durchströmter Filter für Durchlaufspülung mit Mehrschicht-Filteraufbau (ATV, 1995).....	20
Bild 2.7:	Grundprinzip abwärts durchströmter Filter für Aufstauspülung mit Mehrschicht-Filteraufbau (ATV, 1995).....	20
Bild 2.8:	Grundprinzip aufwärts durchströmter Filter für Durchlaufspülung mit Einschicht-Filteraufbau (ATV, 1995).....	20
Bild 3.1:	Aufbau der Filtersäulen für die Kleinfilterschnelltests.....	26
Bild 3.2:	Verlauf der adsorptiven Elimination während RSSCT mit HCR 700 (VR3a).....	29
Bild 3.3:	Verlauf der adsorptiven Elimination während RSSCT mit NRS GA (VR3b)	29
Bild 3.4:	Verlauf der adsorptiven Elimination während RSSCT mit Resorb HC (VR3c).....	29
Bild 3.5:	Vergleich des frühzeitig abgebrochenen Versuchs nach Mikrofiltration des Rohwassers (VR2a) mit längerem Versuch nach Ultrafiltration des Rohwassers (VR3a) für GAK HCR 700.....	31
Bild 3.6:	Versuchsaufbau zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen in Zentrifugengläsern auf einem Horizontalkreisschüttler.....	35
Bild 3.7:	Eliminationsraten für Sulfamethoxazol (links) und Amidotrizoesäure (rechts) nach 24 h Kontaktzeit bei verschiedenen PAK-Konzentrationen mit Ablauf der KA Schwerte (DOC = 4,2 mg/l).....	38
Bild 3.8:	Sulfamethoxazol-Eliminationsraten für 50 mg PAK/l (bezogen auf die Abläufe der KA Schwerte und KA Wuppertal-Buchenhofen).....	39
Bild 3.9:	Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit PAK Carbopal AP bei realen Spurenstoffkonzentrationen in Ablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen.....	40
Bild 3.10:	Adsorptive Eliminationsraten der PAK Carbopal AP für Sulfamethoxazol und Benzotriazol bezogen auf den Ablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen bei realen sowie erhöhten Spurenstoffkonzentrationen.....	40
Bild 4.1:	Luftbildaufnahme Filter (Foto: Jens Mesenholl).....	44

Bild 4.2:	Filter der Kläranlage Düren (links: Nahaufnahme einer Filterzelle, rechts: Gesamtansicht mit Zulaufgerinne)	44
Bild 4.3:	Spülprogramm des Filters (alle Filterzellen außer GAK-Filterzelle), Stand 06/2011	47
Bild 4.4:	Systemskizze des Versuchsaufbaus (LEHDE, 2010).....	49
Bild 4.5:	Expansionskurven des Filterbettes mit den untersuchten GAK und dem alten Filtermaterialgemisch.....	54
Bild 4.6:	Auswirkung der Filterspülphasen auf den Schichtaufbau in der halbtechnischen Filtersäule	55
Bild 4.7:	Visualisierung der Abrasion der GAK anhand von Filterpapier	56
Bild 4.8:	Wirkung einer Wasserspülung bzw. einer Wasser/Luftspülung des GAK Filterbettes	57
Bild 4.9:	Verklumpung des Filtermaterials bei ausschließlicher Wasserspülung des GAK Filterbettes	57
Bild 4.10:	Aufbau der Filterschichten	59
Bild 4.11:	Filterzelle nach Absaugung des alten Filtermaterials bis auf Stützschiicht von ca. 40 cm, 06/2011	60
Bild 4.12:	Einfüllen der 1. GAK, 06/2011	60
Bild 4.13:	Absaugen der 1. GAK (hier bereits bis auf die Übergangsschicht zwischen alter Filterschicht und 1. GAK abgesaugt), 09/2011	60
Bild 4.14:	Spülprogramm 1. GAK	63
Bild 4.15:	Spülprogramm 2. GAK	63
Bild 4.16:	Lage der Messstellen für GAK- und Referenz-Filterzelle	64
Bild 4.17:	Messung der Filterbetthöhe (hier mit abgelassenem Überstau).....	65
Bild 4.18:	Saugprobenehmer.....	66
Bild 4.19:	Entnahmeschema der Proben in 5 Tiefen.....	66
Bild 4.20:	AFS in den Betriebszeiträumen der 1. und 2 GAK (Datengrundlage: Labormessungen aus 24h-Mischproben mit 0,6 µm Glasfaserfilter)	67
Bild 4.21:	AFS Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen	69
Bild 4.22:	AFS Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Sondenmessungen	69
Bild 4.23:	Trübung Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen	72
Bild 4.24:	Trübung Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.12 bis 20.02.12), Sondenmessungen	72
Bild 4.25:	Dauer der Filtrationszyklen bis zur Auslösung der automatischen Rückspülung durch das Druckkriterium	73
Bild 4.26:	Gesamt-Phosphor, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Laborwerte	74

Bild 4.27:	Gesamt-Phosphor, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Laborwerte	75
Bild 4.28:	Homogenisierter CSB, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen (Pfeile = Sondenkalibrierungen).....	76
Bild 4.29:	Färbung Referenz-Filterzellenablauf (l.) und GAK-Filterzellenablauf (r.) einige Tage nach Inbetriebnahme am Beispiel der 2. GAK.....	78
Bild 4.30:	Homogenisierter CSB, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Sondenmessungen	79
Bild 4.31:	Filtrierter CSB, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen (Pfeile = Sondenkalibrierungen).....	80
Bild 4.32:	Filtrierter CSB, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Sondenmessungen	81
Bild 4.33:	DOC, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11).....	82
Bild 4.34:	DOC, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12).....	83
Bild 4.35:	Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 1. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 10 µg/l, Medianwert der Konzentrationen in Klammern	84
Bild 4.36:	Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 1. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 50 µg/l.....	85
Bild 4.37:	Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Biologischen Stufe und im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 2. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 10 µg/l	86
Bild 4.38:	Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Biologischen Stufe und im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 2. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 50 µg/l	87
Bild 4.39:	Elimination Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol, Betriebszeitraum 1. GAK	89
Bild 4.40:	Elimination Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol, Betriebszeitraum 2. GAK	90
Bild 4.41:	Elimination PFOA und PFOS, Betriebszeitraum 1. GAK.....	91
Bild 4.42:	Elimination Bisphenol-A, EDTA und TCPP, Betriebszeitraum 1. GAK	92
Bild 4.43:	Elimination Bisphenol-A, EDTA und TCPP, Betriebszeitraum 2. GAK	93
Bild 4.44:	Elimination Benzotriazol und Sulfamethoxazol, Betriebszeitraum 1. GAK.....	94
Bild 4.45:	Elimination Benzotriazol und Sulfamethoxazol und NA-Acetyl-Sulfamethoxazol, Betriebszeitraum 2. GAK.....	95
Bild 4.46:	Elimination Amidotrioesäure und Ritalinsäure, Betriebszeitraum 1. GAK.....	97
Bild 4.47:	Elimination Amidotrioesäure und Ritalinsäure, Betriebszeitraum 2. GAK.....	98
Bild 4.48:	Ermittlung der Ablaufkonzentration des gesamten Filters mit Mischungsrechnung der Ablaufkonzentrationen der Filterzellen 1 bis 6.....	101
Bild 4.49:	Messwerte und Trendlinien Min und Max als Einhüllende der Messwerte 1. GAK und 2. GAK für Carbamazepin	102

Bild 4.50:	Messwerte und Trendlinien Mittel der 1. und 2. GAK für Carbamazepin.....	103
Bild 4.51:	Entwicklung der GAK-Filterhochthöhen.....	108
Bild 4.52:	Entleerte Filterzelle mit Biomassenaufwuchs an der Filterinnenwand (l.), Nahaufnahme Biomasse mit inkorporierter GAK (m.) und Licht- mikroskopische Aufnahme der Wassernymphe Nais sp. mit Eiern als Hauptbestandteil der Biomasse (r.)	110
Bild 4.53:	Spülrinne ohne (l.) und mit ausgetragener GAK (r.).....	111
Bild 4.54:	Korngrößenverteilungen innerhalb der 1. GAK in 4 unterschiedlichen Tiefen nach Inbetriebnahme	113
Bild 4.55:	Korngrößenverteilungen innerhalb der 1. GAK in 4 unterschiedlichen Tiefen nach 13 Wochen Betrieb	113
Bild 4.56:	Korngrößenverteilungen innerhalb der 2. GAK in 5 unterschiedlichen Tiefen nach Inbetriebnahme	114
Bild 4.57:	Korngrößenverteilungen innerhalb der 2. GAK in 5 unterschiedlichen Tiefen nach 16 Wochen Betrieb	115
Bild 4.58:	Lichtmikroskopische Aufnahme eines GAK-Korns (2. GAK) mit Bewuchs des sessilen Wimperntierchens der Gattung Epistylis nach ca. 5 Monaten Betrieb.....	116
Bild 5.1:	Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen	120
Bild 5.2:	Zur PAK-Dosierung umgerüstete Filterzelle der KA Buchenhofen	121
Bild 5.3:	Verfahrensschema der PAK-Dosierung auf der KA-Wuppertal Buchenhofen	122
Bild 5.4:	PAK-Lagersilo	123
Bild 5.5:	Versuchsfilterszelle mit leerem Überstand und Rührwerk.....	123
Bild 5.6:	Übersicht über die Messstellen zur Probenahme und Online-Messung	126
Bild 5.7:	Halbtechnische Versuchsanlage	128
Bild 5.8:	An der halbtechnischen Versuchsanlage ermittelte Eliminationsraten bei verschiedenen FM/FHM-Dosierungen	129
Bild 5.9:	Eliminationsraten im Versuchsfilterszelle für die Parameter CSB, TOC, DOC, TN _b und P _{ges.} bei verschiedenen Versuchseinstellungen (bezogen auf Ablauf Nachklärung).....	131
Bild 5.10:	Spezifische Beladung der PAK bei verschiedenen PAK-Dosierungen mit einer Fällmittelzugabe von je 0,2 g Fe/g PAK	132
Bild 5.11:	Eliminationsraten für die betrachteten Standardabwasserparameter bei Versuchseinstellung D3 (bezogen auf den Zulauf der Kläranlage).....	134
Bild 5.12:	CSB-Konzentrationen im Zulauf zur Flockungsfiltration und im Ablauf des Versuchs- und Referenzfilters	135
Bild 5.13:	P _{ges.} -Konzentrationen im Zulauf zur Flockungsfiltration und im Ablauf des Versuchs- und Referenzfilters	135
Bild 5.14:	Mittlere Eliminationsraten der Spurenstoffe für verschiedene Versuchseinstellungen bezogen auf den Ablauf der Nachklärung	137

Bild 5.15:	Prozentuale Elimination ausgewählter Spurenstoffe über eine Filterlaufzeit von 24 Stunden Mittel aus zwei Tagesgängen, Versuchseinstellung D3).....	139
Bild 5.16:	Konzentrationen von Carbamazepin im Jahresverlauf und zugehörige Eliminationsraten.....	141
Bild 5.17:	Konzentrationen von Sulfamethoxazol im Jahresverlauf und zugehörige Eliminationsraten.....	141
Bild 5.18:	spezifische Beladung der PAK bei verschiedenen PAK-Dosierungen mit einer Fällmittelzugabe von je 0,2 g Fe/g PAK.....	142
Bild 5.19:	Vergleich der spezifischen Beladung bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l in der Großtechnik und im Labormaßstab.....	143
Bild 5.20:	Eliminationsraten für die betrachteten Spurenstoffe bei Versuchseinstellung D3 (bezogen auf Zulauf Kläranlage, ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Elimination durch den Einfluss des Rückspülwassers).....	145
Bild 5.21:	Summenlinie als Unterschreitungshäufigkeit der Ablaufkonzentrationen des Referenzfilters (n=10, Versuchseinstellung D3).....	147
Bild 5.22:	Summenlinien als Unterschreitungshäufigkeit der Ablaufkonzentrationen des Versuchsfilters (n=10, Versuchseinstellung D3).....	147
Bild 5.23:	Summenlinien der Ablaufkonzentrationen von EDTA, Benzotriazol und Amidotrizoesäure des Versuchs- und Referenzfilters (n=10, Versuchseinstellung D3).....	148
Bild 5.24:	Betriebsstörungen durch PAK.....	149
Bild 5.25:	Veränderung der Trübungswerte mit Änderung des Wasser- und Kohleeintrages.....	151
Bild 5.26:	Korrelation zwischen AFS und Trübung der Zuläufe.....	152
Bild 5.27:	Korrelation zwischen AFS und Trübung der Abläufe.....	152
Bild 5.28:	Ablauftrübung für verschiedene Versuchseinstellungen mit und ohne Fällmitteldosierung über einen Filtrationszyklus.....	153
Bild 5.29:	Zusammenfassung Massenbilanz.....	156
Bild 5.30:	Trübstoffverteilung in unterschiedlichen Höhen des Filterbettes und nach unterschiedlichen Filterlaufzeiten.....	157
Bild 5.31:	Vergleich der Filterstandzeiten des Versuchs- und Referenzfilters bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen mit konstanter Beschickung.....	159
Bild 5.32:	Vergleich der Filterstandzeiten des Versuchs- und Referenzfilters bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen mit dynamischer Beschickung.....	160
Bild 5.33:	Versuch zur Bestimmung der maximalen Filterbeladungskapazität (Versuchseinstellung D3).....	161
Bild 5.34:	Trübungsverlauf und Feststoffbeladung.....	162
Bild 5.35:	PAK im Gesamtsystem der Kläranlage Buchenhofen.....	163
Bild 5.36:	Mikroskopisches Bild von Belebtschlamm mit PAK-Partikeln.....	164

Bild 5.37:	Adsorption und Desorption von DOC und ausgewählten Spurenstoffen im Ablauf der Vorklärung nach 2 Stunden Inkubation mit beladener PAK	166
Bild 5.38:	Prozentuale Verbesserung der gemessenen Schlammvolumenindices bei unterschiedlichen PAK-Anteilen.....	167
Bild 5.39:	Ergebnisse der Druckpressen-Versuche zur maximalen mechanischen Entwässerbarkeit.....	168
Bild 6.1:	Optimierungsansätze des AFSF-Verfahrens	171
Bild 6.2:	Sedimentationsbecken in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts)	172
Bild 6.3:	Lamellenabscheider in Seitenansicht (links) und Innenansicht (rechts)	173
Bild 6.4:	Funktionsweise des Mikrosiebs	174
Bild 6.5:	Seitenansicht der Mikrosiebanlage (ohne Deckel).....	175
Bild 6.6:	Innenansicht des Mikrosiebs vor (links) und während des Betriebes (rechts).....	175
Bild 6.7:	Funktionsweise und Aufbau der Testanlage Tuchtrommelfilter	176
Bild 6.8:	Vorderseite (links) und Rückseite (rechts) des Tuchfilters TF-38 der Firma Mecana Umwelttechnik GmbH	177
Bild 6.9:	Innenansicht des Tuchfilters leer (links) und geflutet (rechts, um 90° gedreht).....	177
Bild 6.10:	Funktionsweise der Druckentspannungsflotation mit mechanischem Räumler	179
Bild 6.11:	Testanlage der Firma IWAT im Betrieb.....	180
Bild 6.12:	Flockung von 20 mg PAK/l (links) bzw. 60 mg PAK/l (rechts) mit FeCl ₃ (40 %)	184
Bild 6.13:	Flockung von 200 mg PAK/l mit FeCl ₃ (40 %).....	185
Bild 6.14:	Flockung von 60 mg PAK/l mit je drei anionischen Polymeren (links) und drei kationischen Polymeren (rechts).....	186
Bild 6.15:	Flockung von 200 mg PAK/l mit je 0,09 mg/l Wirksubstanz Polymer	186
Bild 6.16:	Flockung von 200 mg PAK/l mit 1,85 mg Fe/l und 0,09 mg/l Wirksubstanz Polymer	187
Bild 6.17:	Flockung von 200 mg PAK/l mit 1,85 mg Fe/l und dem anionischen Polymer A 63.5.....	188
Bild 6.18:	Messstand zur Bestimmung der Absetzeigenschaft mittels Trübungsmessung.....	190
Bild 6.19:	Einfluss der Eisenzugabe auf die Flockenbildung und Absetzeigenschaften	191
Bild 6.20:	Wirkung unterschiedlicher Polymermengen auf die Flockenbildung bei 1 mg/l Fe	192
Bild 6.21:	Vergleich der Flockungseigenschaften zwischen Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP (1 g PAK, 0,4 mg/l Polymer K14-10).....	193
Bild 6.22:	Partikelgrößenanalysen Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP (eigene Analysen).....	195

Bild 6.23:	Partikelanalyse NORIT SAE Super – Herstellerangabe und eigene Messung.....	196
Bild 6.24:	Partikelanalyse DC Carbopal AP - Herstellerangabe und eigene Messung.....	197
Bild 6.25:	Nachweis von PAK durch Filtration nach DIN 38409-H2-2 Abschnitt 5.2.....	198
Bild 6.26:	Aufbau der PAK-Dosierung mit zwei kleinen Vorlagebehältern.....	199
Bild 6.27:	Aufbau der neuen PAK-Dosierstation mit neuem Vorlagebehälter.....	200
Bild 6.28:	Übersicht über das Adsorptionsbecken	201
Bild 6.29:	Mischzone des Adsorptionsbeckens mit Detailansicht der PAK-Dosierung ..	202
Bild 6.30:	Überlaufkopf in der Mischzone des Adsorptionsbeckens mit Eisen-Dosierung.....	202
Bild 6.31:	Vollautomatische Polymer-Dosierstation der Fa. Reiflock Abwassertechnik GmbH	203
Bild 6.32:	Übersicht des Aufbaus zur PAK-Rückführung	204
Bild 6.33:	Pufferbecken für die Konzentratströme (links) und Kontaktreaktor-rücklauf (rechts).....	205
Bild 6.34:	Vereinfachtes R+I-Schema des Testfeldes.....	206
Bild 6.35:	Anlagerung von PAK-Schlamm in der Sedimentation	208
Bild 6.36:	Verunreinigte Siebfolie nach längerem Betrieb	212
Bild 6.37:	Große Mengen an sedimentiertem PAK-Schlamm	213
Bild 6.38:	AFS-Messwerte des Testfeldes (n= 42, 36 Tage).....	215
Bild 6.39:	AFS-Messungen am Kontaktreaktor, Norit SAE Super	216
Bild 6.40:	AFS-Messwerte, 10 mg/l Norit SAE Super (n=33, 8 Tage)	218
Bild 6.41:	AFS-Messwerte, 20 mg/l Norit SAE Super (n=90, 24 Tage)	218
Bild 6.42:	AFS-Messwerte, 10 mg/l Norit SAE Super, 2,5 mg/l Fe (n=48, 10 Tage).....	219
Bild 6.43:	AFS-Messwerte, 20 mg/l Norit SAE Super, 2,5 mg/l Fe (n=57, 11 Tage).....	219
Bild 6.44:	Mittlere AFS-Messwerte aller Testphasen im Überblick, Norit SAE Super	220
Bild 6.45:	AFS-Messungen am Kontaktreaktor, Donau Carbon Carbopal AP	222
Bild 6.46:	AFS-Messwerte, 10 mg/l DC Carbopal AP (n=63, 17 Tage)	224
Bild 6.47:	AFS-Messwerte, 20 mg/l DC Carbopal AP (n=66, 15 Tage).....	224
Bild 6.48:	AFS-Messwerte, 10 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe (n=42, 6 Tage)	225
Bild 6.49:	AFS-Messwerte, 20 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe (n=102, 23 Tage)	225
Bild 6.50:	AFS-Messwerte, 10 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe, 0,5 mg/l Polymer K14-10 (n=96, 31 Tage)	226
Bild 6.51:	AFS-Messwerte, 20 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe, 0,5 mg/l Polymer K14-10 (n=72, 12 Tage)	226
Bild 6.52:	Mittlere AFS-Messwerte aller Testphasen im Überblick, DC Carbopal AP	227

Bild 6.53:	Vergleich der AFS-Elimination Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP.....	229
Bild 7.1:	Übersicht der Flockungsfiltrationsanlagen in NRW (LANUV-NRW, 2012).....	238
Bild 7.2:	Mögliche AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung für eine PAK-Dosierung von 20 mg/l und einen Filtrationszyklus von 24 h.....	240
Bild 7.3:	Flussdiagramm zur technischen Umsetzbarkeit einer PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration.....	241
Bild 7.4:	Standzeiten der GAK-Filterzelle bei 4.200 durchgesetzten Bettvolumina.....	242
Bild 7.5:	Flussdiagramm zur technischen Umsetzbarkeit des Einsatzes von GAK im Filterbett	243
Bild 7.6:	Jahreskosten der getesteten Abscheideeinheiten bei 20 gPAK/m ³ im Vergleich zum AS-Verfahren mit 10 g PAK/m ³	257
Bild 7.7:	Zusammensetzung Betriebskosten der Lamellenabscheidung bei 20 g PAK/m ³	258
Bild 7.8:	Zusammensetzung Betriebskosten der Flotation bei 20 g PAK/m ³	258
Bild 7.9:	Zusammensetzung Betriebskosten der Tuchfiltration bei 20 g PAK/m ³	258
Bild 7.10:	Zusammensetzung Betriebskosten des Mikrosiebs bei 20 g PAK/m ³	258
Bild 7.11:	Zusammensetzung Betriebskosten AS-Verfahren bei 10 g PAK/m ³	258
Bild 7.12:	Spezifische Behandlungskosten pro Kubikmeter behandeltem Abwasser bei 20 gPAK/m ³ im Vergleich zum AS-Verfahren mit 10 g PAK/m ³	259
Bild 7.13:	Spezifische Behandlungskosten pro angeschlossenen Einwohner bei 20 gPAK/m ³ im Vergleich zum AS-Verfahren mit 10 g PAK/m ³	260

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1: Leitsubstanzen für die Spurenstoffanalytik	5
Tabelle 2.2: Klassifizierung verschiedener Aktivkohlearten nach DIN 19603	7
Tabelle 3.1: Eigenschaften der untersuchten granulierten Aktivkohlen (Herstellerangaben).....	22
Tabelle 3.2: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der granulierten Aktivkohlen für organische Summenparameter.....	24
Tabelle 3.3: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der granulierten Aktivkohlen für CBZ, DCF, MET und SMX.....	24
Tabelle 3.4: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der granulierten Aktivkohlen für BTA, DIATR, IPM und BZF	25
Tabelle 3.5: Vergleich von Kenngrößen für großtechnische Filter und die durchgeführten Kleinfilterschnelltests	26
Tabelle 3.6: Übersicht der durchgeführten RSSCT	28
Tabelle 3.7: Reihenfolge der granulierten Aktivkohlen hinsichtlich ihrer Adsorptionsleistung in den Adsorptionsversuchen.....	30
Tabelle 3.8: Auf 2.500 Bettvolumina normierte Eliminationsraten der RSSCT für Sulfamethoxazol (lineare Interpolation) sowie Freundlich-Konstanten und -Exponenten der Adsorptionsisothermen.....	32
Tabelle 3.9: Adsorbierte Spurenstoffmassen der RSSCT-Einzelsäulenversuche	33
Tabelle 3.10: Untersuchte Pulveraktivkohlen laut Herstellerangaben.....	34
Tabelle 3.11: Übersicht der PAK-Adsorptionsversuche.....	36
Tabelle 3.12: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für organische Summenparameter.....	37
Tabelle 3.13: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für CBZ, DCF, MET und SMX.....	37
Tabelle 3.14: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für BTA, DIATR, IPM und BZF	37
Tabelle 3.15: Reihenfolge der Pulveraktivkohlen hinsichtlich ihrer Adsorptionsleistung in den Adsorptionsversuchen mit Ablauf KA Schwerte	41
Tabelle 4.1: Eckdaten des Filters Kläranlage Düren-Merken.....	46
Tabelle 4.2: Vergleich der Filterschichten des Flockungsfilters der KA Düren und des Versuchsfilters.....	48
Tabelle 4.3: Spülwasserarten und Untersuchungsziele.....	50
Tabelle 4.4: Herstellerangaben der frischen GAK	51
Tabelle 4.5: Herstellerangaben der reaktivierten GAK	51
Tabelle 4.6: Spülprogramm mit Luft für die Untersuchung der Filterleistung	53
Tabelle 4.7: Spülprogramm ohne Luft für die Untersuchung der Filterleistung	53
Tabelle 4.8: Charakteristische Spülgeschwindigkeiten der untersuchten GAK.....	55

Tabelle 4.9: Verwendete granuliert Aktivkohlen	59
Tabelle 4.10: Ablauf der Inbetriebnahmespülung der 1. GAK.....	61
Tabelle 4.11: Analysenplan.....	65
Tabelle 4.12: Vergleich der für die Bestimmung der AFS verwendeten Filterpapiere	70
Tabelle 4.13: Erzielte Eliminationsleistungen und auf den Filterzulauf normierte Ablaufkonzentrationen aus Teilprojekt PAK Kläranlage Buchenhofen, die bei der Mischungsrechnung für die GAK als Vergleich verwendet werden	103
Tabelle 4.14: Mischungsrechnung zur Ermittlung von c/c_0 für Gesamtfilter am Beispiel der Trendlinie Min der 2. GAK (die GAK in Filterzelle 6 muss hier nach 10.800 BV ausgetauscht werden, um die zu Grunde gelegte Eliminationsleistung für Carbamazepin noch einzuhalten).....	104
Tabelle 4.15: Mischungsrechnung zur Ermittlung von c/c_0 für Gesamtfilter am Beispiel der Trendlinie Max der 2. GAK (die GAK kann hier auch nach nur 600 durchgesetzten BV die zu Grunde gelegte Eliminationsleistung für Carbamazepin nicht einhalten).....	104
Tabelle 4.16: Mischungsrechnung zur Ermittlung von c/c_0 für Gesamtfilter am Beispiel der Trendlinie Mittel der 2. GAK (die GAK in Filterzelle 6 muss hier nach 4.200 BV ausgetauscht werden, um die zu Grunde gelegte Eliminationsleistung für Carbamazepin noch einzuhalten).....	105
Tabelle 4.17: Austauschintervalle der GAK aus Mischungsrechnung für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol für die 1. und 2. GAK mit erzielbarer verlängerter Betriebsdauer durch Parallelschaltung im Vergleich zum Betrieb einer GAK-Einzelzelle ohne Parallelschaltung.....	106
Tabelle 4.18: Prozentuale Filterschichtabnahmen der 1. und 2. GAK	108
Tabelle 5.1: Eckdaten des Filters der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen	122
Tabelle 5.2: Versuchsplan.....	124
Tabelle 5.3: Gemessene Parameter	126
Tabelle 5.4: Verfahren und Bestimmungsgrenze bei der Spurenstoffanalytik.....	127
Tabelle 5.5: Belastung im Zulauf zur Filtration (02/2011 – 02/2012).....	130
Tabelle 5.6: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zur Filtration (07/2011 – 01/2012)	136
Tabelle 5.7: Standard-Spülprogramm der Flockungsfiltration Buchenhofen	154
Tabelle 5.8: Massenbilanz VersuchsfILTER	155
Tabelle 5.9: Probenahmestellen Filterbett.....	157
Tabelle 5.10: Feststoffbelastung bei verschiedenen Versuchseinstellungen.....	161
Tabelle 5.11: Ausgangskonzentrationen im Ablauf der Vorklärung	166
Tabelle 6.1: Betriebs- und Auslegungsdaten der Testanlagen	180
Tabelle 6.2: Übersicht der verwendeten Reiflock Flüssigpolymere.....	181
Tabelle 6.3: Die Versuchsreihen mit Reiflock Polymeren im Überblick.....	183
Tabelle 6.4: Übersicht der verwendeten SEPAR CHEMIE Flüssigpolymere	190
Tabelle 6.5: D_{10} , D_{50} und D_{90} -Werte der getesteten PAK-Sorten	194

Tabelle 6.6: Daten zur Messreihe Nachweis von PAK durch Filtration	198
Tabelle 6.7: Zeitliche geordnete Übersicht aller Projekt- und Versuchsphasen	207
Tabelle 6.8: Mittlere Filtrationszeiten von Mikrosieb und Tuchfilter, ohne PAK.....	209
Tabelle 6.9: Mittlere Filtrationszeiten von Mikrosieb und Tuchfilter, Norit SAE Super.....	210
Tabelle 6.10: Mittlere Filtrationszeiten von Mikrosieb und Tuchfilter, DC Carbopal AP.....	211
Tabelle 6.11: Mittlere Abscheideleistung der Testanlagen, ohne PAK	215
Tabelle 6.12: Mittlerer Abscheidegrad der Testanlagen, Norit SAE Super	220
Tabelle 6.13: Mittlerer Abscheidegrad der Testanlagen, Donau Carbon Carbopal AP	228
Tabelle 6.14: AFS-Messwerte der Versuche zur PAK-Rückführung.....	232
Tabelle 7.1: Bemessungsgrößen für Kostenbetrachtung.....	251
Tabelle 7.2: Vergleich der Kosten bei PAK-Ausbau bestehender Filteranlagen (EUR; Bezugsgröße Jahresabwassermenge aus ELWAS-IMS).....	252
Tabelle 7.3: Vergleich der Kosten bei GAK-Ausbau bestehender Filteranlagen (EUR; Bezugsgröße Jahresabwassermenge aus ELWAS-IMS).....	252

Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (entspricht TSS = engl.: total suspended solids)	[mg/l]
AFSF	Adsorption-Flockung-Sedimentation-Filtration	
BB	Belebungsbecken	
BET	Brunauer, Emmett, Teller	
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf über 5 Tage	[mg/l]
BTA	Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[µg/l]
BPA	Bisphenol-A (Weichmacher)	[µg/l]
BV	(engl. Bed volumes) = durchgesetzte Bettvolumina	
BZF	Bezafibrat (Lipidsenker)	[µg/l]
c	Konzentration	
CBZ	Carbamazepin (Antiepileptikum)	[µg/l]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
d _k	Korndurchmesser	[mm]
d _p	Partikeldurchmesser	[µm]
DCF	Diclofenac (Nichtopioid- Analgetikum / Nichtsteroidales Antirheumatikum)	[µg/l]
DIATR	Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel)	[µg/l]
DOC	(engl.: dissolved organic carbon); Gelöster organischer Kohlenstoff	[mg/l]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.	
EBCT	(engl.: Empty Bed Contact Time) = Leerrohrkontaktzeit	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)	[µg/l]
FF	Flockungsfilter	
FM	Fällmittel	[mg/l]
FNU	(engl.: formazine nephelometric units); Einheit der Trübung	[FNU]
FHM	Flockungshilfsmittel	[mg/l]
GAK	Granulierte Aktivkohle	[mg/l]
IPM	Iopromid (Röntgenkontrastmittel)	[µg/l]
ISV	(engl.: index of sludge volume); Schlammvolumenindex	
K	Freundlich-Koeffizient	
k.A.	keine Angaben	
LC-MS	(engl.: liquid chromatography-mass spectrometry); Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie	
LOQ	(engl.: limit of quantification); Bestimmungsgrenze	[µg/l]

MET	Metoprolol (Betablocker)	[µg/l]
MF	Mikrofiltration	MF
MID	Magnetisch induktives Durchflussmessgerät	
MP	Mischprobe	
n	Freundlich-Exponent	
NTU	(engl.: nephelometric turbidity unit); Einheit der Trübung	[NTU]
n.v.	nicht verfügbar	
N4-SMX	N4-Acetyl-Sulfamethoxazol (Hauptmetabolit von Sulfamethoxazol)	[µg/l]
PAK	Pulverisierte Aktivkohle	[mg/l]
PE	Polyethylen	
PES	Polyethersulfon	
PFT	Perfluorierte Tenside	[µg/l]
PFOA	Perfluorooctansäure	[µg/l]
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure	[µg/l]
P _{ges}	Gesamter Phosphor	[mg/l]
PLS	Prozessleitsystem	
Δp _v	Druckverlust	[mbar]
qSp	Qualifizierte Stichprobe	
RA	Ritalinsäure (α-Phenyl-D-piperidinessigsäure, Hauptmetabolit von Ritalin® (Methylphenidat))	[µg/l]
RSSCT	(engl.: rapid small scale column test); Kleinfilterschnelltest	
RW	Regenwetter	
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	[1/m]
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	[µg/l]
TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Phosphororganische Verbindungen)	[µg/l]
TN _b	(engl. Total Nitrogen bound); Gesamter gebundener Stickstoff	[mg/l]
TOC	(engl.: total organic carbon); Gesamter organischer Kohlenstoff	[mg/l]
TW	Trockenwetter	
UF	Ultrafiltration	
VR	Versuchsreihe	

1 Projektübersicht

1.1 Hintergrund und Aufgabenstellung

In dem vom MKULNV Nordrhein-Westfalen initiierten Förderschwerpunkt zur „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen“ werden derzeit verschiedene verfahrenstechnische Ansätze zur Elimination von Spurenstoffen aus dem Ablauf von Kläranlagen untersucht. Das vom Wupperverband koordinierte Teilprojekt 5 befasst sich hierbei mit der „Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle“. In dem Projekt werden verschiedene Verfahrensansätze zum Einsatz der Aktivkohle bei einer Flockungsfiltration auf ihre technische, betriebliche sowie wirtschaftliche Umsetzbarkeit untersucht und bis in den technischen Maßstab erprobt.

Flockungsfiltrationen stellen bei Kläranlagen die letzte Reinigungsstufe mit dem Ziel der weitergehenden Suspensaentnahme dar. Sie sind häufig bei Kläranlagen anzutreffen, bei denen aufgrund eines empfindlichen Gewässers hohe Anforderungen an die Phosphorlimination gestellt werden. Insgesamt existieren in Deutschland 348 Filteranlagen mit einer Ausbaugröße von 28.014.000 EW (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2009). Davon werden in Nordrhein Westfalen 100 Anlagen mit einer Ausbaugröße von 13.557.645 EW betrieben (LANUV-NRW, 2012). Bei einer Gesamtausbaugröße von 35.273.000 EW entspricht dies einem Anteil von 38 % der Einwohnerwerte, die in NRW über Filteranlagen gereinigt werden. Mit einer Ertüchtigung der Filteranlagen mit einer – wie auch immer gearteten – Aktivkohleadsorption zur Elimination organischer Spurenstoffe würde somit ein hoher Anteil der vorhandenen Ausbaugröße erfasst.

Ziel des Vorhabens ist es, zu prüfen, ob eine Zugabe von Aktivkohle bei der Flockungsfiltration ein effizientes, wirtschaftliches und im praktischen Anlagenbetrieb einsetzbares Verfahren für die Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen darstellen kann. Es werden dabei Verfahren mit pulverisierter Aktivkohle (PAK) und mit granulierter Aktivkohle (GAK) verglichen. Die Zugabe von Pulveraktivkohle in den Ablauf der Nachklärung mit einer separaten technischen Kohleabscheidung vor der Filteranlage und nachfolgender Sicherheitsfiltration wird in verschiedenen halbtechnischen Versuchsanlagen erprobt.

Bei den Verfahren werden insbesondere die Eliminationsleistung für unterschiedliche Spurenstoffe, der Wirkungsgrad der Aktivkohledosierung sowie die Standzeit der Aktivkohle ermittelt. Zudem wird der Verbleib der PAK sowohl im Wasser als auch im Schlammweg untersucht, um festzustellen, inwieweit die Aktivkohle die Schlammeigenschaften und die

Prozesse der Abwasser- und Schlammbehandlung beeinflusst. Abschließend soll der Einsatz von Aktivkohle als Ertüchtigung von Flockungsfiltrationsanlagen hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit bewertet werden.

1.2 Untersuchte Verfahrensansätze

Im Rahmen von Labor- und großtechnischen Pilotversuchen werden Verfahrensansätze für den Einsatz von Aktivkohle zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit existierenden Flockungsfiltrationsanlagen untersucht, verglichen und Lösungsansätze für den großtechnischen Einsatz entwickelt. Auf diesem Gebiet verfügen die Projektpartner über lange Forschungs- und Praxiserfahrung.

Als erster Verfahrensansatz wird auf der Kläranlage Düren-Merken des Wasserverbandes Eifel-Rur ein Austausch des konventionell eingesetzten Filtermaterials gegen GAK in einer abwärts durchströmten Filterkammer untersucht. Der Verfahrensansatz ist in Bild 1.1 dargestellt und die Untersuchungen in Kapitel 4 beschrieben.

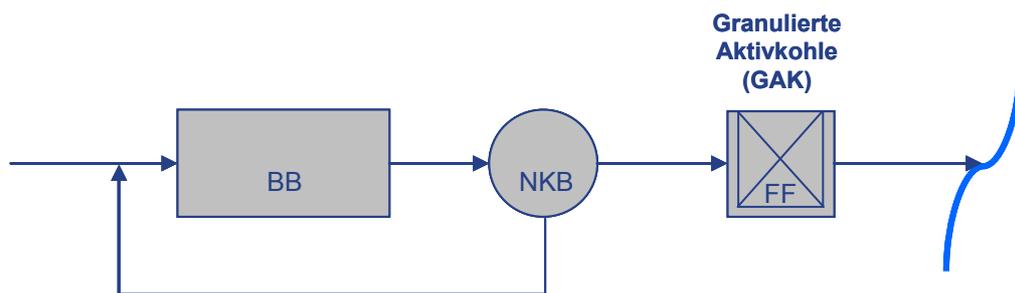


Bild 1.1: GAK als Filtermaterial (KA Düren-Merken)

Als zweiter Verfahrensansatz wird auf der vom Wupperverband betriebenen Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen die Zugabe von PAK in den Überstau einer ebenfalls abwärts durchströmten und konventionell ausgerüsteten Filterkammer untersucht, wie es in Bild 1.2 skizziert ist. Die Untersuchungen werden in Kapitel 0 beschrieben.

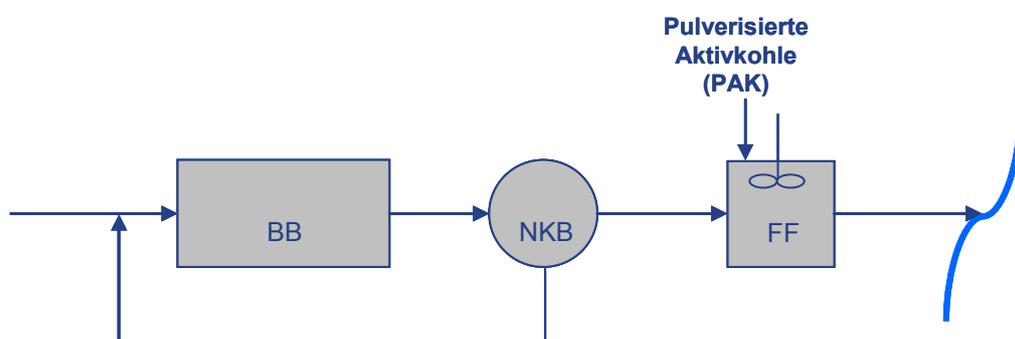


Bild 1.2: PAK in den Filterüberstau (KA Wuppertal-Buchenhofen)

An der Universität Stuttgart wird als dritter Ansatz eine Zugabe von PAK in den Ablauf der Nachklärung mit einer separaten Kohleabscheidung vor der Filteranlage mit mehreren Versuchsanlagen im halbtechnischen Maßstab untersucht. Ziel hierbei ist es, geeignete Systeme zur Abscheidung von PAK als Ersatz für klassische Sedimentationsbecken zu identifizieren (s. Bild 1.3) und hierdurch Einsparungen an Investitions- und Betriebskosten sowie eine Entlastung der Flockungfiltrationsanlagen zu erreichen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6 beschrieben.

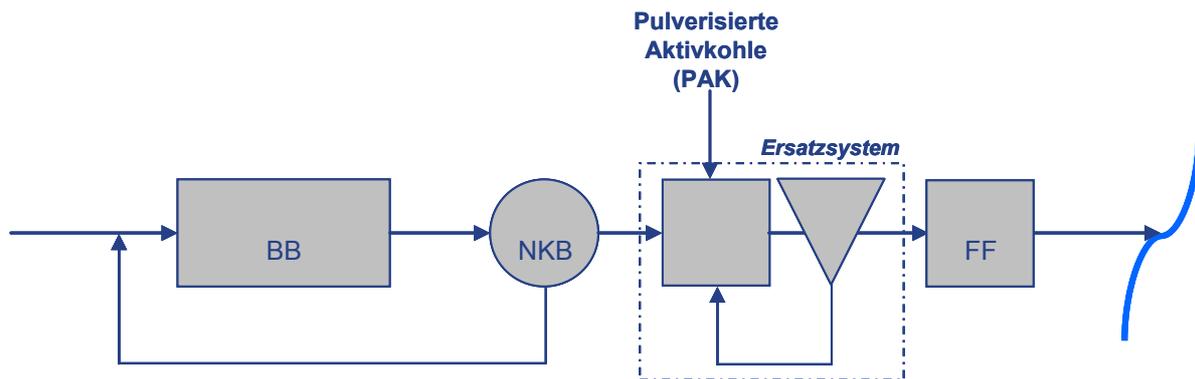


Bild 1.3: Modifiziertes AFSF-Verfahren (Forschungsklärwerk Stuttgart-Büsnau)

Den zuvor beschriebenen Untersuchungen ist eine Laborphase zur Auswahl geeigneter Aktivkohlen vorgeschaltet, die in Kapitel 3 beschrieben ist.

2 Grundlagen

2.1 Spurenstoffe

Begriffsdefinition

Substanzen, welche zum Teil als umweltrelevant eingestuft werden können, aber nur im Mikrogramm- oder Nanogramm-Bereich zu finden sind, werden aktuell unter den Begriffen Spurenstoffe, Mikroverunreinigungen oder Mikroschadstoffe zusammengefasst (NAFO et al. 2009). In dem vorliegenden Bericht wird als Bezeichnung einheitlich der Begriff Spurenstoffe verwendet.

Auswahl der Leitparameter

Aus der breiten Palette von synthetischen organischen Verbindungen anthropogenen Ursprungs wurden in Abstimmung mit dem Auftraggeber zu Projektbeginn elf Einzelsubstanzen ausgewählt, welche für die Projekte des Förderschwerpunktes „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen“ als Leitparameter dienen. Grundlage dieser Auswahl bildete ein Intensivscreening, bei dem die Abläufe von drei ausgewählten Kläranlagen (Schwerte, Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden) auf insgesamt 134 Parameter analysiert wurden. Ergänzt wurde dies durch ein Screening u.a. bei den Kläranlagen Wuppertal-Buchenhofen und Düren-Merken, also den Forschungsstandorten dieses Projektes. Für die entsprechenden Ergebnisse und die daraus resultierende Auswahl der Leitparameter wird an dieser Stelle auf den Schlussbericht des Teilprojektes 6, „Elimination von Arzneimitteln in kommunalen Kläranlagen“ (GRÜNEBAUM et al. 2011) verwiesen. Die für das Projekt Mikroflock ausgewählten Leitparameter gehören den Gruppen Arzneimittelwirkstoffe, Röntgenkontrastmittel, Korrosionsschutzmittel, endokrin wirksame Substanzen, phosphororganische Verbindungen, perfluorierte Tenside und Komplexbildner an und sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Im Laufe des Projektes sind zu den elf anfangs definierten Parametern zwei weitere hinzugekommen. Hierbei handelt es sich zum einen um einen häufig auftretenden Metaboliten von Sulfamethoxazol, das N4-Acetyl-Sulfamethoxazol und zum anderen um Ritalinsäure, die auf Anfrage des Auftraggebers in den Analysenumfang aufgenommen wurde.

Tabelle 2.1: Leitsubstanzen für die Spurenstoffanalytik

Gruppe		Leitsubstanz	Abkürzung
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin	CBZ
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	DCF
	Betablocker	Metoprolol	MET
	Antibiotika	Sulfamethoxazol (und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol)	SMX (N4 SMX)
	Phenethylamine	Ritalinsäure als stabiler Metabolit	RA
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	BTA
Diagnostika (Röntgenkontrastmittel)		Amidotrizoesäure	DIATR
Endokrin wirksame Chemikalien (EDCs)		Bisphenol-A	BPA
Perflourierte Tenside (PFT)	Perflouroctansäure		PFOA
	Perflouroctansulfonsäure		PFOS
Phosphororganische Verbindungen		Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP
Komplexbildner		Ethylendiamintetraessigsäure	EDTA

2.2 Adsorption mittels Aktivkohle

2.2.1 Eigenschaften und Verwendung von Aktivkohle

Aktivkohle wird wegen ihrer offenporigen, feinkörnigen Struktur und der daraus resultierenden großen inneren Oberfläche als Adsorptionsmittel in der Chemie, Medizin, Wasser- und Abwasserbehandlung sowie Lüftungs- und Klimatechnik eingesetzt. Mittels Adsorptionseffekten haften sich (Schad)stoffe an die große Oberfläche von Aktivkohle an. Die Adsorptionsleistung hängt neben der Temperatur (Adsorptionskinetik) von der Stoffkonzentration und der chemisch-physikalischen Eigenschaft des Stoffes sowie von der eingesetzten Aktivkohlesorte ab (SONTHEIMER et al., 1985).

Als Aktivkohle bezeichnet man eine Gruppe poröser Kohlenstoffe ohne genau definierte Erscheinungsform, anders als es bei Graphit oder Diamant der Fall ist. Vielmehr handelt es sich um eine Mischung aus kleinsten Kohlenstoffpartikeln, welche sich wiederum aus vielen Graphitkristalliten zusammensetzen, verknüpft mit unterschiedlichen Mengen an amorphem Kohlenstoff. Die so entstehenden Schichten der Graphitkristallite sind willkürlich untereinander verschoben, wodurch sich viele Spalten und Klüfte ausbilden, die als Poren bezeichnet werden (PÖPEL ET AL., 1988 und KIENLE, 1980).

Als Ausgangsmaterial eignet sich zunächst jedes stark kohlenstoffhaltige Material. Zumeist wird die Auswahl der zur Verfügung stehenden Materialien jedoch durch deren

kostengünstige und verlässliche Verfügbarkeit auf dem Markt und deren spätere Eigenschaften als Aktivkohle bestimmt. Häufig verwendete Ausgangsmaterialien sind Stein- und Braunkohle, Kokosnussschalen, Holz und Torf.

Die Ausgangsmaterialien müssen zunächst einen Verkokungsschritt durchlaufen, der die flüchtigen Bestandteile austreibt und den prozentualen Kohlenstoffgehalt erhöht. Die Verkokung erfolgt entweder durch Zugabe oxidierend wirkender Chemikalien oder durch Erhitzen unter Sauerstoffausschluss. Das verkokte Material wird anschließend aktiviert. Durch die Aktivierung soll eine Vielzahl von Poren möglichst definierter Größe im bislang nur gering porösen Material entstehen. Dies wird durch Zugabe von Chemikalien oder – in den meisten Fällen – durch thermische Aktivierung erreicht. Bei der thermischen Aktivierung wird die Kohle auf ca. 800°C erhitzt und einem oxidierend wirkenden Aktivierungsgas (in der Regel Wasserdampf) ausgesetzt (KIENTLE und BÄDER, 1980). Durch Verwendung eines bestimmten Ausgangsmaterials und durch Einstellung definierter Aktivierungsbedingungen (Zeit, Temperatur, Aktivierungsgasmenge etc.) erhält man hochporöse Aktivkohle definierter Qualität.

Die hochporöse Struktur der Aktivkohle wird technisch zu Adsorptionsprozessen genutzt. Unter dem Begriff Adsorption wird die Anreicherung von gasförmigen oder in Flüssigkeiten gelösten Stoffen an der Oberfläche von Festkörpern bezeichnet. Die Adsorption ist in erster Linie ein physikalischer Vorgang, d.h. die angelagerten Stoffe gehen keine echte chemische Bindung mit dem Festkörper ein. Der adsorbierende Feststoff wird als Adsorbens oder Adsorbent, die zu adsorbierende Komponente in der Flüssig- oder Gasphase als Adsorptiv bezeichnet (IUPAC, 1972). In Bild 2.1 werden die Begriffe der Adsorption veranschaulicht.

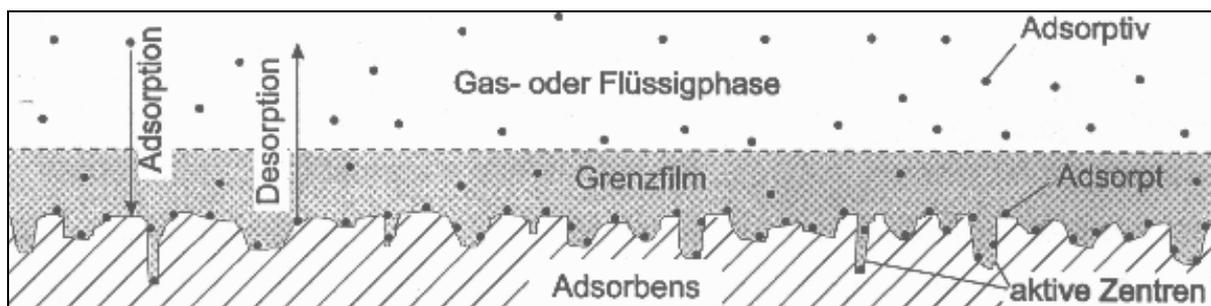


Bild 2.1: Begriffe der Adsorption (KIENTLE und BÄDER, 1980)

Der Adsorptionsvorgang verläuft in vier Phasen: Die erste Phase besteht im turbulenten Transport des Adsorptivs in der freien Lösung. In der zweiten Phase geschieht der Transport durch den laminaren Grenzfilm des Korns in die Makro-, Meso- und Mikroporen durch Filmdiffusion. Der Vorgang des Transportes in der Lösung kann durch Gewährleistung einer hohen Turbulenz stark beschleunigt werden, gleichzeitig wird die Dicke des laminaren

Grenzfilmes kleiner, womit sich die Diffusionszeit verkürzt. Der weitere Transport innerhalb des Kohlekorns geschieht durch Oberflächen- und Porendiffusion. Die letzte Phase beschreibt die Anlagerung des Adsorptivs auf der freien Oberfläche, die eigentliche Adsorption. Im Laufe der Kontaktzeit stellt sich zwischen dem in Lösung befindlichen Adsorptiv und den bereits angelagerten Feststoffen ein Gleichgewicht ein. Dieser Zustand wird als Adsorptionsgleichgewicht bezeichnet (BRENDDEL, 1997).

Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung wird Aktivkohle seit fast 100 Jahren eingesetzt. Früher diente die Aktivkohle in den Wasserwerken vorwiegend zur Entfernung von Stoffen, die die Färbung oder den Geschmack des Trinkwassers negativ beeinflusst haben. Seit einigen Jahren gewinnt sie jedoch zusätzlich an Bedeutung zur Entfernung von organischen Spurenstoffen (HOBBY, 2004). Im Bereich der Abwasserbehandlung kommen aktivkohlebasierte Verfahren derzeit überwiegend zur Behandlung industriellen Abwassers zum Einsatz. Für den Fall, dass gesetzliche Vorgaben die Elimination von Spurenstoffen auch für die kommunale Abwasserbehandlung zukünftig vorschreiben, können adaptierte Aktivkohleverfahren auch in diesem Bereich zur Anwendung kommen.

Aktivkohle kommt in drei verschiedenen Arten zum Einsatz. Als pulverisierte Aktivkohle (PAK), granuliert Aktivkohle (GAK) und in Pellet-Form gepresst. Für die Klassifizierung ist der Korndurchmesser entscheidend. Die DIN 19603 von 1969 beschreibt die in Tabelle 2.2 aufgeführte Einteilung.

Tabelle 2.2: Klassifizierung verschiedener Aktivkohlearten nach DIN 19603

Art der Aktivkohle	Mittlerer Korndurchmesser [mm]
Pulveraktivkohle (PAK)	< 0,045
Granulierte Aktivkohle (GAK)	0,5 – 4,0
Formkohle	0,4 – 4,0

Für das hier vorgestellte Forschungsprojekt ist vor allem der Einsatz von pulverisierter und granulierter Aktivkohle entscheidend. PAK wird in den zu behandelnden Abwasserstrom dosiert, gleichmäßig verteilt und nach erfolgter Adsorption mittels Phasenseparation aus der wässrigen Phase entfernt. Die PAK wird anschließend in der Regel verbrannt. Eine Reaktivierung ist technisch äußerst schwierig umsetzbar (u. a. Ex-Schutz Belange bei der Reaktivierung und vorherige Abtrennung der PAK vom umgebenden Schlamm erforderlich) und deshalb nicht von praktischer Relevanz.

GAK hingegen wird als adsorptiv wirkendes Filtermaterial in Filterbecken oder -kesseln eingesetzt. Nach Beladung der GAK mit den Schadstoffen wird diese ausgebaut und in der Regel thermisch reaktiviert, um anschließend wieder als Filtermaterial eingesetzt zu werden.

Die für die Reaktivierung von Aktivkohlen benötigte Zeit z. B. im Drehrohrföfen beträgt nur ca. 10 bis 20 % der für die Aktivierung von Frischkohle benötigten Zeit und damit deutlich weniger Energie (KIENLE und BÄDER, 1980). Aufgrund dieser Unterschiede ergeben sich für PAK und GAK grundsätzliche andere verfahrenstechnische Möglichkeiten und Erfahrungen, die im Folgenden dargestellt werden.

2.2.2 Granulierte Aktivkohle / bisherige Erfahrungen

GAK (Granulierte Aktivkohle) bezeichnet Aktivkohle mit einer Körnung im Millimeterbereich. Typischerweise wird z. B. in der Trinkwasseraufbereitung ein Kornspektrum zwischen 0,6 – 2,36 mm verwendet (entspricht der US Messgröße „8x30 mesh“). Sie kommt als adsorptiv wirkendes Filtermaterial in GAK-Filtern zum Einsatz, über die das zu reinigende Wasser geleitet wird.

Für die Bemessung von GAK-Filtern sind insbesondere drei Kriterien von entscheidender Bedeutung:

- EBCT (engl. Empty Bed Contact Time) = Leerrohrkontaktzeit [min]
- BV (engl. Bed Volumes) = durchgesetzte Bettvolumina [$\text{m}^3_{\text{Wasser}}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$]
- Korngröße der GAK und verwendetes Produkt

Die EBCT bezeichnet die Zeit, die sich ein Wasserteilchen rein rechnerisch in einer GAK-Schüttung befindet, wobei der Porenanteil und die Bettporosität in diese Größe nicht mit eingehen. Sie lässt sich aus der Filtrationsgeschwindigkeit, der Höhe sowie dem Volumen der GAK-Schicht berechnen. Prinzipiell ist eine möglichst hohe EBCT und damit lange Kontaktzeit zwischen GAK und Wasser anzustreben, um eine gute Adsorption zu ermöglichen. Sie ist jedoch aus betriebstechnischer Sicht auf ein sinnvolles Maß zu begrenzen. Die für das Reinigungsziel und die spezifische Abwassermatrix optimale EBCT sollte mittels Vorversuchen ermittelt werden. In Trinkwasserwerken liegt diese im Bereich von 20 min (NOWOTNY, 2008). Für das biologisch gereinigte Abwasser der halbtechnischen Versuchskläranlage (HtK) Neuss ermittelte NOWOTNY (2008) eine optimale EBCT von 24 min, da sich bei längerer EBCT dort keine signifikante Zunahme der Adsorptionsleistung der betrachteten Spurenstoffe Carbamazepin, Iopromid, Phenazon und TBEP (Tris(2-butoxyethyl)-phosphat) zeigte.

Die BV (Einheit „ $\text{m}^3_{\text{Wasser}}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$ “) bezeichnen das Wasservolumen, das pro GAK-Volumen im Filter durchgesetzt wird. In der Regel werden sogenannte Durchbruchkurven für die GAK-Filterbemessung herangezogen. Dazu trägt man die normierten Konzentrationen (c/c_0), die sich aus den Konzentrationen im Zu- (c_0) und Ablauf (c) des Filters ergeben, gegen die BV auf. Solche Durchbruchkurven sind in Bild 2.2 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass sich

für unterschiedliche zu entfernende Substanzen in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften verschiedenen Durchbruchkurven und damit unterschiedliche BV bis zur Erreichung eines stationären Zustands (gestrichelte Linie) für das gleiche Aktivkohleprodukt ergeben.

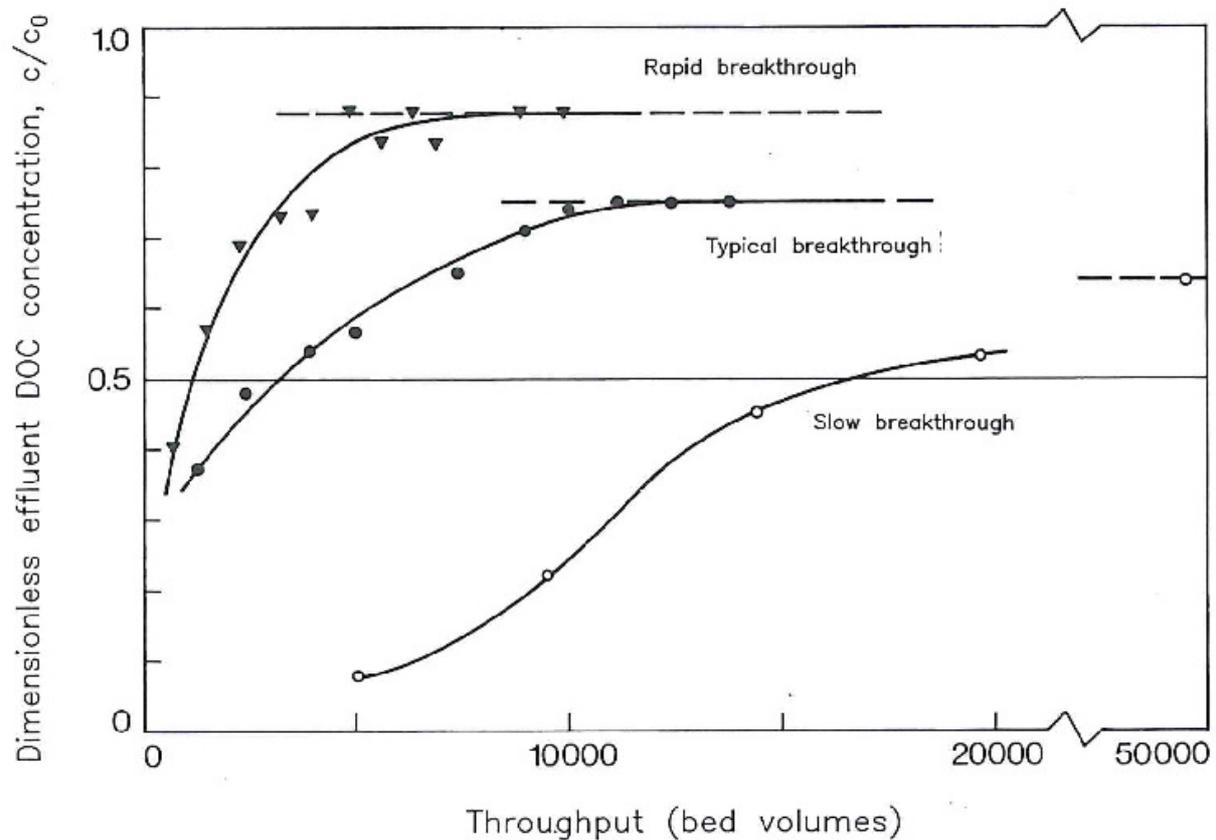


Bild 2.2: Durchbruchkurve von drei Substanzen mit unterschiedlichem Adsorptionsverhalten [SONTHEIMER et al., 1988]

Die Korngröße der GAK ist aus zwei Gründen für die Bemessung von GAK-Filtern von Bedeutung. Einerseits ist GAK mit geringer Korngröße in Hinblick auf die zu erwartende Adsorptionsleistung besser als eine grobkörnige einzustufen, da sie eine größere Oberfläche zur Adsorption bietet. Damit ist eine geringere EBCT erforderlich, um die gleiche Elimination zu erhalten. Andererseits werden in einem GAK-Filter auch partikuläre und kolloide Stoffe aus dem Abwasser abgeschieden, die im Filterbett zur Verblockung führen können. Eine feinere GAK-Körnung bewirkt tendentiell eine schnellere Verblockung durch verstärkte Oberflächenfiltration und erfordert damit häufigeres Rückspülen des Filters, führt prinzipiell aber auch zu einer besseren Feststoffabtrennung als eine gröbere. Beide Kriterien – optimale Adsorption und Feststoffelimination bei möglichst seltener Filtrerrückspülung – müssen bei der Bemessung gegeneinander abgewogen werden. Das verwendete GAK-Produkt ist ebenfalls von großer Bedeutung und sollte durch vorangehende Adsorptionsversuche mit der örtlich vorliegenden Abwassermatrix und nach den Erfahrungen des Lieferanten ausgewählt werden.

Für alle drei Kriterien können aufgrund der Verschiedenheit der Abwässer, insbesondere aber aufgrund der im kommunalen Abwassersektor bislang fehlenden (Langzeit-) Erfahrungen, keine belastbaren Richtwerte angegeben werden. Die Eignung verschiedener GAKs lässt sich jedoch mit Hilfe von Kleinfilterschnelltests (RSSCT = Rapid Small Scale Column Tests) für das vorliegende Abwasser in relativ kurzer Zeit ermitteln. Im Trinkwasserbereich ist diese Methodik gut etabliert und wird spätestens seit Anfang der 1980er Jahre zur Ermittlung von Bemessungsparametern und zur Auswahl von GAK-Produkten angewandt (z. B. CORWIN et al., 2011; MARCUS, 2005; KNAPPE et al., 1997; BILELLO und BEAUDET, 1983). Eine Ausnahme bildet hier die Auswahl der GAK-Körnung in Bezug auf die zu erwartende Feststoffelimination und die Rückspülintervalle. Dazu können Schnellfiltertests prinzipbedingt nicht herangezogen werden, sondern es muss auch in Ermangelung an Modellen auf Abschätzungen von Anlagenbetreibern und ggf. Aktivkohlelieferanten zurückgegriffen werden.

Die bereits erwähnte hydraulische Verblockung von GAK-Filtern durch die in ihnen abgeschiedenen Feststoffe erfordert in bestimmten Intervallen eine Rückspülung. Die Rückspülung erfolgt entweder ausschließlich mit Wasser oder insbesondere bei Filterzuläufen mit vergleichsweise hohem Feststoffanteil, wie sie in der Regel im abwassertechnischen Bereich vorwiegend anzutreffen sind, mit Hilfe einer zusätzlichen, der Wasserspülung vorangehenden Luftspülung. Die Luftspülung führt zu einer stärkeren Scherbeanspruchung der Filterkörner untereinander und damit zu einer intensiveren Reinigung, damit aber auch im Vergleich zur reinen Wasserspülung zu einer tendentiell höheren Abrasion der Filterkörner (MEYER, 1979). Die Abrasion durch reine Wasserspülung im Gegensatz zur Luftspülung ist nach WARDEN (1983) gemäß eigenen Untersuchungen vernachlässigbar klein.

Sofern eine Luftspülung zum Einsatz kommt, muss diese immer von einer Wasserspülung gefolgt werden, um

- die während der Luftspülung von den Filterkörnern gelösten Feststoffe aus dem Filterbett zu schwemmen und
- eine (Re-) Klassierung des Filterbettes zu bewirken.

Um eine optimale Reinigung des Filterbettes von Feststoffen zu ermöglichen, muss insbesondere die Wasserspülgeschwindigkeit an das verwendete Filtermaterial, hier die GAK, angepasst werden. Die hinreichende Wasserspülgeschwindigkeit wird durch die zu erreichende Filterbettexpansion angegeben. MEYER (1979) stellt bei einer Filterbettexpansion von 20 % den effektivsten Schmutzaustrag bei der Wasserspülung fest. Gemäß WARDEN (1983) hat sich eine Bettausdehnung von 20 – 25 % in der Praxis als

hinreichend erwiesen. Nach DVGW-213-2 (2005) sollte die hinreichende Wasserspülgeschwindigkeit abhängig von der Korngrößenverteilung einer Expansion von 10 – 25% entsprechen.

HAIST-GULDE (2006) empfiehlt eine Bettexpansion von 30 % zum Austrag von GAK-Feinkorn und zur Vermeidung von „Initial-head-loss“ nach der Inbetriebnahme der GAK. Spülversuche bei 10°C mit 0,6 – 2,36 mm (8x30 mesh) GAK auf Steinkohlebasis ergaben für eine Bettexpansion von 30 % erforderliche Spülgeschwindigkeiten zwischen 25 – 55 m/h. Spülgeschwindigkeiten sind trotz gleicher Körnung nicht unmittelbar auf andere GAK übertragbar. Die erforderliche Spülgeschwindigkeit lässt sich auch nicht aus der Kornverteilung oder der Dichte ermitteln. (HAIST-GULDE, 2006).

Aktueller Stand der Forschung

Kommunales Abwasser wurde zur CSB Elimination bereits in den 1960er Jahren in Amerika und Südafrika über granulierten Aktivkohle (GAK) gefiltert (KIENLE und BÄDER, 1980). In Deutschland führte z. B. WICHMANN (1979) Versuche zur weitergehenden Abwasserreinigung mittels GAK durch. Die Filtration von kommunalem Abwasser über GAK hat sich jedoch bis heute in Deutschland nicht verbreitet, da die seitens der Behörden geforderten Ablaufwerte in der Regel auch ohne Adsorptionsfiltration erreicht werden.

Seit einigen Jahren ist die Existenz von Spurenstoffen in den Abläufen kommunaler Kläranlagen mehr und mehr ins Blickfeld der Öffentlichkeit gerückt. Vor diesem Hintergrund wird die GAK-Filtration derzeit einer erneuten Bewertung hinsichtlich erzielbarer Eliminationsleistungen und Wirtschaftlichkeit unterzogen. Halb- und großtechnische Versuche mit Fokus auf Spurenstoffelimination in Deutschland und den Niederlanden wurden bislang u. a. von FAHLENKAMP et al. (2008), NOWOTNY (2008), STOWA (2009a), STOWA (2009b), ALT und BARNSCHEIDT (2012) und KNOPP (2012) durchgeführt.

FAHLENKAMP et al. (2008) ordneten einen halbtechnischen Aktivkohle-Adsorber hinter einer Membranfiltration auf der HtK Neuss an. Dieser wurde mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 10 m/h, einer GAK-Betthöhe von 0,85 m und mit DOC-Werten im Filterzulauf zwischen 8 und 13 mg/l betrieben. Die verwendete GAK (GAC1240, Fa. Norit) hatte einen Korndurchmesser von ca. 1,5 mm. Gemäß einer Empfehlung des Umweltbundesamtes Berlin sollte für jeden Stoff, deren ökotoxikologische Wirkung noch unbekannt ist ein Orientierungswert von $c = 0,1 \mu\text{g/l}$ angesetzt werden. Da beim betrachteten Adsorberzulauf die Konzentrationen des Großteils der betrachteten Spurenstoffe im einstelligen $\mu\text{g/l}$ -Bereich lagen, wurde das Durchbruchkriterium des Aktivkohle-Adsorbers für jeden der betrachteten Spurenstoffe beim Erreichen von $c/c_0 = 0,1$ festgelegt.

FAHLENKAMP et. al (2008) errechneten für Mischwasserzufluss bei einer Adsorberhöhe von 2 m und einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h Standzeiten von 115 Tagen für Carbamazepin (entspricht ca. 17.000 BV) und 190 Tagen für Phenazon (entspricht ca. 28.000 BV). Phenazon wird zur weiteren Kostenermittlung herangezogen.

Der Betriebskostenanteil an den Gesamtkosten wird bei der GAK mit 69 % angegeben (FAHLENKAMP et al., 2008). Für Kläranlagen in der Größenklasse 5 wird ein GAK-Preis von 0,92 EUR/kg angesetzt und mit Verlusten durch Abbrand bei der Regeneration von 5 – 10 % gerechnet. Daraus ergeben sich Mehrkosten von 0,17 bis 0,10 EUR/m³ bezogen auf die Jahresschmutzwassermenge bzw. 0,07 bis 0,05 EUR/m³ bezogen auf die Jahresabwassermenge für Modellkläranlagen mit 50.000 resp. 1.000.000 EW mit einem DOC von 12 mg/l und einem AFS < 20 mg/l im Ablauf der Nachklärung. Dabei ist der Neubau des Filters bereits eingerechnet. NOWOTNY (2008) ermittelt mit dem gleichen Versuchsaufbau bei optimaler Leerrohrkontaktzeit (= EBCT) von 0,4 h maximale spezifische Beladungen bis zum Erreichen des Durchbruchkriteriums von $c/c_0 = 0,1$ von 170 m³/kg GAK für TBEP (Tris(2-butoxyethyl)-phosphat) resp. 3 m³/kg GAK für Iopromid. Weiterhin fehlt es an Langzeitstudien, insbesondere um den Effekt des biologischen Abbaus und des Carbonfoulings (= Stoffe aus der umgebenden Abwassermatrix – z. B. Huminstoffe – besetzen freie Adsorptionsplätze auf der GAK und führen damit zu einem unerwartet schnellen Durchbruch von Spurenstoffen) abzubilden.

STOWA (2009a) führten Untersuchungen zur Spurenstoffelimination an einem halbtechnischen GAK-Filter mit 2 m³ GAK-Volumen auf der Kläranlage Zuid-West in den Niederlanden durch. Die Autoren kalkulierten bei einem Austausch nach 20.000 BV mit einem Regenerationspreis für die GAK von 550 EUR/m³ inkl. Transport und Make-up GAK zum Ausgleich der GAK-Verluste aus Abbrand bei der Regenerierung und Siebung. Die Kosten für den reinen darin enthaltenen Energieverbrauch für die Regeneration wurden mit 300 EUR/m³ angesetzt. Die EBCT betrug im Mittel 10 min mit einem Minimum von 8 min und einem Maximum von 24 min. Die Laufzeit des Filters betrug insgesamt 31.000 BV. Es wurde ermittelt, dass die Laufzeit des Filters zur Elimination der dort betrachteten pharmazeutischen Rückstände und Pestizide ein halbes Jahr beträgt (entspricht 13.000 bis 14.000 BV). Die CSB-Elimination sank innerhalb einer Woche von 70% auf 10% (entspricht weniger als 1.000 BV).

Mit dem Ziel der Elimination von prioritären Stoffen gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie wurden seit 2005 Untersuchungen an einem von oben nach unten durchströmten GAK-VersuchsfILTER auf der Kläranlage Hostermeer (Niederlande) durchgeführt. Zudem mussten die Grenzwerte von $N_{ges.} \leq 2,2$ mg/l und $P_{ges.} \leq 0,15$ mg/l am Ablauf des Filters eingehalten werden (STOWA, 2009b). Zur N- und P-Elimination wurden eine C-Quelle und ein Fällmittel

in den Filterzulauf dosiert. Zudem wurde ein spezielles Spülprogramm vorgesehen, das neben der regulären Spülung zur Entfernung der Feststoffe aus dem Filterbett auch ein sogenanntes Bumping Cleaning vorsieht. Dabei wird zur Entfernung des bei der Denitrifizierung entstehenden Stickstoffgases aus dem Filterbett eine kurze (min. 1 BV) reine Wasserspülung unterhalb des Lockerungspunktes vorgenommen. Eingesetzt wurde eine GAK mit einem Durchmesser von 1,70 – 3,35 mm, mit einer Filtrationsgeschwindigkeit von 10 m/h in Betthöhen zwischen 1,50 m und 1,95 m (1,5 bzw. 1,95 m³ eingesetztes GAK-Volumen). Das entspricht EBCTs von 9 min resp. 12 min. Die reguläre Rückspülung des Filters erfolgte im Mittel nach 12 h. Nach 4.600 BV Betriebszeit (entspricht etwa zwei Monaten) konnten Eliminationsraten für die untersuchten Spurenstoffe zwischen 31 % und 82 % gemessen werden. Nach 32.000 BV ergaben sich Eliminationsraten zwischen 0 % und 21 %. Metoprolol wurde von allen untersuchten Substanzen am besten eliminiert. Es wurden keine direkten Messungen durchgeführt, ob die Biomasse einen Einfluss auf die Adsorption hat. Aus der Tatsache, dass die Iodzahl (Aktivkohlekennzahl, die die Adsorptionsfähigkeit von Iod darstellt; je höher diese Zahl, desto höher die adsorbierte Menge an Iod je g untersuchte GAK) auch nach elf Monaten noch weiter abnahm wurde jedoch geschlossen, dass die Biomasse einen geringen Einfluss auf die Adsorptionskapazität hat (STOWA, 2009b).

Auf dem Verbandsklärwerk Obere Lutter (380.000 EW) wurde eine der zehn vorhandenen aufwärtsdurchströmten Filterzellen (Filterfläche je 40 m²) auf GAK umgerüstet. Dadurch sollte eine sichere Unterschreitung des erklärten CSB-Wertes gewährleistet werden. Zudem wurden Spurenstoffanalysen durchgeführt. Aufgrund der guten Eliminationsergebnisse in Bezug auf den CSB sollen weitere Filterzellen auf GAK umgerüstet werden. Der Betreiber geht davon aus, dass sich die zusätzlichen Kosten für die GAK allein durch die zukünftige Einsparung von Abwasserabgaben rechnen (ALT und BARNSCHEIDT, 2012; GLOCKE, 2011). Parallel zur Großtechnik wurde eine halbtechnische GAK-Filterssäule betrieben, um den Einfluss der Filtrationsgeschwindigkeit und des intermittierenden Betriebs auf die Elimination zu untersuchen. Beim intermittierenden Betrieb wird der GAK-Filter nur an 5 von 7 Tagen betrieben, da der Einleiter dessen Abwasser potentiell zu den unerwünschten CSB-Spitzen führt, nur an Werktagen einleitet. Der intermittierende Betrieb stellte sich auf der KA Obere Lutter als vorteilhaft gegenüber dem kontinuierlichen Betrieb dar, da damit auch nach entsprechender Umrechnung höhere Beladungen erzielt werden konnten (NAHRSTEDT et al., 2012 und NAHRSTEDT et al., 2011).

Auf der Kläranlage Langen (hessisches Ried) wird derzeit die GAK-Filtration zur Elimination von Spurenstoffen untersucht. Dazu werden halbtechnische GAK-Filterssäulen vor und hinter die bestehende Membranbelebungsanlage geschaltet (KNOPP, 2012).

Es zeigt sich, dass der Forschungsstand in Bezug auf die GAK-Anwendung zur Reinigung kommunalen Abwassers derzeit noch sehr lückenhaft und wenig belastbar ist. Neben den verhältnismäßig wenigen Quellen, die sich in den letzten Jahren mit dieser aktuellen Thematik beschäftigt haben, sind die unterschiedlichen Randbedingungen (z. B. vorgeschaltete Membranfiltration bei FAHLENKAMP (2008), Dosierung einer C-Quelle und eines Flockungsmittels bei STOWA (2009b)) und Fragestellungen der Autoren zu nennen. Weiterhin gibt es keine Spurenstoffe, die bei Forschungsvorhaben regulär analysiert werden, so dass ein direkter Vergleich aktueller Forschungen in Deutschland (z. B. mit den hier vorgestellten niederländischen Projekten STOWA (2009a) und (2009b)) nur in Ansätzen möglich ist.

2.2.3 Pulverförmige Aktivkohle (PAK) / bisherige Erfahrungen

Im Vergleich zu granulierter Aktivkohle weist Pulveraktivkohle durch die feinere Körnung eine wesentlich höhere spezifische Oberfläche auf, was sich positiv auf die Adsorptionsleistung auswirkt. Somit wird Pulveraktivkohle vorwiegend für schwer adsorbierbare Stoffe eingesetzt bzw. überall dort, wo eine hohe Adsorptionsleistung, z.B: für die Einhaltung strenger Grenzwerte oder bei sehr geringem Platzbedarf, benötigt wird. Zudem weist Pulveraktivkohle den Vorteil auf, dass sie abhängig zur Schadstofffracht flexibel dosiert werden kann. Allerdings ist die Abtrennung von dosierter PAK im Vergleich zur deutlich gröberen GAK wesentlich aufwendiger. Auch liegt der Marktpreis von PAK leicht über dem von GAK. Eine PAK kann aufgrund der kleinen Teilchen nicht regeneriert werden, während granulierten Aktivkohlen üblicherweise bis zu 6-7 Mal wiedereingesetzt werden können.

Im Wasserbereich wird Pulveraktivkohle schon seit Jahrzehnten in der Trinkwasseraufbereitung sowie zur Reinigung von Schwimmbadwässern eingesetzt. Im industriellen Bereich befindet sich Aktivkohle seit mehr als hundert Jahren im Einsatz. Besonders häufig wird PAK für die Entfärbung von farbstoffhaltigen Abwässern, wie sie bei der Textilveredelungsindustrie anfallen, eingesetzt.

Den Einzug auf kommunale Kläranlagen erhielt die PAK in den 1990er Jahren. Zu dieser Zeit wurde das sogenannte AFSF-Verfahren (Adsorption-Flockung-Sedimentation-Filtration) auf der Kläranlage Albstadt-Ebingen als Weltneuheit entwickelt und großtechnisch in den Betrieb genommen. Die wissenschaftliche Begleitung des Projektes erfolgte vom Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.

Die Zugabe von Pulveraktivkohle erfolgte zur Elimination der Farbfracht der lokalen Textilveredelungsindustrie, welche zum damaligen Zeitpunkt stark in der Region vertreten war. Heute existieren nur noch wenige Textilunternehmen im Einzugsgebiet der Kläranlage, so dass die Aktivkohledosierung deutlich reduziert werden konnte (con ca. 25-50 mg/l auf

<10 mg/l). Im Rahmen der aktuellen Spurenstoffthematik wurden kürzlich einige der gängigen Spurenstoffe im Ablauf der Kläranlage Albstadt-Ebingen analysiert. Es konnten trotz der sehr geringen Dosierungsmenge von PAK Eliminationsleistungen von 70 %-80 %, bezogen auf maßgebliche Spurenstoffe, ermittelt werden.

Das Verfahrensschema des AFSF-Verfahrens ist in Bild 2.3 dargestellt. Der Ablauf des Nachklärbeckens des konventionellen Belebtschlammverfahrens wird in einen voll-durchmischten Kontaktreaktor geleitet. Mit einer durchschnittlichen hydraulischen Verweilzeit von rund 15-30 min findet dort die Adsorption der Abwasserinhaltsstoffe an die PAK statt. In einer weiteren Kammer wird ein Fällungsmittel, i.d.R. ein Eisensalz wie beispielsweise Eisen(III)-Chlorid, dazu dosiert. Im Anschluss wird ein Flockungshilfsmittel zur Makroflockenbildung eingesetzt. Ein nachgeschaltetes Sedimentationsbecken entnimmt den Hauptanteil der PAK-Schlammfracht und entlastet so den folgenden Flockungsfilter. Für einen optimalen Rückhalt der nicht abgesetzten Feinfraktion im Filter muss vor dem Flockungsfilter teilweise ein weiteres Mal Flockungshilfsmittel dosiert werden. Die abgetrennte PAK kann wahlweise dem Kontaktreaktor oder der Biologie zugeführt werden. Bei einer Rückführung in das Belebungsbecken kann hier die teilbeladene PAK mit gelösten Abwasserinhaltsstoffen nahezu vollständig beladen werden. Ausgetragen wird die PAK dann über den Schlammfad, wo sie eine erleichterte Entwässerbarkeit ermöglicht und im Falle einer Klärschlammverbrennung den Brennwert steigert. Bei Rückführung in den Kontaktreaktor kann hier ähnlich dem Belebungsverfahren eine Feststoffkonzentration von bis zu 5 g/l erreicht werden, was die Abtrennung mittels Sedimentation erleichtert. Auch hier findet eine zusätzliche Adsorption der zuvor nur teilbeladenen PAK statt.

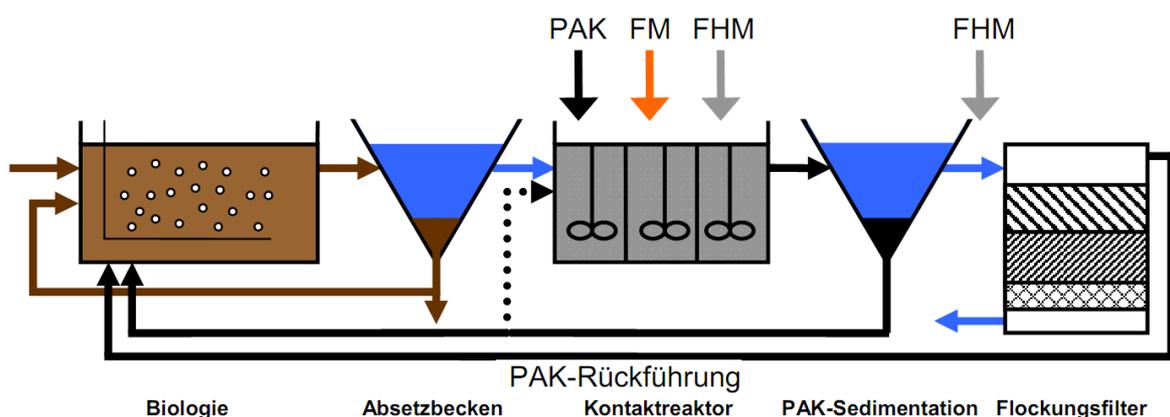


Bild 2.3: Verfahrensschema des AFSF-Verfahrens

Die prinzipielle Eignung des AFSF-Verfahrens zur Elimination von Spurenstoffen wurde in den letzten Jahren von der Fachwelt erkannt und durch Untersuchungen bestätigt. Für den großtechnischen Umbau bzw. die Erweiterung der Kläranlagen Ulm/Neu-Ulm, Karlsruhe,

Ravensburg, Sindelfingen, Stockacher Aach und Kressbronn haben sich die planenden Ingenieurbüros, Betreiber der Kläranlagen und lokalen Behörden für diese Technik entschieden. Ein Teilstrom von ca. 20 % der Kläranlage Mannheim wird bereits seit Mitte 2010 mit Pulveraktivkohledosierung zur Elimination von Spurenstoffen betrieben (ALT, 2010).

METZGER und KAPP (2007) setzten PAK in einem separaten Kontaktreaktor mit zusätzlicher Sedimentationsstufe und nachgeschalteter Sandfiltration ein. Dort wird dem Abwasser Fällmittel zur Bildung einer gut abtrennbaren Flocke zugegeben und anschließend die PAK als Suspension zudosiert. Nach dem Kontaktreaktor wird zur besseren Absetzbarkeit des Gemisches im Sedimentationsbecken noch Flockungshilfsmittel dosiert. Die sedimentierte Kohle kann für eine Mehrfachbeladung erneut dem Kontaktreaktor zugeführt werden.

Während sich zahlreiche Arbeiten mit dem Einsatz von Aktivkohle in der Belebungsstufe oder nachgeschalteten Kontaktreaktoren befassten, wurde der direkte Einsatz von Aktivkohle in Verbindung mit einer bestehenden Filterstufe bislang wenig untersucht. METZGER (2010) konnte jedoch zeigen, dass eine Zugabe von PAK direkt vor eine Filtrationsstufe hinsichtlich des Rückhalts der Kohle und der Elimination von Spurenstoffen ein funktionierendes Verfahren darstellt. Auch BÖHLER (EAWAG, 2011) zeigt in Untersuchungen auf der Kläranlage Kloten/Opfikon, dass mit einer Dosierung von 15 mg PAK/l in Verbindung mit 0,1 g Fe/g PAK als Fällmittel ein guter Feststoffrückhalt im Filter zu erreichen ist.

2.3 Flockungsfiltrationsanlagen in der Abwasserreinigung

2.3.1 Prinzip der Tiefenfiltration

Die Tiefenfiltration eignet sich besonders zur Abtrennung sehr feiner Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1 und 10 μm , die in einer Suspension vorliegen. Deren Feststoffkonzentration sollte 100 mg/l nicht überschreiten (KRAUME, 2004). Sie wird in erster Linie als Klärfiltration eingesetzt, da sich der zurückgehaltene Feststoff nur mit erhöhtem energetischen Aufwand zurückgewinnen lässt (STIEß, 1993). Die Partikelabscheidung findet innerhalb der Filterschicht statt. Damit die Partikel in das Filtermaterial eindringen können, muss der Porendurchmesser der Filtrationsschicht deutlich über dem Partikeldurchmesser d_p liegen (KRAUME, 2004). Daher bestehen Tiefenfilter meistens aus Kornschüttungen unterschiedlicher Ausgangsstoffe mit einem Korndurchmesser d_k von mehreren Millimetern. Bild 2.4 zeigt, wie sich die Partikel in der Filterschicht ablagern.

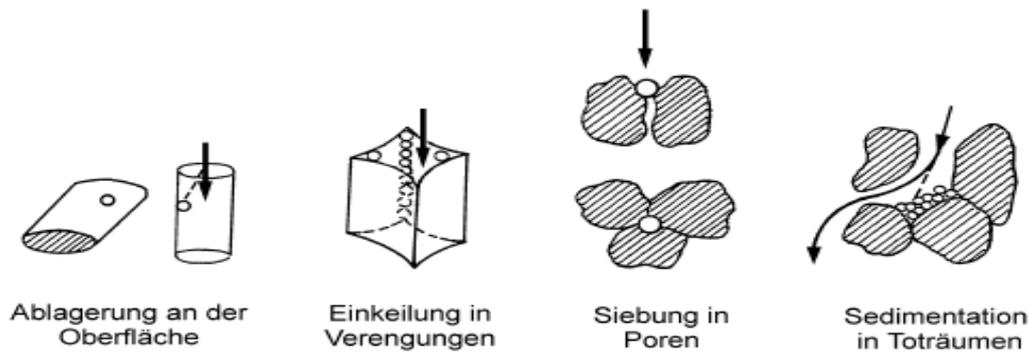


Bild 2.4: Ablagerungsorte von Partikeln im Tiefenfilter (nach HERZIG et al., 1970)

Entscheidende Funktionskriterien für einen Tiefenfilter sind der Abscheidegrad und der Druckverlust.

In Bild 2.5 sind der Verlauf der Trübstoffkonzentration und des Druckverlustes über die Filterlaufzeit dargestellt. Zu Beginn der Filterlaufzeit findet eine Einfahrphase bis zum Zeitpunkt t_1 statt, da sich die Filtermechanismen noch nicht ausgebildet haben (BÄCKER, 2010). Die Partikelabscheidung beginnt durch verschiedene Transport- und Haftmechanismen in der obersten Filterschicht. Die örtlich ansteigende Fließgeschwindigkeit bewirkt, dass bereits abgelagerte Partikel wieder abgerissen und in tiefere Schichten verlagert werden. Ein oft auftretender positiver Nebeneffekt ist die sich verbessernde Filterwirkung durch einen auftretenden Siebeffekt. Ist jedoch die Sättigungsbeladung erreicht, werden Partikel aus dem Filter ausgetragen. Das wird messbar in Form eines Trübungsanstieges zum Zeitpunkt t_2 .

Der zeitliche Anstieg des Druckverlustes Δp_v im Filter hängt im Wesentlichen von der Feststoffbeladung des Filters ab, da sich durch die abgelagerten Partikel der frei durchströmbare Querschnitt verengt und der Filterwiderstand erhöht. Der maximal zulässige Druckverlust ist erreicht, wenn der Druck unter dem Filter Atmosphärendruck erreicht. Ein weiterer Anstieg des Druckverlustes würde zu Unterdruck und Gasblasenbildung führen, wodurch die Durchströmung mit Wasser verhindert wird. Der Druckverlust würde hierdurch sprunghaft ansteigen und zu Problemen im Filterbetrieb führen (STIEß, 1993).

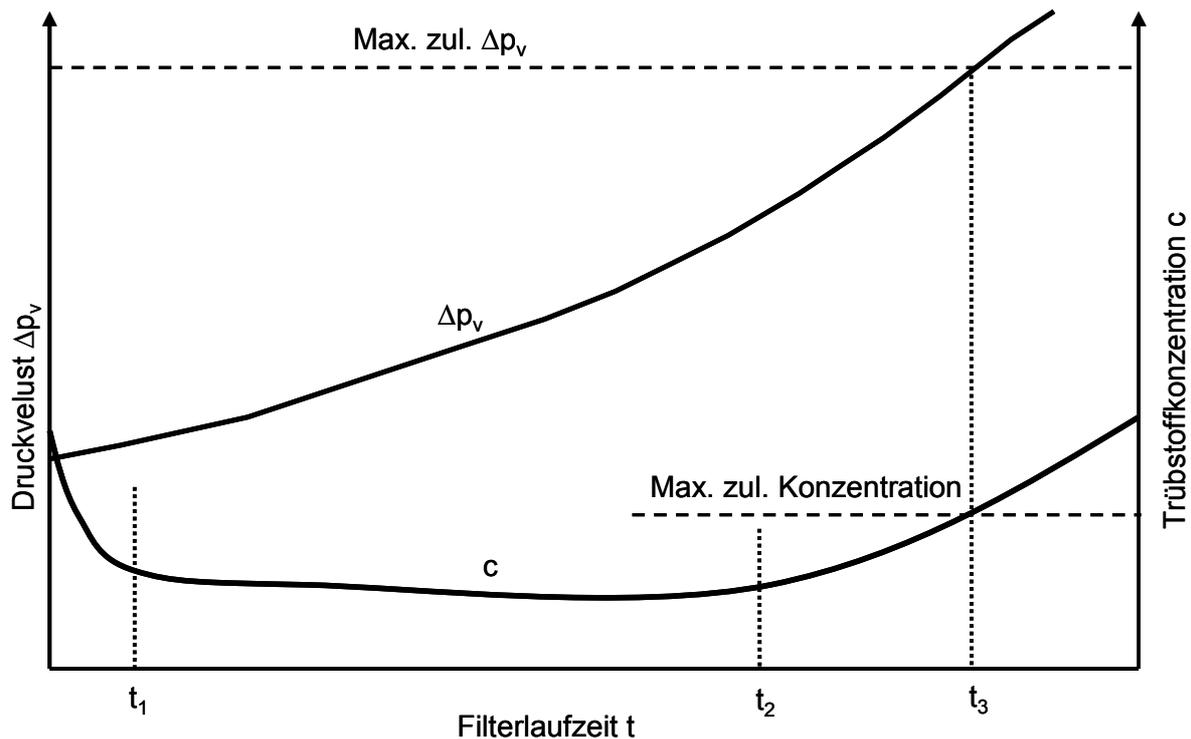


Bild 2.5: Verlauf des Druckverlustes und der Trübstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit (nach MERKL, 2008)

Bei einem ideal ausgelegten Filter fallen die zulässige Trübstoffkonzentration und der zulässige Druckverlust zusammen (Zeitpunkt t_3). Da der Druckverlust einfach und sicher zu messen ist, wird er häufig als Filterabbruchkriterium zur Einleitung einer Filterspülung verwendet.

Bei Flockungsfiltrationsanlagen handelt es sich um eine Tiefenfiltration, die neben der Abscheidung von Trübstoffen aus der Nachklärung auch der Elimination von gelöstem Phosphor durch Nachfällung dient. Dafür werden Eisen³⁺-Salze oder Aluminiumverbindungen zeitweise oder kontinuierlich in den Zulauf zugegeben. Als Richtwert kann ein Molverhältnis Fe/P von 2 bis 3 angenommen werden (ATV, 1995). Die Metallionen reagieren mit dem Phosphor zu unlöslichen Verbindungen. Nach der Reaktion muss eine beruhigte Zone, der sogenannte Flockungsraum, zur Verfügung stehen, in dem sich der Fällschlamm zu größeren Flocken agglomerieren kann. Ein weiterer Effekt der Fällmittelzugabe ist die Destabilisierung, bei der durch eine pH-Wert-Verschiebung und die Veränderung der Ionenstärke des Wassers die gegenseitige Abstoßung der Partikel vermindert wird (STIEß, 1993). Eine Anlagerung und Koagulation kleiner Partikel zu größeren Verbänden wird dadurch ermöglicht. Zusätzlich ist eine Zugabe von polymeren Flockungshilfsmitteln möglich, die auf Grund ihres langkettigen Aufbaus mit hoher Ladungsdichte kleine Partikel binden und

zu großen Flockenverbänden agglomerieren können. Die Abtrennung der Flocken zusammen mit anderen Trübstoffen findet im Filtermaterial statt.

2.3.2 Filtertypen /-materialien

Das Arbeitsblatt ATV-A 203 (ATV, 1995) unterscheidet aufwärts und abwärts durchströmte Flockungsfiltrationen als Einschicht- oder Mehrschichtfilter. Als Flockungsraum dient bei abwärts durchströmten Filtern häufig der Überstau über dem Filtermaterial. Dazu muss die Überstauhöhe mindestens 1,5 m betragen. Bei geringerer Stauhöhe oder aufwärts durchströmten Filtern, ist vor der Filterkammer ein separates Flockungsbecken angeordnet. In Bild 2.6 bis Bild 2.8 sind die in der Abwassertechnik üblichen Verfahrensprinzipien für Flockungsfilter dargestellt. Daneben beschreibt das ATV-A 203 auch Trockenfilter, die aber in diesem Bericht keine weitere Berücksichtigung finden.

Mehrschichtfilter bestehen in der Regel aus zwei Schichten unterschiedlicher Korngröße. Für die obere Schicht wird üblicherweise Anthrazit, Bims, Blähschiefer oder Blähton verwendet. Die untere Schicht besteht aus Filtersand. Bei Einschichtfiltern wird nur Filtersand eingesetzt. Unter dem Filtermaterial wird meistens eine Stützsicht aus Basalt oder Filterkies eingebaut. Die gesamte Filterschicht hat bei allen Filtertypen eine Stärke von 0,8 – 3 m.

Überstaute Mehrschichtfilter werden üblicherweise diskontinuierlich mit Luft und Wasser in mehreren Phasen gespült. Die jeweiligen Fluidgeschwindigkeiten müssen auf den Filter individuell abgestimmt sein, damit es nicht zum Filtermaterialaustrag oder zu einem erhöhten Abrieb kommt.

Als Grundlage zur Bemessung der Filtrationsanlagen dient die Filtergeschwindigkeit. Sie sollte maximal 15 m/h betragen und bei Trockenwetterzufluss zwischen 6 und 8 m/h liegen. In einem Bemessungsbeispiel des ATV-A 203 wird ein Abscheidegrad von 85% angegeben. Dabei wird die zufließende Trübstoffkonzentration aus der Nachklärung mit 20 mg AFS/l angenommen. Im Ablauf der Filtration sollten 5 mg AFS/l nicht überschritten werden.

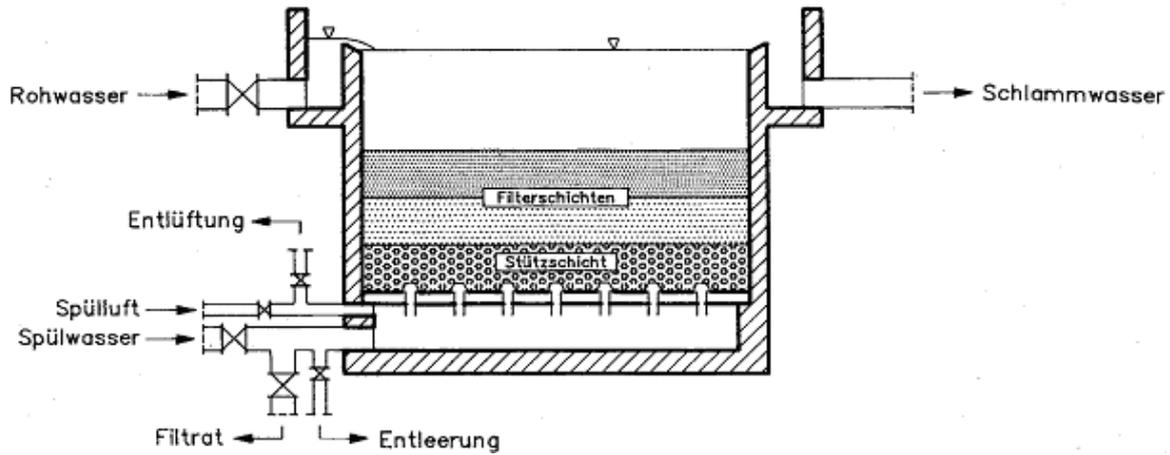


Bild 2.6: Grundprinzip abwärts durchströmter Filter für Durchlaufspülung mit Mehrschicht-Filteraufbau (ATV, 1995)

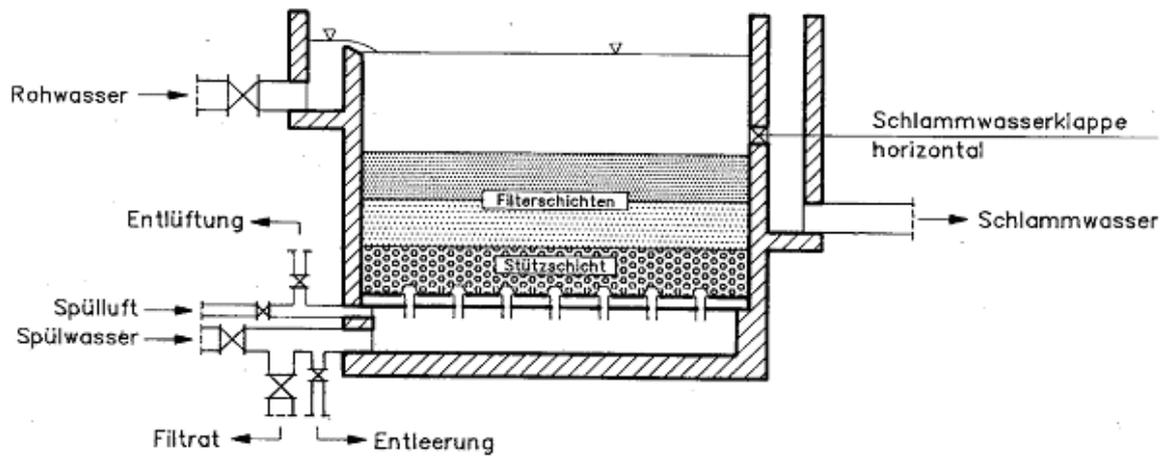


Bild 2.7: Grundprinzip abwärts durchströmter Filter für Aufstauspülung mit Mehrschicht-Filteraufbau (ATV, 1995)

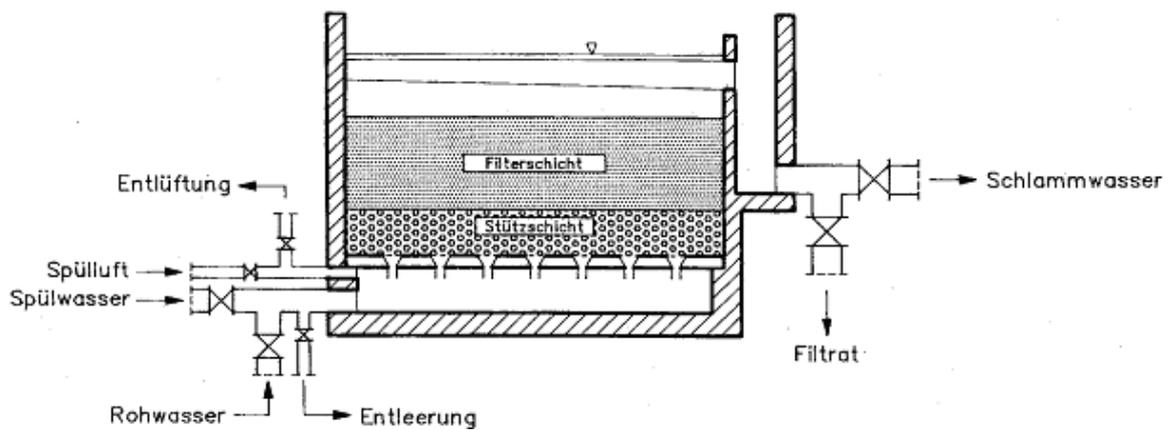


Bild 2.8: Grundprinzip aufwärts durchströmter Filter für Durchlaufspülung mit Einschicht-Filteraufbau (ATV, 1995)

3 Auswahl geeigneter Kohlen

Zur Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften verschiedener granulierter und Pulveraktivkohlesorten wurden durch den Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Aachener Verfahrenstechnik (AVT) einerseits Adsorptionsisothermen der aufgemahlene granulierten Aktivkohlen und der Pulveraktivkohlen sowie andererseits Kleinfilterschnelltests für die granulierten Aktivkohlen aufgenommen.

Die Adsorptionsisothermen bieten eine Möglichkeit verhältnismäßig schnell die Adsorptionsleistungen verschiedener Aktivkohlen miteinander zu vergleichen. Die Kleinfilterschnelltests dagegen erlauben es Durchbruchkurven verschiedener Substanzen abzuschätzen, so wie sie für Aktivkohlefilter im großtechnischen Maßstab zu erwarten sind.

3.1 Granulierte Aktivkohlen (GAK)

3.1.1 Untersuchte granulierte Aktivkohlen

Insgesamt wurden elf verschiedene granulierte Aktivkohlen in den Vorversuchen berücksichtigt. Eine Übersicht über die charakterisierenden Eigenschaften der einzelnen Aktivkohlen ist in Tabelle 3.1 zu finden (siehe auch Kapitel 4.2.2). Preise sind hier nicht aufgeführt, da diese stark von den Rahmenbedingungen in der Anwendung abhängen wie beispielsweise Abnahmemenge, Transportweg oder Regenerierung. Die Preisspanne der untersuchten Aktivkohlen erstreckte sich von ca. 800 bis 1.900 EUR/t.

Die untersuchten Aktivkohlen beinhalten sowohl Frischkohlen als auch reaktivierte Aktivkohlen in verschiedenen Korngrößenverteilungen. Die adsorptiven Eigenschaften sind in Form der Kenngrößen BET-Oberfläche und Iodzahl als vergleichbar anzusehen. Die granulierte Aktivkohle Saratech (Blücher) bildet aufgrund ihres Rohstoffs, eines Polymers, und der kugeligen Form eine Ausnahme. Unter den CSC-Aktivkohlen finden sich ebenfalls zwei Produkte mit abweichenden Eigenschaften. Die HCZ 4 ist aufgrund ihrer zylindrischen Kornform zu erwähnen. Die HCR 700 dagegen besitzt einerseits die geringsten Werte für BET-Oberfläche und Iodzahl und andererseits entspricht ihre Korngrößenverteilung der des in der KA Düren eingebauten Filtermaterials.

Die GAK Jacobi Resorb HC und die Norit GAC 612 WFD wurden nach Abschluss der Versuche zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Hier erfolgten nur stichpunktartige Vergleichsmessungen für die Adsorption von Benzotriazol und Sulfamethoxazol bei PAK-Konzentrationen von 10, 25 und 50 mg/l.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der untersuchten granulierten Aktivkohlen (Herstellerangaben)

Hersteller	Produkt	Rohstoff	Qualität	Form	Körnung [mm]	BET-Oberfl. [m ² /g]	Iodzahl [mg/g]
Blücher	Saratech 102282	Polymer	Frischkohle	kugelig	0,3 - 0,6	k.A.	k.A.
CSC	HC 900	Steinkohle	Frischkohle	körnig	1,4 - 2,5	850	900
CSC	HC 1050	Steinkohle	Frischkohle	körnig	0,6 - 2,5	> 1050	> 1050
CSC	HCR 700	Steinkohle	Reaktivat	körnig	1,4 - 2,5	700	700
CSC	HCZ 4	Steinkohle	Frischkohle	zylindrisch	4,0	950	950
Donau Carbon	Hydraffin WR	Steinkohle	Reaktivat	körnig	0,425 - 1,7	k.A.	k.A.
Donau Carbon	Hydraffin XC30	Steinkohle	Frischkohle	körnig	0,6 - 2,36	1000	950
Jacobi	Resorb HC	Steinkohle	Reaktivat	körnig	1,2 - 2,4	950	> 900
Norit	GAC 612 WFD	Steinkohle	k.A.	körnig	k.A.	k.A.	k.A.
Norit	GAC 1240 EN	Steinkohle	Frischkohle	körnig	0,425 - 1,7	1150	1025
Norit	NRS GA	Steinkohle	Reaktivat	körnig	0,5 - 2,5	975	850

3.1.2 Adsorptionsisothermen

Versuchsdurchführung der GAK-Adsorptionsversuche

Die Versuchsdurchführung entspricht der in Kapitel 3.2.2. beschriebenen Versuchsdurchführung für PAK. Die granulierten Aktivkohlen wurden jedoch vorab zu Pulveraktivkohlen aufgemahlen und nur der Siebdurchgang < 45 µm verwendet. Um die spezifische organische Hintergrundmatrix der Kläranlage Düren mit ihrem hohen Anteil an industriellem Abwasser zu berücksichtigen, diente eine Stichprobe ihres Ablaufs als Rohwasser. Die Wasserprobe war eingefroren worden und wurde wie das Rohwasser für die Pulveraktivkohleversuche behandelt.

Der pH-Wert wurde während der Adsorptionsversuche nicht eingestellt und betrug im Rohwasser 7,76. Mit steigendem Pulveraktivkohleanteil nahm er auf bis zu 7,86 bei der Maximalkonzentration von 200 mg PAK/l zu. Der pH-Unterschied zwischen den einzelnen PAK-Sorten betrug höchstens 0,04 bei der maximalen PAK-Konzentration.

Zur Beurteilung der Adsorptionseigenschaften wurden die Messwerte einerseits anhand der Eliminationsleistungen und andererseits als Freundlich-Isothermen ausgewertet. Kenn-

größen für die Adsorptionseigenschaften nach Freundlich sind der Freundlich-Koeffizient K und der Freundlich-Exponent n . K gibt die Beladung der Aktivkohle bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 an (Größe kann variieren). Je größer K ist, desto weniger Aktivkohle wird benötigt, um bei gleicher Ausgangskonzentration diese Gleichgewichtskonzentration zu erreichen. Der Freundlich-Exponent n ist ein Maß für die Affinität einer Substanz zu einer Aktivkohle. Je größer n ist, desto größer ist die Affinität und somit die Bindungskraft zwischen Adsorbens und Adsorpt. Eine große spezifische Oberfläche bewirkt einen hohen Wert für K während ein großer Porendurchmesser kleine Werte für n ergibt (FUKUHARA et al., 2006).

$$q = K \cdot C_{eq}^n$$

q – Beladung des Sorbents (Masse Adsorpt bezogen auf Masse Adsorbens)

K – Freundlich-Koeffizient

C_{eq} – Konzentration des Sorbats in Lösung

n – Freundlich-Exponent

Ergebnisse der GAK-Adsorptionsisothermen

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche sind in Form von Diagrammen mit substanzspezifischen Eliminationsraten für alle Aktivkohlen dem Anhang zu Kapitel 3 zu entnehmen. Anhand dieser Diagramme kann eine Einteilung der Adsorbierbarkeit einzelner Parameter vorgenommen werden. Die Adsorbierbarkeitsreihenfolge ist bei unterschiedlichen Aktivkohlenkonzentrationen teilweise unterschiedlich, sie folgt insgesamt jedoch einem klaren Trend.

Zusammenfassend kann folgende Reihenfolge für die Adsorbierbarkeit der Spurenstoffe und organischen Summenparameter aufgestellt werden:

Metoprolol > Benzotriazol > Carbamazepin > Bezafibrat > Iopromid > Diclofenac > Sulfamethoxazol > SAK > Amidotrizesäure > DOC > CSB_{fit}

Bei einer Sortierung anhand der K -Werte der Freundlich-Isothermen ergibt sich eine abweichende Reihenfolge (siehe Tabelle 3.2, Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4). Es bestätigt sich jedoch, dass Sulfamethoxazol und Amidotrizesäure von den untersuchten Spurenstoffen die kleinsten K -Werte aufweisen und am schlechtesten adsorbiert werden. Diese Substanzen sind daher als Leitparameter für schlecht adsorbierbare Spurenstoffe geeignet.

Tabelle 3.2: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der granulierten Aktivkohlen für organische Summenparameter

Aktivkohle	SAK		DOC		CSBfilt	
	K	n	K	n	K	n
Saratech	12,7	1,11	8,7	1,24	1,5	1,74
HC 900	6,4	1,04	3,2	1,27	16,2	0,56
HC 1050	2,2	1,31	0,9	1,79	6,1	0,84
HCR 700	19,3	0,72	6,3	1,02	29,2	0,45
HCZ 4	2,6	1,25	3,2	1,16	5,2	0,90
Hydraffin WR	43,1	0,52	15,0	0,68	26,1	0,55
Hydraffin XC30	16,9	0,81	4,1	1,28	4,2	1,12
GAC 1240 EN	24,0	0,67	8,3	0,90	21,8	0,58
NRS GA	40,8	0,65	15,3	0,83	19,7	0,87

Tabelle 3.3: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der granulierten Aktivkohlen für CBZ, DCF, MET und SMX

Aktivkohle	CBZ		DCF		MET		SMX	
	K	n	K	n	K	n	K	n
Saratech	3473	0,44	1203	0,46	7673	0,42	200	0,75
HC 900	904	0,44	1649	0,18	3888	0,38	641	0,30
HC 1050	3032	0,16	1088	0,16	4874	0,30	320	0,40
HCR 700	2886	0,22	1186	0,23	4121	0,32	895	0,22
HCZ 4	962	0,44	634	0,36	3907	0,36	28	0,89
Hydraffin WR	2087	0,36	3284	0,14	3893	0,35	1124	0,18
Hydraffin XC30	2482	0,32	3868	0,08	4012	0,31	1365	0,13
GAC 1240 EN	3215	0,22	1008	0,34	4205	0,39	939	0,25
NRS GA	3071	0,21	945	0,34	6022	0,27	1893	0,10

Tabelle 3.4: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der granulierten Aktivkohlen für BTA, DIATR, IPM und BZF

Aktivkohle	BTA		DIATR		IPM		BZF	
	K	n	K	n	K	n	K	n
Saratech	2496	0,43	171	0,61	5739	0,17	9027	0,16
HC 900	1907	0,47	642	0,08	1997	0,14	4940	0,08
HC 1050	3387	0,42	188	0,24	2018	0,04	3230	0,10
HCR 700	1786	0,44	141	0,43	753	0,37	4060	0,12
HCZ 4	2192	0,45	164	0,16	359	0,41	2684	0,20
Hydraffin WR	2364	0,30	442	0,22	1948	0,27	4565	0,10
Hydraffin XC30	2292	0,34	1626	-0,13	2238	0,19	4228	0,11
GAC 1240 EN	2061	0,47	501	0,18	2265	0,14	4399	0,13
NRS GA	2282	0,42	1030	0,05	3626	0,15	6866	0,08

3.1.3 Kleinfilterschnelltests (RSSCT)

RSSCT-Versuchsdurchführung

Die Ermittlung von Adsorptionseigenschaften unterschiedlicher Aktivkohlen und Standzeiten für GAK-Filter unter Verwendung der Original-Korngrößen in Versuchsfiltren ist mit erheblichem zeitlichem Aufwand verbunden. Kleinfilterschnelltests (kurz RSSCT für Rapid Small Scale Column Tests) erlauben es die gewünschten Informationen innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit im Labormaßstab zu ermitteln. Bei RSSCT erfolgt eine Maßstabsverkleinerung eines großtechnischen Aktivkohlefilters. Zum theoretischen Hintergrund sei auf CRITTENDEN et al. (2005) verwiesen. Sowohl die Abmessungen des Filterbetts und der Aktivkohlekörnung als auch die Filtergeschwindigkeit und die Leerbettverweilzeit (EBCT von Empty Bed Contact Time) werden entsprechend dimensionsloser Kennzahlen verkleinert. Mit diesem Versuchsaufbau kann das Durchbruchverhalten eines großtechnischen Filters innerhalb eines deutlich kürzeren Zeitraums untersucht werden. In Tabelle 3.5 sind die Kenngrößen für typische Filter in Großanlagen den für die Kleinfilterschnelltests gewählten Werten gegenüber gestellt.

Tabelle 3.5: Vergleich von Kenngrößen für großtechnische Filter und die durchgeführten Kleinfilterschnelltests

Parameter	Einheit	Typ. Filter in Großanlage	Säulen-Versuch
Filterdurchmesser d_F	[mm]	600-1.500	10^1
Filterhöhe h_F	[mm]	1.000 bis 3.000	156
Filterfläche ASC	[cm ²]		0,79
Filtervolumen VSC	[cm ³]		12,25
Volumenstrom QF	[ml/min]	25.000 bis 600.000	34,9
Filtergeschwindigkeit v_F	[m/h]	5 bis 20	$26,7^2$
EBCT	[s]	600 bis 1.800	21^2
Mittlere Korngröße d_P	[μm]	500 bis 3.000	125 - 250 ¹
Filterlaufzeit t	[d]	90 bis 730	14,7*

¹: gewählt

²: mit Bezug auf dimensionslose Kennzahlen dimensioniert

Alle anderen Parameter für die Kleinfilterschnelltests sind berechnet.

*: Zielwert: 60.000 Bettvolumina

Der Aufbau der von oben nach unten durchströmten Filtersäulen ist in Bild 3.1 dargestellt. Die Aktivkohlen wurden im getrockneten Zustand in die Filtersäulen gegeben und die jeweiligen Aktivkohlemassen gemessen.

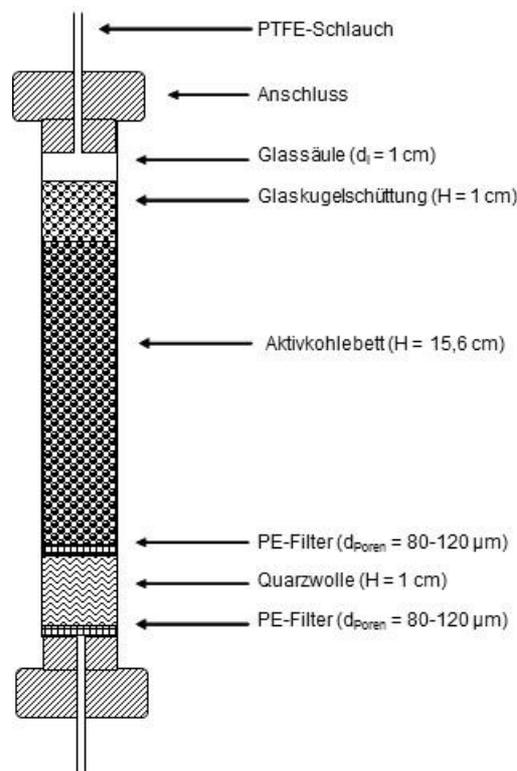


Bild 3.1: Aufbau der Filtersäulen für die Kleinfilterschnelltests

Ein 1.100 l fassender Rohwasserbehälter (Material PE) wurde vor Versuchsbeginn mit dem vorfiltrierten Rohwasser gefüllt. Das Rohwasser wurde zunächst dem Zulauf der Filter auf der Kläranlage Düren entnommen und mit drei in Reihe geschalteten Kerzenfiltern der Maschenweiten 150 µm, 50 µm und 1 µm filtriert. Ohne Vorfiltration wären die Versuche aufgrund des hohen Feststoffgehalts des Filterzulaufs nicht möglich gewesen. Das Rohwasser wurde mit einer Peristaltikpumpe (Ismatec, MCP Standard) mit einem 4-Kanal-Pumpenkopf (Ismatec, CA 4) dem Behälter entnommen und durch die Filtersäulen gepumpt. Mit Ausnahme der HCZ 4 wurden alle Aktivkohlen in Kleinfilterschnelltests auf der Kläranlage Düren untersucht.

Trotz der Vorfiltration stiegen die Druckverluste der einzelnen Filtersäulen während der ersten Versuchsreihe (VR1) stark an, weshalb die Versuche bereits nach weniger als 6.000 Bettvolumina beendet werden mussten. Durch den starken Druckanstieg konnte die angesetzte Filtergeschwindigkeit nur bei den ersten beiden Probenahme für alle vier Filtersäulen eingestellt werden. Bei den folgenden Probenahmen war es nur für eine Filtersäule möglich den korrekten Volumenstrom über die 4-Kanal-Peristaltikpumpe einzustellen, während er bei den anderen drei mehr oder weniger stark abwich.

Durch die niedrigeren Fließraten vor und während der Probenahmen änderte sich auch das Adsorptionsgleichgewicht dahingehend, dass durch die verringerte Filtergeschwindigkeit eine vermehrte adsorptive Elimination zu beobachten war. Dadurch, dass die Fließraten von Säule zu Säule variierten, konnten nur die ersten beiden Probenahmen für die Auswertung genutzt werden.

Um die Versuchsdauer zu verlängern, wurde für die nächste Versuchsreihe (VR2) statt des Filterzulaufs der Ablauf des Filters als Rohwasser genutzt. Durch diese Maßnahme konnte die Laufzeit jedoch nicht nennenswert verlängert werden.

Um dennoch aussagekräftige Filterdurchbruchkurven zu erhalten, wurde die folgende Versuchsreihe (VR3) in einer Versuchshalle der AVT durchgeführt, da hier eine Ultrafiltrationsanlage für die weitergehende Vorfiltration genutzt werden konnte (Puron-Hohlfasermembran, Koch Membrane Systems, nominelle Porengröße 0,05 µm, Membranmaterial PES). Außerdem wurde eine einzige Filtersäule mit einer Kolbenpumpe beschickt, die mit höheren Drücken fördern kann. Insgesamt wurden 3 granuliert Aktivkohlen mit diesem Versuchsaufbau untersucht: HCR 700, NRS GA und Resorb HC. HCR 700 besaß als einzige GAK eine Korngrößenverteilung wie das Filtermaterial auf der KA Düren. NRS GA und Resorb HC wurden wegen guter Ergebnisse in den Adsorptionsversuchen gewählt.

In Tabelle 3.6 ist aufgelistet welche GAK in welcher Versuchsreihe untersucht wurden.

Tabelle 3.6: Übersicht der durchgeführten RSSCT

Versuchsreihe	RSSCT-Zulauf	Vorbehandlung	Aktivkohle
VR1	Filterzulauf	MF	HC 900, HCR 700, Hydriffin WR, NRS GA
VR2a	Filterablauf	MF	HC 900, HCR 700, Hydriffin WR, NRS GA
VR2b	Filterablauf	MF	Hydriffin XC30, GAC 1240 EN, Saratech, HC 1050
VR3a	Filterablauf	UF	HCR 700
VR3b	Filterablauf	UF	NRS GA
VR3c	Filterablauf	UF	Resorb HC

RSSCT-Ergebnisse

Die Auswertung der RSSCT-Versuche ist in Form von Eliminationskurven leicht nachzuvollziehen. Hierin wird die adsorptive Elimination über den filtrierten Filterbettvolumina aufgetragen. Für die organischen Summenparameter SAK_{254} , DOC und CSB_{filt} ergeben sich bei allen 3 GAK ähnliche Kurvenverläufe, wie Bild A 3.12, Bild A 3.13 und Bild A 3.14 im Anhang zu entnehmen ist. Alle GAK zeigen nach 5.000 BV Eliminationsraten von unter 20 % für alle Parameter, wobei HCR 700 den stärksten Abfall aufweist

In Bild 3.2, Bild 3.3 und Bild 3.4 sind die Eliminationskurven für Spurenstoffe der Versuchsreihe 3 zu sehen. In allen Diagrammen findet sich dieselbe Reihenfolge der Adsorbierbarkeit Benzotriazol > Carbamazepin > Diclofenac > Sulfamethoxazol. In Versuchsreihe 3a konnten Amidotrizoesäure und Iopromid nicht analysiert werden. In Versuchsreihe 3c lagen die Iopromid-Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze von 150 ng/l. Die vorhandenen Messwerte für Amidotrizoesäure und Iopromid zeigen, dass diese Substanzen innerhalb kurzer Zeit (< 5.000 BV) nicht mehr eliminiert werden.

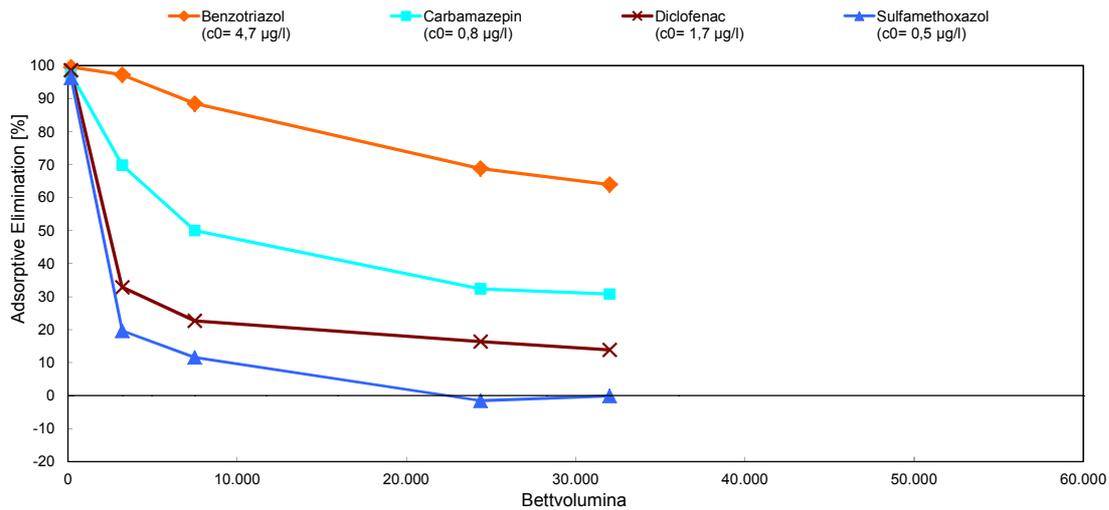


Bild 3.2: Verlauf der adsorptiven Elimination während RSSCT mit HCR 700 (VR3a)

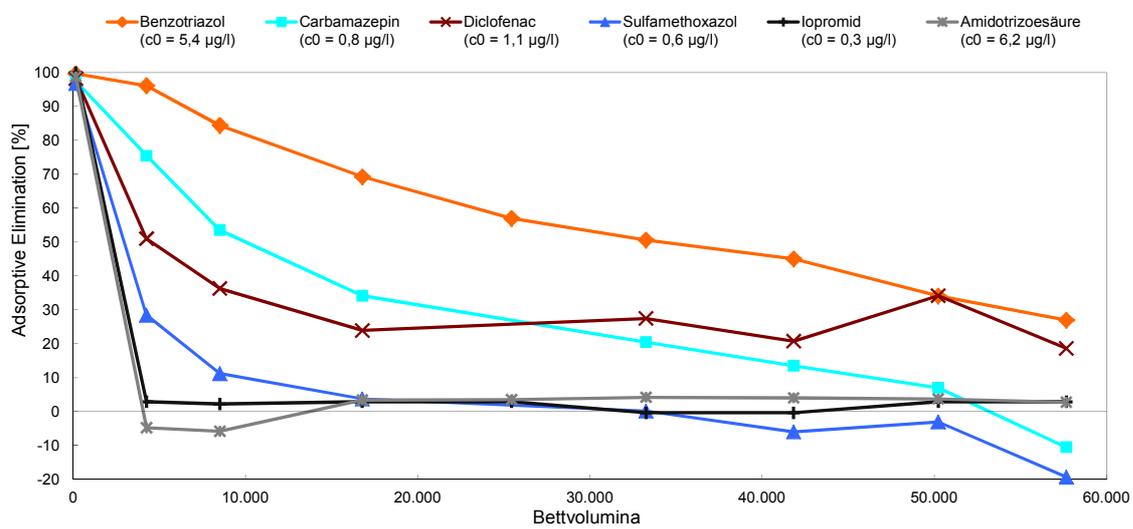


Bild 3.3: Verlauf der adsorptiven Elimination während RSSCT mit NRS GA (VR3b)

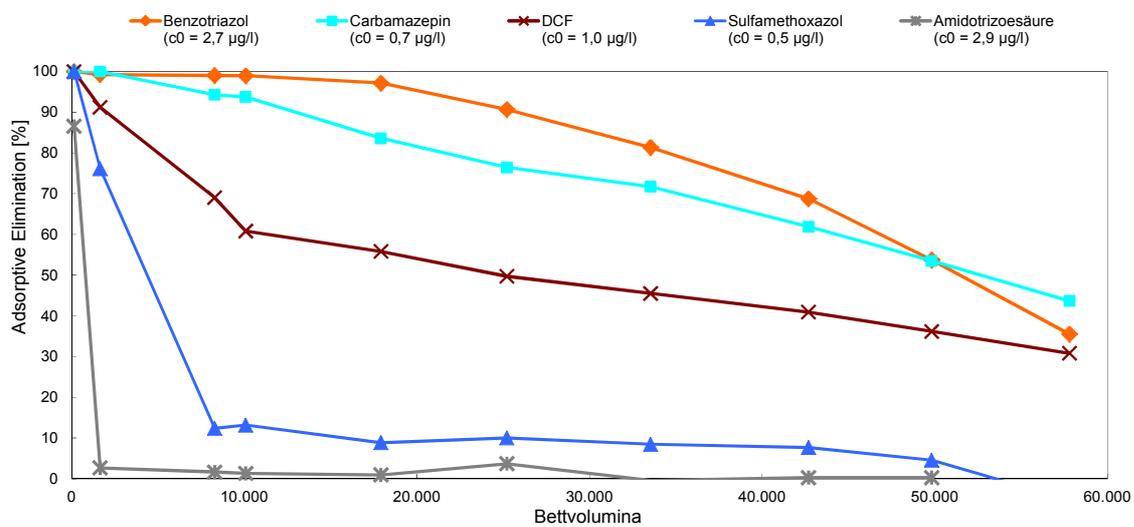


Bild 3.4: Verlauf der adsorptiven Elimination während RSSCT mit Resorb HC (VR3c)

3.1.4 GAK-Bewertung

Beim Vergleich der Ergebnisse der Adsorptionsisothermenversuche (siehe Tabelle 3.7) fällt auf, dass die Reaktivkohlen NRS GA und Hydriffin WR bei den organischen Summenparametern sowie einigen Spurenstoffen die besten Adsorptionseigenschaften aufweisen.

Tabelle 3.7: Reihenfolge der granulierten Aktivkohlen hinsichtlich ihrer Adsorptionsleistung in den Adsorptionsversuchen

Parameter	Klassifizierung
SAK ₂₅₄	NRS GA > Saratech > Hydriffin WR > Hydriffin XC30, GAC 1240 EN > HC 900 > HCZ 4; HC 1050
DOC	NRS GA > Saratech > Hydriffin WR > Hydriffin XC30, GAC 1240 EN > HCR 700 > HC 900 > HCZ 4; HC 1050
CSBfilt	NRS GA > Saratech > Hydriffin WR > Hydriffin XC30, GAC 1240 EN > HCR 700 > HC 900 > HCZ 4; HC 1050
CBZ	Saratech > Hydriffin XC30 > GAC 1240 EN > Hydriffin WR > NRS GA > HCR 700 > HC 900 > HCZ 4 > HC 1050
DCF	Saratech > Hydriffin WR > Hydriffin XC30 > NRS GA > GAC 1240 EN > HC 900 > HCR 700 > HCZ 4 > HC 1050
MET	Saratech > GAC 1240 EN > NRS GA > HCZ 4 > HC 1050 > Hydriffin WR > HC 900 > HCR 700 > Hydriffin XC30
SMX	Saratech > Hydriffin XC30 > NRS GA > GAC 1240 EN > Hydriffin WR > HCR 700 > HC 900 > HC 1050 > HCZ 4
BTA	HC 1050 > Saratech > GAC 1240 EN > HCZ 4 > NRS GA > HC 900 > HCR 700 > Hydriffin XC30 > Hydriffin WR
DIATR	Saratech > NRS GA > Hydriffin WR > Hydriffin XC30 > GAC 1200 EN > HC 900 > HCR 700 > HC 1050 > HCZ 4
IPM	Saratech > Hydriffin WR > NRS GA > GAC 1200 EN > Hydriffin XC30 > HCR 700 > HC 900 > HC 1050 > HCZ 4
BZF	Saratech > NRS GA > GAC 1240 EN > Hydriffin WR > HC 900 > HCR 700 > Hydriffin XC30 > HCZ 4 > HC 1050

Die Erklärung hierfür dürfte in der Porengrößenverteilung liegen. Durch die Reaktivierung besitzen diese Aktivkohlen größere Poren als Frischkohlen. In einer Abwassermatrix mit organischen Inhaltsstoffen werden diese weniger schnell verstopft als mikroporöse Aktivkohlen. Die besten Adsorptionsergebnisse für Spurenstoffe sind bei der Polymeraktivkohle Saratech zu verzeichnen.

In Bild 3.5 sind die Verbindungsgeraden zwischen den Punkten der Eliminationsraten zu den ersten beiden Probenahmen während der RSSCT-Versuchsreihen 2a und 3a (siehe Tabelle 3.6) für HCR 700 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Steigung dieser Anfangsgeraden für die einzelnen Spurenstoffe gut reproduzierbar ist. Somit können die Ergebnisse der vorzeitig abgebrochenen RSSCT genutzt werden indem man die Steigung der Anfangsgeraden auswertet. Bei einem raschen Filterdurchbruch ergibt sich eine steile Gerade bzw. hohe negative Steigung. Somit sind Aktivkohlen mit geringen Steigungen besser geeignet. Für

Sulfamethoxazol ist eine Übersichtstabelle mit Steigungswerten der Anfangsgeraden im Anhang zu finden. Die Vergleichbarkeit der Werte ist dennoch eingeschränkt, da die Probenahmen nicht immer zu exakt den gleichen Bettvolumina erfolgten. Bei größeren Abständen zwischen den beiden Messpunkten findet eine Abflachung der Anfangsgeraden statt.

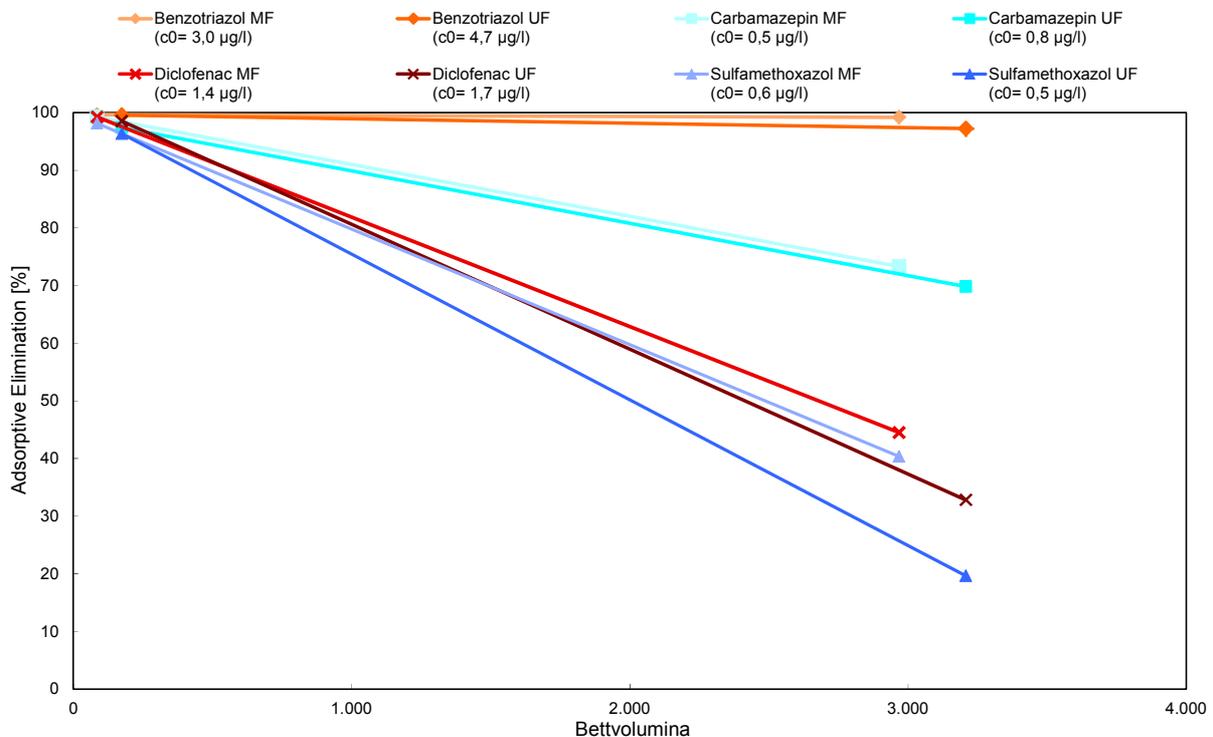


Bild 3.5: Vergleich des frühzeitig abgebrochenen Versuchs nach Mikrofiltration des Rohwassers (VR2a) mit längerem Versuch nach Ultrafiltration des Rohwassers (VR3a) für GAK HCR 700

Ein Beispiel für die Übertragbarkeit der Adsorptionsisothermen auf die Kleinfilterversuche ist in Tabelle 3.8 gegeben. Hier sind die auf 2500 Bettvolumina normierten Rückhalte für Sulfamethoxazol in den Kleinfilterversuchen den Freundlich-Konstanten und -Exponenten der Adsorptionsisothermen gegenüber gestellt. Die Tabelle ist nach absteigenden Eliminationsraten sortiert. Es ist gut zu erkennen, dass eine Sortierung nach Freundlich-Konstante annähernd dieselbe Reihenfolge ergeben würde. Auffällig ist die kleine Freundlich-Konstante für Saratech. Diese rührt daher, dass in den Adsorptionsisothermen bei niedrigen AktivkohleKonzentrationen eine sehr hohe Beladung erreicht wurde, während sie im Vergleich zu den anderen Kohlen bei hohen KohleKonzentrationen weniger stark anwuchs. Die führt zu einer sehr steilen Ausgleichsgraden für die Freundlich-Isotherme (großer Freundlich-Exponent) Bei Betrachtung der Adsorptionsisothermen ist jedoch zu sehen, dass die Saratech von 5-50 mg PAK/l die beste Adsorptionsleistung zeigt (siehe Bild

A 3.7 im Anhang). Trotz der sehr guten Adsorptionsleistungen, ist die Saratech im Folgenden aufgrund des hohen Preises nicht weiter berücksichtigt worden.

Tabelle 3.8: Auf 2.500 Bettvolumina normierte Eliminationsraten der RSSCT für Sulfamethoxazol (lineare Interpolation) sowie Freundlich-Konstanten und -Exponenten der Adsorptionsisothermen

Aktivkohle	Eliminationsrate nach 2.500 Bettvolumina	Freundlich-Konstante	Freundlich-Exponent
Saratech	55	200	0,75
HC 900	30	641	0,3
HC 1050	4	320	0,4
HCR 700	21	895	0,22
HCZ 4	-	28	0,89
Hydraffin XC30	48	1365	0,13
Hydraffin WR	45	1124	0,18
GAC 1240 EN	36	939	0,25
NRS GA	52	1893	0,1

Zur Berechnung der Spurenstoffmassen, die in Versuchsreihe 3 adsorbiert wurden, wurde ein linearer Verlauf der Spurenstoffkonzentrationen zwischen den einzelnen Probenahmen angenommen. Die Spurenstoffkonzentration wurde gemittelt und mit dem zwischen den beiden Probenahmen produzierten Filtratvolumen multipliziert. Die so ermittelten Spurenstoffmassen wurden auf die in der RSSCT-Säule enthaltene Aktivkohlemasse bezogen, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 aufgelistet. Demnach ließen sich mit Resorb HC die größten Spurenstoffmengen adsorbieren.

Beim Vergleich der adsorbierten Spurenstoffmassen muss berücksichtigt werden, dass die betrachteten Versuchsdauern bzw. Bettvolumina geringfügig voneinander abweichen. Es wurden Werte gewählt, die der verkürzten Versuchsdauer des Versuchs mit HCR 700 am nächsten liegen. Außerdem ist die adsorbierte Masse von der Rohwasserkonzentration abhängig, wie am Beispiel Benzotriazol deutlich wird. Im Versuch mit Resorb HC wurde aufgrund der niedrigen Benzotriazol-Konzentration eine deutlich geringere BTA-Masse adsorbiert als in den beiden anderen Versuchen.

Tabelle 3.9: Adsorbierte Spurenstoffmassen der RSSCT-Einzelsäulenversuche

Aktivkohle	Bettvolumina	CBZ		DCF		SMX		BTA	
		m _{ads}	c ₀						
		[µg/g PAK]	[µg/l]						
HCR 700	27.900	18	0,8	21	1,7	3,3	0,5	191	4,7
NRS GA	26.700	18	0,8	22	1,1	4,7	0,6	235	5,4
Resorb HC	24.900	33	0,7	36	1,0	5,9	0,5	142	2,7

Für die erste Füllung des Filters auf der KA Düren fiel die Wahl auf HCR 700, da es aufgrund der Korngrößenverteilung dem zuvor eingebauten Filtermaterial am ähnlichsten war und es sich um ein Reaktivat handelt. Obwohl Resorb HC in den Laborversuchen sehr gute Adsorptionsleistung zeigte, wurde für die zweite Filterfüllung NRS GA genommen, da auch hier die Korngrößenverteilung ausschlaggebend war. Zudem zeigte diese GAK ebenfalls sehr gute Ergebnisse in den Laborversuchen.

3.2 Pulveraktivkohlen (PAK)

Zur Vorauswahl von Pulveraktivkohle für die Zugabe in den Überstau einer Flockungsfiltration (siehe Kapitel 0) wurden Untersuchungen genutzt, die im Rahmen des Teilprojekts 6 der MKULNV-Spurenstoffprojekte „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“ erfolgten (siehe GRÜNEBAUM et al. (2011)). Diese wurden erweitert durch zusätzliche spezifische Versuche mit dem Ablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen.

3.2.1 Untersuchte Pulveraktivkohlen

Die 5 untersuchten Pulveraktivkohlesorten sind in Tabelle 3.10 aufgelistet. Die Aktivkohlen unterscheiden sich vor allem hinsichtlich des verwendeten Rohstoffs. Die Preise sind wie bei granulierten Aktivkohlen von den Rahmenbedingungen abhängig und bewegen sich zwischen etwa 1.150 und 1.600 EUR/t. Von der PAK Norit SAE super wurden insgesamt drei verschiedene Produktionschargen untersucht, da die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen unerwartet niedrige Adsorptionsraten ergaben.

Tabelle 3.10: Untersuchte Pulveraktivkohlen laut Herstellerangaben

Hersteller	Produkt	Rohstoff	Körnung	BET-Oberfl. [m ² /g]	Iodzahl [mg/g]
CarboTech	PAK C1000S	Steinkohle	85% < 100 µm	1000	> 950
CSC	HKP1050	Holzkohle	98% < 90 µm D ₅₀ = 25 µm	> 1050	> 1050
Donau Carbon	Carbopal AP	Braunkohle	70% < 40 µm	1300	1250
Jacobi	AquaSorb 5000 PAC-F	Braunkohle	90% < 45 µm D ₅₀ = 15 µm	1150	1100
Norit	SAE super	diverse, Torf u.a.	D ₅₀ = 15 µm	1300	1150

3.2.2 PAK – Adsorptionsisothermen

Versuchsdurchführung

Um den Einfluss der organischen Abwasserinhaltsstoffe zu berücksichtigen, wurden die Versuche mit Wasser aus dem Ablauf der KA Schwerte durchgeführt. Sämtliche Versuche erfolgten hierbei mit identischem Rohwasser, das als homogenisierte Probe genommen und anschließend eingefroren worden war. Nach dem Auftauen wurden ausgefallene Flocken mit einem Glasfaserfilter abfiltriert und das Wasser auf 20°C temperiert. Bei der Versuchsdurchführung wurde das Rohwasser mit dem zu untersuchenden Spurenstoff versetzt, so dass sich eine Ausgangskonzentration von 250 µg/l ergab. Dies erlaubte die direkte Messung der Spurenstoffkonzentration mittels LC-MS ohne vorherige Aufkonzentrierung durch Festphasenextraktion. Es wurde immer nur ein einzelner Spurenstoff je Versuchsdurchgang untersucht. Das Rohwasser wurde in ein 50 ml-Zentrifugenglas gegeben, und die gewünschte Aktivkohlekonzentration durch Pipettieren einer Aktivkohlesuspension eingestellt. Das Gesamtvolumen betrug 30 ml wobei PAK-Konzentrationen von 0, 5, 10, 25, 50, 100 und 200 mg/l eingestellt wurden. Das Ansetzen der Aktivkohlesuspension erfolgte mindestens 24 h vor Versuchsbeginn, um die Benetzung der Aktivkohleporen mit Wasser zu ermöglichen. Wie in Bild 3.6 zu sehen, wurden die gefüllten Zentrifugengläser mit Silikonstopfen verschlossen und auf einem Horizontalkreisschüttler für 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Ablauf der Kontaktzeit erfolgte die Abtrennung der Aktivkohle durch Filtration mit einem Filtrierapparat nach Witt. Als Filter wurden mit Reinstwasser und Probenflüssigkeit gespülte Glasfaserfilter (Glass microfibres filter 698, VWR, Ø 25 mm, Porengröße 0,7 µm) verwendet, um die Adsorption der Spurenstoffe am Filtermaterial zu minimieren.



Bild 3.6: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen in Zentrifugengläsern auf einem Horizontalkreisschüttler

Zusätzlich zu den Versuchen mit Abwasser der KA Schwerte wurden vergleichende Versuche mit Kläranlagenablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen durchgeführt, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Versuchsstandort dieses Projekts zu überprüfen. Hierzu wurde die Adsorption der drei Spurenstoffe Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Amidotrizoensäure bei PAK-Konzentrationen von 10, 25 (nur Benzotriazol) und 50 mg/l untersucht. Der Versuchsablauf entsprach dem für die Adsorptionsisothermen.

Die oben beschriebene Methode erlaubt es eine Vielzahl an Aktivkohlesorten und Konzentrationen spezifisch für einen Spurenstoff zu untersuchen. Die deutlich erhöhten Spurenstoffkonzentrationen von 250 µg/l im Vergleich zu den üblicherweise in kommunalen Abwässern enthaltenden Konzentrationen von maximal etwa 10 µg/l sind jedoch nicht realitätsnah. Daher wurde vergleichend ein Adsorptionsversuch mit der PAK Carbopal AP mit Wasser des Ablaufs der KA Wuppertal Buchenhofen ohne Zugabe von Spurenstoffen durchgeführt. Die untersuchten Aktivkohlekonzentrationen waren 10, 25 und 50 mg/l. Das Gesamtvolumen je Versuchsansatz betrug 1.600 ml und für die Spurenstoffanalyse erfolgte eine Festphasenextraktion.

Eine Übersicht aller Adsorptionsversuche mit Pulveraktivkohle ist in Tabelle 3.11 dargestellt.

Tabelle 3.11: Übersicht der PAK-Adsorptionsversuche

Rohwasser (Ablauf KA)	KA Schwerte	KA Wuppertal	KA Wuppertal
Spurenstoffkonzentration	250 µg/l	250 µg/l	real
Aktivkohlen	alle	alle	Carbopal AP
Spurenstoffe	Carbamazepin		Carbamazepin
	Diclofenac		Diclofenac
	Metoprolol		
	Sulfamethoxazol	Sulfamethoxazol	Sulfamethoxazol
	Benzotriazol	Benzotriazol	Benzotriazol
	Amidotrizoesäure	Amidotrizoesäure	Amidotrizoesäure
	Iopromid		Iopromid
	Bezafibrat		

Der pH-Wert des Rohwassers betrug 8,10 und wurde durch Zugabe der Aktivkohlen auf bis zu 8,23 erhöht. Bei allen Aktivkohlekonzentrationen war dieselbe Reihenfolge in der pH-Wert-Zunahme zu beobachten. Die geringste Zunahme war bei HKP 1050 zu verzeichnen gefolgt von PAK C 1000 S, AquaSorb 5000 PAC-F, Carbopal AP und SAE Super 1. Die größte Differenz der pH-Werte bei 200 mg PAK/l betrug 0,05.

Ergebnisse der PAK-Adsorptionsisothermen mit Ablauf KA Schwerte (aus TP6)

Wie bei den GAK-Adsorptionsversuchen kann eine Einteilung der Adsorbierbarkeit anhand der im Anhang aufgeführten Eliminationsratendiagramme erfolgen (Bild A 3.15 bis Bild A 3.25).

Für das Rohwasser KA-Ablauf Schwerte lässt sich somit diese Reihenfolge mit abnehmender Adsorbierbarkeit aufstellen:

Metoprolol > Bezafibrat > Carbamazepin > Diclofenac > Iopromid > Benzotriazol > Sulfamethoxazol > SAK₂₅₄ > DOC > Amidotrizoesäure > CSB_{fit}

In Tabelle 3.12, Tabelle 3.13 und Tabelle 3.14 sind die Freundlich-Koeffizienten und -Exponenten für alle untersuchten Parameter und Aktivkohlen aufgelistet.

Tabelle 3.12: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für organische Summenparameter

Aktivkohle	SAK		DOC		CSBfilt	
	K	n	K	n	K	n
PAK C 1000 S	17,2	1,08	5,6	1,71	0,13	3,22
HKP1050	6,9	2,05	4,5	2,54	0,18	3,24
Carbopal AP	142,6	0,65	40,7	1,25	0,68	2,99
AquaSorb 5000 PAC-F	111,3	0,74	7,2	2,20	4,82	1,73
SAE Super 1	24,6	1,33	10,1	1,90	1,86	2,08

Einheiten für Beladung und Konzentration: SAK m^{-1}/g , m^{-1} ; DOC/CSB_{fit} mg/g, mg/l

Tabelle 3.13: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für CBZ, DCF, MET und SMX

Aktivkohle	CBZ		DCF		MET		SMX	
	K	n	K	n	K	n	K	n
PAK C 1000 S	6045	0,36	6545	0,12	6447	0,39	988	0,42
HKP1050	6317	0,38	7730	0,92	7617	0,40	380	0,50
Carbopal AP	10861	0,27	7545	0,31	9291	0,35	1408	0,41
AquaSorb 5000 PAC-F	12057	0,28	13080	0,14	7627	0,42	937	0,81
SAE Super 1	5713	0,30	9122	0,37	7031	0,31	244	0,60

Einheiten für Beladung und Konzentration: $\mu\text{g}/\text{g}$, $\mu\text{g}/\text{l}$

Tabelle 3.14: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für BTA, DIATR, IPM und BZF

Aktivkohle	BTA		DIATR		IPM		BZF	
	K	n	K	n	K	n	K	n
PAK C 1000 S	2284	0,45	1304	0,02	2638	0,27	8943	0,21
HKP1050	540	0,53	1829	0,05	4606	0,32	17336	0,16
Carbopal AP	2521	0,41	6779	-0,25	8948	0,17	16819	0,21
AquaSorb 5000 PAC-F	3141	0,38	4439	0,01	6989	0,21	11557	0,29
SAE Super 1	1942	0,44	864	0,29	4544	0,18	9676	0,24

Einheiten für Beladung und Konzentration: $\mu\text{g}/\text{g}$, $\mu\text{g}/\text{l}$

Die oben genannte Reihenfolge der Adsorbierbarkeit unterscheidet sich teilweise von der Reihenfolge der K-Werte, die als ein Maß für die Adsorbierbarkeit dienen können. Insbesondere Amidotrizoesäure bildet eine Ausnahme. Hier ist zu beachten, dass der Verlauf der Freundlich-Isothermen nur eine sehr geringe Übereinstimmung mit dem Verlauf der Messwerte aufweist. So sollten negative Werte für n bei einer Adsorptionsisotherme eigentlich nicht vorkommen. Trotz der deutlich höheren K-Werte von Amidotrizoesäure im Vergleich zu Sulfamethoxazol, ist die Adsorbierbarkeit insgesamt schlechter, wie in Bild 3.7 zu sehen ist.

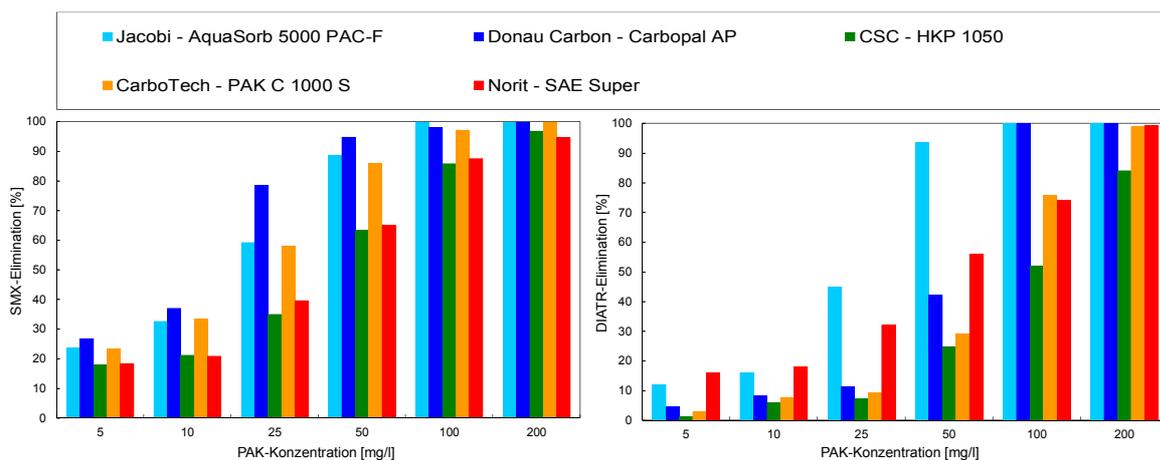


Bild 3.7: Eliminationsraten für Sulfamethoxazol (links) und Amidotrizoesäure (rechts) nach 24 h Kontaktzeit bei verschiedenen PAK-Konzentrationen mit Ablauf der KA Schwerte (DOC = 4,2 mg/l)

Ergebnisse der PAK-Adsorptionsversuche mit Ablauf KA Wuppertal-Buchenhofen

Die Adsorptionsversuche mit Ablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen dienen einerseits dazu, die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse mit Ablauf der KA Schwerte auf das Wuppertaler Abwasser zu prüfen. Andererseits sollte der Einfluss der unnatürlich hohen Spurenstoffkonzentrationen während der Adsorptionsversuche auf die Versuchsergebnisse untersucht werden. Sowohl die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit der einzelnen Substanzen als auch die Adsorptionsleistung der einzelnen PAK waren übertragbar.

In Bild 3.8 werden am Beispiel von Sulfamethoxazol die Eliminationsraten bezogen auf die Kläranlagenabläufe Schwerte und Wuppertal-Buchenhofen gegenüber gestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Abwassermatrix keinen Einfluss auf die Reihenfolge der Adsorptionsleistungen der einzelnen PAK hat. Die absoluten Eliminationsraten sind im Ablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen jedoch durchgehend niedriger als im Ablauf der KA Schwerte. Dies lässt sich mit stärker konkurrierender Adsorption aufgrund des in Wuppertal-Buchenhofen annähernd doppelt so hohen DOC erklären. Ein weiterer erwähnenswerter Punkt sind die höheren Eliminationsraten der SAE Super-Chargen 2 und 3 gegenüber der in

den Adsorptionsversuchen mit Schwerter Abwasser genutzten Charge 1. Die Ergebnisse der übrigen Vergleichsversuche mit Wuppertaler Abwasser können dem Anhang in Bild A 3.26, Bild A 3.27 und Bild A 3.28 entnommen werden.

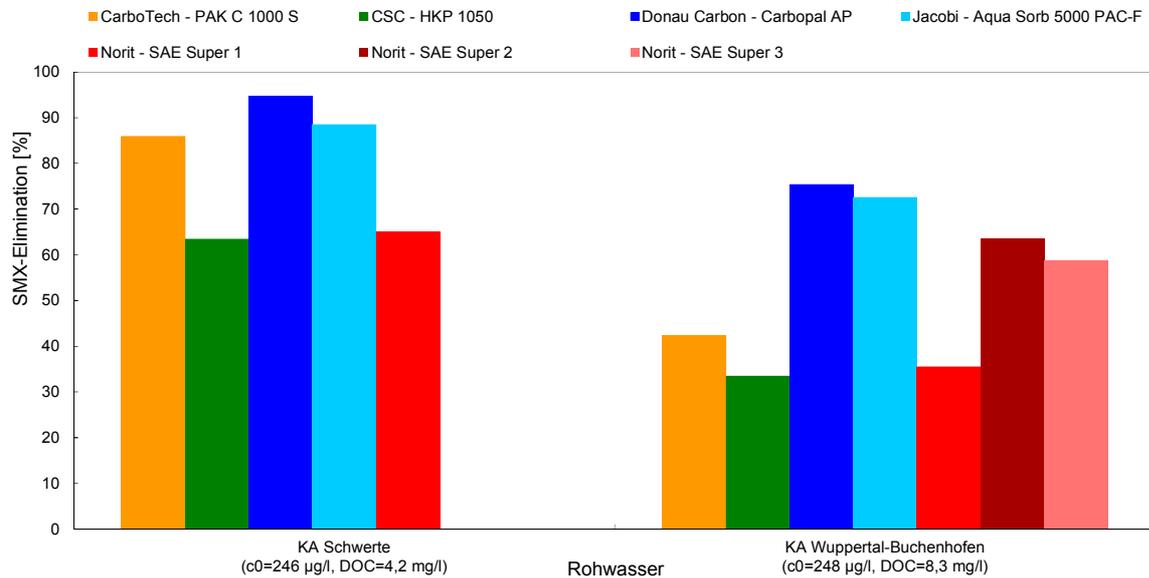


Bild 3.8: Sulfamethoxazol-Eliminationsraten für 50 mg PAK/l (bezogen auf die Abläufe der KA Schwerte und KA Wuppertal-Buchenhofen)

Die Adsorptionsversuche mit realen Spurenstoffkonzentrationen bestätigen die Reihenfolge der Spurenstoffadsorbierbarkeit für Carbamazepin, Diclofenac, Benzotriazol, Sulfamethoxazol und Amidotrizoesäure. Iopromid dagegen lässt sich deutlich schlechter adsorbieren als in den Adsorptionsversuchen mit Abwasser der KA Schwerte.

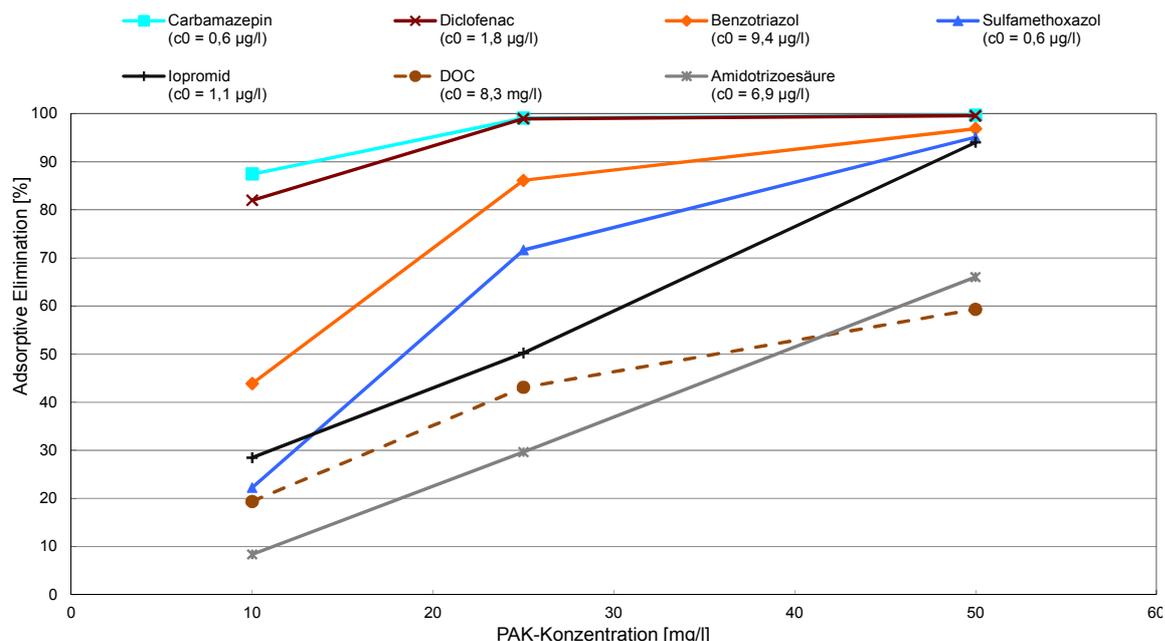


Bild 3.9: Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit PAK Carbopal AP bei realen Spurenstoffkonzentrationen in Ablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen

Der Vergleich der Eliminationsraten in Abwasser mit realen sowie mit erhöhten Spurenstoffkonzentrationen in Bild 3.10 zeigt, dass in Abwasser mit realen Spurenstoffkonzentrationen durchgehend höhere Eliminationsraten erzielt werden. Eine mögliche Erklärung ist die höhere Beladung der PAK bei höherer Rohwasserkonzentration. Somit erlauben Versuche mit erhöhten Spurenstoffkonzentrationen durchaus eine qualitative jedoch nur eingeschränkt eine quantitative Aussage zu adsorptiven Eliminationsraten in realen Abwässern.

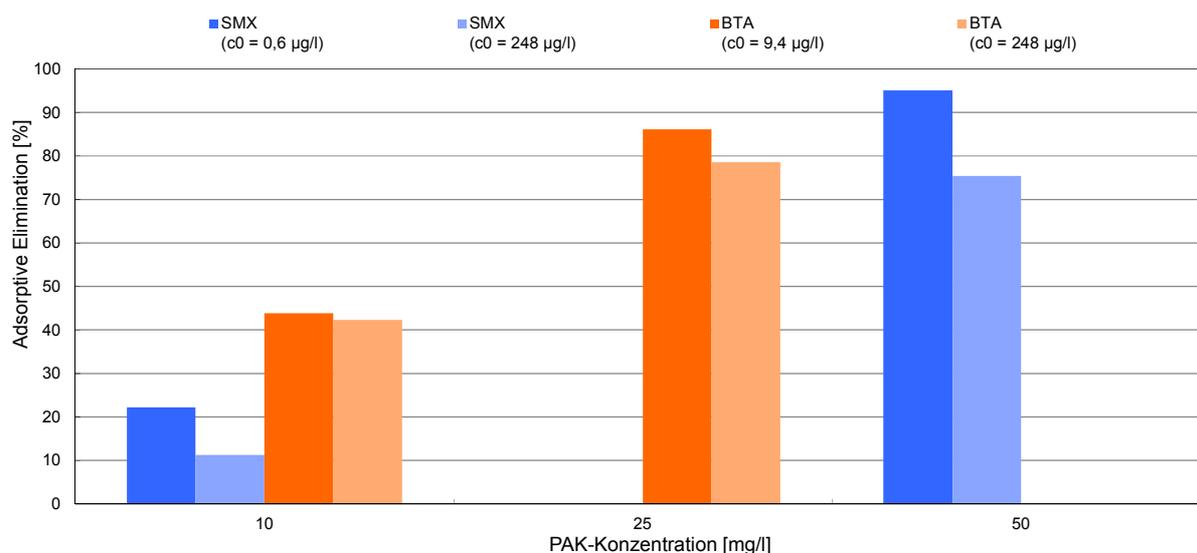


Bild 3.10: Adsorptive Eliminationsraten der PAK Carbopal AP für Sulfamethoxazol und Benzotriazol bezogen auf den Ablauf der KA Wuppertal-Buchenhofen bei realen sowie erhöhten Spurenstoffkonzentrationen

3.2.3 PAK – Bewertung

Allgemein ist zu beobachten, dass die auf dem Rohstoff Braunkohle basierenden Aktivkohlen bei allen Parametern die besten Ergebnisse erzielen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der größere Anteil an Makroporen an der Porenstruktur dieser Aktivkohlen. Dies bestätigt die Ergebnisse der granulierten Aktivkohlen, wonach die Adsorptionsleistung in einer Abwasser-matrix mit vielen Substanzen von großer Molekülgröße durch einen großen Anteil an Meso- und Makroporen verbessert wird. Einschränkend muss erwähnt werden, dass sich die ermittelten Adsorptionseigenschaften in anderen Rohwässern anders darstellen können.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Eliminationsleistung erwartungsgemäß einerseits von der zu adsorbierenden Substanz und andererseits von der verwendeten Aktivkohle abhängt.

Eine Einordnung der Aktivkohlen kann nur substanzspezifisch erfolgen, da sich hier teils deutliche Unterschiede ergeben, wie Tabelle 3.15 zu entnehmen ist. Trotz der in dieser Tabelle scheinbar mittelmäßigen Adsorptionsleistung der PAK SAE Super fiel die Wahl der PAK für die Versuche in Wuppertal-Buchenhofen auf dieses Produkt. Einerseits waren die verhältnismäßig schlechten Versuchsergebnisse mit andern Produktionschargen des gleichen Produkts nicht reproduzierbar. Es wurden vielmehr Adsorptionsleistungen ähnlich den beiden Braunkohle-PAK Aqua Sorb und Carbopal AP beobachtet. Andererseits wurde SAE Super vielfach in anderen Projekten zur Entfernung organischer Substanzen aus Abwässern eingesetzt, weshalb somit eine bessere Vergleichbarkeit der großtechnischen Versuchsergebnisse möglich ist.

Tabelle 3.15: Reihenfolge der Pulveraktivkohlen hinsichtlich ihrer Adsorptionsleistung in den Adsorptionsversuchen mit Ablauf KA Schwerte

Parameter	Klassifizierung
SAK254	Aqua Sorb, Carbopal AP > SAE Super 1*, HKP 1050 > PAK C 1000 S
DOC	Carbopal AP > Aqua Sorb > SAE Super 1* > HKP 1050 > PAK C 1000 S
CSB _{fit}	Aqua Sorb, Carbopal AP > SAE Super 1*, HKP 1050 > PAK C 1000 S
CBZ	Aqua Sorb > Carbopal AP > HKP 1050 > PAK C 1000 S > SAE Super 1*
DCF	Carbopal AP > Aqua Sorb > HKP 1050 > SAE Super 1* > PAK C 1000 S
MET	Aqua Sorb > Carbopal AP > HKP 1050 > PAK C 1000 S > SAE Super 1*
SMX	Carbopal AP > Aqua Sorb, PAK C 1000 S > SAE Super 1*, HKP 1050
BTA	Aqua Sorb > PAK C 1000 S > Carbopal AP > SAE Super 1* > HKP 1050
DIATR	Aqua Sorb > SAE Super 1* > Carbopal AP > PAK C 1000 S > HKP 1050
IPM	Carbopal AP > HKP 1050, Aqua Sorb > SAE Super 1* > PAK C 1000 S
BZF	Carbopal AP > Aqua Sorb > HKP 1050 > SAE Super 1* > PAK C 1000 S

* Versuche mit anderen als der hier verwendeten Charge SAE Super haben deutlich bessere Adsorptionsleistungen gezeigt.

3.3 Zusammenfassung zur Auswahl geeigneter Kohlen

Die Versuche zur Beurteilung von Aktivkohlen in Korn- und in Pulverform haben gezeigt, dass neben der inneren Oberfläche vor allem die Porengrößenverteilung von entscheidender Bedeutung für die Adsorptionsleistung in Wässern mit organischer Hintergrundbelastung aus Kläranlagen ist. Aktivkohlen mit einem größeren Anteil an Meso- und Makroporen sind hier in der Lage höhere Eliminationsraten zu erzielen als Kohlen mit engeren Porengrößen. Dieser Faktor kann durch die Wahl des Ausgangsrohstoffs der Aktivkohle beeinflusst werden. Hier ist Braunkohle bei Pulveraktivkohlen besonders gut für diesen Zweck geeignet. Bei den granulierten Aktivkohlen, die aus Gründen der Abriebfestigkeit in der Regel auf dem Rohstoff Steinkohle basieren, kann die Porengröße dagegen über das Aktivierungsverfahren beeinflusst werden. Reaktivates haben größere Poren als Frischkohlen und zeigen daher in der Regel bessere Adsorptionseigenschaften.

Es wurde gezeigt, dass Adsorptionsversuche mit erhöhter Spurenstoffkonzentration geeignet sind, eine vergleichende qualitative Aussage über die Adsorptionsleistung verschiedener Aktivkohlearten zu treffen. Die zu erwartenden Eliminationsraten in Wässern mit realen Spurenstoffkonzentrationen sind bei sonst identischen Inhaltsstoffen höher.

In den Kleinfilterschnelltests wurden die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen für aufgemahlene granulierten Aktivkohlen bestätigt, was die Adsorptionsleistung der Aktivkohlen sowie die Adsorbierbarkeit der Spurenstoffe betrifft.

Während die Adsorbierbarkeitsreihenfolge bei den leicht adsorbierbaren Substanzen je nach Abwasser und Aktivkohle stärker variiert, zeigt sich für die schlechter adsorbierbaren Spurenstoffe und organischen Summenparameter in der Regel die Reihenfolge Sulfamethoxazol > SAK₂₅₄ > Amidotrizoesäure = DOC > CSB_{fit}. Somit scheinen die einfach messbaren Parameter SAK₂₅₄ und DOC gut geeignet zu sein, um die Adsorptionsleistung für schlecht adsorbierbare organische Spurenstoffe abzuschätzen.

4 Einsatz von GAK im Filterbett (Düren-Merken)

4.1 Kläranlage Düren-Merken

Die Kläranlage Düren-Merken (KA Düren) liegt nördlich der Stadt Düren. Das Einzugsgebiet der Anlage umfasst neben der Stadt Düren zahlreiche weitere Ortslagen. Die Ausbaugröße der KA Düren beträgt 310.000 EW. Der zufließende Abwasserstrom ist durch einen erheblichen industriell-gewerblichen Anteil geprägt (Anteile jeweils etwa hälftig). Die organische Belastung wird maßgeblich durch die ortsansässige Papierindustrie bestimmt, so dass die Anschlussgröße ca. 430.000 EW beträgt, bedingt durch die hohen industriell verursachten Frachten leicht abbaubarer Kohlenstoffverbindungen. Im Bezug auf die P- und N-Elimination sind ausreichende Reserven vorhanden. Die Anlage ist als Belebungsstufe mit Vor- und Nachklärung und anschließender Filtration ausgeführt. Eine anaerobe Stabilisierung des Schlammes erfolgt in der KA Düren seit Mitte 2010 im Regelbetrieb. Der ausgefaulte Primär- und Überschussschlamm wird nach maschineller Entwässerung vor Ort teilgetrocknet und in einem Wirbelschichtofen verbrannt. Aufgrund des hohen BSB₅-Gehaltes im Abwasser liegen nahezu ideale Verhältnisse für die biologische Umsetzung der Inhaltsstoffe vor. Auf den Einsatz von Fällmitteln zur Phosphorelimination kann zumeist verzichtet werden. Lediglich während gleichzeitig auftretender Betriebspausen in indirekt einleitenden Industriebetrieben z. B. zur Weihnachtszeit kann eine Phosphorfällung mittels Eisen(III)-Chlorid erforderlich werden.

Im Zulauf zur Kläranlage sind durchschnittlich ca. 600 mg/l CSB enthalten. Der Überwachungswert für CSB der KA Düren liegt bei 75 mg/l (Eigenerklärung 55 mg/l).

4.1.1 Filter und Filterschichtenaufbau

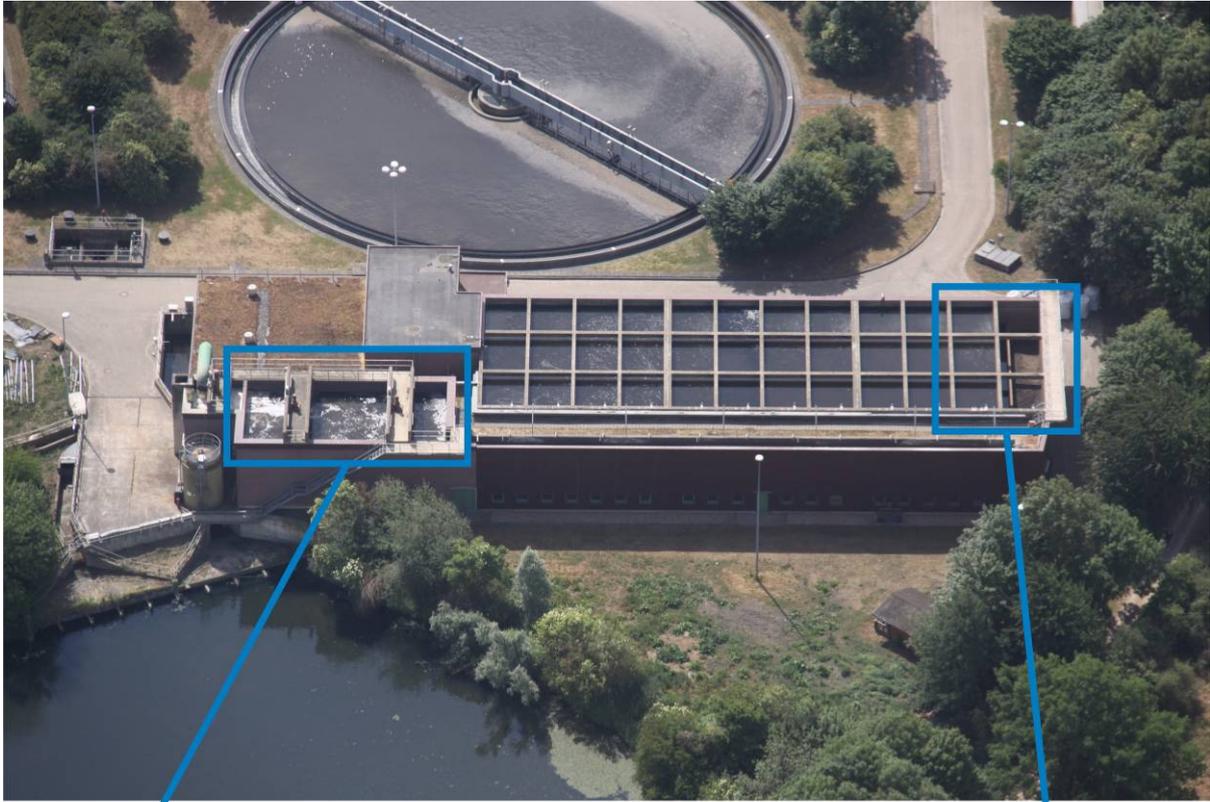
Der Filter wurde im Rahmen der Ertüchtigung der KA Düren zur Stickstoff und Phosphoreliminierung Anfang der 1990er Jahre errichtet und 1992 in Betrieb genommen.

Es handelt sich hierbei um einen Mehrschicht-Flockungsfilter, der eine weitergehende Feststoffentnahme hinter der Nachklärung bewirkt. Errichtet wurden zwölf abwärts durchströmte, offene Betonfilterzellen mit einer Fläche von jeweils 37,5 m². Die Beschickung der Filterzellen sowie die Abführung des Schlammwassers der Rückspülung erfolgt über eine einseitig angeordnete Spülrinne.

Die Filterschichten setzen sich gemäß Planungsunterlagen aus dem Jahr 1992 von oben nach unten aus Blähschiefer (Durchmesser: 1,4 – 2,5 mm; h = 1,2 m) und Sand (0,71 – 1,25 mm; h = 0,5 m) zusammen. Unterhalb der eigentlichen Filterschichten befinden sich

zwei Kiesschichten (jeweils 0,1 m mit einem Partikeldurchmesser von 3,15 – 5,6 mm bzw. 5,6 – 8 mm), die das Filterbett tragen (Stützschicht).

Bild 4.1 zeigt die Filterstufe der KA Düren. Unterhalb der Filter befindet sich ebenerdig der Betriebsraum der Filteranlage. In diesem sind die Leitungen, die Schieber, Klappen etc. einer jeden Filterzelle zugänglich.



Misch- und Ausgleichsbecken

VersuchsfILTERzellen 11 und 12

Bild 4.1: Luftbildaufnahme Filter (Foto: Jens Mesenholl)

Bild 4.2 zeigt eine Filterzelle und das Zulaufgerinne.



Bild 4.2: Filter der Kläranlage Düren (links: Nahaufnahme einer Filterzelle, rechts: Gesamtansicht mit Zulaufgerinne)

In Verbindung mit dem Forschungsvorhaben „Untersuchung an einer bestehenden Filterzelle mit dem Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Restverschmutzung auf der Kläranlage Düren-Merken“ (Zuwendungsbescheid vom 26.10.2011, Bezirksregierung Köln) wurde die Blähschieferschicht einer Filterzelle durch eine Schicht aus GAK ersetzt. Untersucht werden die Möglichkeiten, den bestehenden Filter so umzurüsten und den Aufbau des Filters so zu gestalten, dass unter der Maßgabe eines wirtschaftlichen Betriebs neben der bestmöglichen Eliminationsleistung des CSB bzw. relevanter Spurenstoffe eine gute Partikelabscheidung erfolgt.

4.1.2 Betrieb und Rückspülung des Filters

Der Filter ist für einen maximalen Durchsatz von 6.000 m³/h ausgelegt. Die automatische Steuerung des Filters über das Prozessleitsystem (PLS) genügt folgenden Kriterien:

- Alle Filterzellen haben die gleiche Überstauhöhe, da sie über ein gemeinsames Zulaufgerinne nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren mit Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärung versorgt werden.
- Der Durchfluss wird bei allen beschickten Filterzellen auf den gleichen Wert über einen separaten Schieber im Ablaufrohr jeder Filterzelle geregelt.
- Bei Unterschreitung des Durchsatzes von 200 m³/h pro Filterzelle durch geringen Filterzulauf werden solange einzelne Filterzellen außer Betrieb gesetzt, bis der Durchsatz je Filterzelle den Wert von 200 m³/h stabil überschreitet.
- Bei Überschreitung des Durchsatzes von 300 m³/h pro Filterzelle durch erhöhten Filterzulauf werden sukzessive Filterzellen wieder in Betrieb genommen. Wenn bereits alle Filterzellen in Betrieb genommen sind, wird der Durchfluss der Filterzellen durch Öffnen der Ablaufschieber so lange gesteigert, bis maximal 6.000 m³/h (500 m³/h pro Filterzelle) über den Filter abgeführt werden können.

Nach einer gewissen Laufzeit müssen die Filterzellen zur Entfernung der in ihnen abgeschiedenen Feststoffe und damit zur Wiederherstellung der Filterleistung rückgespült werden. Dazu wird die zu spülende Filterzelle mittels Schieber vom Zulaufgerinne getrennt. Das in der Filterzelle vorhandene Wasser wird abfiltriert bis sich der Überstau unterhalb der Spülrinne bzw. kurz oberhalb des Filtermaterials befindet.

Die Spülung erfolgt zunächst mit Luft zum Aufbrechen der Verblockungen und anschließend mit Wasser zum Austrag der Verschmutzungen über die Spülrinne, die sich einseitig in jeder Filterzelle befindet. Ausgelöst wird die Filterspülung, sobald eines der folgenden Kriterien erfüllt wird:

- Zeitkriterium: Filtrationszeit länger als 16 h
- Mengenkriterium: Filtrierte Menge größer als 6.000 m³
- Druckkriterium: Da der Druckabfall im Filterbett auch von der Filtrationsgeschwindigkeit abhängig ist, bildet das Leitsystem den Quotienten aus Differenzdruck im Filterbett und aktueller Filtrationsgeschwindigkeit, den sogenannten Verschmutzungsgrad. Dieser darf 0,5 mbar/m³h nicht überschreiten.

Einen Überblick der Betriebsparameter des Filters gibt Tabelle 4.1:

Tabelle 4.1: Eckdaten des Filters Kläranlage Düren-Merken

Anzahl Filterzellen	12
Filterfläche	12 * 37,5 m ² = 450 m ²
Durchsatz Filter	Trockenwetter (TW): bis 3.000 m ³ /h; Regenwetter (RW): bis 6.000 m ³ /h
Filtrationsgeschwindigkeit	v _{TW} = 7,5 m/h; v _{RW} = 14 m/h
Überstauhöhe	2,4 m
Ø Betriebsstunden je Zelle bis zum Rückspülen	ca. 8 – 16 h

Der Flockungsfilter wurde ursprünglich zum kontinuierlichen Betrieb mit dem Fäll-/Flockungsmittel Eisen(III)-Chlorid vorgesehen. Aufgrund der Abwasserzusammensetzung ist eine reguläre Eisen-Dosierung nicht erforderlich, um die geforderten Grenzwerte einzuhalten.

Das Filterspülprogramm wurde seit Inbetriebnahme des Filters 1992 immer wieder angepasst. Insbesondere wurden die nach den Planungsunterlagen vorgesehenen Wasser-rückspülgeschwindigkeiten auf etwa die Hälfte reduziert. Seit 2011 werden die Filterzellen nach dem im Bild 4.3 dargestellten automatischen Spülprogramm gereinigt.

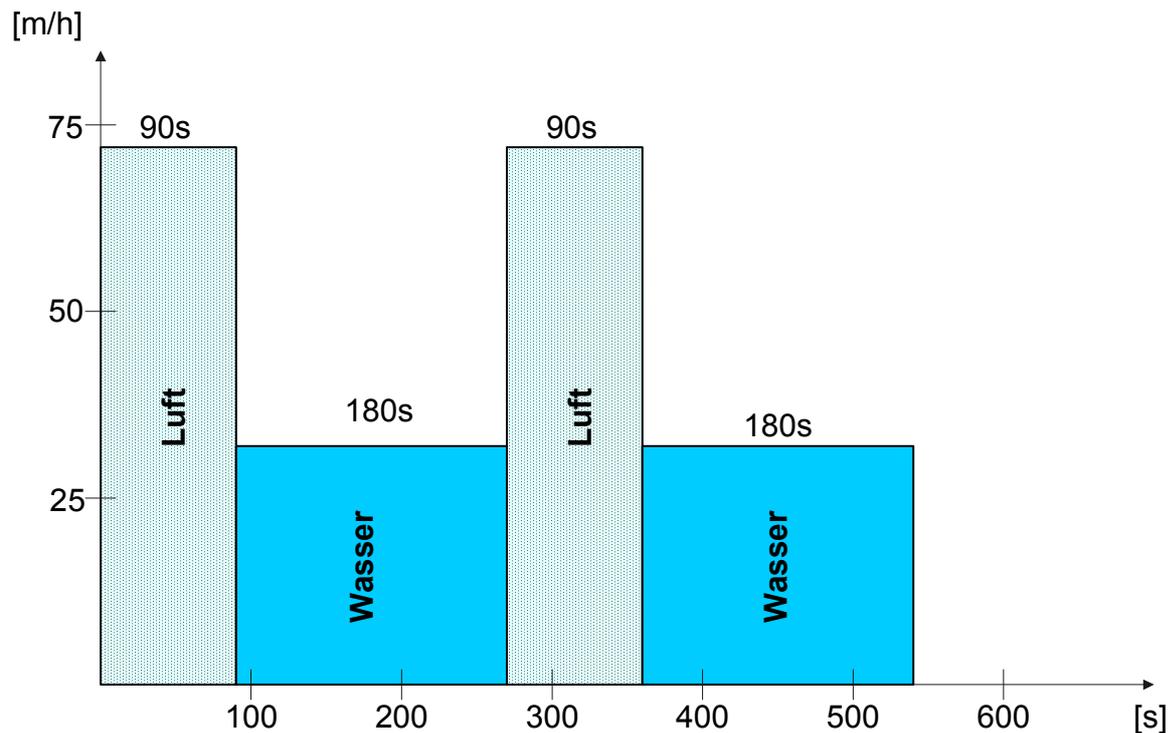


Bild 4.3: Spülprogramm des Filters (alle Filterzellen außer GAK-Filterzelle), Stand 06/2011

4.2 Vorversuche im halbtechnischen Maßstab

Die Rückspülung von Filtern erfolgt nach einem Spülregime, das in Abhängigkeit vom zu filtrierenden Medium, hier dem Ablauf der Nachklärung, dem Filtermaterial, der Filterschichtung sowie weiteren Randbedingungen abhängen kann. Daher gibt es auch keine Norm für Spülkurven, die für ein bestimmtes Material unter Einbeziehung von bestimmten Randbedingungen ein Spülregime vorgibt.

Beim Einsatz von granulierter Aktivkohle (GAK) sind für das Rückspülverhalten u. a. die Dichte und die Korngröße des Materials entscheidend. Die Dichte ist neben dem Ausgangsmaterial im Wesentlichen vom Aktivierungsgrad der Kohle abhängig, die Einstellung der Korngröße eines Aktivkohleproduktes erfolgt durch entsprechende Siebung.

Daher waren in Vorversuchen verschiedene mögliche einsetzbare GAK auf ihr Rückspülverhalten hin zu untersuchen. Ziel war es hierbei, vergleichbare Spülkurven für verschiedene GAK zu ermitteln und das Verhalten der GAK bei Luft-, Luft/Wasser- und Wasserspülungen zu zeigen.

4.2.1 Versuchsaufbau

Der in den Voruntersuchungen im Rahmen einer Diplomarbeit (LEHDE, 2010) entwickelte Versuchsaufbau ist eine Nachbildung des Flockungsfilters der Kläranlage Düren im Maßstab 1:2 in Bezug auf die Schichthöhen. Er besteht aus einer 1,20 m hohen Glassäule (Durchmesser 150 mm) und einer darauf befestigten 1,20 m hohen Acrylglassäule (Durchmesser 144 mm), die zusammen eine 2,40 m hohen Versuchsfilterschicht darstellen. Bild 4.4 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus. Unterhalb der Filtrationssäule befinden sich mittig ein Zu- und ein Auslauf für das Filtrat und die Spülmedien. Über dem Einlass ist eine horizontal eingelassene Lochplatte (Durchmesser der Löcher 1,6 mm), welche die Funktion des Düsenbodens übernimmt. Die Lochplatte trägt eine zweifach klassierte Stützschiefer aus Rollkies sowie die eigentliche Filterschicht (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Vergleich der Filterschichten des Flockungsfilters der KA Düren und des Versuchsfilters

Aufbau des Filters KA Düren			Aufbau des Versuchsfilters		
Körnung	Material	Schichthöhe	Körnung	Material	Schichthöhe
3,15 – 5,6 mm	Kies	100 mm	2,00 – 6,00 mm	Kies	50 mm
5,00 – 8,00 mm	Kies	100 mm	6,00 – 8,00 mm	Kies	50 mm
0,71 – 1,25 mm	Quarzsand	600 mm	0,70 – 1,20 mm	Quarzsand	300 mm
1,4 – 2,5 mm	Hydroanthrazit/ Blähschiefer	1.200 mm	diverse (s. u.)	GAK	600 mm

Auf einer Höhe von 1,20 m sind vier gleichmäßig verteilte seitliche Auslässe angebracht, die über ein Ventil abgesperrt werden können. Diese übernehmen die Funktion der Überlaufkante des Filters. Bei einer Einbauhöhe von 0,85 m Filtermaterial besteht ein Freibord von 0,30 m. Am oberen Ende der Säule befindet sich ein weiterer Auslauf, der die Druckhöhe von 2,19 m einstellt.

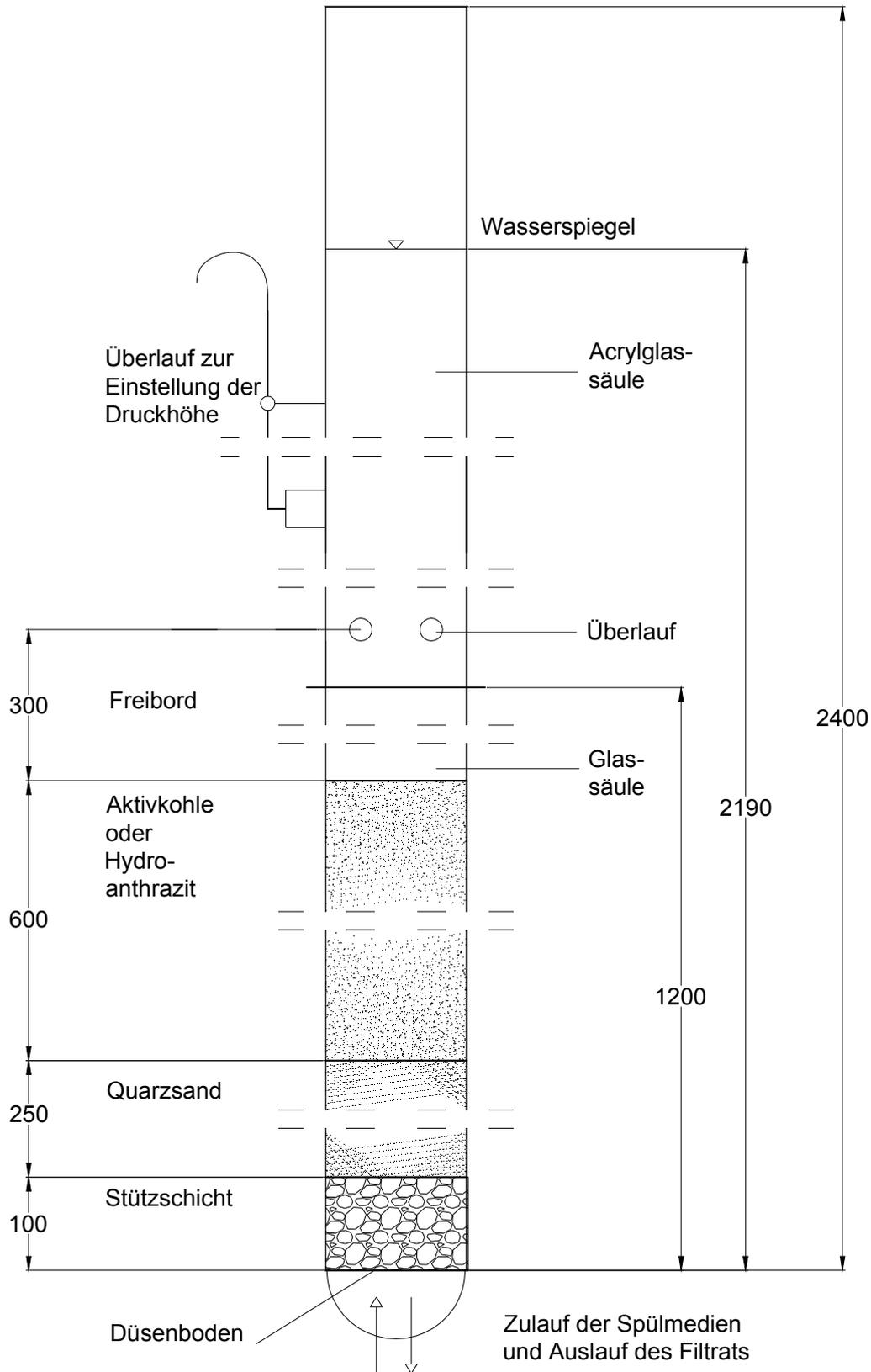


Bild 4.4: Systemskizze des Versuchsaufbaus (LEHDE, 2010)

Der Zufluss des Spülwassers wird über zwei Nadelventile gedrosselt und über ein magnetisch induktives Durchflussmessgerät (MID) gemessen. Die Luft zur Spülung wird über ein Durchflussmessgerät mit Schwebekörper (für Luftdurchsätze zwischen 28 und 250 l/min) gemessen und ebenfalls mittels eines Nadelventils reguliert.

Für die Untersuchungen wurden sowohl Trinkwasser als auch ein Modellabwasser verwendet (s. Tabelle 4.3). Für die Untersuchungen der Filtrationsleistung und des Schmutzstoffrückhalts im Filterbett wird Modellabwasser mit einer Schlauchpumpe in die Säule gefördert. Überschüssiges Modellabwasser läuft über einen Ablauf zurück in den Abwasserbehälter.

Tabelle 4.3: Spülwasserarten und Untersuchungsziele

Ziel der Untersuchung	verwendetes Wasser
Ausdehnungsverhalten	Trinkwasser
Abrasionseigenschaften	Trinkwasser
Schmutzstoffrückhalt und -durchbruch	Modellabwasser
Filterstandzeiten und -geschwindigkeiten	Modellabwasser

Die Luft zur Spülung wurde über einen Kompressor mit 2 bar bereitgestellt und über ein Nadelventil dosiert. Für die Untersuchungen des Ausdehnungs- und Abrasionsverhaltens der Aktivkohle wurde der Versuchsfilter mit Luft und Wasser gespült. Um die Ergebnisse miteinander vergleichbar zu machen, wurde nicht filtriertes Abwasser sondern Trinkwasser verwendet. Durch einen Wasserdruck von 7 bar auf dem Wasseranschluss bedurfte es keiner Spülwasserpumpe. Die Temperatur des Trinkwassers lag im Bereich von 15,7 bis 17,4°C. Mit Hilfe eines Temperaturkorrekturfaktors wurden alle Spülgeschwindigkeiten auf 20°C normiert (ATV-A 203, 1995). Für die Untersuchungen zur Filtrationsleistung, der Filterstandzeit und dem Rückhalt der Schmutzstoffe im Filterbett wurde ein Modellabwasser, ein Gemisch aus Trinkwasser und Abwasser aus einer biologischen Stufe, verwendet. Es stellte mit durchschnittlich 60 mg/l abfiltrierbarer Stoffe den Zulauf des Filters in Düren im Regenwetterfall dar.

Die Spülwasserbeprobung zur Überprüfung auf Abrasion wurde mit einem Schwarzband Schnellfilterpapier durchgeführt. Das Filtrat des Versuchsfilters wurde über ein Blauband Langsamfilterpapier filtriert.

4.2.2 Versuchsdurchführung

Es wurden sieben unterschiedliche frische und reaktivierte GAK und eine zylindrische Formkohle hinsichtlich des Spülverhaltens untersucht. Das Ausgangsmaterial aller GAK war Steinkohle. Die GAK lagen in drei unterschiedlichen Körnungsbändern vor. In Tabelle 4.4 sind die Herstellerangaben der untersuchten frischen GAK aufgeführt. Tabelle 4.5 führt die Herstellerangaben der reaktivierten Aktivkohlen auf. Alle untersuchten GAK weisen eine Schüttdichte um 500 kg/m^3 auf und haben eine körnige Form, nur die Formkohle ist zylindrisch gepresst..

Tabelle 4.4: Herstellerangaben der frischen GAK

Produktname	Einheit	GAC 1240 EN	Hydraffin XC 30	HC 1050	HC 900	HCZ 4
Hersteller	-	Norit	Donau Carbon	CSC	CSC	CSC
Körnung	[mm]	0,425 – 1,7	0,6 – 2,36	0,6 – 2,5	1,4 – 2,5	4
Form		körnig	körnig	körnig	körnig	zylindrisch
Iodadsorption	[mg/g]	1025	950	> 1050	900	950
Schüttdichte	[kg/m ³]	450	470	< 500	500	500
Schüttdichte nach Spülung	[kg/m ³]	400	430	k. A.	k. A.	k. A.
Aschegehalt	[%]	8%	k. A.	< 14%	16%	12%
Oberfläche (BET)	[m ² /g]	1150	1000	> 1050	850	950

Tabelle 4.5: Herstellerangaben der reaktivierten GAK

Produktname	Einheit	Hydraffin WR	NRS GA 0,5–2,5	HCR 700
Hersteller	-	Donau Carbon	Norit	CSC
Körnung	[mm]	0,425 – 1,70	0,5 – 2,5	1,4 – 2,5
Form		körnig	körnig	körnig
Iodadsorption	[mg/g]	k. A.	850	700
Schüttdichte	[kg/m ³]	k. A.	500	k. A.
Schüttdichte nach Spülung	[kg/m ³]	k. A.	430	k. A.
Aschegehalt	[%]	k. A.	k. A.	14%
Oberfläche (BET)	[m ² /g]	k. A.	975	700

Die Spülung des Filters der KA Düren erfolgt mit zwei getrennten Luft- und Wasserspülungen. Bei Einsatz von GAK als Filtermaterial muss aufgrund der vom derzeit eingesetzten Filtermaterial Hydroanthrazit/Blähschiefer abweichenden Dichte das Spülprogramm angepasst werden, damit Materialverluste vermieden werden.

Um das Expansionsverhalten der möglichen im Filter der KA Düren zu verwendenden GAK zu ermitteln, wurden sukzessive die Wasserspülgeschwindigkeiten schrittweise um jeweils 5 m/h gesteigert, bis es zu einem Austrag über die Spülkante der Versuchsfiltersäule kam bzw. die maximale Spülgeschwindigkeit von 70 m/h erreicht wurde.

Aufgrund der zu erwartenden Materialabrasion durch die starke Durchmischung des Filterbettes durch die Luftspülung wurde untersucht, ob auf eine Luftspülung verzichtet werden kann. Daher wurden die Filtrationsleistung und der Rückhalt von Schmutzstoffen bei Filtrationen mit zwei unterschiedlichen Spüleinrichtungen untersucht. Das erste Spülprogramm beinhaltete zwei Luftspülphasen mit anschließender Wasserspülung, das zweite Spülprogramm bestand aus einer reinen Wasserspülung.

Die Untersuchungen zum Feststoffrückhalt und der Abrasion erfolgten mit der Frischaktivkohle HC 900, da es hier weniger auf das Rückspülverhalten, sondern auf die Ermittlung der Gleichwertigkeit der Filtrationsleistung und auf die Abrasion der GAK im direkten Vergleich mit der im Filter Düren befindlichen Hydroanthrazit-/Blähschieferkörnung ankam. Für diese Untersuchung wurden je Spülprogramm zehn Filtrationen mit anschließenden Spülungen durchgeführt. Die Filtrationen begannen ohne eine Drosslung oder Regulierung bei größtmöglicher Filtrationsgeschwindigkeit, welche bei steigender Filterbettbeladung zunehmend geringer wurde. Die Filtration endete, sobald die Filtrationsgeschwindigkeit unter 5 m/h sank. Die Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit geht einher mit einer Zunahme des Druckabfalls innerhalb des Filters, der in den Vorversuchen nicht ermittelt wurde. Für den Vergleich der sich aufbauenden Filterdrücke wurde die Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit aufgezeichnet. Der VersuchsfILTER erlaubte nur eine geringe Filterbettbeladung. Daher wurde die Spüldauer im Vergleich zum Filter der KA Düren verkürzt.

Für die für die Versuche mit Modellabwasser gewählte Aktivkohle HC 900 war bei einer Spülgeschwindigkeit von 55 m/h eine Filterbettausdehnung von 20 % zu erwarten. Zum Austreiben der Restluft und zum Wiederherstellen der Filtrationsleistung wurde jeweils 150 s mit Wasser gespült. Die Dauer der Luftspülung ist wie die der Wasserspülung auf die Hälfte der Dauer in Düren reduziert. Das Spülprogramm mit der Luftspülung ist in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: Spülprogramm mit Luft für die Untersuchung der Filterleistung

Prozessschritt	modifizierte Dauer	modifizierte Spülgeschwindigkeit
Absenken des Wasserspiegels		
Luftspülung	45 s	69 m/h
Wasserspülung	150 s	55 m/h
Luftspülung	90 s	69 m/h
Wasserspülung	150 s	55 m/h
Spülprogrammende		

Das zweite Spülprogramm ohne Luftspülung ist in Tabelle 4.7 dargestellt. Es besteht nur aus einer 300 s dauernden Wasserspülung mit einer Wassergeschwindigkeit von ebenfalls 55 m/h.

Tabelle 4.7: Spülprogramm ohne Luft für die Untersuchung der Filterleistung

Prozessschritt	modifizierte Dauer	modifizierte Spülgeschwindigkeit
Absenken des Wasserspiegels		
Wasserspülung	300 s	55 m/h
Spülprogrammende		

4.2.3 Ergebnisse: Filterbettexpansion

Zur Entfernung der in einem Flockungsfilter abgelagerten Partikel und damit zur Wiederherstellung der ursprünglichen Filterleistung ist eine regelmäßige Spülung erforderlich. Dazu ist eine bestimmte Wasserspülgeschwindigkeit erforderlich, um die abgeschiedenen Schmutzpartikel bestmöglich auszutragen. Ob die erforderliche Geschwindigkeit erreicht ist, wird in der Regel durch die Expansion des Filterbettes gemessen.

MEYER (1979) stellt bei einer Bettexpansion von 20 % den effektivsten Schmutzaustrag bei der Wasserspülung fest. Gemäß WARDEN (1983) hat sich eine Betausdehnung von 20–25 % in der Praxis als hinreichend erwiesen, die Spülgeschwindigkeit muss der Wassertemperatur angepasst werden (WARDEN, 1983). Die hinreichende Spülgeschwindigkeit liegt oberhalb des Lockerungspunkts (Mindestfluidisationsgeschwindigkeit) und sollte einer Expansion von 10 – 25 % entsprechen (DVGW, 2005a).

Im Flockungsfilter der KA Düren darf das Filtermaterial max. 30 % expandieren, bevor Material über die Ablaufkante des Filters ausgetragen wird. Spülgeschwindigkeiten größer 70 m/h können am Filter der KA Düren nicht erreicht werden und wurden somit in den Vorversuchen nicht untersucht.

Die Darstellung der Expansionskurven aller untersuchten Materialien ist in Bild 4.5 zu sehen. Durch Ablesen der Geschwindigkeiten und Filterbettexpansion ist ein Fehler von bis zu 2 % möglich, hinzu kommt die Messgenauigkeit von $\pm 0,4$ % des MID (KROHNE, 2010). Die Filterbettausdehnung im Versuchsstand wurde bei Spülwassertemperaturen zwischen 15,7 und 17,4°C ermittelt und ist in Bild 4.5 auf 20°C normiert dargestellt.

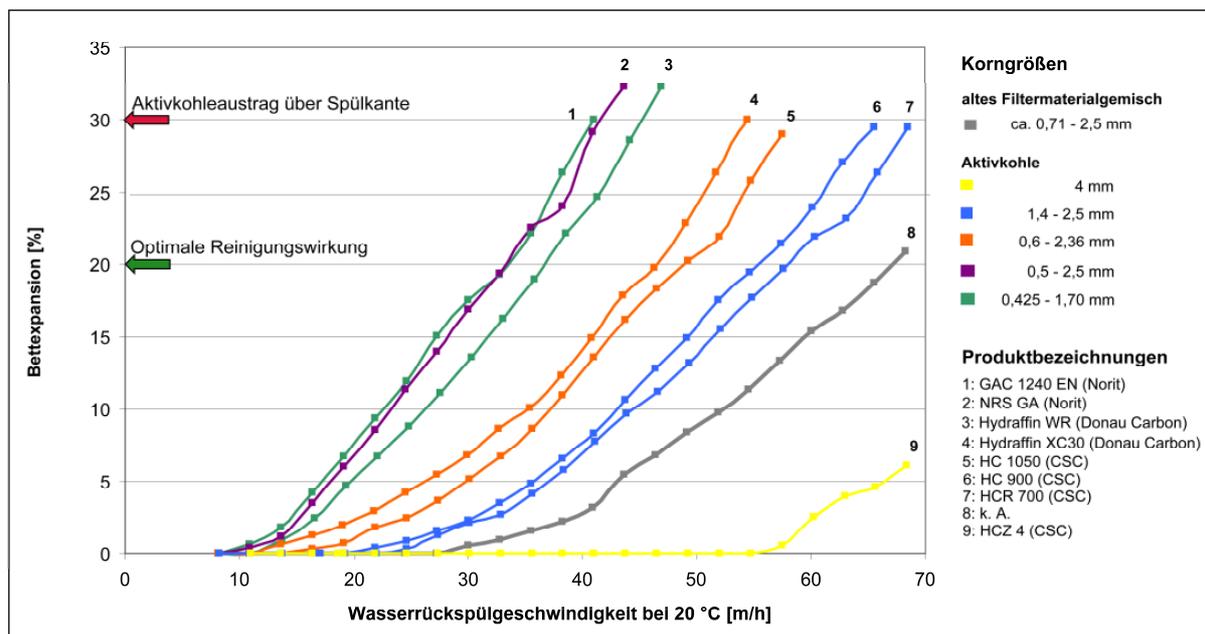


Bild 4.5: Expansionskurven des Filterbettes mit den untersuchten GAK und dem alten Filtermaterialgemisch

Die Mindestfluidisationsgeschwindigkeit und die Spülgeschwindigkeit bei 20 % Filterbettexpansion aller untersuchten GAK und des untersuchten alten Filtermaterials sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die angegebene Spülgeschwindigkeit für 20 % Filterbettausdehnung wurde über lineare Interpolation aus den Messergebnissen gebildet.

Tabelle 4.8: Charakteristische Spülgeschwindigkeiten der untersuchten GAK

Filtermaterial	Mindestfluidisationsgeschwindigkeit	Spülgeschwindigkeit für 20% Ausdehnung
NRS GA	8,2 m/h	33,3 m/h
GAC 1240 EN	9,3 m/h	33,5 m/h
Hydraffin WR	11,6 m/h	36,8 m/h
Hydraffin XC 30	12,0 m/h	46,5 m/h
HC 1050	15,9 m/h	48,9 m/h
HC 900	20,2 m/h	55,4 m/h
HCR 700	22,3 m/h	57,9 m/h
altes Filtermaterial	27,8 m/h	67,1 m/h
HCZ 4	55,8 m/h	nicht erreicht

Die klare Schichtgrenze zwischen der jeweiligen GAK und dem darunter liegenden Sand wird durch Luftspülung prinzipbedingt zerstört (Bild 4.6, l.), durch anschließende Wasserspülung mit hinreichender Geschwindigkeit (oberhalb des Lockerungspunktes des Filtermaterials) aber wieder hergestellt (Bild 4.6, r.).



zerstörte Schichtung des Filteraufbaus durch Luftspülung



nach Wasserspülung oberhalb des Lockerungspunkts wieder hergestellter Schichtaufbau

Bild 4.6: Auswirkung der Filterspülphasen auf den Schichtaufbau in der halb-technischen Filtersäule

4.2.4 Ergebnisse: Abrasionsverhalten der GAK bei Filterspülung

Während der Wasser- und Luftrückspülung wurde das Rückspülwasser aufgefangen und anschließend mit Unterdruck und Nutsche über ein Filterpapier abfiltriert. Das in Bild 4.7 links abgebildete Filterpapier stellt die Referenz mit reinem Trinkwasser dar. Über das in Bild 4.7 mittlere Filterpapier wurde Rückspülwasser einer Wasserspülung gegeben. Hierbei ist bis auf einige wenige, einzelne Partikel keine Aktivkohle zu erkennen. Das in Bild 4.7 rechte Filterpapier hingegen zeigt deutlich die Überführung von Aktivkohlefeinanteilen in die Wasserphase nach 60 s Luftspülung durch Schwarzfärbung des Filterpapiers.



Referenz AFS-Papier



AFS-Papier nach reiner
Wasserspülung



AFS-Papier nach Luft- und
anschließender
Wasserspülung

Bild 4.7: Visualisierung der Abrasion der GAK anhand von Filterpapier

Um auszuschließen, dass es sich um Aktivkohlestaub handelt, der bereits an der GAK haftete (z. B. Entstehung schon bei der Herstellung und/oder dem Transport), wurde eine Intensivluftspülung der GAK in Trinkwasser über 24 h durchgeführt, ohne das Wasser zu wechseln. Hier zeigte sich über die gesamte Dauer eine Zunahme der Partikelkonzentration in der Wasserphase. Damit konnte gezeigt werden, dass die bei der Luftspülung frei werdenden Aktivkohlepartikel auf Abrasion zurückzuführen sind.

Um die GAK zu schonen, wäre ein Verzicht auf die Luftspülung wünschenswert. Eine Spülung des GAK-Filters ausschließlich mit Wasser führte jedoch nicht zur vollständigen Wiederherstellung der Filterleistung, da die im Filter abgeschiedenen Schmutzpartikel nicht zufriedenstellend ausgetragen werden konnten (siehe Bild 4.8). Vielmehr konnte nach mehreren reinen Wasserspülungen eine Verklumpung des Filtermaterials durch die Schmutzpartikel aus dem Filterzulauf beobachtet werden (Bild 4.9).

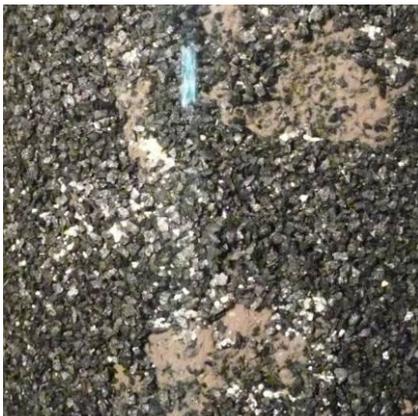


GAK-Oberfläche in Versuchssäule nach reiner Wasserspülung

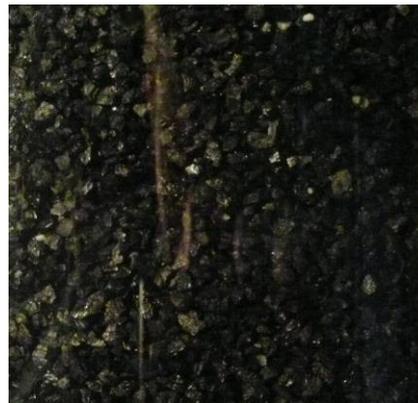


GAK-Oberfläche in Versuchssäule nach Luft- und anschließender Wasserspülung

Bild 4.8: Wirkung einer Wasserspülung bzw. einer Wasser/Luftspülung des GAK Filterbettes



Verklumpungen nach reiner Wasserspülung



Keine Verklumpungen nach Luft- und anschließender Wasserspülung

Bild 4.9: Verklumpung des Filtermaterials bei ausschließlicher Wasserspülung des GAK Filterbettes

Aus diesen Erkenntnissen kann für die großtechnischen Versuche folgendes abgeleitet werden:

- Es wurden Expansionsgeraden für verschiedene GAKs ermittelt, die als Richtwerte für die Einstellung des großtechnischen Spülprogramms verwendet werden können.
- Das bei der Luftspülung prinzipbedingt vermischte Filtermaterial (Sand/GAK) konnte durch Wasserspülung bei ausreichender Geschwindigkeit wieder getrennt werden.
- Reine Wasserspülungen sind zur Filterregeneration nicht ausreichend.
- „So wenig Luftspülung wie möglich, soviel wie nötig“, da eine mögliche Abrasion der GAK durch die Luftspülung, jedoch nicht durch die Wasserspülung verursacht wird.

4.3 Versuchsdurchführung im großtechnischen Maßstab auf der KA Düren-Merken

4.3.1 Umrüstung einer Filterzelle auf GAK und Inbetriebnahme

Für die Versuche wurden zwei der insgesamt zwölf baugleichen Filterzellen der KA Düren aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit ausgewählt. Eine Zelle wurde mit dem bestehenden Filtermaterial als Referenz-Filterzelle gewählt, eine wurde Anfang Juni 2011 auf GAK umgerüstet. Dazu wurde das bisherige Filtermaterial mittels eines Saugfahrzeugs so weit entfernt, dass neben der ursprünglichen Stüttschicht aus Fein- und Grobkies noch ca. 40 cm des alten Filtermaterials in der Filterzelle verblieben, um ein mögliches Durchbrechen von Feststoffen zu vermeiden. Die insgesamt 23 t der 1. GAK (Tabelle 4.9) in der Körnung 1,4 – 2,5 mm wurden in Big-Bags angeliefert und mit Hilfe eines Autokrans gleichmäßig in der Filterzelle in einer Mächtigkeit von etwa 1,2 m verteilt. Anschließend wurde die GAK vor Inbetriebnahme gut 3 Tage gewässert, damit sich die offenen Porenräume der GAK mit Wasser füllen konnten. So wurde ein Verlust der GAK durch Auftrieb bei der Inbetriebnahmespülung minimiert.

Ende September 2011 wurde die 1. GAK mittels Saugfahrzeug entfernt und seitens des Lieferanten der thermischen Reaktivierung zugeführt. Das alte Filtermaterial wurde bis auf die Stüttschicht abgesaugt und zur späteren Wiederverwendung nach Abschluss der Versuche auf der Kläranlage zwischengelagert. Im Anschluss wurde die 2. GAK-Füllung (s. Tabelle 4.9) eingebracht. Es wurden wie bei der 1. GAK 23 t verwendet, die aufgrund der im Vergleich zur ersten GAK geringeren Dichte eine Filterbetthöhe von ca. 1,5 m ergaben. Auf einen Unterbau aus dem feineren, alten Filterkornmaterial wie bei der 1. GAK wurde verzichtet, da aufgrund der feineren Körnung der 2. GAK hier keine Verbesserung der Filterleistung durch das feine Filterkornmaterial erwartet werden kann.

Tabelle 4.9: Verwendete granuliert Aktivkohlen

Spezifikation	1. GAK	2. GAK
Produkt	HCR 700 (Fa. CSC)	NRS GA 0,5 – 2,5 (Fa. Norit)
Typ	Steinkohlereaktivat	Steinkohlereaktivat
Korngröße	1,4 – 2,5 mm	0,5 – 2,5 mm
BET-Oberfläche	700 m ² /g	975 m ² /g
Eingebaute Masse	23.000 kg	23.000 kg

Der ursprünglich beim Bau des Filters vorgesehene Filteraufbau, die vor den Versuchen ermittelte tatsächliche Schichtung im Filter sowie die Filterschichtungen in der Versuchsfilterzelle sind in Bild 4.10 dargestellt.

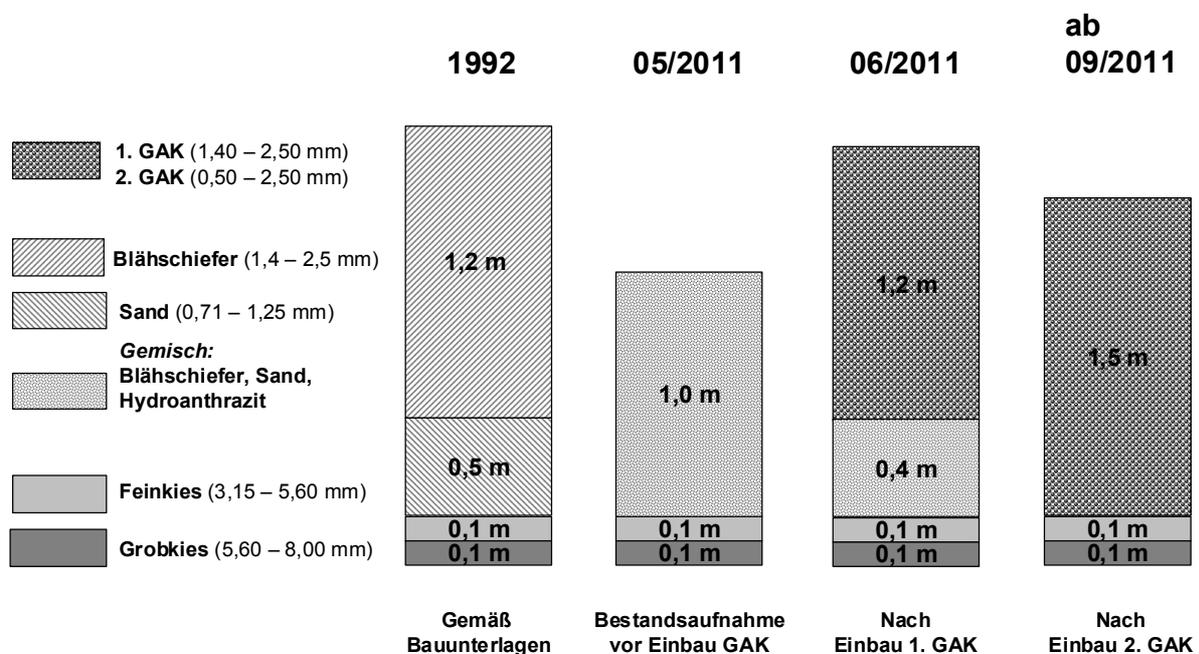
**Bild 4.10: Aufbau der Filterschichten**

Bild 4.11 bis Bild 4.13 zeigen den Aus- und Einbau des ursprünglichen Filtermaterials bzw. der für die Versuche vorgesehenen GAK.



Bild 4.11: Filterzelle nach Absaugung des alten Filtermaterials bis auf Stützschrift von ca. 40 cm, 06/2011



Bild 4.12: Einfüllen der 1. GAK, 06/2011



Bild 4.13: Absaugen der 1. GAK (hier bereits bis auf die Übergangsschicht zwischen alter Filterschicht und 1. GAK abgesaugt), 09/2011

Zur Inbetriebnahme der umgerüsteten Filterzelle wurden die Feinkornanteile bei beiden GAK, die unvermeidlich beim Transport und während des Einbaus entstehen, mittels gezielter Inbetriebnahmespülung aus der Filterzelle entfernt. Bei der 1. GAK (1,4 – 2,5 mm) wurde dazu eine Wasserspülung mit einer Geschwindigkeit von 10 m/h eingeleitet, die sukzessiv in 5 m/h Schritten bis auf 60 m/h gesteigert wurde. Die einzelnen Spülgeschwindigkeiten wurden jeweils so lange beibehalten, bis das Rückspülwasser klar wurde (wie am Beispiel der ersten GAK in Tabelle 4.10 aufgeführt).

Die 2. GAK-Füllung (0,5 – 2,5 mm) wurde ebenso in Betrieb genommen. Die maximale Spülgeschwindigkeit betrug jedoch aufgrund der feineren Körnung nur 50 m/h. Bei beiden GAK konnte bei maximaler Rückspülgeschwindigkeit (60 bzw. 50 m/h) während der Inbetriebnahme punktuell ein Austrag von GAK-Körnern festgestellt werden.

Tabelle 4.10: Ablauf der Inbetriebnahmespülung der 1. GAK

Geschwindigkeit [m/h]	Durchsatz [m³/h]	Dauer [s]	Bemerkungen
0	0	0	Schlieren von Feinstpartikeln auf Wasseroberfläche
10	375	180	Auftrieb von Kohleschaum auf Wasseroberfläche mit Anteilen von unbenetzten Aktivkohlekörnern. Punktuelle Ausgasungen während der Spülung, dort auch erhöhter Aktivkohleaustrag über Spülkante. Schlechte Austragung des Schaums von der der Spülkante abgewandten Seite
10	375	360	
15	563	360	
20	750	360	
0	0	0	In der hinteren Hälfte des Filters ist das Wasser milchig eingetrübt, in der vorderen Hälfte klar. Weiße Ablagerungen zeigen sich in der Spülrinne und an der Beckenwandung.
25	938	360	
30	1.125	360	
35	1.313	360	
40	1.500	360	Aktivkohleschaum ist vollständig von Wasseroberfläche entfernt
45	1.688	360	
50	1.875	360	
0	0	0	
55	2.063	360	
60	2.250	360	Punktuell deutlich erkennbarer Austrag von Kohle über Spülkante erkennbar
20	750	600	Klarspülung am Lockerungspunkt

Im Folgenden werden die Beobachtungen bei der Inbetriebnahmespülung am Beispiel der 1. GAK erläutert:

Trotz mehrtägiger Wässerung der GAK durch Wasserüberstau trieben punktuell Kohlepartikel zu Beginn der Inbetriebnahmespülung auf. Diese waren z. T. nicht benetzt, sondern noch trocken. Daraus kann gefolgert werden, dass selbst eine mehrtägige Wässerung im vorliegenden Fall allein nicht ausreichend ist, um die GAK völlig zu benetzen. Durch die nur einseitig angeordnete Spülrinne war eine Spüldauer von einigen Minuten und eine sukzessive Erhöhung der Spülgeschwindigkeit erforderlich, bis der aufgetriebene GAK-Schaum restlos entfernt werden konnte.

Insgesamt zeigt sich bei Beginn eines neuen Inbetriebnahmespülschritts ein Austrag von Aktivkohlefeinanteilen über die gesamte Spülkante, der sich mit fortschreitender Spülung bei gleicher Geschwindigkeit zunehmend reduziert. Am Ende eines jeden Spülschrittes zeigt sich ein klares Wasser ohne erkennbaren Aktivkohleaustrag über die gesamte Spülkante.

Bei der Rückspülung mit 60 m/h zeigten sich während der gesamten Spülzeit punktuell Austräge von Aktivkohle, die mit zunehmender Spüldauer, anders als bei den vorangegangenen langsameren Spülgeschwindigkeiten, nicht zurückgingen. Wahrscheinlich ist die effektive Rückspülgeschwindigkeit punktuell höher als an anderen Stellen, so dass an diesen Stellen die Bettexpansion die Freibordhöhe überschreitet. Die Rückspülgeschwindigkeit wurde daraufhin nicht weiter erhöht, um einen übermäßigen Austrag von Filtermaterial zu verhindern.

Nach der letzten Rückspülung zeigten sich farbige Partikel auf dem Aktivkohlefilterbett. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Kunststoffteilchen, die sich durch die hohe Spülgeschwindigkeit aus dem tiefen Filterbett bzw. der Stützsicht lösten.

Die automatische Rückspülung der GAK-Filterzelle für den regulären Betrieb nach Inbetriebnahme wurde aufgrund der halbtechnischen Vorversuche am ISA, der Herstellerangaben, der Beobachtungen bei Inbetriebnahme sowie der Erfahrungen des Betriebspersonals der KA Düren eingestellt. Die Wasserspülung wurde für die 1. GAK auf 50 m/h (Bild 4.14) und für die 2. GAK (Bild 4.15) auf 30 m/h festgesetzt.

Die Luftspülung wurde hinsichtlich ihrer Intensität für die 1. und 2. GAK-Füllung im Gegensatz zur Referenz-Filterzelle reduziert, um die Abrasion der GAK durch Luftspülung zu minimieren. Dazu wurde die Luftspülgeschwindigkeit von 70 m/h sukzessive reduziert, bis immer noch ein gleichmäßiges Blasenbild gegeben war. Unter dieser Voraussetzung wurde die Luftspülgeschwindigkeit für beide GAK auf 56 m/h festgesetzt.

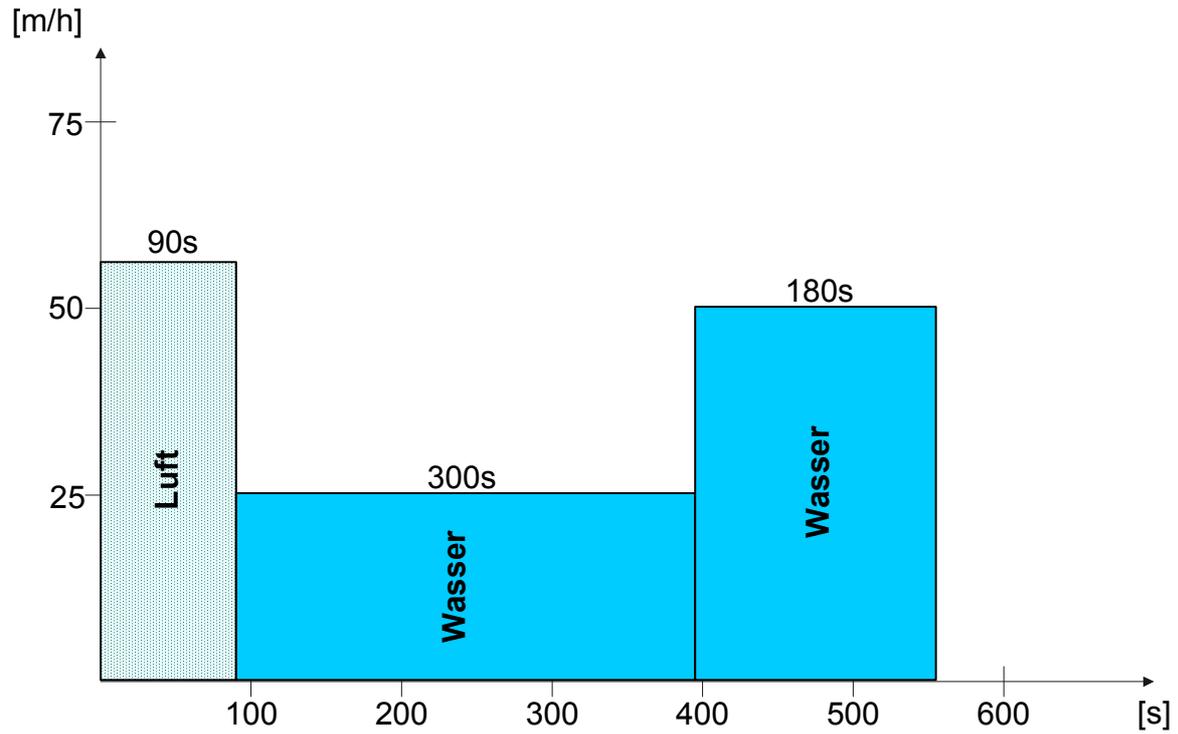


Bild 4.14: Spülprogramm 1. GAK

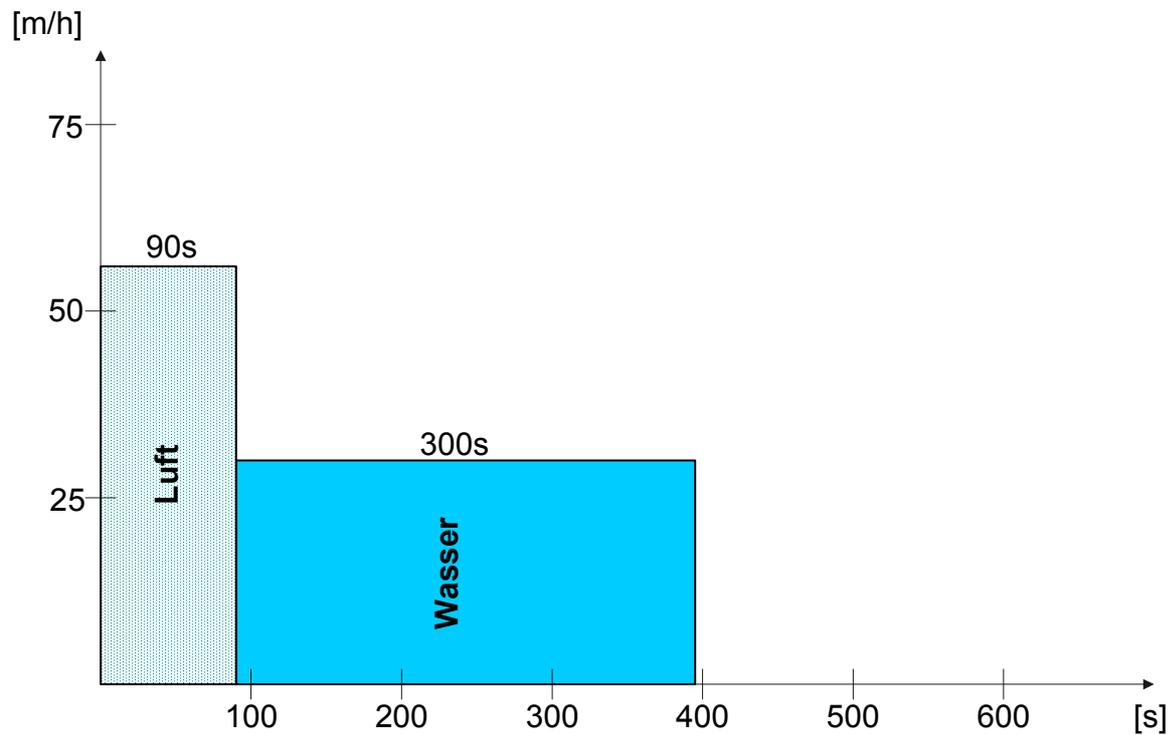


Bild 4.15: Spülprogramm 2. GAK

4.3.2 Probenahme und Analytik

Für die Versuche erhielten die Referenz- und GAK-Filterzelle die gleiche Mess- und Probenahmetechnik (Bild 4.16 und Tabelle 4.11).

Für die Analytik der hier untersuchten Spurenstoffe wurden Probennehmer an den Messstellen MF1, MF2 und MF3 installiert. Diese entnehmen 2-mal je Woche eine zeitproportionale 24 h-Mischprobe. Eine dieser Proben wurde direkt in die Spurenstoffanalytik des Umweltanalytischen Laboratoriums des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA) gegeben, die andere Probe als Rückstellprobe (tiefgekühlt auf gefriergetrockneter SPE-Kartusche) zur ggf. späteren Analyse eingelagert.

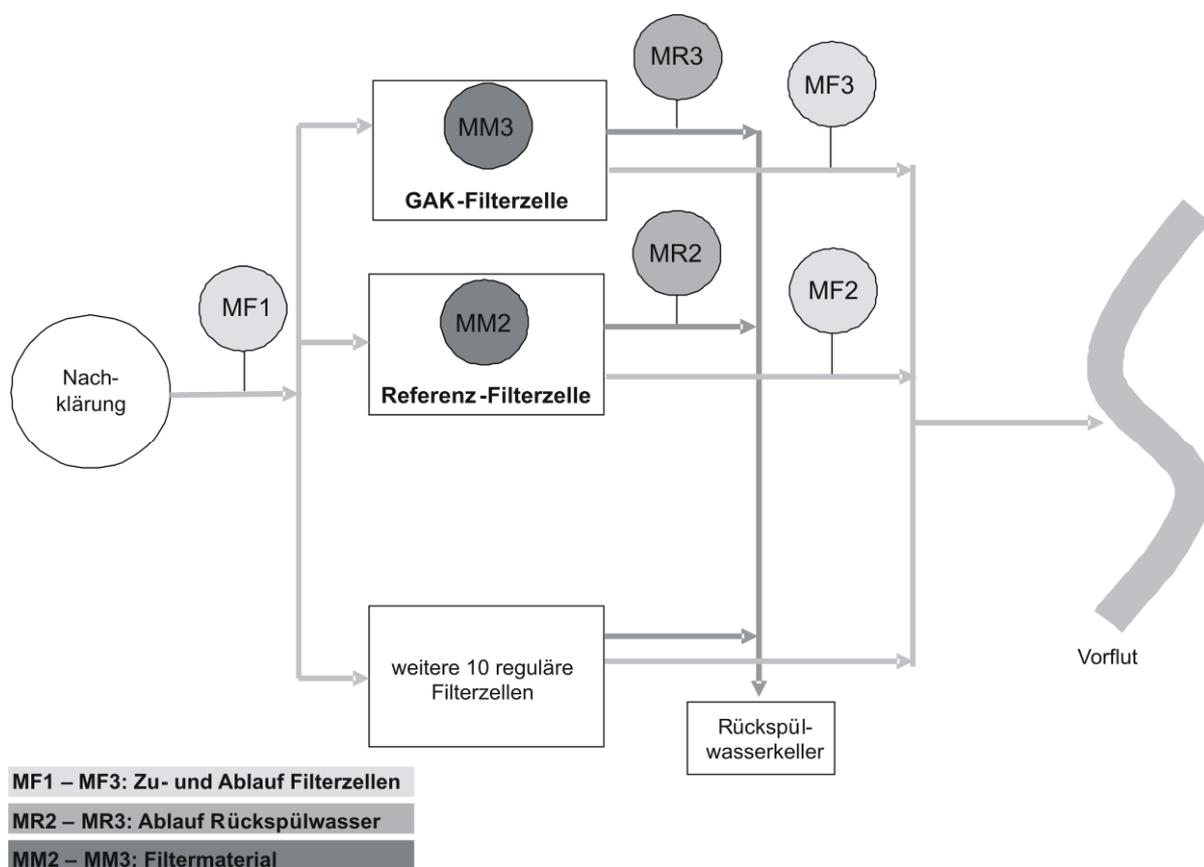


Bild 4.16: Lage der Messstellen für GAK- und Referenz-Filterzelle

Tabelle 4.11: Analysenplan

Messstellen	Parameter	Einheit	Verfahren
MF1 (Zulauf) MF2 und MF3 (Filtrate)	Spurenstoffe*	ng/l	24h-Mischprobe (ISA-Labor)
	AFS	mg/l	Online und 24h-Mischprobe (WVER-Labor)
	Trübung	NTU	Online
	DOC	mg/l	Online und 24h-Mischprobe (WVER-Labor)
	CSB _{fit}	mg/l	Online und 24h-Mischprobe (WVER-Labor)
	CSB _{hom}	mg/l	Online und 24h-Mischprobe (WVER-Labor)
	Gesamt-P	mg/l	24h-Mischprobe (WVER-labor)
	Reinwassermenge	m ³	Online
MR2 - MR3 Rückspülwasser	Spülwassermenge	m ³	Online
MM2 - MM3 Filtermaterial	Filterbetthöhe nach Spülung	m	Lotung
	Sieblinie	–	Entnahme mit Sauger in 5 verschiedenen Tiefen

*Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Amidotrizoesäure, Bisphenol-A, PFT (PFOS und PFOA), TCPP und EDTA

Zudem wurden Standardabwasserparameter (AFS, Trübung, CSB, DOC und P-Gesamt) gemäß Tabelle 4.11 vom Labor des WVER in Düren analysiert. An den Messstellen MF1 bis MF3 wurde zudem je eine Multispektrometersonde vom Typ Spektrolyser (scan Messtechnik GmbH, Österreich) installiert, die DOC, CSB_{fit}, CSB_{hom} und AFS online misst. Die Trübung wird kontinuierlich nach dem IR-Streuchlichtverfahren mit Online-Sonden gemessen und dokumentiert.

Über das Leitsystem werden die Volumenströme an MF1 bis MF3 sowie die des Rückspülwassers MR2 und MR3 aufgezeichnet. Zudem wurde die Filterbetthöhe mit Hilfe eines Lots gemessen (Bild 4.17) und über die Betriebszeit der eingesetzten GAK dokumentiert.

**Bild 4.17: Messung der Filterbetthöhe (hier mit abgelassenem Überstau)**

Mit einem Probenahmesauger werden in Anlehnung an LENS (2011) GAK-Proben aus dem Filterbett entnommen und zur Sieblinienbestimmung herangezogen (MM2 und MM3), um die Schichtung des Filtermaterials sowie mögliche Änderungen der Korngrößen über die Betriebszeit zu dokumentieren. Als Probenahmesauger wurde ein handelsüblicher Nass- und Trockensauger verwendet (Bild 4.18), in dem:

- der geriffelte Saugschlauch gegen einen innen glatten getauscht wurde,
- eine Edelstahl-sauglanze mit Tiefenmarkierungen an den Schlauch angeschlossen wurde
- und eine Edelstahlplatte mit Passung für die Lanze verwendet wurde.

Mit diesem Sauger wurden Filtermaterialproben in 5 verschiedenen Filterbettstiefen gemäß Bild 4.19 entnommen, die nach einer Trocknung bis zur Gewichtskonstanz einer Korngrößenanalyse unterzogen wurden.



Bild 4.18: Saugprobenehmer

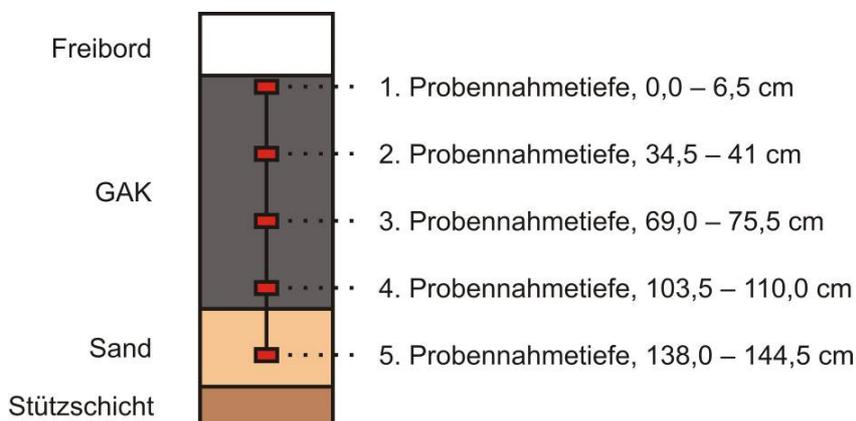


Bild 4.19: Entnahmeschema der Proben in 5 Tiefen

4.4 Ergebnisse der Feststoff-Elimination

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Filtratuntersuchungen der Referenz- und der GAK-Filterzelle (Messstellen MF2 und MF3) dargestellt. Vergleichend werden diese dem Zulauf der Filterzellen (MF1) – der aufgrund der Parallelschaltung der Zellen gleich ist – gegenübergestellt. Zudem werden jeweils die Betriebszeiträume der 1. GAK (14.06.2011 – 19.09.2011) und der 2. GAK (26.09.2011 – 20.02.2012) betrachtet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Betriebszeiträume sind die Abszissen von 0 bis 13.500 BV skaliert (Bild 4.21 ff.), obwohl der erste Betriebszeitraum aufgrund des Ausbaus der 1. GAK bereits nach ca. 12.000 BV endet. Bei den Parametern (AFS, CSB_{hom} , $CSB_{fit.}$) bei denen Online-Sonden zum Einsatz kommen, wurden diese jeweils vor der Versuchsphase auf die entsprechenden Laborwerte kalibriert.

4.4.1 Abfiltrierbare Stoffe

In Bild 4.20 sind die Laborwerte der 24h-Mischproben (MP) der AFS (abfiltrierbaren Stoffe) für die Betriebszeiträume 1. und 2. GAK gegenübergestellt.

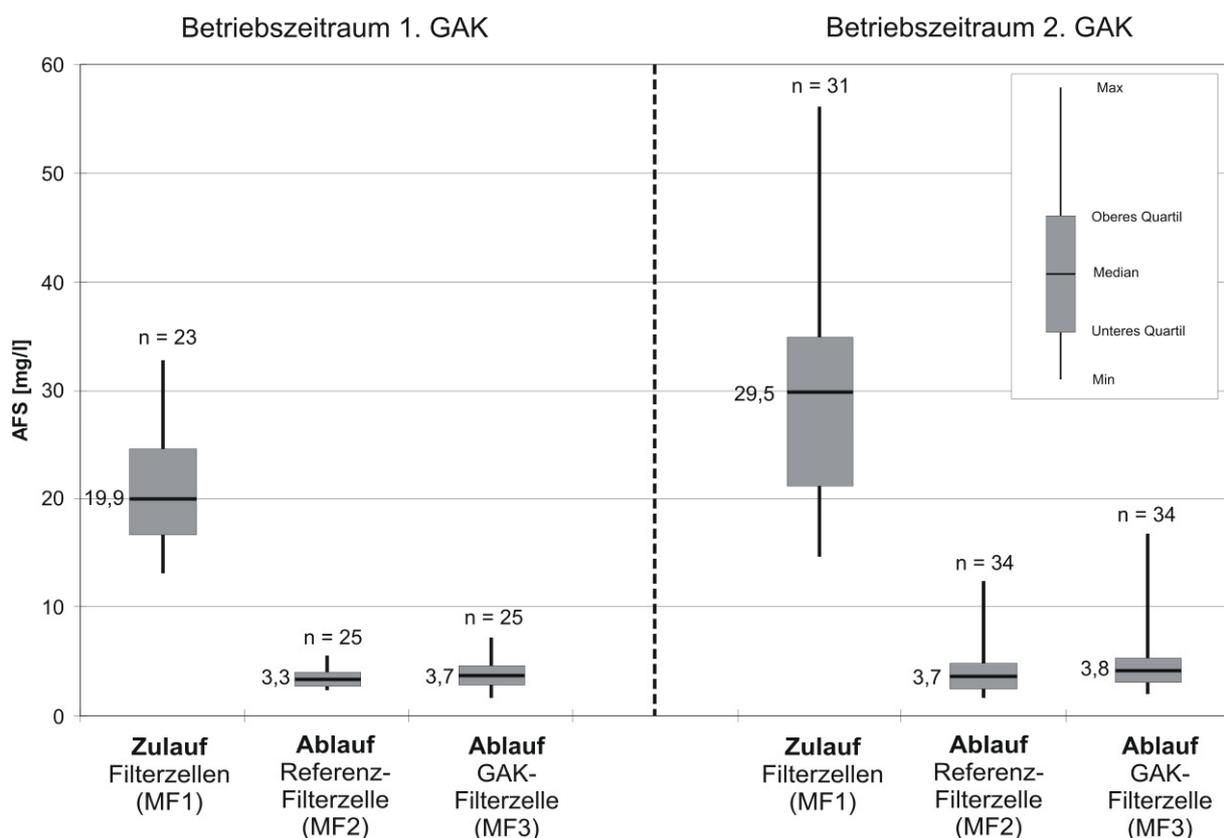


Bild 4.20: AFS in den Betriebszeiträumen der 1. und 2 GAK (Datengrundlage: Labormessungen aus 24h-Mischproben mit 0,6 µm Glasfaserfilter)

Die AFS-Konzentration im Filterzulauf liegt im ersten Betriebszeitraum bei ca. 20 mg/l (Median), im zweiten Betriebszeitraum bei ca. 30 mg/l und liegt damit für den Ablauf einer Nachklärung überdurchschnittlich hoch. Die Konzentrationen in den Abläufen der Referenz- und der GAK-Filterzelle liegen für beide Betriebszeiträume zwischen 3 und 4 mg/l und damit an der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens. Die Messwerte des Betriebszeitraums der 2. GAK unterliegen aufgrund einer Betriebsstörung (s. u.) generell einer höheren Schwankung. Damit ergibt sich in Bezug auf den AFS für beide GAK eine vergleichbar gute Elimination wie für die Referenz-Filterzelle.

In Bild 4.21 sind die AFS-Messwerte der Sonde für den Betriebszeitraum der 1. GAK gegen die in der GAK-Filterzelle durchgesetzten BV (Bettvolumina) aufgetragen. Zudem sind die Laborwerte aus Stichproben und 24h-Mischproben dargestellt. Zwischen ca. 4.000 und 7.000 BV kam es zum Ausfall der Online-Sonde im Ablauf der Referenz-Filterzelle. Bild 4.22 stellt analog dazu den Betriebszeitraum der 2. GAK dar.

Für beide Betriebszeiträume zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Laborwerte mit der Sonde, im Betriebszeitraum der 1. GAK liegen die Laborwerte ab etwa 3.000 BV unterhalb der mit der Online-Sonde ermittelten Messwerte. Die AFS im Zulauf des Filters unterliegen größeren Schwankungen, die jedoch durch die Referenz- und die GAK-Filterzelle in beiden Betriebszeiträumen gut abgepuffert werden. Eine Ausnahme bildet dabei die zweite Hälfte des Betriebszeitraumes der 2. GAK. Insbesondere bei ca. 10.000 bzw. 12.500 BV werden durch einen Zulauf von über 80 mg/l AFS in der kurzzeitigen Spitze Ablaufwerte von über 20 mg/l bei der Referenz- und GAK-Filterzelle verzeichnet.

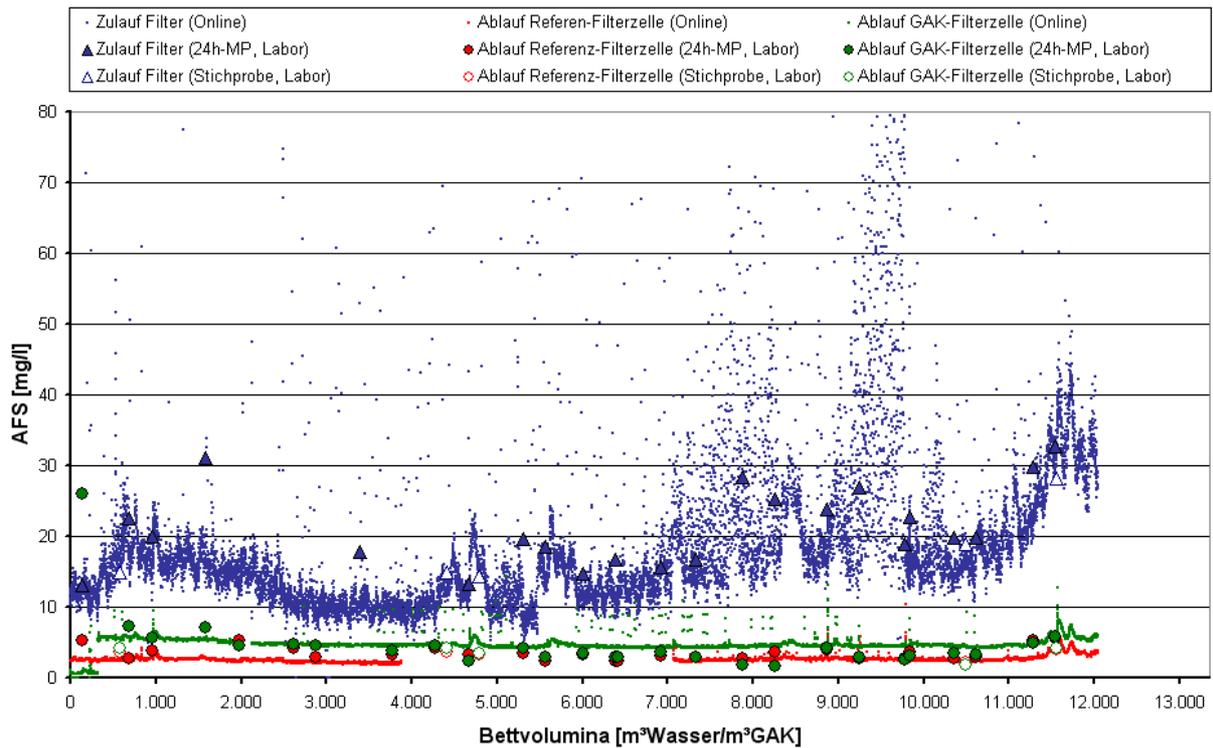


Bild 4.21: AFS Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen

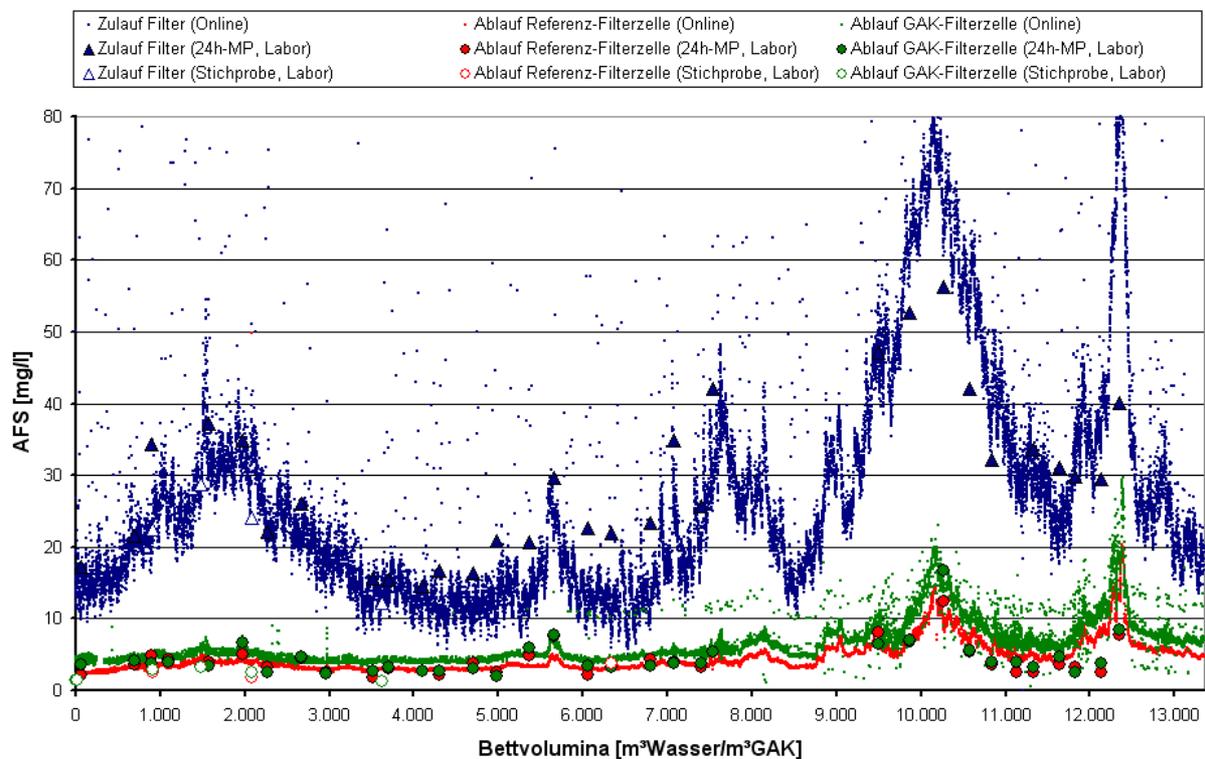
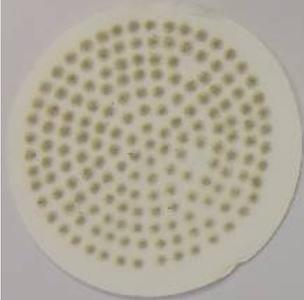
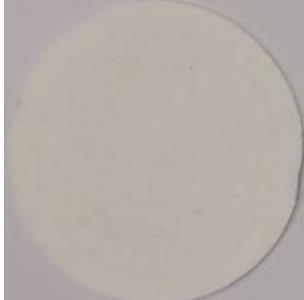
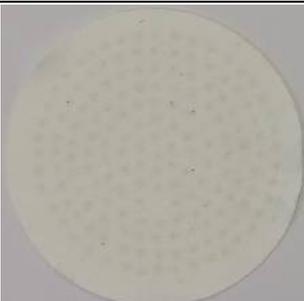
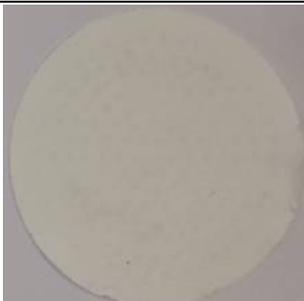


Bild 4.22: AFS Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Sondenmessungen

Für die Bestimmung der AFS wird die zu untersuchende Wasserprobe über ein Filterpapier abfiltriert, um anschließend gravimetrisch die AFS zu bestimmen. Tabelle 4.12 zeigt den Vergleich der verwendeten Filterpapiere von Wasserproben aus dem Zulauf des Filters sowie aus den Abläufen der Referenz- und GAK-Filterzelle eine Woche nach Inbetriebnahme.

Tabelle 4.12: Vergleich der für die Bestimmung der AFS verwendeten Filterpapiere

	1 Woche nach Inbetriebnahme 1. GAK	2 Wochen nach Inbetriebnahme 1. GAK
Zulauf Filter		k. A.
Ablauf Referenz-Filterzelle		
Ablauf GAK-Filterzelle		

Bei der 1. GAK-Filterfüllung zeigt der Ablauf der GAK-Filterzelle eine gräuliche Rest-Färbung auf dem Papier. 2 Wochen nach Inbetriebnahme ist keine Unterscheidung zwischen der Referenz-Filterzelle und der GAK-Filterzelle mehr möglich. Bei der 2. GAK zeigte sich ein ähnliches Verhalten. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass es sich bei der während etwa der ersten Woche festgestellten gräulichen Rest-Färbung nur um eine sehr kleine, mit den derzeitigen Messverfahren nicht quantifizierbare und zeitlich begrenzte Freisetzung an zusätzlichen AFS handelt.

Die Ursachen für den höheren Feststoffgehalt im Filtrat kurz nach der Inbetriebnahme werden auf folgende Vorgänge zurückgeführt:

- Gemäß DVGW-W 312-3 (DVGW, 2005b) benötigen Filter nach Inbetriebnahme eines neuen Filtermaterials eine gewisse Zeit, um eine optimale Reinigung zu erbringen.
- Obwohl eine intensive Inbetriebnahmespülung durchgeführt wurde, um die Feinstkornanteile der GAK auszuspülen, könnten in den ersten Tagen nach Inbetriebnahme minimale Mengen ins Filtrat gelangt sein. Dies ist jedoch nicht mit letzter Sicherheit zu be- oder widerlegen, da es derzeit kein hinreichend genaues Verfahren zur Quantifizierung von Aktivkohle in Filterabläufen gibt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die AFS-Konzentrationen im Filterzulauf (entspricht dem Ablauf der Nachklärung) auf der KA Düren als überdurchschnittlich hoch einzustufen sind (ca. 20 mg/l im 1. und ca. 30 mg/l im 2. Betriebszeitraum). Die GAK-Filterzelle lieferte ebenso wie die Referenz-Filterzelle für beide Betriebszeiträume vergleichbar gute AFS-Eliminationen bis zur Bestimmungsgrenze des Verfahrens von ca. 3 bis 4 mg/l.

4.4.2 Trübung

In Bild 4.23 sind die Messwerte der Trübungssonde für den Betriebszeitraum der 1. GAK gegen die in der GAK-Filterzelle durchgesetzten BV aufgetragen. Zudem sind die Laborwerte aus Stichproben dargestellt. Laborwerte für 24h-Mischproben wurden nicht ermittelt.

Der Zulauf schwankt während des Betriebszeitraums der 1. GAK zwischen etwa 3 und 20 FNU. Die Abläufe der Referenz- und GAK-Filterzelle liegen in diesem Betriebszeitraum zwischen ca. 0 und 2 FNU. Es wird jedoch auch erkennbar, dass es einzelne Bereiche gibt, in denen die Trübung im Ablauf stetig stark ansteigt und sehr schnell außerhalb der genannten Werte liegt (z. B. zwischen 1.000 und 2.000 BV sowie zwischen 7.500 und 9.500 BV). Die Werte liegen dann z. T. über den Zulaufwerten. Nach diesen Anstiegen fällt die Trübung wieder sprunghaft auf einen geringen Wert ab. Dieses Phänomen ist dadurch zu erklären, dass die verwendeten Trübungssonden nicht über eine automatische Reinigung verfügen und nach manueller Reinigung bzw. Entfernung des Biofilms wieder den tatsächlichen Wert anzeigen.

Bild 4.24 stellt analog dazu den Betriebszeitraum der 2. GAK dar. Zwischen 2.000 und 3.500 BV gab es einen Ausfall der Trübungssonde im Zulauf. Die Trübungswerte des Zulaufs liegen während des Betriebszeitraums der 2. GAK zwischen 5 und über 30 FNU während der Betriebsstörung bei etwa 10.500 BV. Die Trübungen des Ablaufs der Referenz- und der GAK-Filterzelle verhalten sich sehr ähnlich und liegen abgesehen von den bereits oben

erwähnten Ausreißern aufgrund der Sondenverschmutzung zwischen ca. 0 und 5 FNU bzw. bei bis zu 10 FNU bei der Betriebsstörung.

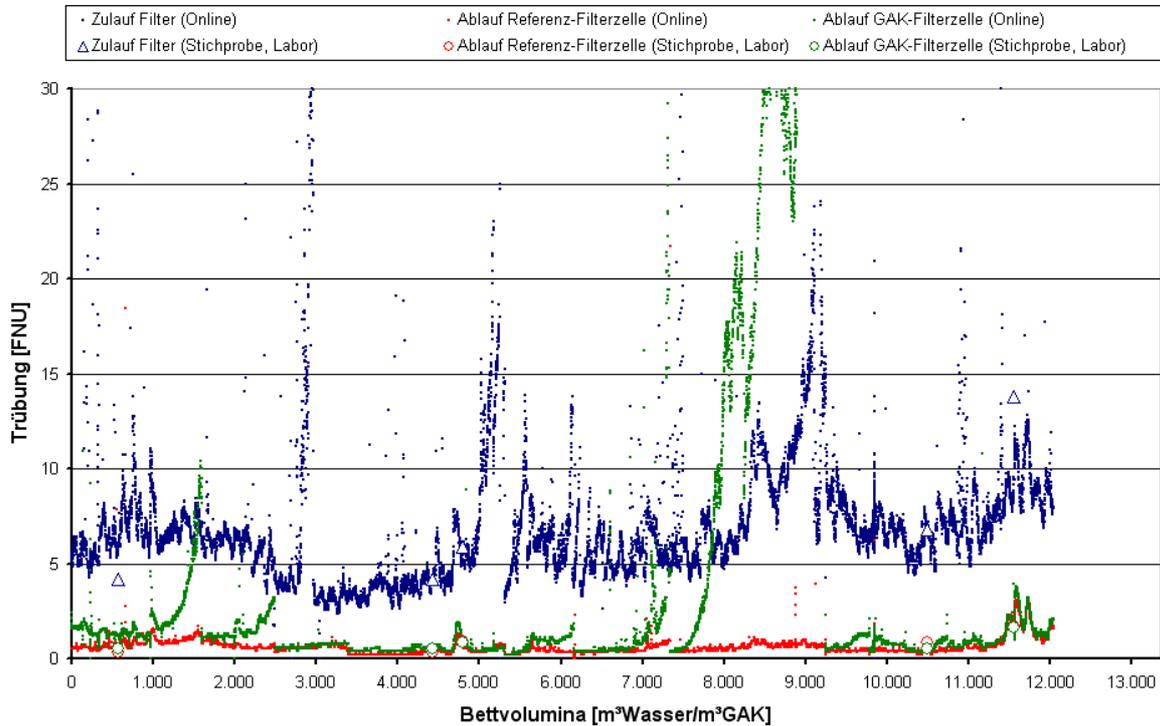


Bild 4.23: Trübung Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen

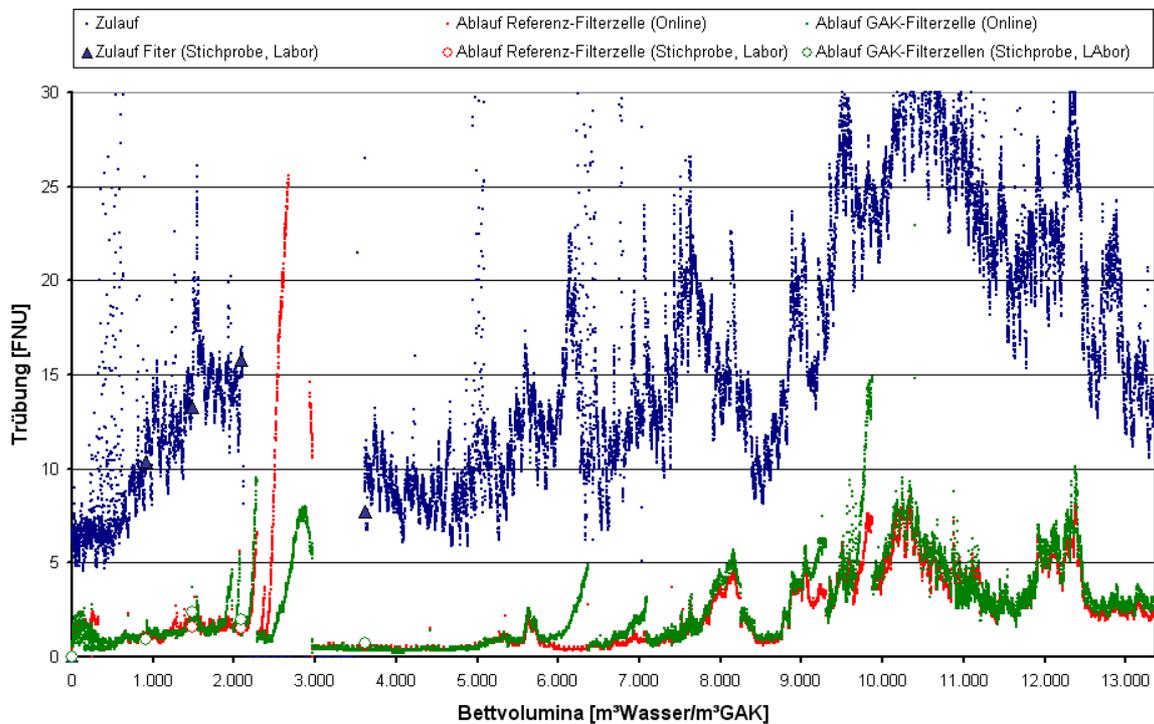


Bild 4.24: Trübung Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.12 bis 20.02.12), Sondenmessungen

4.4.3 Erforderliche Rückspülintervalle

In Bild 4.25 ist die Dauer der Filtrationszyklen bis zur automatischen Rückspülung, ausgelöst durch das Druckkriterium, dargestellt. Die Referenz-Filterzelle muss demnach aufgrund des Druckabfalls nach 13,6 h (Median) rückgespült werden.

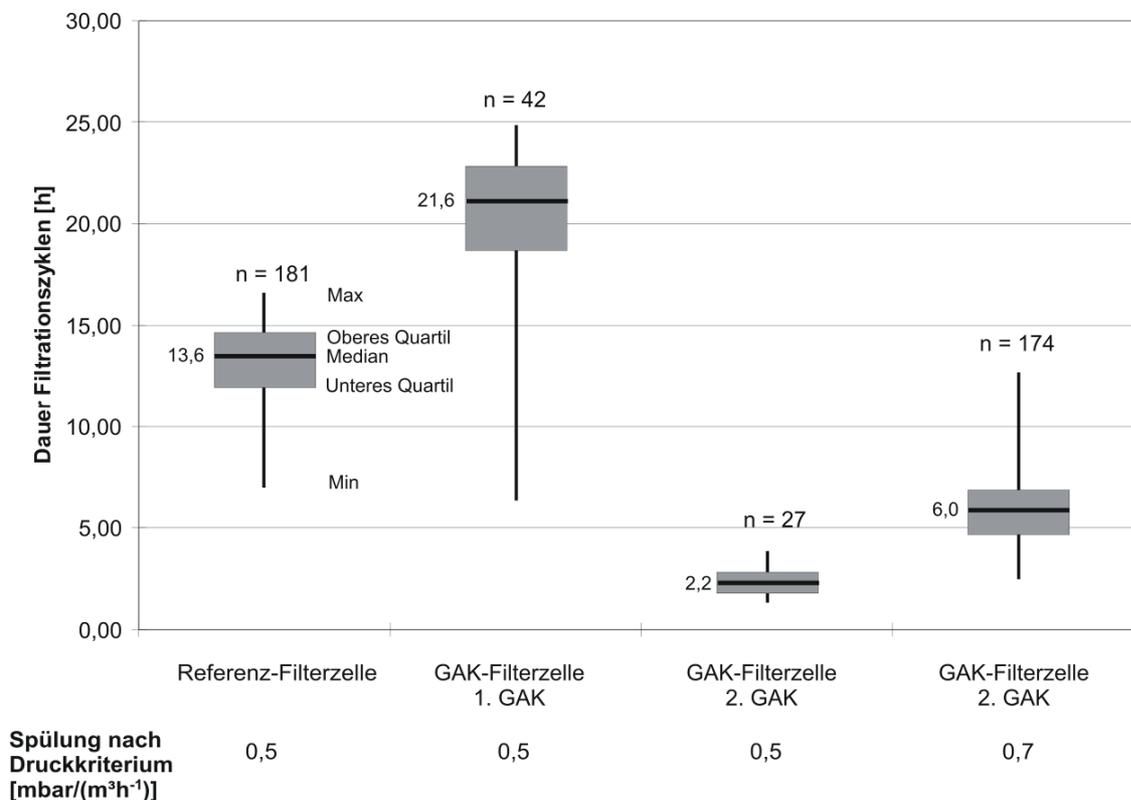


Bild 4.25: Dauer der Filtrationszyklen bis zur Auslösung der automatischen Rückspülung durch das Druckkriterium

Die 1. GAK zeigt einen längeren und damit in Hinblick auf die seltener durchzuführende Rückspülung vorteilhafteren Filtrationszyklus von 21,6 h.

Hingegen musste die 2. GAK mit der feineren Körnung mit dem voreingestellten Druckkriterium von $0,5 \text{ mbar}/(\text{m}^3\text{h}^{-1})$ bereits nach 2,2 h (Median) zurückgespült werden. Die Rückspüldauer (inklusive Überstaubabsenkung, Laufzeiten der Schieber und eigentliche Luft- und Wasserspülungen) beträgt etwa 0,5 h. D. h., dass sich die GAK-Filterzelle mit der 2. GAK mit einem Druckkriterium von $0,5 \text{ mbar}/(\text{m}^3\text{h}^{-1})$ ca. $\frac{1}{4}$ ihrer Betriebszeit im Spülprozess befindet. Das Druckkriterium wurde daraufhin für die GAK-Filterzelle auf $0,7 \text{ mbar}/(\text{m}^3\text{h}^{-1})$ erhöht, um eine längere Laufzeit der Filterzelle zu bewirken, so dass die Filterzelle den regulären Betrieb durch häufiges Rückspülen nicht beeinflusst. Nach Anpassung des Druckkriteriums stieg die Filtrationsdauer auf 6 h (Median).

Ein Betrieb aller Filterzellen mit einem Spülzyklus alle 6 Stunden ist jedoch mit dem Filter der KA Düren nicht möglich. Somit ist aufgrund des Spülverhaltens der 2. GAK ein Einsatz einer solchen feinen Körnung im Filter der KA Düren nicht praktikabel.

4.5 Ergebnisse der Phosphor-Elimination

An den Messstellen MF1 (Zulauf der Filter) sowie MF2 und MF3 (Ablauf der Referenz- und der GAK-Filterzelle) wurden die dort gewonnenen 24 h-Mischproben auch hinsichtlich des Gesamt-Phosphorgehaltes analysiert. Die Ergebnisse werden für die jeweiligen Betriebszeiträume der 1. GAK (14.06.2011 – 19.09.2011) und der 2. GAK (26.09.2011 – 20.02.2012) betrachtet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Betriebszeiträume sind die Abszissen von 0 bis 13.500 BV skaliert (Bild 4.26 ff.), obwohl der erste Betriebszeitraum aufgrund des Ausbaus der 1. GAK bereits nach ca. 12.000 BV endet. Eine vergleichende Messung mit Online-Sonden wurde nicht vorgenommen.

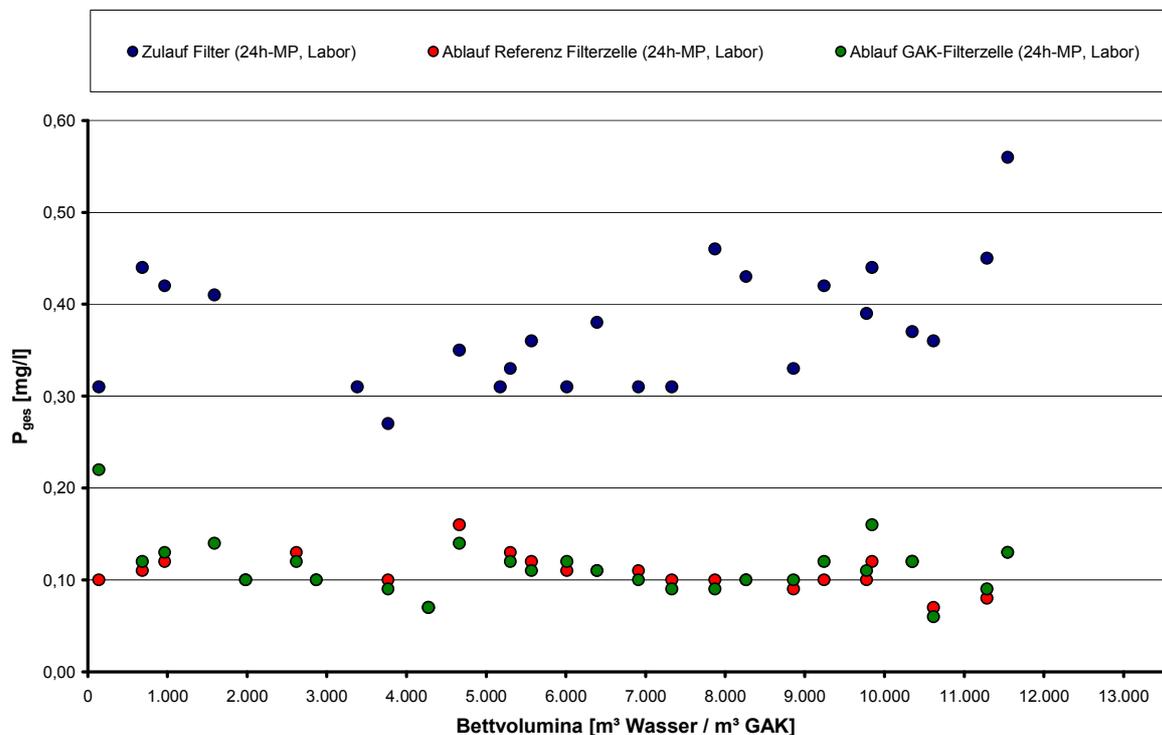


Bild 4.26: Gesamt-Phosphor, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Laborwerte

Im Zulauf zum Filter werden im ersten Betriebszeitraum Konzentrationen zwischen 0,27 und 0,56 mg/l gemessen, im Ablauf werden für beide untersuchten Filterzellen 0,06 bis 0,22 mg/l ermittelt.

In Bild 4.27 sind die Phosphorkonzentrationen für den 2. Betriebszeitraum dargestellt. Durch einen Ausfall des Probennehmers zwischen 7.500 und 9.500 BV liegen für diesen Zeitraum keine Labordaten vor.

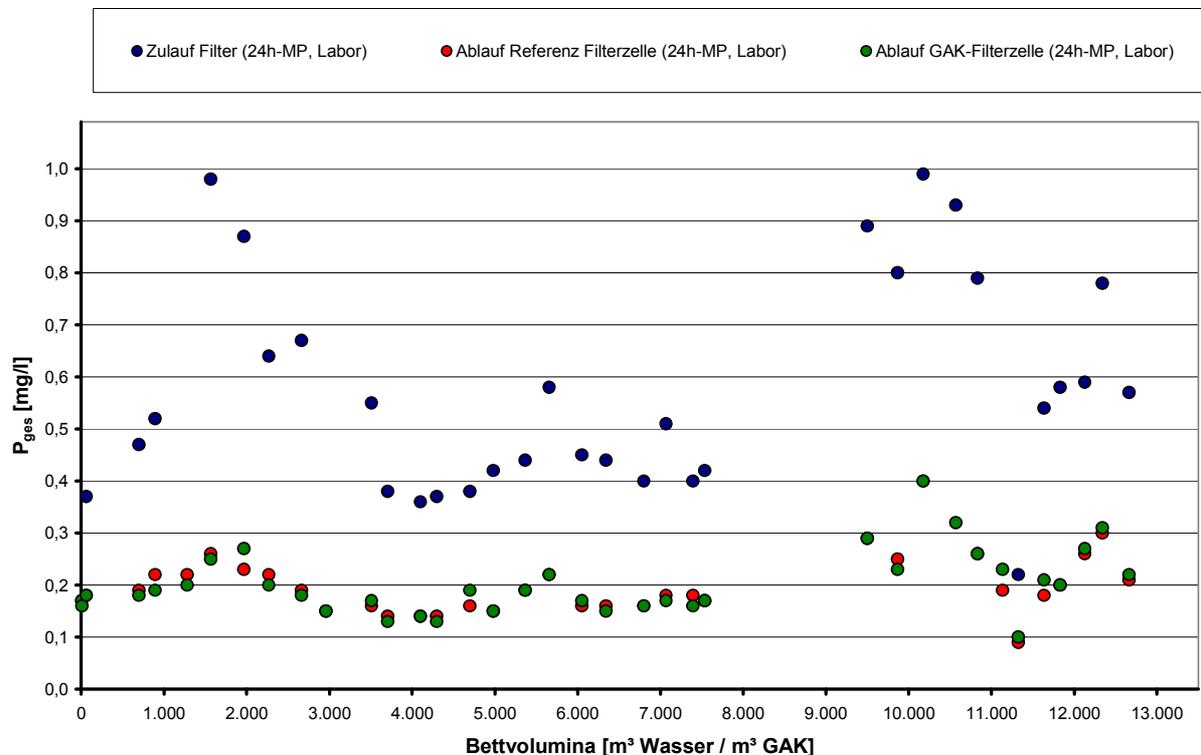


Bild 4.27: Gesamt-Phosphor, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Laborwerte

Im Betriebszeitraum der 2. GAK wurden Filterzulaufwerte zwischen 0,22 und 0,98 mg/l verzeichnet. Die Ablaufwerte der GAK- und Referenz-Filterzelle liegen in diesem Betriebszeitraum zwischen ca. 0,09 bis 0,4 mg/l. Dabei folgt die Ablaufkonzentration der des Zulaufs.

Die Elimination von Phosphor in der Referenz- sowie in der GAK-Filterzelle ist in beiden Betriebszeiträumen annähernd gleich gut. Die Phosphorkonzentration folgt im Wesentlichen dem Verlauf der AFS (vgl. Bild 4.21 ff.). Dies zeigt, dass der Phosphor an Flocken gebunden im Filter zurückgehalten wird.

4.6 Ergebnisse der Kohlenstoff-Elimination

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Filtratuntersuchungen der Referenz- und der GAK-Filterzelle (Messstellen MF2 und MF3) dargestellt. Vergleichend werden diese dem Zulauf der Filterzellen (MF1) – der aufgrund der Parallelschaltung der Zellen gleich ist – gegenübergestellt. Zudem werden jeweils die Betriebszeiträume der 1. GAK (14.06.2011 –

19.09.2011) und der 2. GAK (26.09.2011 – 20.02.2012) betrachtet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Betriebszeiträume sind die Abszissen von 0 bis 13.500 BV skaliert (Bild 4.21 ff.), obwohl der erste Betriebszeitraum aufgrund des Ausbaus der 1. GAK bereits nach ca. 12.000 BV endet. Bei den Parametern (AFS, CSB_{hom} , CSB_{filt}) bei denen Online-Sonden zum Einsatz kommen, wurden diese jeweils vor der Versuchsphase auf die entsprechenden Laborwerte kalibriert. Kalibrierungen, die zusätzlich während des Versuchsbetriebs durchgeführt wurden, sind als Pfeile in den jeweiligen Diagrammen gekennzeichnet.

4.6.1 Chemischer Sauerstoffbedarf

Im Folgenden wird zwischen dem chemischen Sauerstoffbedarf der homogenisierten, nicht-membranfiltrierten Probe (CSB_{hom}) und dem chemischen Sauerstoffbedarf der membranfiltrierten Probe (CSB_{filt}) unterschieden.

In Bild 4.28 ist der CSB_{hom} für den Betriebszeitraum der 1. GAK gegen die in der GAK-Filterzelle durchgesetzten BV aufgetragen. Der CSB_{hom} des Filterzulaufs schwankt im Bereich von etwa 40 bis 100 mg/l. Der Ablauf der Referenz-Filterzelle schwankt zwischen etwa 25 und 40 mg/l. Die innerhalb kurzer Zeit auftretenden CSB_{hom} -Schwankungen im Filterzulauf bei z.B. 8.000 BV bilden sich auch im Ablauf der Referenz- und GAK-Filterzellen ab, sind jedoch dort aufgrund der Dämpfungswirkung der Filterzellen weniger stark ausgeprägt.

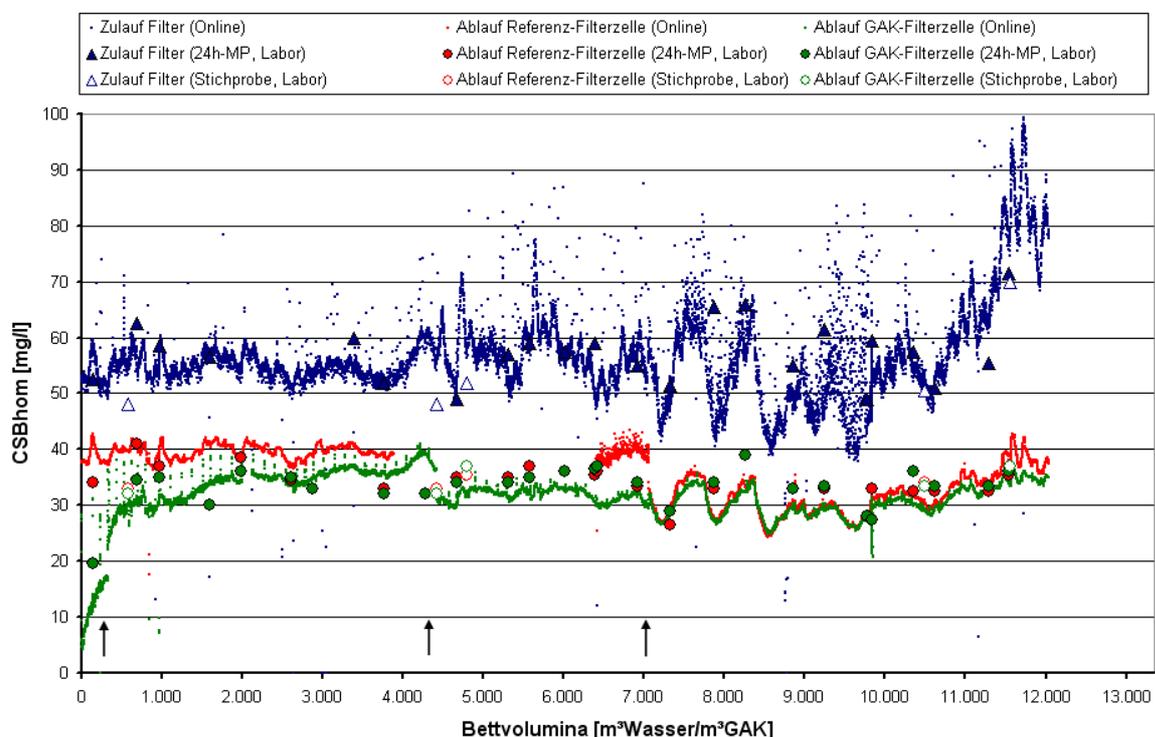


Bild 4.28: Homogenisierter CSB, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen (Pfeile = Sondenkalibrierungen)

An den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen erfolgte eine Nachkalibrierung der Online-Sonden. Zwischen 4.000 und 7.000 (BV) kam es während der Betriebszeit der 1. GAK zum Ausfall der Online-Sonde im Ablauf der Referenz-Filterzelle. Die Übereinstimmung der Sondenmesswerte des CSB_{hom} und CSB_{filt} (s. u.) mit den Labormesswerten ist weniger gut als bei den AFS (siehe Kapitel 4.4.1). Im Ablauf der Referenz- und GAK-Filterzelle lagen die mit den Sonden ermittelten Werte in den meisten Fällen unterhalb der Werte, die mit Küvettentests im Labor ermittelt wurden (24h-Mischproben und Stichproben). Dieses Phänomen, das vor allem bei niedrigen CSB-Werten auftritt, wird auf zwei wesentliche Ursachen zurückgeführt:

- Die Kalibrierung der Online-Sonde ist im höheren CSB-Messbereich genauer, da die Sonde vor Versuchsstart in diesem Bereich kalibriert wurde bzw. naturgemäß mit der alten Filterfüllung (keine GAK), die aufgrund fehlender Adsorptionswirkung keine niedrigen CSB-Werte lieferte kalibriert werden musste.
- Die verwendeten CSB-Küvettentests haben einen zulässigen Messbereich von 5 – 60 bzw. 15 – 160 mg/l. Damit liegen die zu Beginn niedrigen CSB-Werte im Ablauf der GAK-Filterzelle in der Nähe des unteren zulässigen Messbereichs der Tests und sind dort weniger exakt.

Die CSB_{hom} -Werte der GAK-Filterzelle zeigen neben der deutlich ausgebildeten Kurve Ausreißer bis zum CSB_{hom} -Wert der Referenz-Filterzelle. Diese Werte entstehen, wenn die GAK-Filterzelle rückgespült wird, da sich die Online-Sonden im gemeinsamen Rohr für den Ablauf der Filterzelle (Filtrat) und den Zulauf des Rückspülwassers befinden. Dies ist dem Versuchscharakter der Untersuchungen geschuldet und würde bei kompletter Umstellung aller Filterzellen auf GAK nicht mehr auftreten, da dann auch das Rückspülwasser vollständig und nicht nur zu einem Zwölftel GAK-behandelt wäre.

Die Konzentration des CSB_{hom} im Ablauf der GAK-Filterzelle lag unmittelbar nach Inbetriebnahme der Filterzelle bei etwa 5 mg/l. Die zu Beginn hohe Eliminationsleistung ließ sich auch an der Entfärbung des ansonsten mit bloßem Auge klaren, aber gelblichen Ablaufs der Filterzellen ohne GAK erkennen (Bild 4.29). Die CSB_{hom} -Werte des GAK-Filterzellenablaufs lagen bis etwa 4.000 durchgesetzten BV unter denen des Referenz-Filters. Exakt lässt sich das aufgrund des Sondenausfalls an der Referenz-Filterzelle nicht sagen. Danach zeigte sich – auch bei hohen Belastungsschwankungen im Zulauf des Filters – ein nahezu identisches Eliminationsverhalten beider Zellen in Bezug auf den CSB_{hom} .

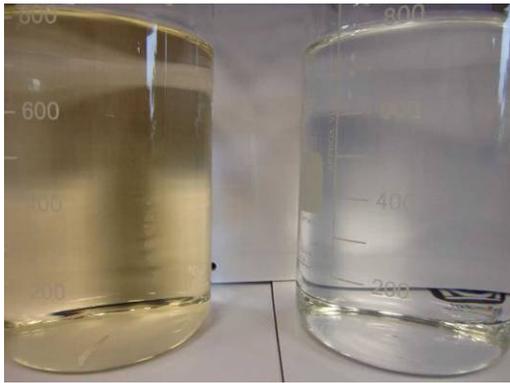


Bild 4.29: Färbung Referenz-Filterzellenablauf (l.) und GAK-Filterzellenablauf (r.) einige Tage nach Inbetriebnahme am Beispiel der 2. GAK

In Bild 4.30 sind für die 2. GAK analog zu Bild 4.28 der CSB_{hom} des Zulaufs des Filters sowie des Ablaufs der GAK- und der Referenz-Filterzelle gegen die Bettvolumina aufgetragen. Der CSB_{hom} des Filterzulaufs schwankt in einem Bereich zwischen 45 mg/l bis über 100 mg/l (außerhalb des Messbereichs der Online-Sonde). Die außergewöhnlich hohen Messwerte entstanden aufgrund einer Betriebsstörung bei 10.500 bzw. 12.000 BV. Damit liegt der CSB_{hom} des Filterzulaufs höher als im Betriebszeitraum der 1. GAK. Der Ablauf der Referenz-Filterzelle schwankt zwischen etwa 30 und 40 mg/l. Während der Betriebsstörung sind jedoch kurzzeitig CSB_{hom} -Werte von bis zu 60 mg/l im Ablauf der Referenz-Filterzelle zu verzeichnen. Der CSB_{hom} des GAK-Filterzellenablaufs liegt bei Betriebsbeginn bei < 5 mg/l und erreicht analog zum Ablauf der Referenz-Filterzelle Werte bis zu 60 mg/l während der Betriebsstörung. Der Vergleich des Ablaufs GAK-Filterzelle mit dem der Referenz-Filterzelle zeigt, dass die CSB -Elimination erst nach ca. 7.000 BV quasi identisch ist und damit die Adsorptionskapazität der GAK in Bezug auf den CSB_{hom} unter den vorliegenden Betriebsbedingungen erschöpft ist. Die Entfärbung des Wassers nach der Inbetriebnahme war ebenso wie bei der 1. GAK mit bloßem Auge erkennbar, hielt jedoch länger an (Bild 4.29).

Auffällig in Bild 4.30 sind die ersten beiden Stichproben, die wenige Stunden nach Inbetriebnahme (5 bzw. 10 BV) am Ablauf der GAK-Filterzelle entnommen und im Labor analysiert wurden. Beide liegen bei etwa 30 mg/l und deuten darauf hin, dass der Filter einige Stunden zur Entfaltung der optimalen Reinigungswirkung benötigt und/oder sich in Folge der Inbetriebnahme noch Feststoffe in unmittelbarer Nähe der Probenahmestelle befanden. Am Folgetag (nach 62 BV) konnte bereits ein deutlich geringerer CSB_{hom} verzeichnet werden.

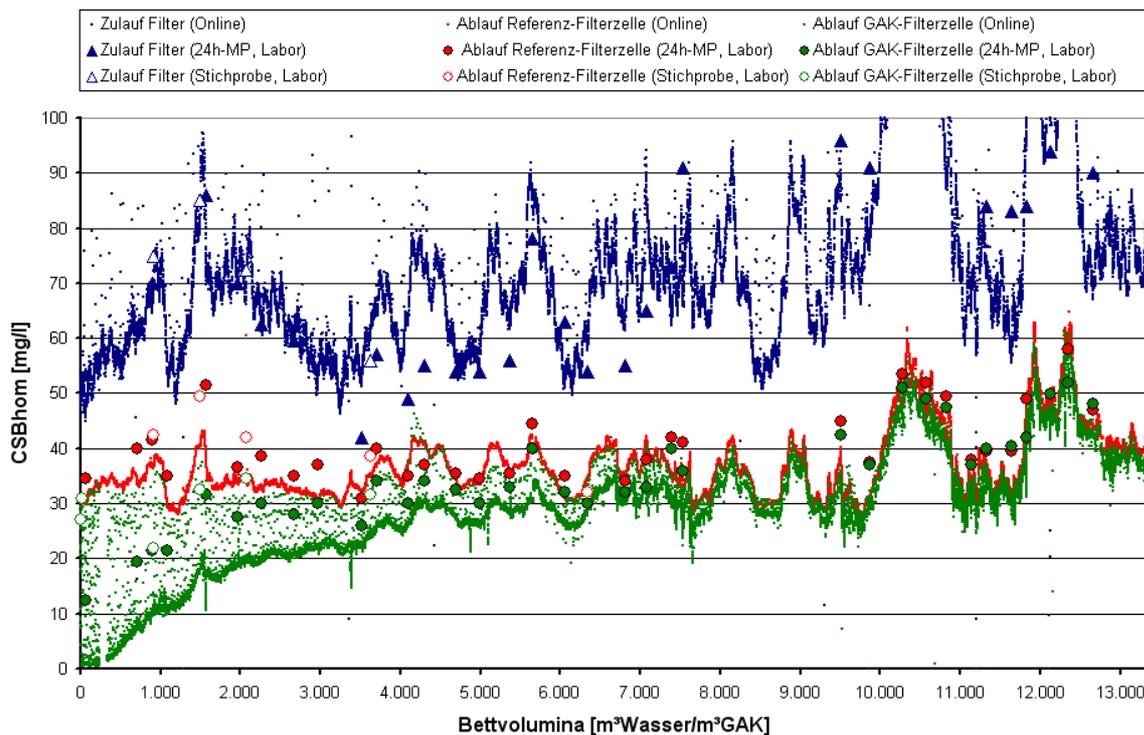


Bild 4.30: Homogenisierter CSB, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Sondenmessungen

Ein Vergleich der CSB_{hom}-Ablaufwerte der 1. und 2. GAK zeigt, dass diese bei der 2. GAK langsamer ansteigen. Dieser Unterschied ist insbesondere beim Vergleich der Betriebszeit bis zu etwa 1.000 BV festzustellen. Zudem ist bei der 2. GAK auch nach 4.000 durchgesetzten BV noch eine bessere – wenn auch gegenüber dem Versuchsstart deutlich reduzierte – CSB_{hom}-Elimination im Vergleich zur Referenz-Filterzelle erkennbar. Bei etwa 7.000 BV ist auch hier die Adsorptionskapazität in Bezug auf den CSB_{hom} erschöpft. Die durch die feinere Körnung häufiger notwendige Rückspülung der 2. GAK wird durch die dichteren Punktwolken oberhalb der CSB_{hom}-Kurve sichtbar, die prinzipbedingt (Rückspülung mit dem Ablauf aller 12 Filterzellen) bis zum CSB-Wert der Referenz-Filterzelle reichen.

In Bild 4.31 ist der CSB_{fit} im Betriebszeitraum der 1. GAK aufgetragen. Der CSB_{fit} des Filterzulaufs liegt zwischen 20 und 50 mg/l. Ausgenommen davon ist ein Drift der Sonde zwischen 9.000 und 10.000 BV. Die Werte des Ablaufs der Referenz-Filterzelle liegen zwischen etwa 25 und 40 mg/l, die Werte des Ablaufs der GAK-Filterzelle zwischen etwa 5 mg/l und 40 mg/l. Naturgemäß liegen die Messwerte der Referenz-Filterzelle – anders als beim CSB_{hom} – näher am Zulaufwert, da nur der gelöste CSB, der im Filter weniger stark zurückgehalten wird, betrachtet wird. Ebenso wie beim CSB_{hom} ist auch hier bei etwa 4.000 BV keine zusätzliche Eliminationsleistung der GAK-Filterzelle im Vergleich zur Referenz-Filterzelle mehr messbar.

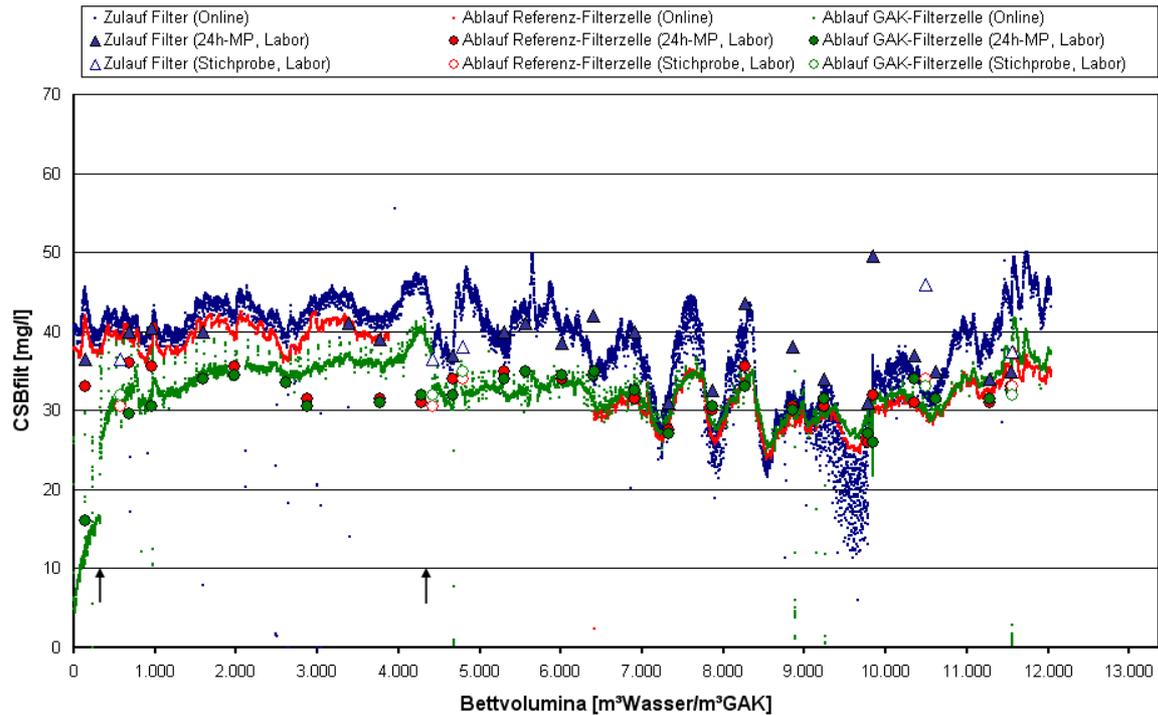


Bild 4.31: Filtrierter CSB, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11), Sondenmessungen (Pfeile = Sondenkalibrierungen)

In Bild 4.32 ist der CSB_{fit} im Betriebszeitraum der 2. GAK aufgetragen. Der CSB_{fit} des Filterzulaufs liegt zwischen 25 und über 70 mg/l und damit auf einem höheren Niveau als im Betriebszeitraum der 1. GAK (Bild 4.31). Die Werte des Ablaufs der Referenz-Filterzelle liegen zwischen etwa 25 und 50 mg/l, die Werte des Ablaufs der GAK-Filterzelle liegen zwischen kleiner 5 mg/l und 50 mg/l. Ebenso wie beim CSB_{hom} des Betriebszeitraums der 2. GAK ist auch hier bei etwa 7.000 BV keine zusätzliche Eliminationsleistung der GAK-Filterzelle im Vergleich zur Referenz-Filterzelle mehr messbar.

Wie beim CSB_{hom} (s. o.) zeigt auch der CSB_{fit} innerhalb der ersten Stunden nach Inbetriebnahme erhöhte Konzentrationen (s. o.).

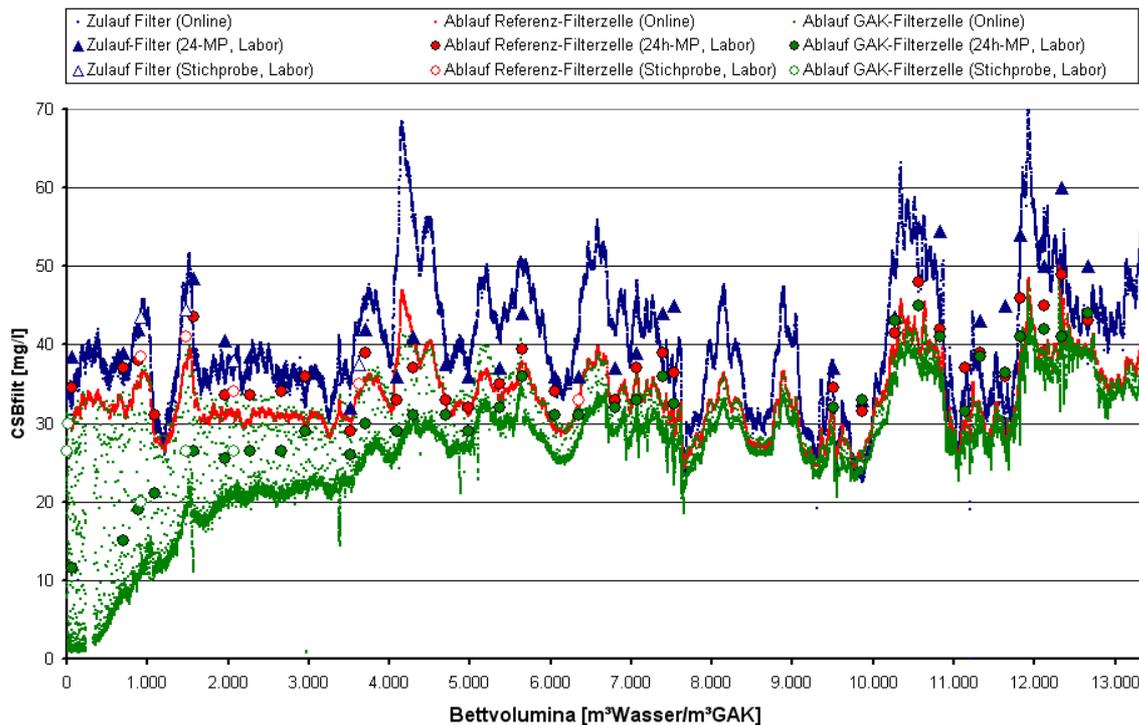


Bild 4.32: Filtrierter CSB, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12), Sondenmessungen

4.6.2 DOC

In Bild 4.33 ist die DOC-Konzentration über den Betriebszeitraum der 1. GAK gegen die durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen. Aufgrund einer fehlerhaften Kalibrierung der Online-Sonden haben die damit erzeugten Daten eine erhebliche Abweichung beim Parameter DOC und sind damit nicht auswertbar. Demzufolge werden hier nur die Werte aus den Labormessungen dargestellt.

Der DOC im Zulauf des Filters liegt bei etwa 12 – 15 mg/l, abgesehen von einem Messwert bei 1.500 BV, der etwa 23 mg/l beträgt. Der Ablauf des Referenz-Filters schwankt zwischen 10 und 15 mg/l, ebenso der Ablauf der GAK-Filterzelle abgesehen von einem Messwert von etwa 6 mg/l kurz nach Inbetriebnahme der GAK und einem Messwert von etwa 18 mg/l bei 1.500 BV. Ein korrespondierender Messwert der Referenz-Filterzelle liegt hier aufgrund eines Ausfalls des Probennehmers nicht vor, die korrespondierende Zulaufkonzentration war jedoch ebenfalls auffällig hoch.

Aufgrund von Ausfällen des Laborgerätes und des Probennehmers an einer oder mehreren Probenahmestellen sind vor allem die Messwerte im unteren BV-Bereich bis etwa 4.000 BV weniger dicht als gemäß des geplanten Untersuchungsintervalles (2 x pro Woche) vorgesehen war. Dennoch kann festgestellt werden, dass bis ca. 3.000 BV eine zusätzliche DOC-Elimination in der GAK- gegenüber der Referenz-Filterzelle zu erkennen ist. Danach

verhält sich die GAK-Filterzelle nahezu analog zur Referenz-Filterzelle. Zudem lässt sich auch eine DOC-Elimination der Referenz-Filterzelle in Bezug auf den Filterzulauf erkennen.

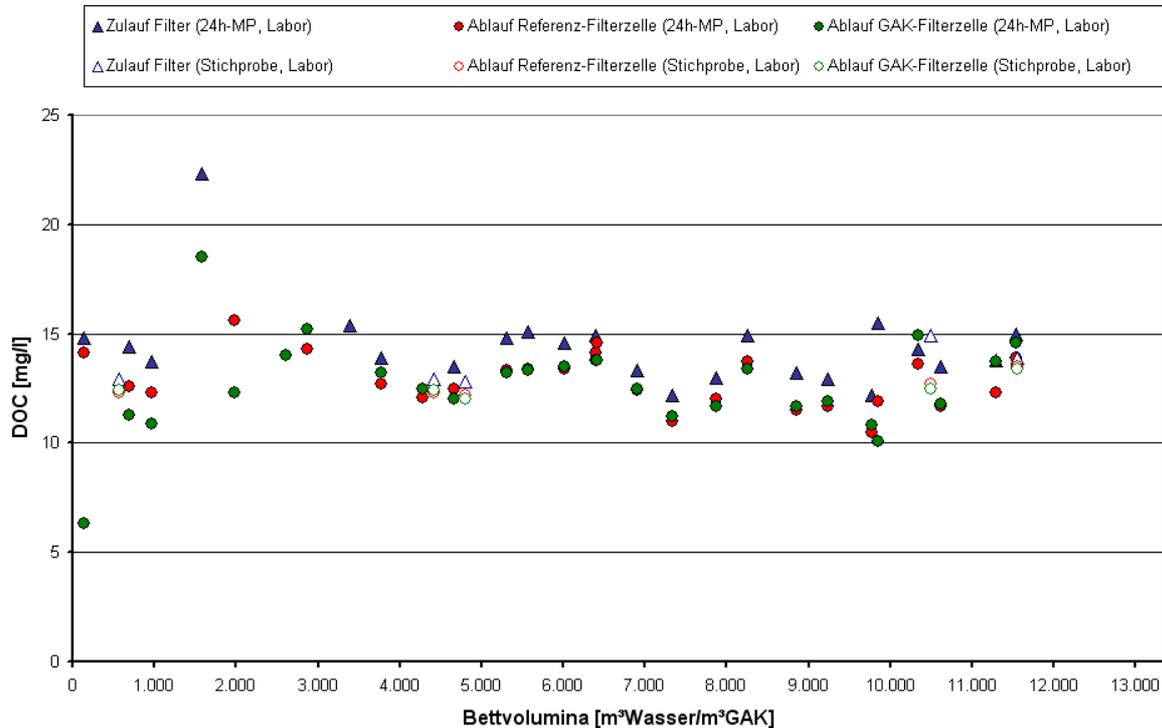


Bild 4.33: DOC, Betriebszeitraum 1. GAK (14.06.11 bis 19.09.11)

In Bild 4.34 ist die DOC-Konzentration über den im Betriebszeitraum der 2. GAK durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen. Zwischen 7.500 und 9.500 BV kam es zum Ausfall des Laborgeräts. Die DOC-Konzentrationen im Zulauf des Filters liegen zwischen etwa 11 und 21 mg/l und damit wie bereits dargestellt höher als im Betriebszeitraum der 1. GAK. Dennoch liegen die durchgesetzten BV, bis kein zusätzlicher Effekt der GAK-Filterzelle gegenüber der Referenz-Filterzelle zu verzeichnen ist, mit größer/gleich 7.500 BV (danach Ausfall des Laborgeräts, deshalb keine exaktere Aussage möglich) deutlich höher als bei der 1. GAK.

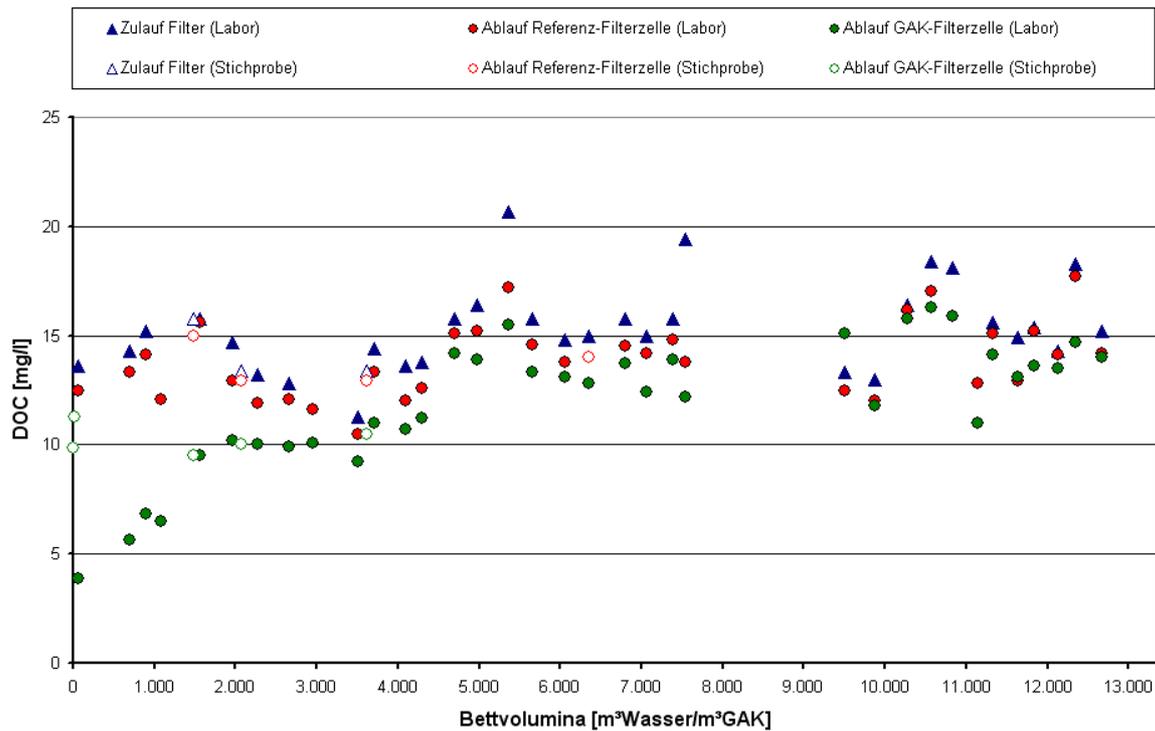


Bild 4.34: DOC, Betriebszeitraum 2. GAK (26.09.11 bis 20.02.12)

4.7 Ergebnisse der Spurenstoff-Elimination

4.7.1 Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf des Filters und der biologischen Stufe

Im Folgenden werden die Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf des Filters vergleichend gegenübergestellt. Dabei wird zwischen dem Betriebszeitraum der 1. GAK (14.06.2011 bis 19.09.2011) und dem Betriebszeitraum der 2. GAK (26.09.2011 bis 20.02.2012) unterschieden. Es wurden jeweils zwei Diagramme zur Darstellung gewählt, da einzelne Spurenstoffe in einem deutlich höheren Konzentrationsbereich auftreten als andere. Am Ende des Betriebszeitraums der 2. GAK wurden zusätzlich Proben im Zulauf der biologischen Stufe der KA Düren entnommen und auf die betrachteten Spurenstoffe analysiert, um einen möglichen Abbau in der konventionellen Stufe zu quantifizieren. Die Proben aus dem Filterzulauf wurden im Vergleich zu den Proben aus dem Zulauf der biologischen Stufe mit einem Versatz von 24h entnommen, um die Verweilzeit in der Kläranlage zu berücksichtigen.

In Bild 4.35 sind die Spurenstoffkonzentrationen im Filterzulauf für den Betriebszeitraum der 1. GAK für den Konzentrationsbereich 0 bis 10 µg/l aufgetragen. Abgesehen von Diclofenac

mit einem Median von 1,62 µg/l liegen alle betrachteten Spurenstoffe im Median unter 1 µg/l. PFOS, Ritalinsäure und TCPP zeigen dabei erkennbar niedrigere Konzentrationen von 0,05 bis 0,14 µg/l im Median. Hohe Streuungen weisen insbesondere PFOA und PFOS sowie Bisphenol-A und Diclofenac in fallender Reihenfolge auf.

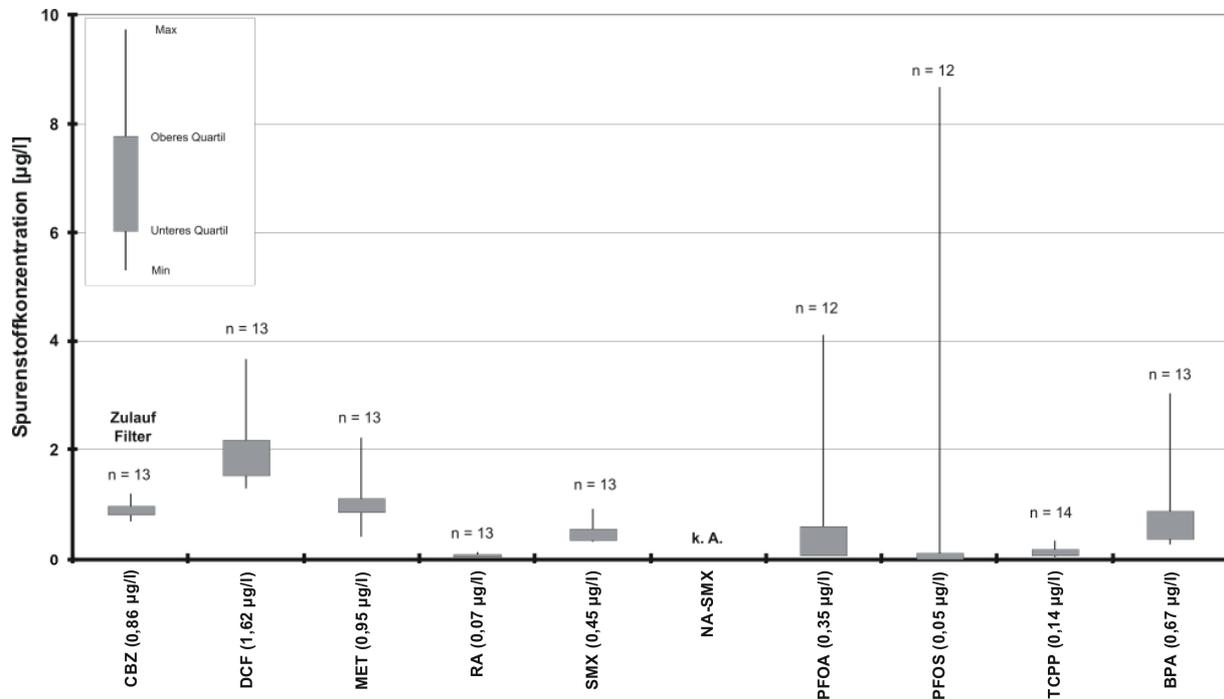


Bild 4.35: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 1. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 10 µg/l, Medianwert der Konzentrationen in Klammern

In Bild 4.36 sind analog zu Bild 4.35 Spurenstoffe im gleichen Betriebszeitraum jedoch entsprechend der gemessenen Konzentrationen in einem höheren Konzentrationsbereich dargestellt. Benzotriazol und Amidotrizoesäure liegen im Median unterhalb 10 µg/l, EDTA liegt mit einem Median von 17 µg/l darüber. Alle drei Spurenstoffe zeigen eine mittlere Messwertstreuung.

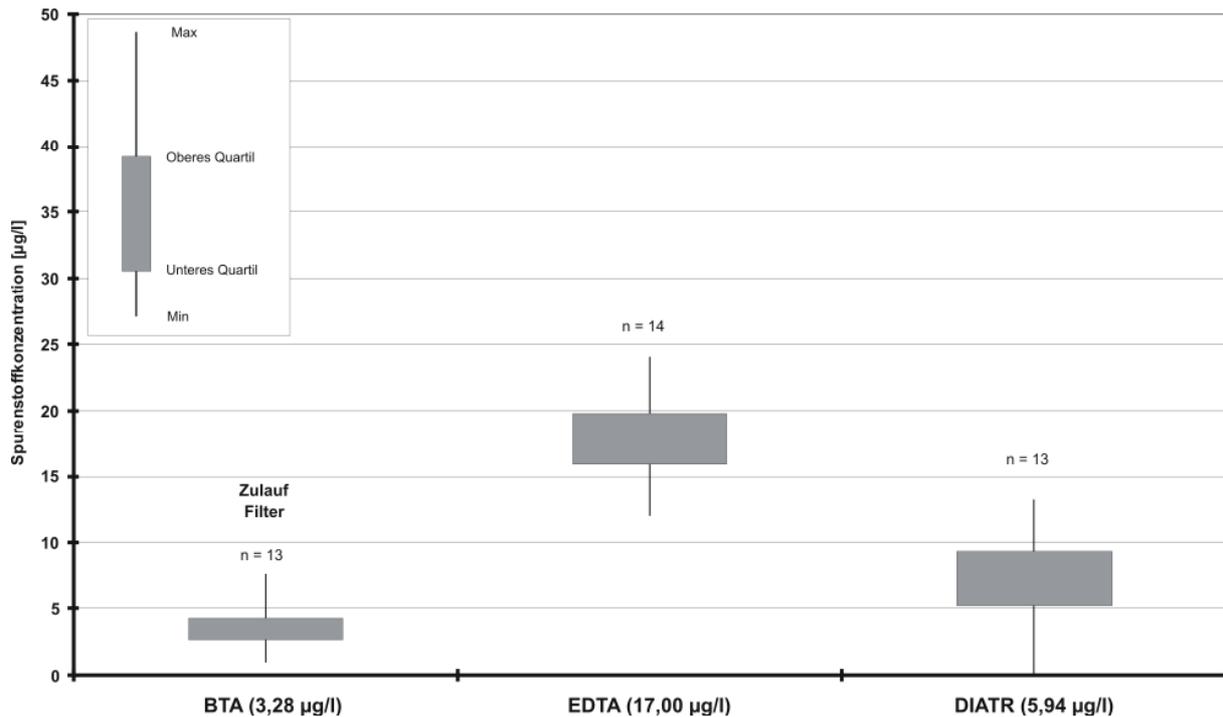


Bild 4.36: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 1. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 50 µg/l

In Bild 4.37 sind die Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der biologischen Stufe und des Filters für den Betriebszeitraum der 2. GAK für den Konzentrationsbereich 0 bis 10 µg/l dargestellt. Die Ergebnisse der Messungen im Zulauf zur biologischen Stufe sind aufgrund der vergleichsweise geringen Anzahl an Messungen (n = 5) weniger stark belastbar als die Ergebnisse für den Filterzulauf. Dennoch kann unter dieser Voraussetzung festgestellt werden, dass die betrachteten Spurenstoffe abgesehen von TCP in der gleichen oder in einer höheren Konzentration vor der biologischen Stufe als im Zulauf des Filters nachzuweisen sind. Der Rückhalt der hier betrachteten Spurenstoffe in der biologischen Stufe ist generell als gering zu bewerten.

Carbamazepin zeigt im Zulauf der biologischen Stufe und im Zulauf des Filters praktisch die gleiche Konzentration, bei Diclofenac hingegen werden im Zulauf der biologischen Stufe beim Vergleich der Mediane (4,46 zu 2,57 µg/l) etwa 1,7-fach höhere Werte als im Zulauf des Filters nachgewiesen. Sulfamethoxazol und NA-Sulfamethoxazol weisen im Zulauf des Filters ebenfalls geringere Werte als im Zulauf der biologischen Stufe auf. Bei TCP wurde hingegen im Filterzulauf eine höhere Konzentration gemessen als im Zulauf der biologischen Stufe.

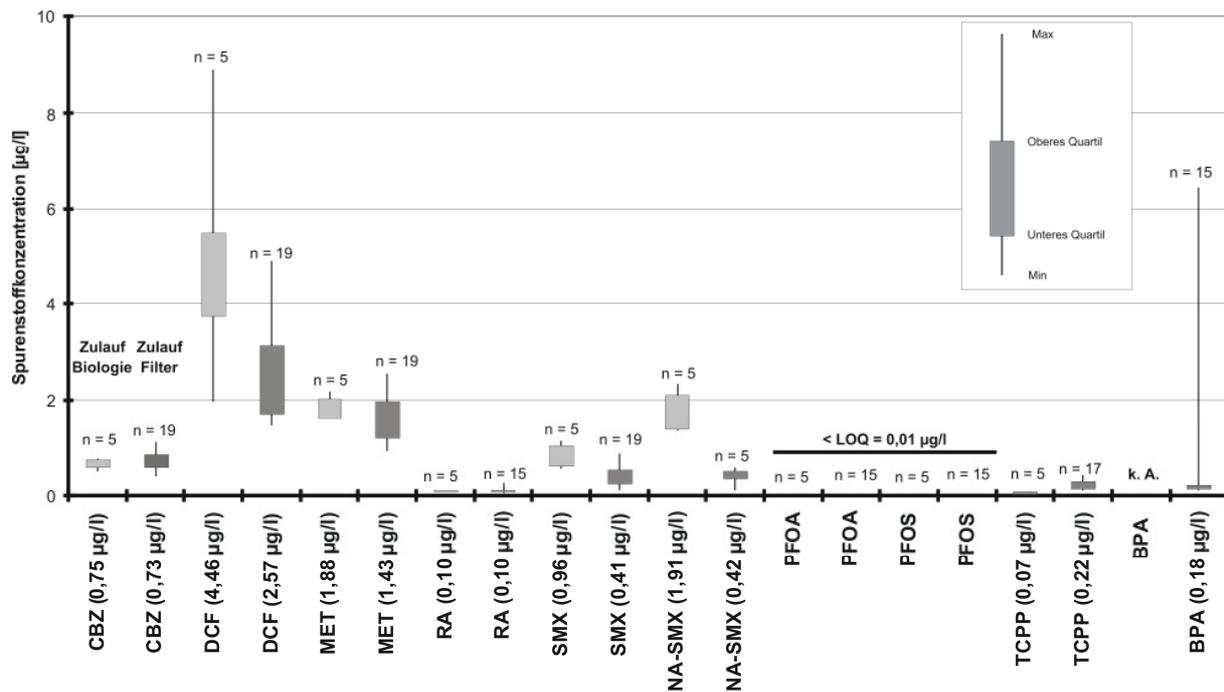


Bild 4.37: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Biologischen Stufe und im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 2. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 10 µg/l

PFOA und PFOS konnten in keiner der während des Betriebszeitraums der 2. GAK durchgeführten Messungen nachgewiesen werden. Ursache für höhere Konzentrationen dieser Stoffe im Betriebszeitraum der 1. GAK könnte die nur zeitweilige Einleitung von PFOA und PFOS in diesem Zeitraum sein. Weiterhin kommt die Eluierung von PFOA / PFOS aus dem eingesetzten Installationsmaterial wie z. B. Schläuche und Ventile an den Probennehmern an den Filterzellen in Betracht, welches dann im 2. Betriebszeitraum kein PFOA / PFOS mehr freisetzte.

Bei den Analysen von Bisphenol-A im Zulauf der biologischen Stufe ergaben sich nicht auswertbare Messwerte von mehr als 2 log-Stufen oberhalb eines plausiblen Wertes. Die Ursache für diese hohen Werte liegt sehr wahrscheinlich an dem eigens für die Entnahme an dieser Stelle aufgestellten Probennehmer, in dem die Probe vermutlich mit Bisphenol-A freisetzenden Polymeren (Anschlussschlauch etc.) in Berührung kam.

In Bild 4.38 sind analog zu Bild 4.37 die im höheren Konzentrationsbereich von 0 bis 50 µg/l gemessenen Spurenstoffe im Betriebszeitraum der 2. GAK dargestellt. Bei Benzotriazol im Zulauf der biologischen Stufe sowie bei Amidotrizoesäure im Zulauf der biologischen Stufe und des Filters wurden Maximalwerte außerhalb des Darstellungsbereichs verzeichnet.

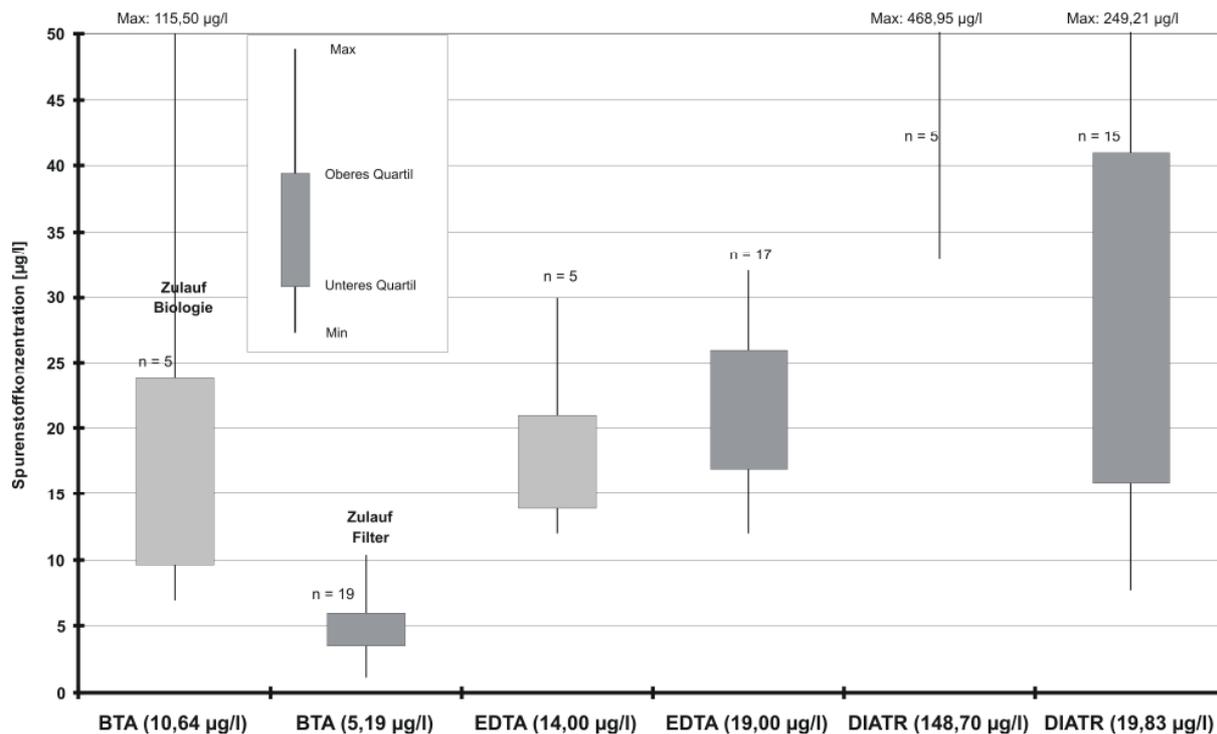


Bild 4.38 Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Biologischen Stufe und im Zulauf des Filters, Betriebszeitraum 2. GAK, Konzentrationsbereich 0 – 50 µg/l

Bei Benzotriazol werden im Zulauf der biologischen Stufe in Bezug auf die Mediane etwa um den Faktor 2 höhere Konzentrationen als im Filterzulauf nachgewiesen. Bei Amidotrizoesäure werden im Zulauf der Biologischen Stufe etwa um den Faktor 7 höhere Konzentrationen in Bezug auf die Mediane nachgewiesen. Bei EDTA zeigt sich im Zulauf der biologischen Stufe eine geringere Konzentration als im Zulauf des Filters. Die Unterschiede sind jedoch als nicht sehr ausgeprägt zu bewerten, da sich die Interquartilsabstände deutlich überschneiden.

Vergleicht man die vier Diagramme Bild 4.35 bis Bild 4.37, lassen sich die Erkenntnisse wie folgt zusammenfassen:

- Der Rückhalt der hier betrachteten Spurenstoffe in der biologischen Stufe ist insgesamt als gering zu bewerten.
- Bereits im Betriebszeitraum der 1. GAK sind die ermittelten PFOA und PFOS Konzentrationen gering, im Betriebszeitraum der 2. GAK lassen sich weder im Zulauf der biologischen Stufe noch im Zulauf des Filters PFOA / PFOS nachweisen.
- Diclofenac tritt im Betriebszeitraum der 2. GAK etwa in doppelt so hoher Konzentration auf wie im Betriebszeitraum der 1. GAK. Eine mögliche Erklärung ist gemäß MIEHE (2010) eine vermehrte Verschreibung von Rheumamitteln (in denen Diclofenac zum Teil enthalten ist) in den Wintermonaten.

- Carbamazepin zeigt in beiden Betriebszeiträumen eine sehr geringe und nahezu symmetrische Streuung der Messwerte. Andere Stoffe wie z. B. Diclofenac zeigen eine vergleichsweise hohe Messwertstreuung.
- Bei TCPP und EDTA wird im Zulauf des Filters eine höhere Konzentration als im Zulauf der biologischen Stufe gemessen. Ursache dafür könnte eine Anhaftung dieser Spurenstoffe an im Abwasser enthaltenen Partikeln / Flocken sein. Wenn diese in der biologischen Stufe abgebaut werden, könnten die Spurenstoffe in die flüssige Phase freigesetzt werden und damit zu einem Mehrbefund führen.
- Benzotriazol, EDTA und Amidotrizoesäure kommen in vergleichsweise hohen Konzentrationen vor.
- TCPP und Ritalinsäure kommen in vergleichsweise geringen Konzentrationen vor. PFOA und PFOS sind im Betriebszeitraum der 1. GAK in vergleichsweise geringen Konzentrationen mit hohen Messwertstreuungen, im Betriebszeitraum der 2. GAK gar nicht nachweisbar.

4.7.2 Spurenstoff-Eliminationen im Filter

Im Folgenden sind die in der Referenz- und GAK-Filterzelle erzielten Spurenstoff-Eliminationen dargestellt. Alle hier dargestellten Eliminationen beziehen sich auf die jeweils aktuellen Zulaufkonzentrationen des Filters. Alle ermittelten Zulaufkonzentrationen wurden zu einem Medianwert zusammengefasst, der in jeder der folgenden Abbildungen hinter dem entsprechenden Spurenstoffe als „c₀“ ausgewiesen ist. Die ggf. bereits in der biologischen Stufe stattfindenden Eliminationen (s. o.) sind durch den Bezug auf den Filterzulauf nicht berücksichtigt.

In Bild 4.39 ist die Elimination von Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol gegen die durchgesetzten Bettvolumina der 1. GAK aufgetragen. Die Eliminationen der drei Spurenstoffe zeigen bei der Referenz-Filterzelle einen ähnlichen Verlauf; die meisten Messwerte liegen Bereich bis etwa 40 %. Bei etwa 3.400 BV ergibt sich für Metoprolol eine rechnerisch negative Elimination von 55 %, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte.

Die GAK-Filterzelle weist zu Beginn der Betriebszeit Eliminationen von knapp 100 % auf, die im Fall Metoprolol bis auf etwa 50 % nach 11.000 BV abfallen. Im Fall von Diclofenac schwanken die erzielten Eliminationen zwischen 3.500 BV und 9.000 BV um etwa 40 %, bis zum Ende der Betriebszeit liegen sie darunter. Eine Ausnahme bilden hier die Messwerte für Carbamazepin und Diclofenac bei 10.600 BV, die außergewöhnlich tief, im Fall Diclofenac rechnerisch im negativen Eliminationsbereich liegen.

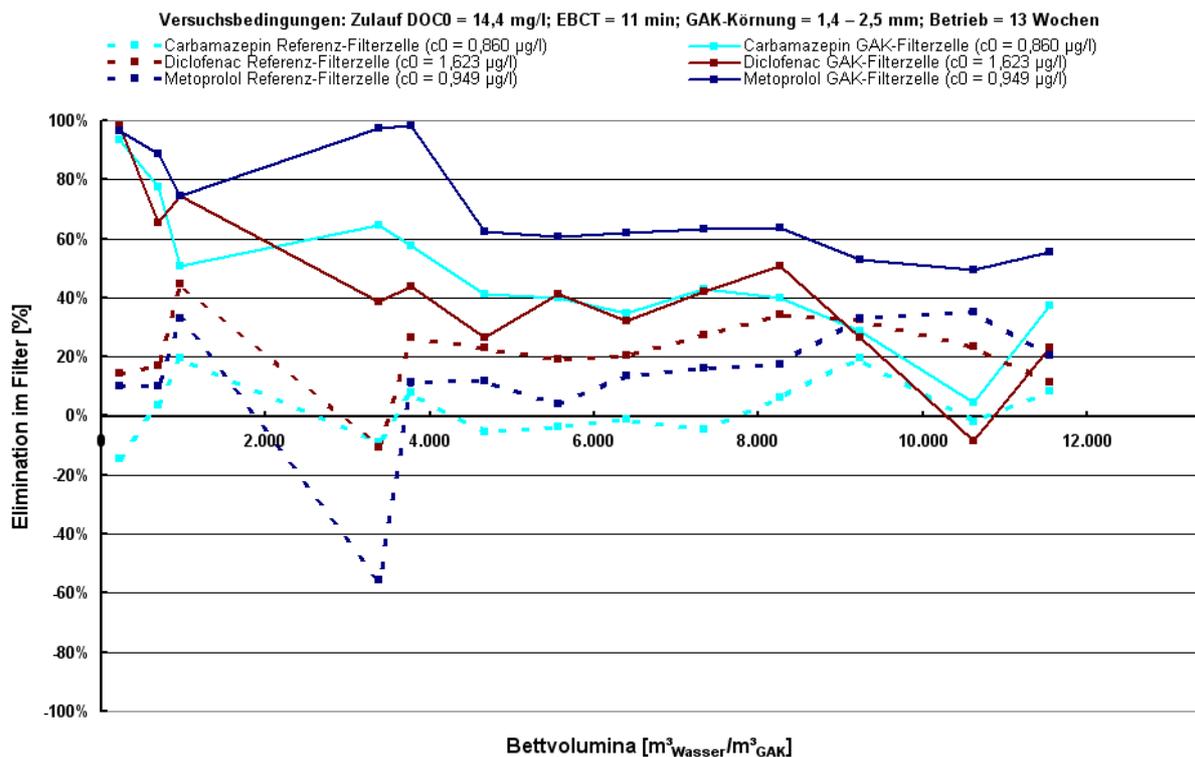


Bild 4.39: Elimination Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol, Betriebszeitraum 1. GAK

In Bild 4.40 ist die Elimination von Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol für die 2. GAK aufgetragen. Die Eliminationen der drei Spurenstoffe zeigen bei der Referenz-Filterzelle einen ähnlichen Verlauf. Die Eliminationen schwanken hierbei etwa zwischen -40 und +40 % um den Nullpunkt. Kurz vor Ende der Betriebszeit bei über 12.500 BV kommt es zu außergewöhnlich hohen rechnerischen Eliminationsraten von über 60 % im Fall Diclofenac.

Die GAK-Filterzelle weist zu Beginn der Betriebszeit Eliminationen von knapp 100 % auf, die im Fall von Metoprolol im Laufe der Betriebsdauer bis auf 60 bis 80 % abfallen. Carbamazepin und Diclofenac zeigen einen ähnlichen Verlauf, liegen jedoch hinsichtlich der erzielten Elimination unter der des Metoprolols. Zwischen etwa 8.000 und 11.000 BV sind die erzielten Eliminationen der GAK-Filterzelle vergleichsweise unstetig und unerwartet gering. In Bezug auf Diclofenac stellt sich dieses Verhalten besonders ausgeprägt als negative Eliminationen von -149% bei ca. 8.000 BV resp. -40 % bei 10.000 BV dar. Zur Absicherung der erzielten Werte wurden zusätzlich zwei Rückstellproben ausgewertet, die zuvor nicht analysiert wurden. Diese bestätigten den schon zuvor gefundenen unstetigen Verlauf mit z. T. negativen rechnerischen Eliminationen. Möglicherweise hängen diese unerwartet niedrigen Eliminationen mit der Betriebsstörung zusammen, die etwa im gleichen Zeitfenster stattgefunden hat.

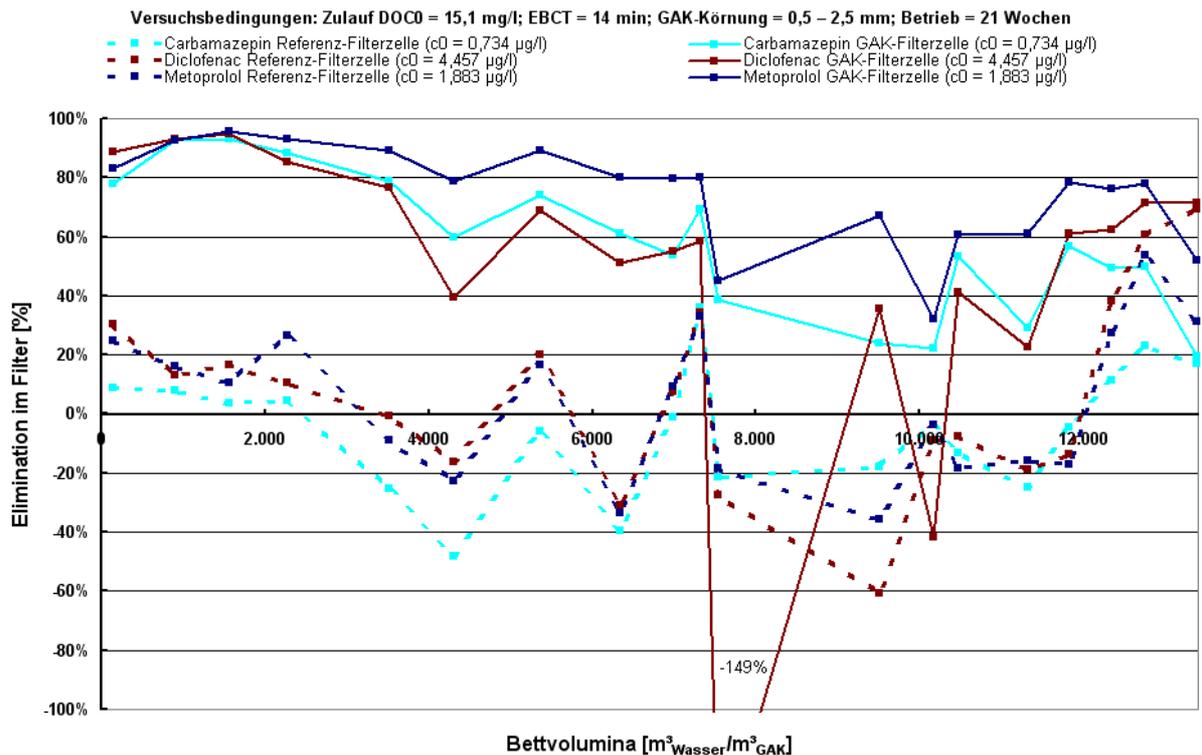


Bild 4.40: Elimination Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol, Betriebszeitraum 2. GAK

In Bild 4.41 ist die Elimination von PFOA und PFOS für die 1. GAK aufgetragen. Die erzielten Eliminationen schwanken bei der Referenz- und GAK-Filterzelle im erheblichen Maße. Dabei ergeben sich für beide Filterzellen mehrmals rechnerisch negative Eliminationen, die außerhalb des dargestellten Bereichs liegen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Referenz- und GAK-Filterzelle in den meisten Fällen einen ähnlichen rechnerischen Eliminationsverlauf zeigen. Aufgrund der starken Schwankungen der Konzentrationen von PFOA und PFOS im Zulauf des Filters ist keine abschließende Aussage möglich, ob und in welchem Maße eine Elimination im Filter erfolgte

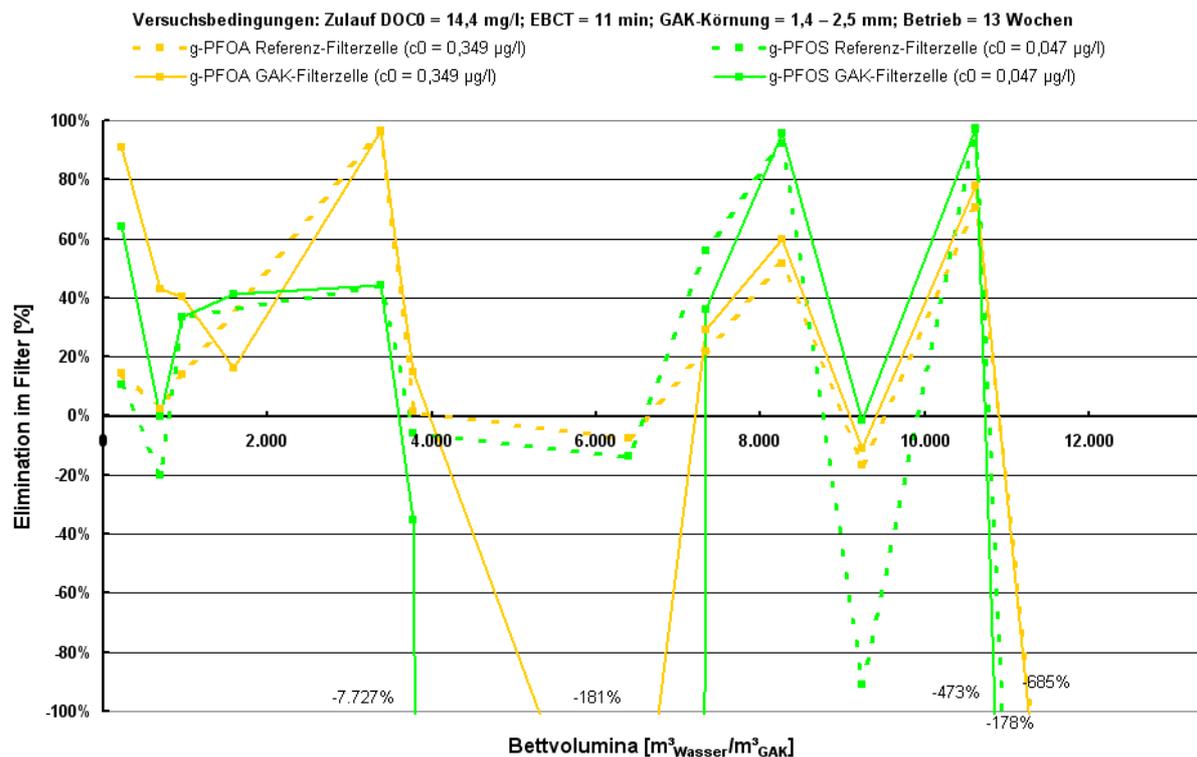


Bild 4.41: Elimination PFOA und PFOS, Betriebszeitraum 1. GAK

Für den gesamten Betriebszeitraum der 2. GAK konnten keine PFOA und PFOS nachgewiesen und somit keine Elimination errechnet werden (siehe Kapitel 4.7.1).

In Bild 4.42 ist die Elimination von Bisphenol-A, EDTA und TCPD für die 1. GAK aufgetragen. Die erzielten Eliminationen der drei Spurenstoffe zeigen für die Referenz-Filterzelle einen ähnlichen Verlauf wie für die GAK-Filterzelle und sind insgesamt starken Schwankungen hinsichtlich der erzielten Elimination unterworfen. Für TCPD können die starken Schwankungen durch die geringen Konzentrationen im Filterzulauf begründet werden. Dadurch ist die Neigung zur Adsorption an Aktivkohle geringer. Zudem ist die Messgenauigkeit in diesem niedrigen Konzentrationsbereich geringer. Die Eliminationen der GAK-Filterzelle liegen in den meisten Fällen nur unwesentlich und nicht durchgängig über denen der Referenz-Filterzelle. Bei etwa 9.000 BV wurde für Bisphenol-A eine rechnerisch negative Elimination von -1.020 % ermittelt.

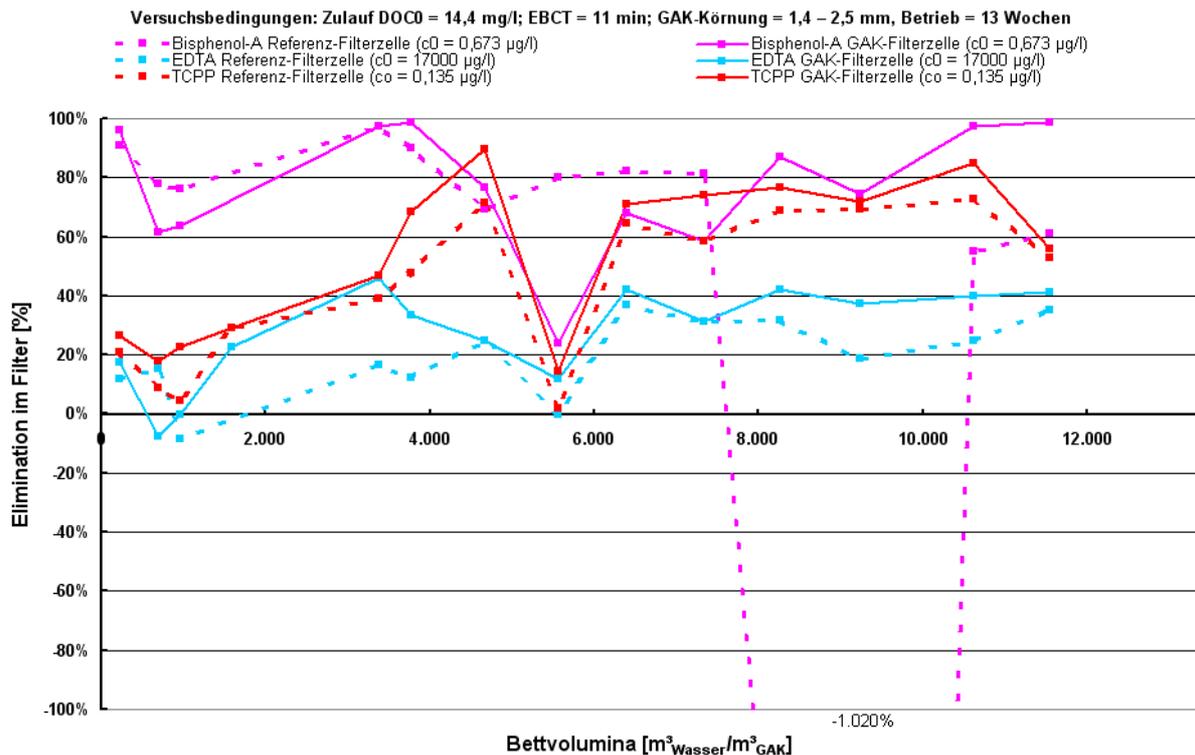


Bild 4.42: Elimination Bisphenol-A, EDTA und TCPP, Betriebszeitraum 1. GAK

In Bild 4.43 ist die Elimination von Bisphenol-A, EDTA und TCPP für die 2. GAK aufgetragen. Die erzielten Eliminationen der GAK-Filterzelle sind – anders als bei der 1. GAK – im Betriebszeitraum bis etwa 9.000 BV stets höher als die der Referenz-Filterzelle. Für TCPP ist eine Abhängigkeit von den durchgesetzten BV festzustellen, so dass die ursprünglich erzielte Elimination von etwa 80 % unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit quasi-kontinuierlich abnimmt. Ab etwa 9.000 BV ergibt sich für die Referenz-Filterzelle in Bezug auf TCPP eine bessere Elimination als für die GAK-Filterzelle. Des Weiteren wird beim EDTA für beide Filterzellen eine negative Elimination verzeichnet, die im Falle der GAK-Filterzelle bei -119 % liegt. Die letzten aufgezeichneten Messwerte nach der o.g. Betriebsstörung liegen durchgängig im positiven Eliminationsbereich.

Für EDTA und Bisphenol-A sind starke Schwankungen hinsichtlich der Elimination und ein insgesamt unstabiler Verlauf zu verzeichnen. Dies kann für Bisphenol-A durch hohe Schwankungen der Konzentration im Zulauf des Filters begründet werden. Bei EDTA ist eine geringe Neigung zur Adsorption an Aktivkohle aufgrund des polaren Charakters von EDTA als Ursache wahrscheinlich.

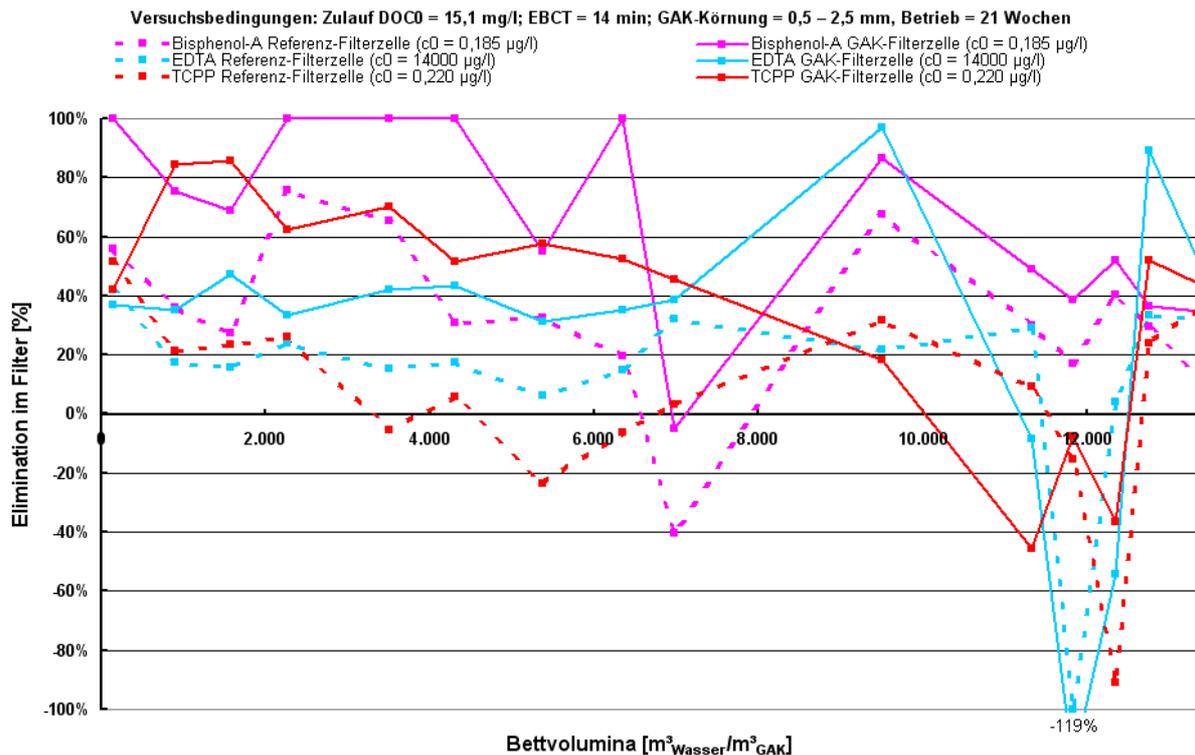


Bild 4.43: Elimination Bisphenol-A, EDTA und TCPP, Betriebszeitraum 2. GAK

In Bild 4.44 ist die Elimination von Benzotriazol und Sulfamethoxazol gegen die durchgesetzten Bettvolumina der 1. GAK aufgetragen. Die Elimination von Benzotriazol der Referenz-Filterzelle schwankt nur relativ geringfügig im gesamten Betriebszeitraum um den Nullpunkt. Die Elimination von Sulfamethoxazol der Referenz-Filterzelle liegt indes im gesamten Betriebszeitraum mit Ausnahme eines Messwerts bei etwa 1.000 BV im negativen Eliminationsbereich. Die Elimination von Benzotriazol zeigt eine deutliche zeitliche Abhängigkeit, liegt bis etwa 5.000 BV oberhalb von 80 % und fällt dann bis zum Ende des Betriebszeitraums bei knapp 12.000 BV auf den Bereich um 60 % ab. Die Elimination der GAK-Filterzelle von Sulfamethoxazol zeigt ebenfalls eine deutliche zeitliche Abhängigkeit. Ab etwa 5.000 BV ergibt sich nach anfänglich hoher aber schnell fallender Elimination eine rechnerisch negative Elimination, wobei nur der letzte Messwert aus diesem Trend herausfällt.

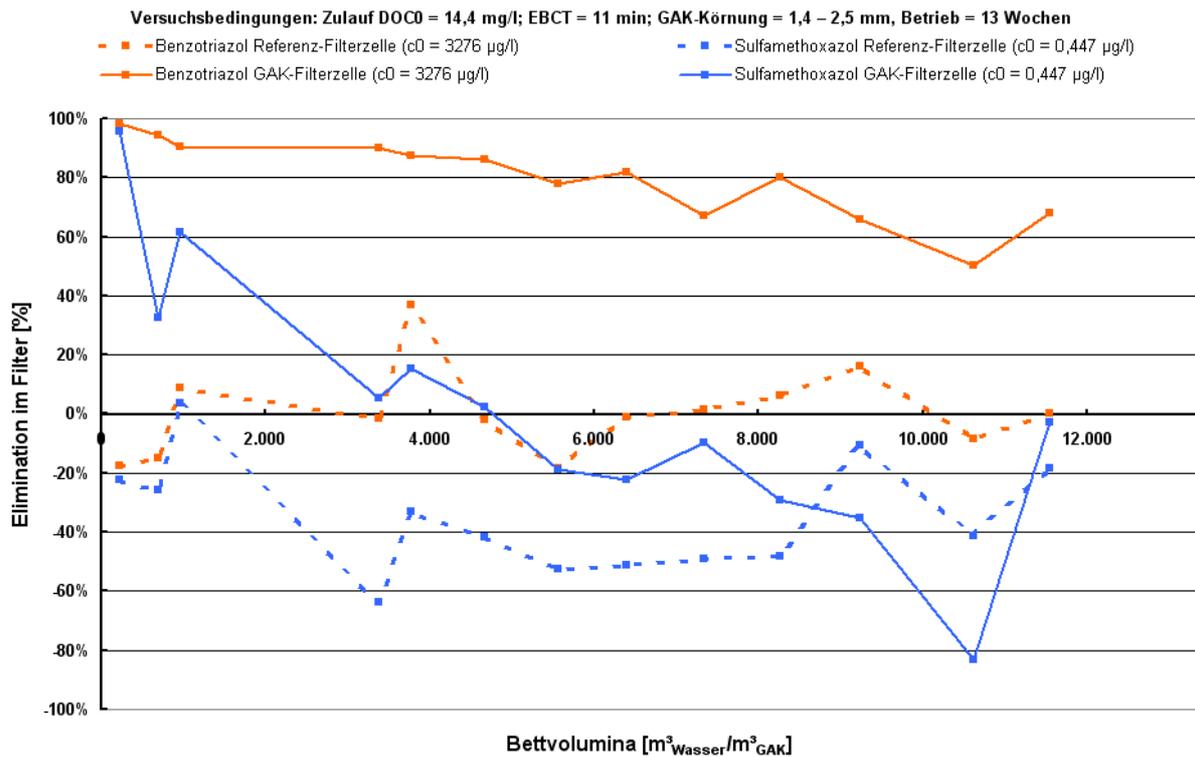


Bild 4.44: Elimination Benzotriazol und Sulfamethoxazol, Betriebszeitraum 1. GAK

In Bild 4.45 ist die Elimination von Benzotriazol und Sulfamethoxazol gegen die durchgesetzten Bettvolumina der 2. GAK aufgetragen. Die in der Referenz-Filterzelle erzielten Eliminationen liegen bis auf den ersten und die beiden letzten Messwerte für Benzotriazol und Sulfamethoxazol im negativen Bereich. Im Bereich zwischen etwa 7.000 und 12.500 durchgesetzten Bettvolumina ergeben sich Eliminationen für Sulfamethoxazol, die außerhalb des Darstellungsbereichs liegen und bei 12.000 BV einen Wert von rechnerisch - 451 % erreichen.

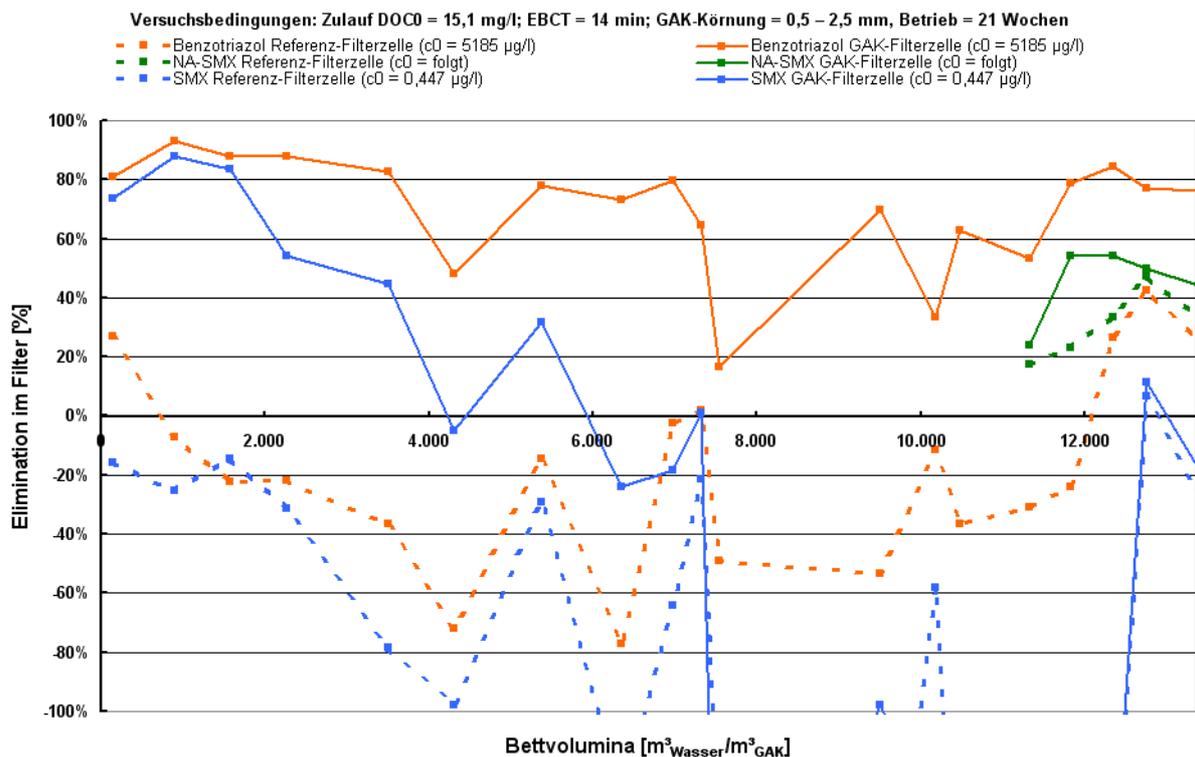


Bild 4.45: Elimination Benzotriazol und Sulfamethoxazol und NA-Acetyl-Sulfamethoxazol, Betriebszeitraum 2. GAK

Die GAK-Filterzelle erreicht bei Benzotriazol bis etwa 3.500 BV Eliminationen oberhalb von 80 %. Bei höheren Bettvolumina ist eine Abnahme der Eliminationsleistung erkennbar, die bis auf 2 Werte bei etwa 4.000 und 7.500 BV, die niedrigere Eliminationen zeigen, weiter bis auf ca. 50 % bis 60 % Elimination bei ca. 10.000 BV fallen. Um 12.000 BV werden entgegen des zu erwartenden Trends Eliminationen von etwa 80 % registriert. Bei Sulfamethoxazol ist – vergleichbar mit dem Betriebszeitraum der 1. GAK (Bild 4.44) – eine zunächst hohe Elimination von ca. 80 % erkennbar, die dann jedoch rapide abnimmt, den Nullpunkt ab etwa 4.000 BV durchbricht und zwischen etwa 7.500 und 12.500 BV bis auf den Wert von -246 % abfällt. In diesem Zeitraum kam es zu Betriebsstörungen, die massiven Flockenabtrieb aus der biologischen Stufe in den Filterzulauf bewirkt haben (siehe dazu insbesondere die AFS- (Bild 4.22), Trübungs- (Bild 4.24) und CSB_{nom.}- Messungen (Bild 4.30)).

Sulfamethoxazol wird während des menschlichen Metabolismus u. a. zu N4-Acetyl-Sulfamethoxazol abgebaut. Untersuchungen (GÖBEL et al., 2005) legen den Schluss nahe, dass auch eine Rücktransformation von N4-Acetyl-Sulfamethoxazol zu Sulfamethoxazol auf der Kläranlage selbst stattfindet. Demnach sind die Trans- und Rücktransformationsprozesse bei der Interpretation von Durchbruchkurven mit zu berücksichtigen.

In beiden Betriebszeiträumen (Bild 4.44 und Bild 4.45) ist für Sulfamethoxazol durch die nahezu stetig fallende Elimination eine ausgeprägte zeitliche Abhängigkeit festzustellen, die Eliminationen werden jedoch nach 4.000 bis 5.000 BV bereits negativ. Diese negative Elimination ergibt sich daraus, dass im Ablauf der GAK-Filterzelle eine höhere Sulfamethoxazol-Konzentration verzeichnet wurde als im Zulauf des Filters. Die Referenz-Filterzelle hingegen zeigt in beiden Betriebszeiträumen von Beginn an eine durchgängig negative Elimination. Das legt den Schluss nahe, dass 4.000 bis 5.000 durchgesetzte Bettvolumina erforderlich sind, um die GAK-Filterzelle soweit biologisch zu aktivieren bzw. soweit adsorptiv zu beladen, dass die biologischen Rücktransformationvorgänge zum Sulfamethoxazol in der GAK-Filterzelle dann – analog zur Referenz-Filterzelle – überwiegen und die Sulfamethoxazol-Konzentration im Filterzellenablauf höher ist als die im Filterzulauf.

Die Konzentrationsmessungen des Hauptmetaboliten N4-Acetyl--Sulfamethoxazol ab 11.000 BV im Betriebszeitraum der 2. GAK reichen aufgrund der geringen Anzahl zur Verifizierung der o. g. These nicht aus.

Sehr unwahrscheinlich hingegen ist die Rückführung dieses Sulfamethoxazol-spezifischen Phänomens auf Analysefehler im Labor, da es sich um dieselben Wasserproben handelt, mit denen auch die Konzentrationen der anderen Spurenstoffe ermittelt wurden.

In Bild 4.46 ist die Elimination von Amidotrizoesäure und Ritalinsäure für den Betriebszeitraum der 1. GAK dargestellt. Die Elimination von Amidotrizoesäure schwankt bei der Referenz-Filterzelle mit -40 % bis +40 % um den Nullpunkt. Die GAK-Filterzelle erzielt bei Amidotrizoesäure nur bis etwa 1.000 BV höhere Eliminationen als die Referenz-Filterzelle, um dann ebenfalls um den Nullpunkt zu schwanken.

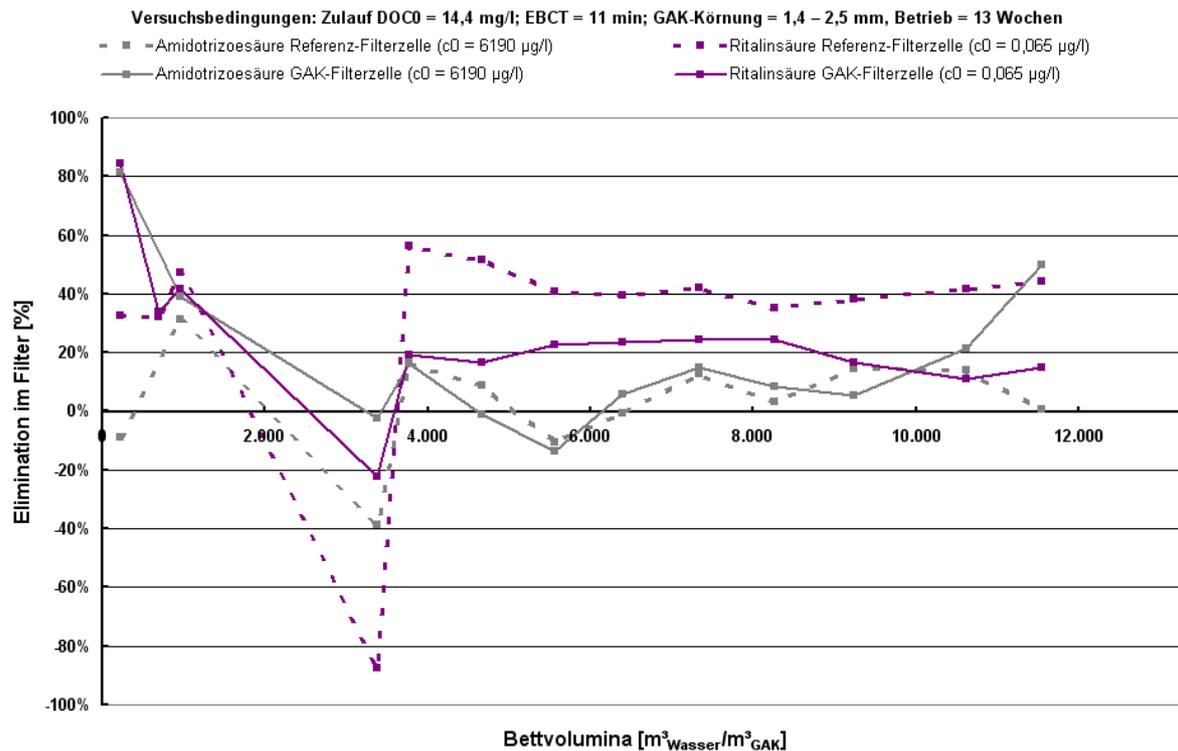


Bild 4.46: Elimination Amidotrizoesäure und Ritalinsäure, Betriebszeitraum 1. GAK

Die Elimination von Ritalinsäure zeigt, bis etwa 4.000 BV ein unstetiges Verhalten, das insbesondere im Bereich 3.500 BV, das zu einer negativen Elimination von ca. -85 % für die Referenz-Filterzelle und -20% für die GAK-Filterzelle führt. Ab 4.000 BV bis zum Ende des Betriebszeitraums der 1. GAK zeigt sich eine fast konstante Elimination für die Referenz-Filterzelle von etwa +40 % und für die GAK-Filterzelle von +20 %.

In Bild 4.47 ist die Elimination von Amidotrizoesäure und Ritalinsäure für den Betriebszeitraum der 2. GAK dargestellt. Die Elimination von Amidotrizoesäure in Bezug auf die Referenz-Filterzelle schwankt um den Nullpunkt, zeigt aber insgesamt deutlich stärkere Schwankungen als im Betriebszeitraum der 1. GAK, so dass bei etwa 2.500 BV eine negative Elimination von -194 % verzeichnet wird. Für die GAK-Filterzelle wurde bis ca. 2.000 BV eine Elimination für Amidotrizoesäure von über 80 % ermittelt. Im weiteren Verlauf schwankt die Elimination um etwa 30 %. Die starken Schwankungen bei den erzielten Eliminationen können neben der geringen Neigung von Amidotrizoesäure zur Adsorption an Aktivkohle auch durch die hohen Schwankungen der Konzentrationen im Filterzulauf erklärt werden, da zur Ermittlung der Elimination die aktuelle Zulaufkonzentration des Filters verwendet wurde.

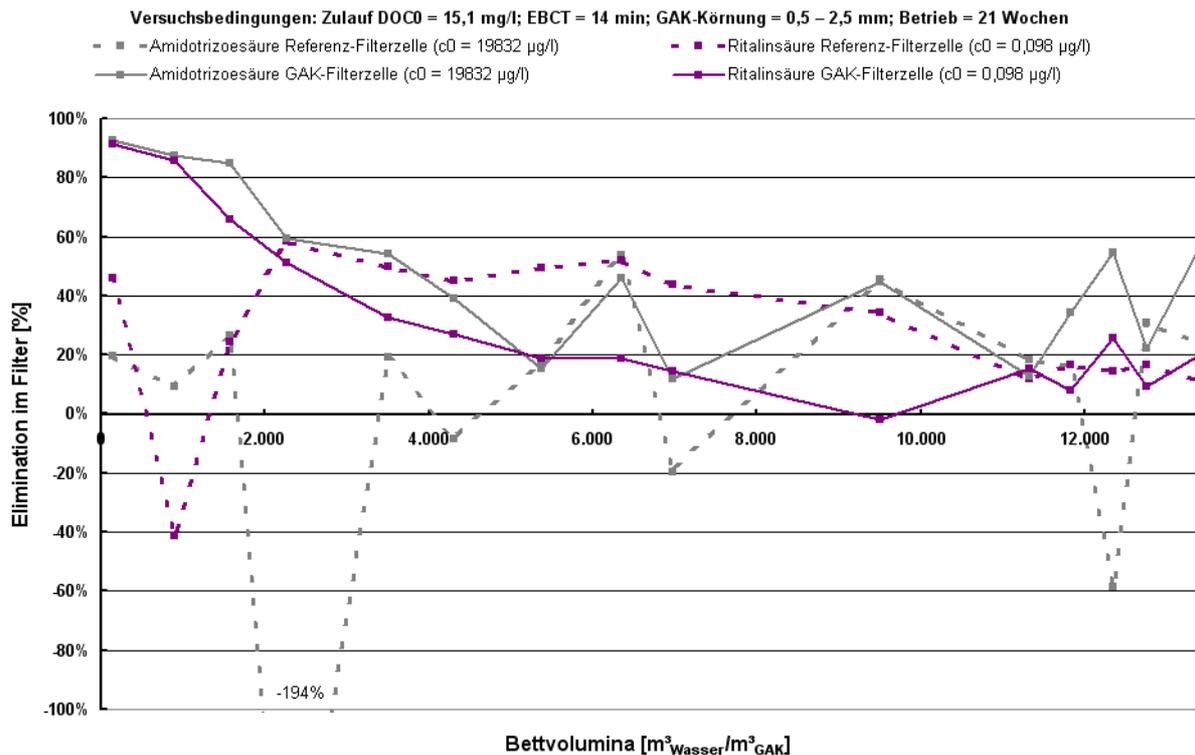


Bild 4.47: Elimination Amidotrizoesäure und Ritalinsäure, Betriebszeitraum 2. GAK

Die Elimination von Ritalinsäure bei der Referenz-Filterzelle zeigt abgesehen von einer negativen Elimination von -40 % bei etwa 1.000 BV eine durchgehend positive Elimination, die zu Beginn des Betrachtungszeitraumes zwischen etwa 40 und 60 % liegt, dann gegen Ende der Betrachtungszeitraums bis auf etwa 20 % abfällt. Die GAK-Filterzelle zeigt Eliminationen für Ritalinsäure von oberhalb 80 % bis ca. 1.000 BV. Insgesamt lässt sich eine relativ stetige Abnahme der Elimination bis auf etwa 20 % bei 5.000 BV feststellen, die abgesehen von einem Messwert bis zum Ende des Betrachtungszeitraums vergleichsweise konstant bleibt.

Die erzielten Erkenntnisse zur Elimination von ausgewählten organischen Spurenstoffen in GAK-Filterzellen lassen sich wie folgt zusammenfassen.

- Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol zeigen in beiden Betriebszeiträumen für GAK-Filter typische Durchbruchkurven. Die erzielten Eliminationen zeigen dabei eine ausgeprägte Abhängigkeit von den durchgesetzten BV und – abgesehen von einer Betriebsstörung im Betriebszeitraum der 2. GAK – einen fast durchgängig stetigen Verlauf.
- Sulfamethoxazol und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol zeigen in Bezug auf die erzielten Eliminationen für beide Betriebszeiträume einen – abgesehen von der Betriebsstörung (s. o.) – nahezu stetigen Verlauf. Der Verlauf setzt sich jedoch nach ca. 4.000 bis

5.000 BV im negativen Bereich fort. Eine mögliche Erklärung sind u. a. Bio-Transformationsprozesse (GÖBEL et al., 2005).

- PFOA und PFOS lassen keine abschließenden Rückschlüsse auf deren Elimination zu, da diese nur im Betriebszeitraum der 1. GAK nachgewiesen werden konnten und dort starken Konzentrationsschwankungen unterworfen waren (siehe Bild 4.35)
- Bisphenol A, Amidotrizoesäure, EDTA, Ritalinsäure und TCPP zeigen stark schwankende, unstetige Durchbruchkurven. Ursachen dafür können neben hohen Konzentrationsschwankungen im Filterzulauf (Bisphenol A und Amidotrizoesäure), eine reduzierte Messgenauigkeit im unteren Konzentrationsbereich der Analysegeräte und eine geringere Neigung zur Adsorption durch einen geringen Konzentrationsgradienten bei geringen Konzentrationen im Filterzulauf (Ritalinsäure und TCPP) sowie eine vergleichsweise schlechte Neigung zur Adsorption durch die spezifischen Stoffeigenschaften (Amidotrizoesäure und EDTA) sein.

Ein Vergleich der verwendeten GAK hinsichtlich der erzielten Spurenstoffeliminationen und der durchgesetzten Bettvolumina erfolgt in Kapitel 4.8.

4.8 Erzielbare Bettvolumina bei Parallelschaltung von Filterzellen

GAK muss nach Erreichen eines definierten Schadstoffgrenzwerts im Filterablauf ausgetauscht werden. Die Bettvolumina, nach denen ein GAK-Filterbett ausgetauscht werden muss, um den definierten Grenzwert einzuhalten, lässt sich jedoch nicht direkt aus den Durchbruchkurven (vgl. Kapitel 4.7.2) ablesen, da diese nur eine Filterzelle abbilden. Vielmehr muss, basierend auf den ermittelten Durchbruchkurven und der Anzahl der Filterzellen, eine Umrechnung erfolgen (vgl. Kapitel 4.8.1), die zu einem signifikant längeren Austauschintervall führt. ROBERTS und SUMMERS (1982) konnten anhand der Integration einer gemessenen TOC-Durchbruchkurve zeigen, dass durch Verwendung von zehn parallel geschalteten Filterzellen die durchschnittliche Standzeit gegenüber einer Einzelfilterzelle verdoppelt werden kann.

Im großtechnischen Maßstab werden Filterzellen seriell oder parallel betrieben, um die GAK maximal zu beladen und diese damit zur Betriebs- und Kostenoptimierung bestmöglich auszunutzen. Bei Flockungsfilern auf kommunalen Kläranlagen ergibt sich der Parallelbetrieb von mehreren Filterzellen konstruktionsbedingt, für einen seriellen Betrieb müsste das Wasser hingegen erneut gepumpt werden.

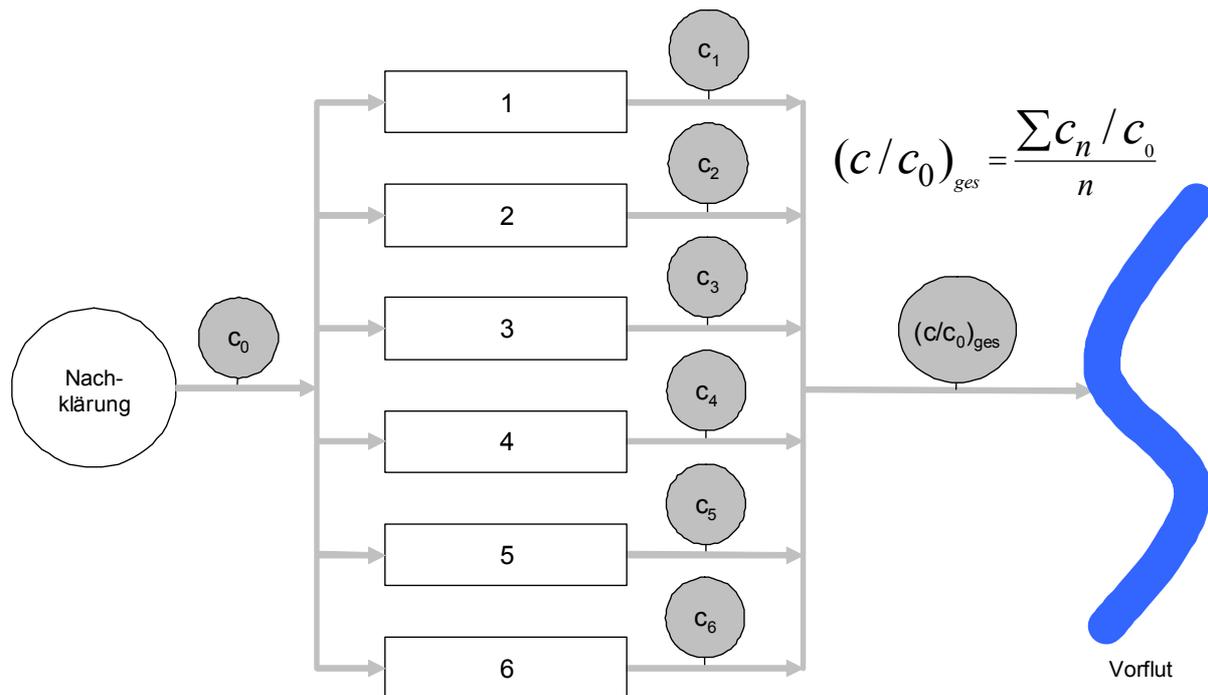
4.8.1 Durchführung der Mischungsrechnung

Eine Parallelschaltung von GAK-Filterzellen führt zu einer deutlich besseren Ausnutzung der verwendeten GAK und damit zu einer längeren durchschnittlichen Standzeit als der Betrieb einer einzelnen Filterzelle, sofern immer die höchstbeladene GAK gegen unbeladene GAK ausgetauscht wird (SONTHEIMER et al., 1988). Dieses Vorgehen liegt darin begründet, dass durch den sukzessiven Austausch der GAK ein Teil der Filter immer deutlich unterhalb des geforderten Ablaufwertes betrieben wird. Da jedoch nur die Mischung aus allen Filterabläufen den definierten Grenzwert unterschreiten muss, kann ein Teil der Filterzellen oberhalb des zulässigen Grenzwerts betrieben werden. Damit kann eine maximale Beladung der GAK bei gleichzeitiger Einhaltung des geforderten Grenzwertes erreicht werden.

Im Folgenden werden, basierend auf den ermittelten Durchbruchkurven einer Filterzelle (vgl. Kapitel 4.7.2), die sich aus der Parallelschaltung mehrerer Filterzellen (Umrüstung mehrerer Filterzellen auf GAK) ergebenden verlängerten Laufzeiten rechnerisch abgeschätzt. Die Betrachtungen werden am Beispiel von Carbamazepin beschrieben und anschließend erfolgt die Abschätzung am Beispiel der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol, die einen vergleichsweise stetigen Verlauf der Durchbruchkurve zeigen (Bild 4.40).

Der Abschätzung liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- 12 Filterzellen werden parallel mit GAK betrieben
- Beladene GAK wird aus 2 Filterzellen gleichzeitig ausgebaut
- Beladene GAK wird aus den 2 höchstbeladenen Filterzellen (längste Laufzeit bzw. höchste BV) ausgebaut und gegen unbeladene GAK ersetzt
- GAK wird ausgebaut, sobald eine zu erreichende Eliminationsleistung im Ablauf des Gesamtfilters (Mischung aus allen Filterzellen) nicht mehr erreicht wird
- Zeitintervall zwischen GAK-Austausch ist immer gleich lang



c_0 : Zulaufkonzentration Filter

c_1 bis c_6 : Ablaufkonzentrationen Filterzellen

$(c/c_0)_{ges}$: Ablaufkonzentration Filter aus Mischungsrechnung, normiert auf Zulaufkonzentration

Bild 4.48: Ermittlung der Ablaufkonzentration des gesamten Filters mit Mischungsrechnung der Ablaufkonzentrationen der Filterzellen 1 bis 6

Zur Durchführung der Mischungsrechnung muss eine Ausgleichsfunktion durch die ermittelten Konzentrationen eines jeweiligen Spurenstoffes im Ablauf der GAK-Filterzelle gelegt werden. Es wurden je Messreihe (jeweils 1. und 2. GAK) eine Trendlinie „Min“ und eine Trendlinie „Max“ durch die Stützpunkte als Einhüllende gelegt, um den Schwankungsbereich abzubilden, wobei Ausreißer dazu nicht einbezogen wurden. Am Beispiel von Carbamazepin sind die Messwerte und die Trendlinie in Bild 4.49 dargestellt. Die entsprechenden Bilder für die ebenfalls betrachteten Spurenstoffe Diclofenac und Metoprolol sind dem Anhang zu Kapitel 4 zu entnehmen.

Bereits an dieser Stelle wird deutlich, dass die Ermittlung einer Funktion, die die Messwerte hinreichend genau beschreibt, hier praktisch nicht möglich ist. Deswegen wird zur Abschätzung der erzielbaren BV auf die Trendlinien Min und Max zurückgegriffen, die im Weiteren zu einer Trendlinie Mittel zusammengefasst werden (Mittelwertbildung der 2 linearen Funktionen Min und Max). Die Ermittlung einer Funktion ist zwingend erforderlich, um die z. T. erheblichen Messwertschwankungen bei der Spurenstoffanalytik zu glätten und zu einer belastbaren Aussage zu gelangen, wann eine GAK-Füllung zu wechseln ist.

Vergleichbar ist dieses Vorgehen zur Glättung von Messwertschwankungen mit einer Mittelwert- oder Medianbildung bei der Bewertung einer Versuchseinstellung mit mehreren Messungen z. B. beim Einsatz von PAK. Anders als bei der PAK existiert im Falle der GAK jedoch zusätzlich zur Abhängigkeit von der betrachteten Versuchseinstellung auch eine Abhängigkeit von der (Lauf-)Zeit, so dass eine Mittelwert- bzw. Medianbildung aus den Messwerten nicht möglich ist.

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei der Adsorption an GAK generell nicht um eine lineare Abhängigkeit handelt, zur Abschätzung der Auswirkung der Parallelschaltung und der Darstellung der Schwankungsbreite der Messwerte wird diese Vereinfachung an dieser Stelle jedoch als hinreichend erachtet.

Mit Hilfe der Trendlinien Min und Max (Bild 4.49) und den aus Ihnen gebildeten Trendlinien Mittel (Bild 4.50) kann nun eine Mischungsrechnung zur Bestimmung der Gesamtkonzentration des Filterablaufs aus den Einzelkonzentrationen der Filterzellen am Filterablauf durchgeführt werden.

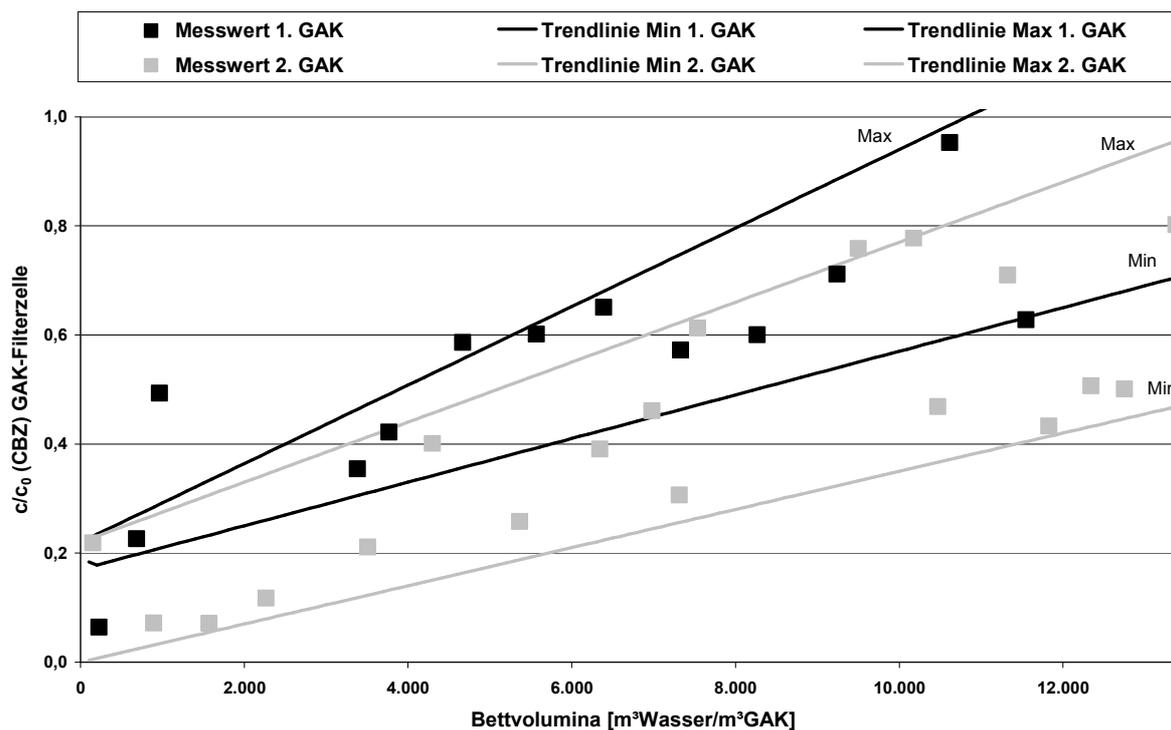


Bild 4.49: Messwerte und Trendlinien Min und Max als Einhüllende der Messwerte 1. GAK und 2. GAK für Carbamazepin

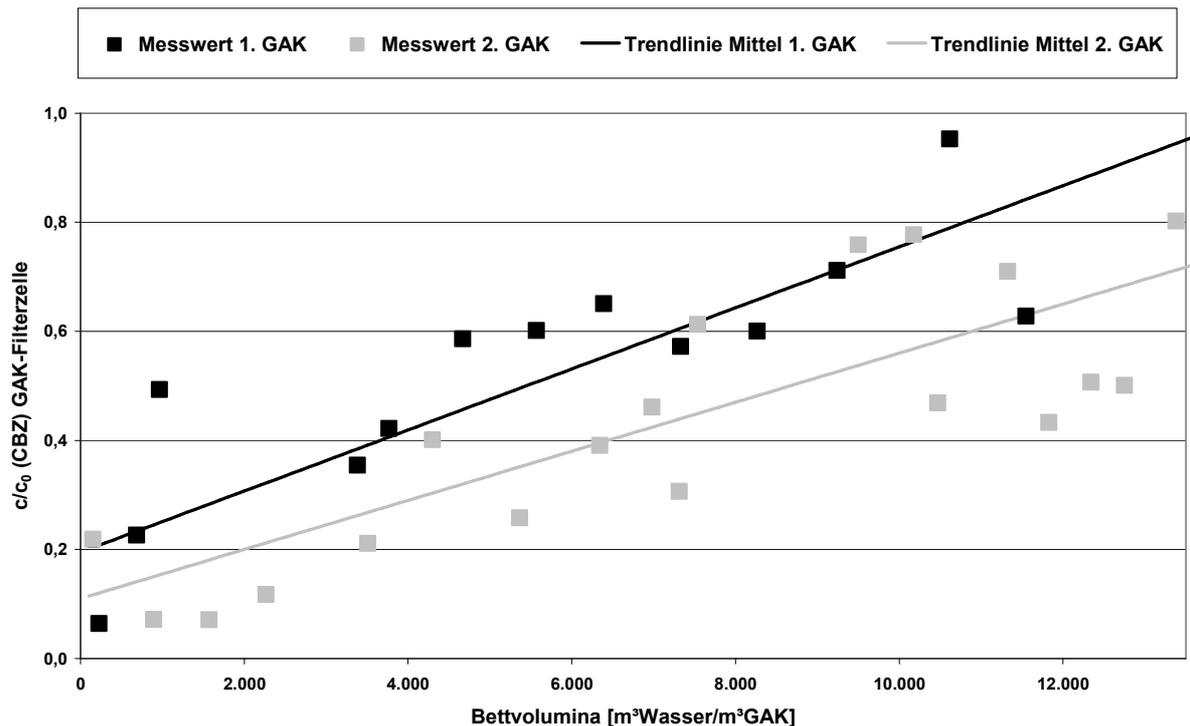


Bild 4.50: Messwerte und Trendlinien Mittel der 1. und 2. GAK für Carbamazepin

Als einzuhaltender Grenzwert für den gesamten Filter wurden gemäß Tabelle 4.13 folgende bei den Untersuchungen in Wuppertal-Buchenhofen ermittelte Eliminationsleistungen zu Grunde gelegt:

Tabelle 4.13: Erzielte Eliminationsleistungen und auf den Filterzulauf normierte Ablaufkonzentrationen aus Teilprojekt PAK Kläranlage Buchenhofen, die bei der Mischungsrechnung für die GAK als Vergleich verwendet werden

	Eliminationsleistung	Normierte Konzentration
	$1-(c/c_0)$	c/c_0
Carbamazepin	0,78	0,22
Diclofenac	0,78	0,22
Metoprolol	0,73	0,27

In Tabelle 4.14 wurde eine Mischungsrechnung für den Spurenstoff Carbamazepin zunächst unter Verwendung der Trendlinie Min für die 2. GAK gemäß Bild 4.49 und der Vergleichs-Eliminationsleistung gemäß Tabelle 4.13 durchgeführt. Filterzelle 1 enthält mit 1.800 durchgesetzten BV die GAK mit der geringsten Beladung, Filterzelle 6 enthält mit 10.800 durchgesetzten BV die GAK mit der höchsten Beladung. Die Werte wurden iterativ ermittelt, indem die Bettvolumina zwischen den einzelnen Filterzellen so lange erhöht wurden, bis die

Vergleichs-Elimination von 0,22 gerade noch erfüllt wird. In dem vorliegenden Fall beträgt das Intervall zwischen den Filterzellen 1.800 BV, d. h. dass immer nach 1.800 BV die GAK einer Filterzelle gewechselt werden muss. Die durch Mischungsrechnung ermittelte normierte Konzentration des Gesamtfilters von $(c/c_0)_{\text{ges}} = 0,22$ gemäß Tabelle 4.14 erfüllt gerade noch die Eliminationsleistung von 0,22 gemäß Tabelle 4.13, es muss jedoch umgehend ein Austausch der höchstbeladenen GAK aus Filterzelle 6 gegen unbeladene GAK erfolgen. In jeder Filterzelle muss also unter Annahme der Trendlinie Min nach jeweils 10.800 durchgesetzten BV die GAK ausgetauscht werden.

Tabelle 4.14: Mischungsrechnung zur Ermittlung von c/c_0 für Gesamtfiler am Beispiel der Trendlinie Min der 2. GAK (die GAK in Filterzelle 6 muss hier nach 10.800 BV ausgetauscht werden, um die zu Grunde gelegte Eliminationsleistung für Carbamazepin noch einzuhalten)

Filterzelle	BV [m ³ Wasser/m ³ GAK]	c_n/c_0 [-]
1	1.800	0,063
2	3.600	0,126
3	5.400	0,189
4	7.200	0,252
5	9.000	0,315
6	10.800	0,378
c/c_0 Gesamtfiler:		0,22

In Tabelle 4.15 ist analog zu Tabelle 4.14 eine Mischungsrechnung durchgeführt worden. Wie bereits aus Bild 4.49 ersichtlich, ist die Einhaltung einer normierten Konzentration von 0,22 bei niedrigsten BV nicht möglich. Hier wurde jedoch die Trendlinie Max der 2. GAK für Carbamazepin verwendet. Es zeigt sich, dass trotz Ansatz sehr niedriger durchgesetzter Bettvolumina (hier beispielsweise 600 BV) bei Filterzelle 6 mit der längsten Laufzeit die angesetzte Mindesteliminationsleistung von 0,22 gemäß Tabelle 4.13 nicht erreicht wird. Eine Aufbereitung unter Annahme der Trendlinie Max ist hiermit unter den gegebenen Randbedingungen somit nicht möglich.

Tabelle 4.15: Mischungsrechnung zur Ermittlung von c/c_0 für Gesamtfiler am Beispiel der Trendlinie Max der 2. GAK (die GAK kann hier auch nach nur 600 durchgesetzten BV die zu Grunde gelegte Eliminationsleistung für Carbamazepin nicht einhalten)

Filterzelle	BV [m ³ Wasser/m ³ GAK]	c_n/c_0 [-]
1	100	0,226
2	200	0,231
3	300	0,237
4	400	0,242
5	500	0,248
6	600	0,253
c/c_0 Gesamtfiler:		0,24

In Tabelle 4.16 wurde ausgehend von der Trendlinie Mittel der 2. GAK für Carbamazepin gemäß Bild 4.50 eine Mischungsrechnung durchgeführt. Hierbei ergibt sich ein erforderliches Austauschintervall jeder einzelnen Filterzelle von 4.200 BV.

Tabelle 4.16: Mischungsrechnung zur Ermittlung von c/c_0 für Gesamtfilter am Beispiel der Trendlinie Mittel der 2. GAK (die GAK in Filterzelle 6 muss hier nach 4.200 BV ausgetauscht werden, um die zu Grunde gelegte Eliminationsleistung für Carbamazepin noch einzuhalten)

Filterzelle	BV [$\text{m}^3\text{Wasser}/\text{m}^3\text{GAK}$]	c_r/c_0 [-]
1	700	0,142
2	1.400	0,173
3	2.100	0,205
4	2.800	0,236
5	3.500	0,268
6	4.200	0,299
c/c_0 Gesamtfilter:		0,22

4.8.2 Vergleich der erzielbaren Bettvolumina

In Tabelle 4.17 sind die Ergebnisse der Mischungsrechnungen für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol dargestellt. In der zweiten Spalte sind die der Mischungsrechnung zu Grunde gelegten Ergebnisse aus dem Teilprojekt KA Wuppertal Buchenhofen aufgetragen. In der dritten Spalte sind die durchgesetzten BV aufgetragen, die unter Verwendung der Trendlinie Mittel durchgesetzt werden können, bis die entsprechende Vergleichs-Eliminationsleistung aus der zweiten Spalte erreicht wird. In der vierten Spalte sind die jeweiligen BV dargestellt, die unter Verwendung der Trendlinien Min, Mittel und Max rechnerisch erzielt werden können, bis die entsprechende Vergleichs-Eliminationsleistung aus der zweiten Spalte erreicht ist. Wiederzufinden sind hier auch die in Tabelle 4.14, Tabelle 4.15 und Tabelle 4.16 detailliert beschriebenen Mischungsrechnungen für Carbamazepin bei der 2. GAK. Die übrigen Werte wurden mit gleicher Verfahrensweise berechnet.

Tabelle 4.17: Austauschintervalle der GAK aus Mischungsrechnung für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol für die 1. und 2. GAK mit erzielbarer verlängerter Betriebsdauer durch Parallelschaltung im Vergleich zum Betrieb einer GAK-Einzelzelle ohne Parallelschaltung

	Ergebnisse Buchenhofen		Ohne Parallelschaltung, Trendlinie Mittel	Ergebnisse Düren			Verlängerte Betriebsdauer durch Parallelschaltung
	Eliminationsleistung 1-(c/c ₀)	Normierte Konzentration c/c ₀		Min	Mittel	Max	
1. GAK							
CBZ	0,78	0,22	500 BV	2.100 BV	900 BV	nicht erzielbar	44%
DCF	0,78	0,22	900 BV	6.000 BV	1.200 BV	nicht erzielbar	25%
MET	0,73	0,27	5.700 BV	29.400 BV	9.600 BV	3.600 BV	41%
2. GAK							
CBZ	0,78	0,22	2.500 BV	10.800 BV	4.200 BV	nicht erzielbar	40%
DCF	0,78	0,22	4.000 BV	17.400 BV	6.600 BV	3.000 BV	39%
MET	0,73	0,27	4.600 BV	12.000 BV	7.800 BV	1.200 BV	41%

Vergleicht man die erzielbaren BV ohne Parallelschaltung, wie sie in den auf der KA Düren durchgeführten Untersuchungen an einer GAK-Filterzelle ermittelt wurden, mit den rechnerisch abgeschätzten BV mit Parallelschaltung von 12 Filterzellen und unter den o. g. Annahmen, ergeben sich für die drei betrachteten Spurenstoffe verlängerte Betriebsdauern von etwa 40 % gemäß Tabelle 4.17. Eine Ausnahme bildet dabei Diclofenac im Fall der 1. GAK mit nur 25 % Verlängerung der Laufzeit. Dieser geringe Wert ergibt sich aus Rundungsfehlern, die verfahrensbedingt im Bereich kleiner BV am größten sind.

Weiterhin ist ersichtlich, dass die erzielbaren BV für die 2. GAK insgesamt auf einem höheren Niveau liegen, als bei der 1. GAK. Abhängig davon, welche Trendlinie zu Grunde gelegt wurde (Min, Mittel oder Max), ergeben sich erhebliche Unterschiede in den erzielbaren BV, bis ein GAK Austausch notwendig wird. Im Extremfall von z. B. Carbamazepin bei der 2. GAK ist unter Verwendung der Trendlinie Max und der zu erbringenden Eliminationsleistung von 78 % bzw. $c/c_0 = 22\%$ ein Austausch der GAK nach 10.800 BV erforderlich, unter Verwendung der Trendlinie Min ist die Vergleichs-Eliminationsleistung unter den vorliegenden Bedingungen nicht einzuhalten (Tabelle 4.17). Aufgrund der geringen Konzentrationsschwankungen von Carbamazepin im Zulauf der KA Düren und Buchenhofen werden die aus der Parallelschaltung ermittelten Ergebnisse für die in Kapitel 7 durchgeführte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung herangezogen.

Die Ergebnisse der Mischungsrechnung zur Abschätzung der BV bei Parallelschaltung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Zur Ermittlung von erzielbaren BV bis zur Erreichung eines definierten Spurenstoffgrenzwerts ist die Beschreibung der Messdaten durch eine vereinfachende Funktion unumgänglich, da die z. T. erheblichen Messwertschwankungen bei Spurenstoffanalysen nur so zu glätten sind. Eine Mittelwert- oder Medianbildung wie

z. B. bei Verwendung von PAK ist bei GAK nicht möglich, da neben der Abhängigkeit von der Versuchseinstellung (z. B. Kontaktzeit) eine weitere zeitliche Abhängigkeit, nämlich die zunehmende Erschöpfung des GAK-Filterbetts, hinzutritt.

- Die ermittelten Messwerte an einer GAK-Filterzelle konnten hier durch lineare Trendlinien Min und Max sowie einer daraus gebildeten Trendlinie Mittel für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol in erster Näherung beschrieben.
- Flockungsfilterzellen würden bei Umrüstung des gesamten Filters auf GAK vorzugsweise parallel betrieben werden. Dadurch ergibt sich eine höhere Beladung und damit eine entsprechend längere Laufzeit der einzelnen Filterzelle. Die Verlängerung der Laufzeit wurde bei der vorliegenden stark vereinfachten Betrachtung durch eine Mischungsrechnung mit ca. 40 % gegenüber der Einzelzelle abgeschätzt. ROBERTS und SUMMERS (1982) konnten unter Verwendung einer realistischeren, nicht-linearen Funktion eine Verdopplung der GAK-Laufzeit gegenüber der Einzelzelle ermitteln.

Die erzielten BV sind stark abhängig von der zu Grunde gelegten Trendlinie. Für eine weitergehende Betrachtung mit Angabe von belastbaren BV mit geringerer Schwankungsbreite zur großtechnischen Anlagenbemessung ist eine KA vorzuziehen, die günstigere Betriebsbedingungen und damit stabilere Messdaten erwarten lässt (z. B. längere Kontaktzeit im Filterbett, geringere AFS-Belastung und dadurch selteneres Rückspülen).

4.9 Ergebnisse von GAK als Filtermaterial

4.9.1 Filterschichthöhen

Die Filterschichthöhen des GAK-Filters wurden mit Hilfe eines Lotes und eines festen Bezugspunktes an der Filteroberkante gemessen, um Höhenänderungen der GAK-Schicht über die Betriebszeiträume der 1. GAK und 2. GAK zu dokumentieren. Unter Abzug der Stützschrift (ca. 0,2 m) und der nach Absaugung im Filterbett verbliebenen alten Filterschicht (ca. 0,4 m) bei der 1. GAK sowie unter Abzug der Stützschrift (ca. 0,2 m) bei der 2. GAK ergibt sich die Höhe der GAK-Schicht entsprechend Bild 4.51. Dabei wurde die Höhe der Stützschrift und die Höhe der alten Filterschicht über die gesamte Betriebsdauer als konstant angenommen.

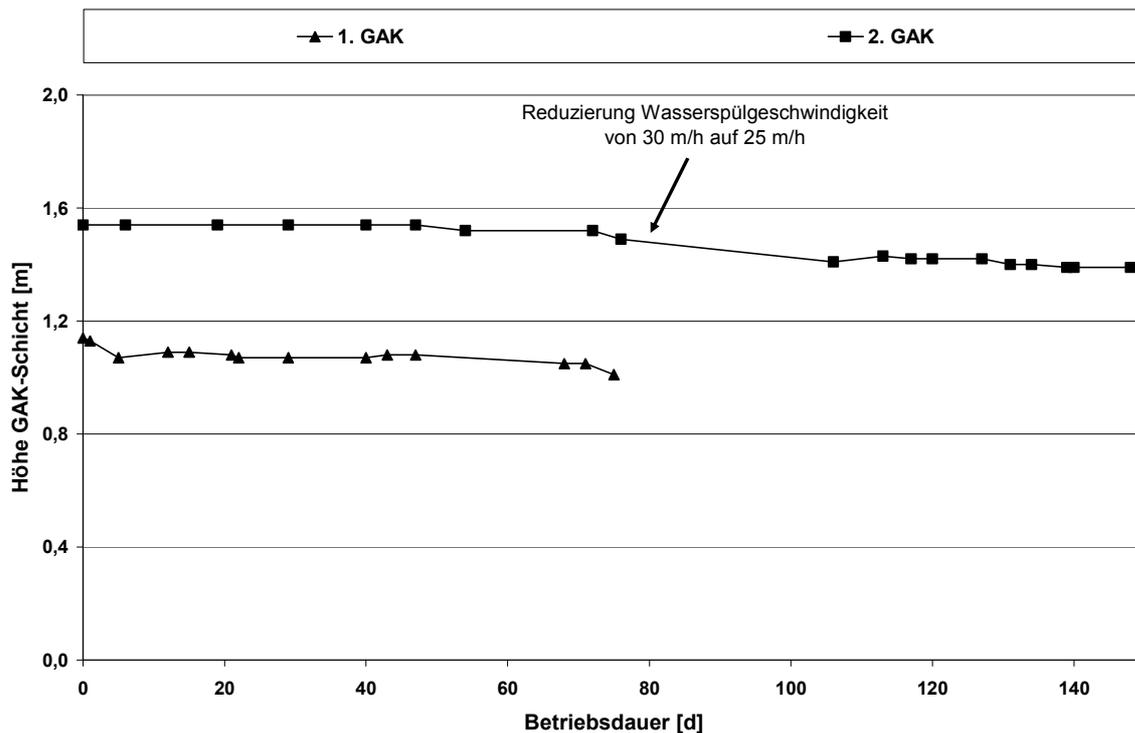


Bild 4.51: Entwicklung der GAK-Filterschichthöhen

Die 1. GAK hat nach Einfüllung und Inbetriebnahmespülung (15.06.2011) eine Höhe von 1,14 m, die über 75 Betriebstage auf 1,01 m abnimmt. Die 2. GAK hat nach Einfüllung und Inbetriebnahmespülung (28.09.2011) eine Höhe von 1,54 m, nach 75 Betriebstagen eine Höhe von 1,49 m und nach 148 Betriebstagen eine Höhe von 1,39 m. Die daraus resultierenden prozentualen Abnahmen der GAK-Filterbetthöhen sind Tabelle 4.18 zu entnehmen und betragen etwa 10 % für die 1. GAK nach 75 Betriebstagen und für die 2. GAK nach 148 Betriebstagen.

Tabelle 4.18: Prozentuale Filterschichtabnahmen der 1. und 2. GAK

Betriebsdauer [d]	Schichthöhenabnahme 1. GAK [%]	Schichthöhenabnahme 2. GAK [%]
75	11,40	3,25
148	Nicht mehr in Betrieb	9,74

Bei der 2. GAK wurde nach dem 78. Betriebstag (15.12.2011, ca. 7.500 BV) aufgrund der jahreszeitlich bedingten Abnahme der Wassertemperatur und der damit einhergehenden temperaturabhängigen Erhöhung der Viskosität des Wassers die Spülgeschwindigkeit von 30 m/h auf 25 m/h reduziert. Hierdurch sollte ein Austrag von Filtermaterial über die Spülkante durch zu hohe Bettexpansion vermieden werden.

Die Gründe für die Abnahme der GAK-Filtereschichthöhen um ca. 10 % nach 75 Betriebstagen für die 1. GAK und nach 148 Betriebstagen für die 2. GAK lassen sich aufgrund bislang fehlender Analysetechniken nicht vollumfänglich klären.

Eine zu hoch eingestellte Rückspülgeschwindigkeit, die über die Betriebsdauer zum Austrag einzelner GAK-Körner geführt hätte, ist durch die im Vorfeld durchgeführten halbtechnischen Versuche zur Ermittlung der Rückspülgeschwindigkeit auszuschließen. Zudem wäre ein Übertreten von Körnern über die Spülkante deutlich sichtbar und wurde im regulären Betrieb nicht beobachtet. Während der Inbetriebnahmespülung wurde für beide GAK die Rückspülgeschwindigkeit soweit erhöht, bis ein Übertreten von GAK über die Spülkante zu erkennen war. Die automatische Rückspülung wurde immer unterhalb dieser kritischen durch die halbtechnischen Versuche ermittelten und während der Inbetriebnahme verifizierten Rückspülgeschwindigkeiten betrieben.

Der Verlust von GAK aufgrund von Abrasion der Körner während der Luftspülung (vgl. Kapitel 4.2) und Austrag dieser Feinstanteile über das Rückspülwasser (nicht hingegen mit dem Filtrat) ist eine mögliche Ursache für die abnehmende Betthöhe. Allein durch Abrasion der Körner lässt sich die Verringerung der Betthöhe jedoch nicht erklären. CLEMENS (2002) konnte in halbtechnischen Versuchen nach 50 h Dauerspülung mit Wasser von 8x30 und 12x40 mesh GAK keine Änderungen in der Sieblinie feststellen. WARDEN (1983) führte 5 h andauernde Dauerluftspülungen durch und konnte für eine GAK ähnlicher Schüttdichte wie die hier verwendeten eine Massenabnahme in Höhe von etwa 0,5 % feststellen. Das ist insofern nicht verwunderlich als dass die Luftspülung deutlich stärkere Kräfte auf die GAK ausübt als eine Wasserspülung.

Bei den in Düren durchgeführten Untersuchungen wurde die 1. GAK während der gesamten Betriebsdauer von 75 d aufgerundet 2 mal pro Tag und die 2. GAK während der Betriebsdauer von 148 d ca. 5 mal pro Tag rückgespült. Beide GAK wurden je Rückspülung 90 s mit Luft rückgespült. Daraus ergibt sich für die Betriebsdauer von 75 d eine gesamte Luftspüldauer von etwa 4 h für die 1. GAK, resp. etwa 9 h für die 2. GAK. Die kumulierte Dauer der Luftspülungen auf der Kläranlage Düren liegt damit in der Größenordnung der von WARDEN (1983) durchgeführten Dauerluftspülungen.

Daraus ist ersichtlich, dass die Abrasion nicht die alleinige Ursache für die abnehmende GAK-Filterbetthöhe in der Filterzelle sein kann, da die GAK-Massenverluste um mehr als eine Größenordnung über denen der Versuche von WARDEN (1983) liegen. Um die Verluste durch Abrasion im laufenden Filterbetrieb zu quantifizieren, müssten die GAK-Feinstanteile von dem bei der Rückspülung ebenfalls ausgetragenen Schlamm getrennt werden. Ein geeignetes Verfahren existiert dazu bislang jedoch nicht. Ein Vergleich des Rückspülwassers

der Referenz-Filterzelle mit der GAK-Filterzelle, um den GAK-Feinstanteil zu ermitteln ist ebenfalls nicht möglich, da die Filterzellen nie gleichzeitig rückgespült werden und aufgrund der anderen Eigenschaften des Filtermaterials ein anderes Rückspülprogramm erforderlich ist.

Eine weitere mögliche Ursache für die abnehmende Filterbetthöhe bei der 2. GAK könnte die massenhafte Vermehrung von *Nais* sp. (Bild 4.52) gewesen sein. Durch stark erhöhten Schlammabtrieb aus der Nachklärung infolge einer Betriebsstörung während des Betriebszeitraums der 2. GAK kam es zu massenhaften Biomassenaufwuchs an den Filterwänden aller Filterzellen. Die Biomasse inkorporierte deutlich sichtbar GAK-Körner. Bei der Rückspülung der GAK-Filterzelle wurden diese GAK-Körner dann mit der Biomasse ausgetragen. Dieses Phänomen trat nur einmal für wenige Wochen während des Betriebs der 2. GAK auf.



Bild 4.52: Entleerte Filterzelle mit Biomassenaufwuchs an der Filterinnenwand (l.), Nahaufnahme Biomasse mit inkorporierter GAK (m.) und Lichtmikroskopische Aufnahme der Wassernymphe *Nais* sp. mit Eiern als Hauptbestandteil der Biomasse (r.)

Die Hauptursache für die Abnahme der Filtermaterialhöhe ist wahrscheinlich auf eine steuerungstechnische Besonderheit auf der Kläranlage Düren zurückzuführen. Bei den Zulaufklappen der Filterzellen handelt es sich um elektrisch angetriebene Organe, die nur über eine Stellungsabfrage AUF/ZU verfügen. Eine Abfrage des aktuellen Öffnungswinkels über das Leitsystem ist indes konstruktionsbedingt nicht möglich. Zudem handelt es sich bei dem Klappenantrieb nicht um einen Schrittmotor, der in einzelnen Etappen auffahren kann.

Bei Wiederbefüllung der Filterzellen nach erfolgter Rückspülung mit Rohwasser kommt es dann zu starken Verwirbelungen im Filterbett, die zum Austrag von Filtermaterial über die Filterkante führt. Dieses Phänomen wurde vor Inbetriebnahme der GAK-Filterzelle steuerungstechnisch dadurch gelöst, dass die Klappen bei automatischen Rückspülungen nur für wenige Sekunden auffahren, dann pausieren und anschließend wieder auffahren usw., so dass eine langsame Flutung der Filterzellen bis zum Erreichen des gewünschten Überstaus erzielt werden kann. Durch sukzessives Auffahren in kleinen Schritten kann eine zu starke Verwirbelung von Filtermaterial mit den daraus resultierenden Verlusten verhindert werden.

Wenn die Klappen jedoch im Handbetrieb aufgeföhren werden müssen – wie es beispielsweise zur Entleerung der Filterzelle bei Beprobung des Filtermaterials aber auch bei anderen nicht-regulären Betriebsvorgängen erforderlich ist – ist die etappenweise Öffnung nicht aktiv und die Klappe fährt mit regulärer Geschwindigkeit auf. Das führt zu einem Austrag von GAK über die Spülkante, die nach erneutem Ablassen des Wassers aus der Filterzelle in der Spülrinne sichtbar wird (Bild 4.53). Dieses steuerungstechnische Phänomen tritt ebenso bei allen anderen, mit altem Filtermaterial befüllten Filterzellen auf. Jedoch wird durch die deutlich geringere Betthöhe des alten Filtermaterials und durch die höhere Dichte des Materials entsprechend weniger Material ausgetragen.



Bild 4.53: Spülrinne ohne (l.) und mit ausgetragener GAK (r.)

Die reine Beschränkung des Öffnungswinkel der Klappe z. B. durch Verschiebung des Endlagenschalters ist für einen sicheren Betrieb nicht möglich, da die Filterzelle nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren über ein Zulaufgerinne beschickt wird. Bei beschränktem Öffnungswinkel würde es nach einiger Zeit der Wiederbefüllung zu einem nur noch sehr langsamen Wasserpegelanstieg kommen, da die Differenzhöhe, und damit die Triebkraft, zwischen Zulaufgerinne und Filterzelle immer kleiner würde.

Es bleibt festzuhalten, dass die Abnahme der GAK-Filterbetthöhe allein durch GAK-Abrasion nicht zu erklären ist. Im Filtrat konnte bis auf geringste Mengen an Aktivkohle unmittelbar nach Inbetriebnahme der GAK keine Aktivkohle – die sich durch einen Grauschleier auf dem

zur AFS-Bestimmung verwendeten Filterpapier zeigte – nachgewiesen werden. Der ggf. im Schlammwasser der Rückspülung enthaltene Aktivkohleanteil kann aufgrund bislang fehlender Analysemethoden nicht quantifiziert werden. Die Hauptursache der abnehmenden Filterbetthöhe liegt wahrscheinlich in der oben eingehend erläuterten steuerungstechnischen Besonderheit hinsichtlich der Klappen auf der KA Düren.

4.9.2 Korngrößenverteilungen

Zur Dokumentation der unterscheidlichen Korngrößen der GAK innerhalb des Filterbetts und nach einigen Wochen Betrieb wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit (MESENHOLL, 2011) Filtermaterialproben mittels Sauger jeweils unmittelbar nach erfolgter Rückspülung aus dem Filter entnommen und mittels eines Rüttelsiebs in Kornfraktionen aufgeteilt. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die ermittelten Korngrößenverteilungen zu 3 Fraktionen (Kornfraktionen I bis III) zusammengefasst. Aufgrund des unterschiedlichen Kornspektrums von 1. und 2. GAK wurden die Kornfraktionen unterschiedlich festgesetzt. Für die Verteilung von Grob- und Feinkorn innerhalb des Filterbetts ist dies jedoch nicht von Belang.

In den zwei folgenden Bildern sind die Siebanalysen aus vier verschiedenen Filterbetttiefen für die 1. GAK unmittelbar nach Inbetriebnahme (Bild 4.54) und nach 13 Wochen (Bild 4.55) Filterzellenbetrieb dargestellt. Es zeigt sich, dass sich prinzipiell Anteile jeder der drei Kornfraktionen I, II und III in allen Filterschichttiefen wiederfinden. Kornfraktion II stellt dabei in jeder Filterschicht die größte Fraktion dar. In der geringsten Filterbetttiefe ist der Anteil der feinsten Kornfraktion I in beiden Siebanalysen erwartungsgemäß am höchsten und nimmt mit der Filterbetttiefe ab. In der größten Filterbetttiefe ist der Anteil der größten Kornfraktion III in beiden Siebanalysen am höchsten.

Vergleicht man die Siebanalyse der Filterschichten nach Inbetriebnahme mit der nach 13 Wochen Betrieb, so zeigt sich insgesamt eine Abnahme der feinsten Kornfraktion I. Dies ist wahrscheinlich auf einen weiteren Austrag von Feinkorn trotz erfolgter Inbetriebnahme-spülung zurückzuführen. Eine Abnahme der größten Kornfraktion, die auf Abrasion der GAK hindeuten würde, ist hingegen nicht erkennbar. Das lässt sich insbesondere dadurch erklären, dass die hier eingesetzte GAK mit mittlerem Aktivierungsgrad auf Steinkohlebasis eine relativ hohe spezifische Härte z. B. im Vergleich zu einer GAK auf Braunkohlebasis aufweist.

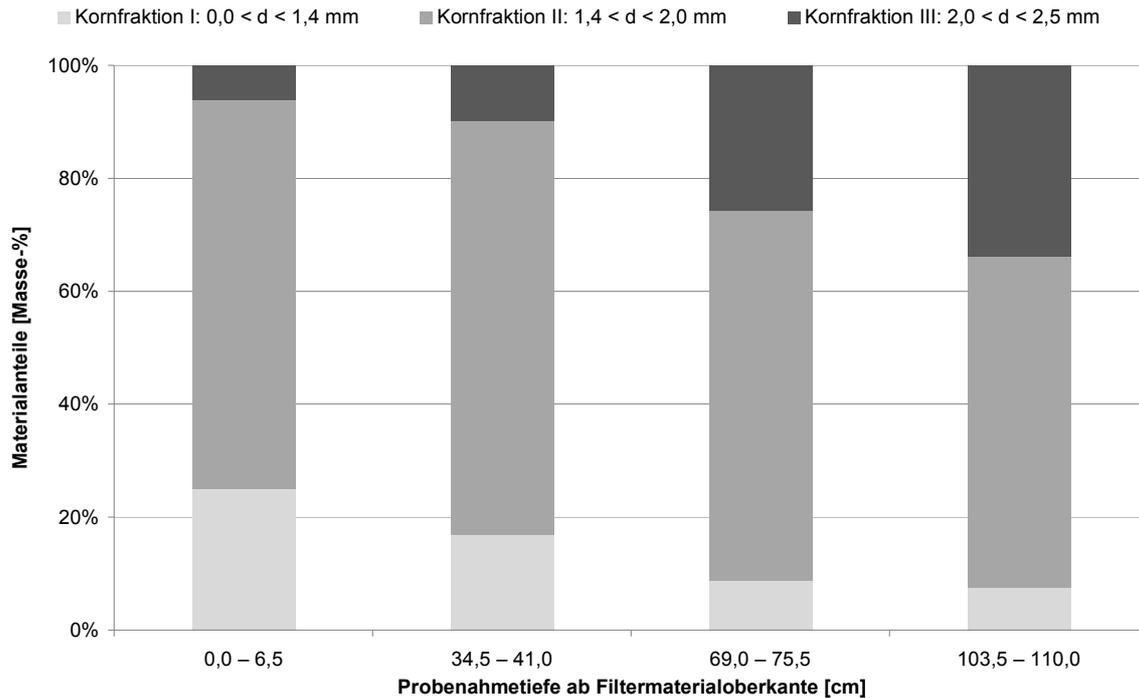


Bild 4.54: Korngrößenverteilungen innerhalb der 1. GAK in 4 unterschiedlichen Tiefen nach Inbetriebnahme

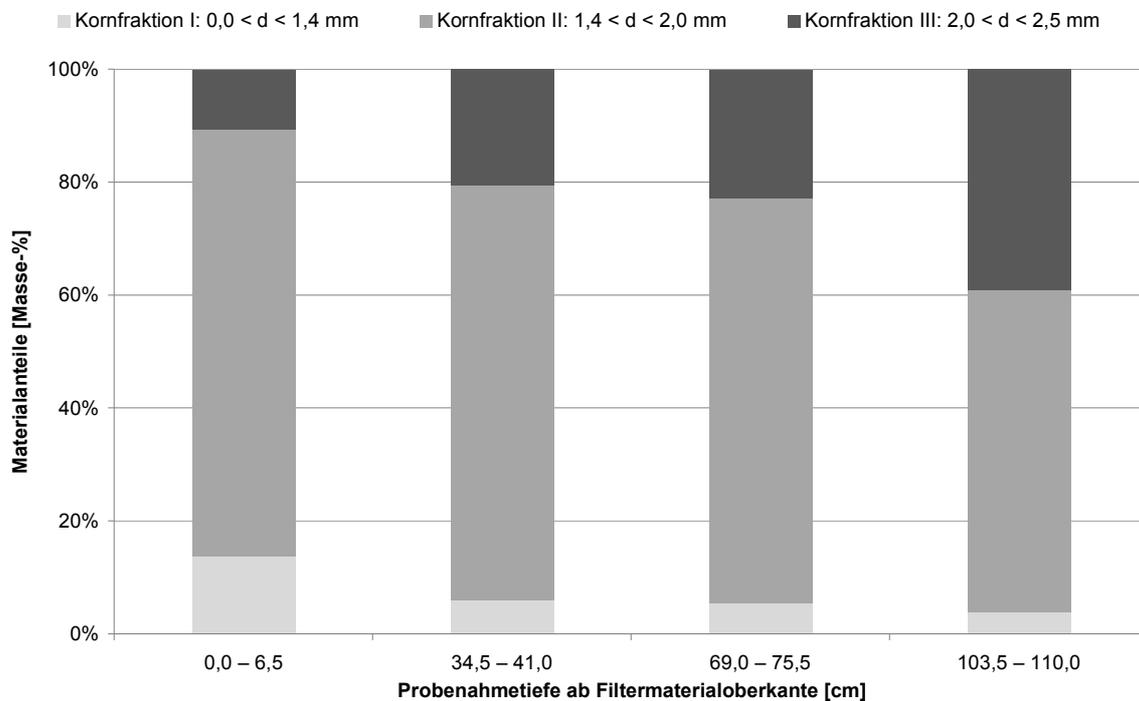


Bild 4.55: Korngrößenverteilungen innerhalb der 1. GAK in 4 unterschiedlichen Tiefen nach 13 Wochen Betrieb

Analog zur 1. GAK sind in Bild 4.56 und Bild 4.57 die Siebanalysen unterschiedlicher Tiefen der 2. GAK dargestellt. Hierbei wurden aufgrund des breiteren Kornspektrums der 2. GAK andere Zuordnungen der Kornfraktionen I, II und III gewählt. Zudem konnte wegen der höheren Schichtung der 2. GAK eine fünfte Probenahmetiefe entnommen und analysiert werden. Die zweite Probenahme erfolgte nach 16 Wochen Filterbetrieb.

Auch bei der Korngrößenverteilung der 2. GAK lassen sich direkt nach Inbetriebnahme und nach 16 Wochen Betrieb in allen Schichten Anteile der Kornfraktionen I, II und III wiederfinden. Dabei ist die größte Kornfraktion III oben im Filterbett mit dem geringsten, die feinste Kornfraktion I oben im Filterbett mit dem höchsten Massenanteil vertreten. Die Verhältnisse der Kornfraktionen zueinander in der Mitte des Filterbettes (Filterbetttiefen 34,5 – 110,0 cm) verändern sich nur unwesentlich. Beim Vergleich der Siebanalysen nach Inbetriebnahme mit den Siebanalysen nach 16 Wochen Filterbetrieb ist ebenso wie bei der 1. GAK eine Abnahme der feinsten Kornfraktion festzustellen, die mit einer Zunahme des prozentualen Anteils der größten Fraktion einhergeht.

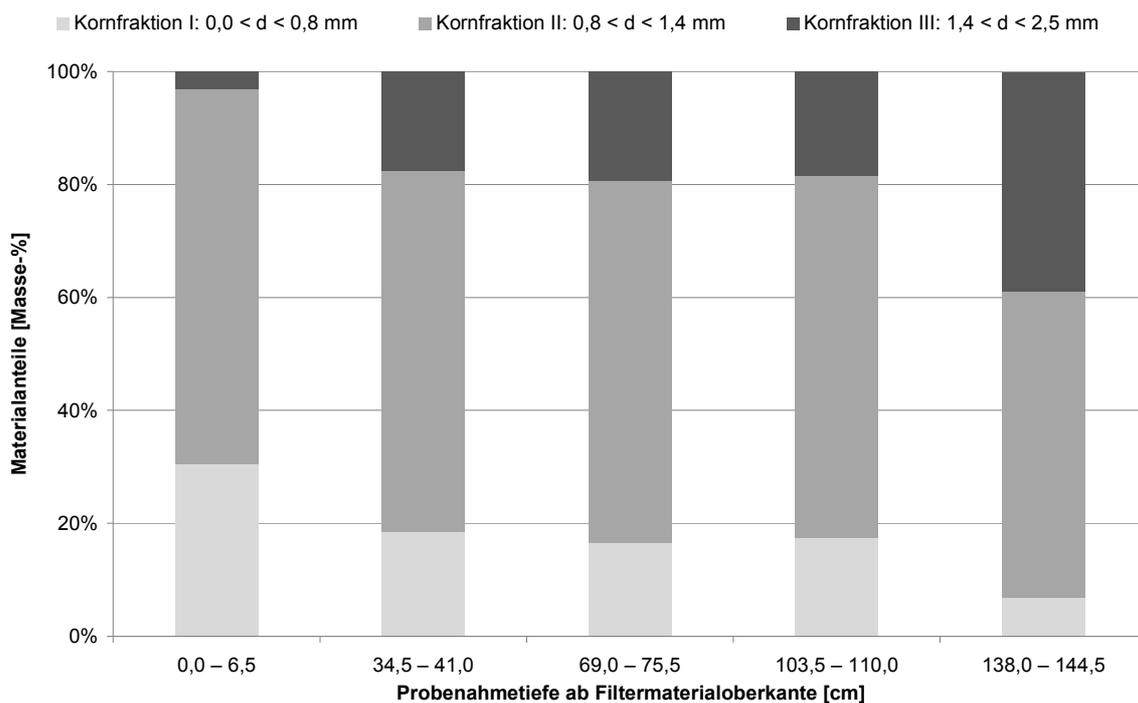


Bild 4.56: Korngrößenverteilungen innerhalb der 2. GAK in 5 unterschiedlichen Tiefen nach Inbetriebnahme

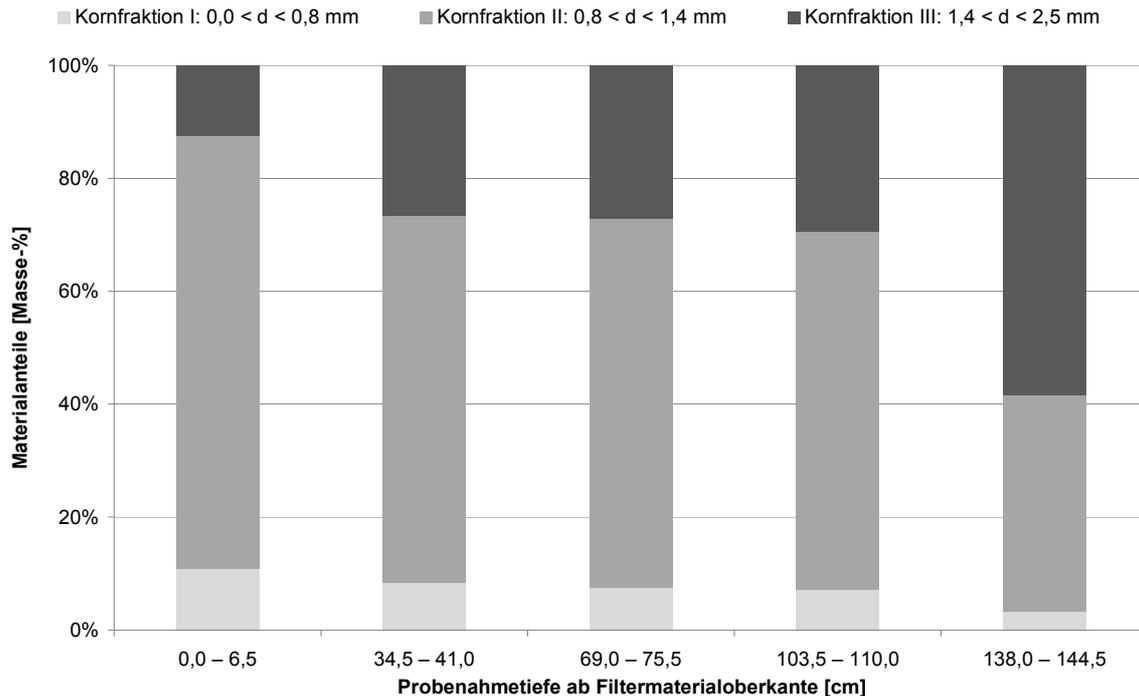


Bild 4.57: Korngrößenverteilungen innerhalb der 2. GAK in 5 unterschiedlichen Tiefen nach 16 Wochen Betrieb

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich bei beiden GAK erwartungsgemäß eine Schichtung des Materials hinsichtlich der Korngröße mit der Tiefe einstellt. Dabei ist im oberen Teil des Filterbetts vorwiegend feinkörnige, im unteren Teil des Filterbetts eher grobkörnige GAK zu finden. Beim Vergleich der Kornfraktionen unmittelbar nach Inbetriebnahme sowie nach 13 (1. GAK) bzw. 16 Wochen (2. GAK) Betrieb ist eine Abnahme der Feinfraktion bzw. Zunahme der Grobfraktion festzustellen. Dies lässt sich durch den vorwiegenden Austrag von Feinkornanteilen von der Filteroberfläche erklären, die aufgrund der vorliegenden Klappensteuerung (vgl. Kapitel 4.9.1) über das Rückspülwasser trotz korrekter Rückspülgeschwindigkeit ausgetragen wird.

Eine Abrasion, die sich durch eine Zunahme des Feinkornanteils der GAK zeigen würde, ist mit dem gewählten Verfahren in dem vorliegenden vergleichsweise kurzen Betriebszeitraum nicht feststellbar und/oder wird von anderen Effekten, die eine Verringerung des Feinkornanteils verursachen, überlagert.

4.9.3 Biofouling

Zur Untersuchung des Biofoulings wurden Filtermaterialproben nach ca. fünfmonatigem Betrieb (2. GAK) aus der Filterzelle entnommen und lichtmikroskopisch untersucht. Dabei zeigten sich bei einigen der untersuchten GAK-Körner sessile Organismen auf deren Oberfläche (Bild 4.58). Diese Organismen kamen jedoch nur vereinzelt vor. Eine Ausnahme stellt die massenhafte Vermehrung von *Nais* sp. (Bild 4.52) dar. Sie war jedoch in allen Filterzellen der Kläranlage Düren zu beobachten und auf Abtrieb aus der Nachklärung aufgrund einer Betriebsstörung zurückzuführen.



Bild 4.58: Lichtmikroskopische Aufnahme eines GAK-Korns (2. GAK) mit Bewuchs des sessilen Wimperntierchens der Gattung Epistylis nach ca. 5 Monaten Betrieb

Eine Verschleimung durch entstandenen Biofilm oder Verklebung der GAK zu größeren Agglomeraten konnte hingegen bei keiner der Probenahmen festgestellt werden. Das wird auf folgende Faktoren zurückgeführt:

- Der Betrachtungszeitraum der hier untersuchten GAK ist – verglichen mit inertem Filtermaterial, welches in der Regel mehrere Jahre in Betrieb ist – relativ kurz.
- Die Filterzelle wurde mindestens einmal täglich rückgespült.
- Die Rückspülung erfolgte auch mit Luft, die eine intensive Bewegung des Filtermaterials ermöglicht und so einen bis dahin ggf. gebildeten Biofilm abrasiert.

- Der Filter befindet sich – anders als vorwiegend biologisch wirksame Filter (wie z. B. Pflanzenkläranlagen) – hinter der Nachklärung, erhält damit Wasser mit vorwiegend biologisch inerten Inhaltsstoffen und ist zudem nicht belüftet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es mit dem gewählten Rückspülprogramm nicht zu einer messbaren Biofilmbildung mit daraus resultierender Verklebung der GAK kam.

4.10 Zusammenfassung der Versuche zur GAK-Filtration

Eine der zwölf Zellen des Flockungsfilters der Kläranlage Düren wurde auf granulierten Aktivkohle umgerüstet. Ziel war es, den bestehenden, abwärts durchströmten Abwasserfilter zu nutzen, um eine weitergehende Kohlenstoff- und Spurenstoffelimination bei gleichzeitigem Feststoffrückhalt zu untersuchen.

Die GAK-Filterzelle wurde analog zu den weiteren elf Filterzellen (darunter eine Referenz-Filterzelle) unter realen Betriebsbedingungen gefahren. Getestet wurden 2 GAK unterschiedlicher Körnung. Dadurch und durch die vorhandene Filterkonstruktion ergaben sich für die durchgeführten Untersuchungen folgende Randbedingungen:

- Betrieb der GAK-Filterzelle mit maximal Q_m
- Resultierende Kontaktzeiten von ca. 11 min für die 1. GAK und 14 min für die 2. GAK

Die erzielten allgemeinen Betriebsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Trotz einem mittleren AFS von ca. 20 (Betriebszeitraum 1. GAK) bzw. 30 mg/l (Betriebszeitraum 2. GAK) konnte sowohl mit der groben 1. GAK (1,4 – 2,5 mm) als auch mit der feinen 2. GAK (0,5 – 2,5 mm) eine ebenso gute Elimination von AFS bis zur Bestimmungsgrenze von ca. 3 – 4 mg/l erzielt werden. Die Eliminationen der GAK-Filterzelle decken sich dabei mit den Eliminationen der Referenz-Filterzelle.
- Die 1. GAK zeigte im Vergleich zur Referenz-Filterzelle verlängerte Filtrationsintervalle durch eine bessere Raumfiltrationswirkung. Die 2. GAK zeigte im Vergleich zur Referenz-Filterzelle ein deutlich reduziertes Filtrationsintervall, von im Median 6 h. Damit wäre die Filteranlage aufgrund der häufigen Rückspülung bei Umrüstung aller Filterzellen auf die feine GAK bei weiterhin überdurchschnittlich hohen AFS-Konzentrationen im Filterzulauf hydraulisch nicht mehr zu betreiben.
- Die 1. GAK zeigte ab ca. 4.000 durchgesetzten Bettvolumina die gleiche CSB_{hom} -Elimination wie die Referenz-Filterzelle. Die 2. GAK zeigte nach ca. 7.000 BV die gleiche CSB_{hom} -Elimination wie die Referenz-Filterzelle. Dieser Trend wird durch die ebenfalls gemessenen Parameter CSB_{fit} und DOC bestätigt.

- Die Phosphor-Elimination durch die 1. und 2. GAK ist ebenso wie in der Referenz-Filterzelle annähernd gleich gut. Die Phosphorkonzentration folgt im Wesentlichen dem Verlauf der AFS. Dies zeigt, dass der Phosphor an Flocken gebunden im Filter zurückgehalten wird.
- Durch Bestimmung von Sieblinien in der GAK-Filterzelle konnte gezeigt werden, dass sich für beide GAK die zu erwartende Schichtung des Filterbettes mit vorwiegend feinen Filtermaterialanteilen im oberen Bereich der GAK-Filterzelle und größeren im unteren Bereich einstellt. Zudem wurde eine Abnahme der Filterbetthöhe um etwa 10 % für die 1. GAK nach 75 Betriebstagen und für die 2. GAK nach 148 Betriebstagen beobachtet, die vorwiegend auf den Austrag von GAK über die Spülkante durch eine zu schnelle Klappenöffnung bei der manuellen Wiederbefüllung der Filterzellen zurückgeführt wird. Eine Abrasion der GAK konnte aufgrund auch weiterhin fehlender Analysemethoden zum Nachweis von Aktivkohleanteilen im Rückspülwasser nicht zweifelsfrei be- oder widerlegt werden.
- Mikroskopische Bilder zeigen einen biologischen Bewuchs der GAK, der jedoch nicht zur Verklebung der GAK-Körner untereinander führt. Das gewählte Rückspülprogramm verhindert somit erfolgreich die Verblockung durch Biomassenaufwuchs.

Die Ergebnisse der Spurenstoff-Elimination lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die zusätzliche Beprobung des Zulaufs der biologischen Stufe ergab, dass Benzotriazol, EDTA und Amidotrizoesäure im Vergleich zu den anderen untersuchten Spurenstoffen in deutlich höheren Konzentrationen vorkommen. Carbamazepin zeigte in beiden Betriebszeiträumen eine sehr geringe und nahezu symmetrische Streuung der Messwerte im Zulauf der biologischen Stufe. Andere Stoffe wie z. B. Diclofenac zeigen eine vergleichsweise hohe Messwertstreuung, PFOA und PFOS konnten nur im Betriebszeitraum der 1. GAK und dabei mit großen Messwertschwankungen im unteren Konzentrationsbereich nachgewiesen werden. Insgesamt ist der Rückhalt der hier betrachteten Spurenstoffe in der biologischen Stufe als gering zu bewerten.
- Die in der GAK-Filterzelle erzielten Eliminationen gemessen als Durchbruchkurven unterschieden sich in Abhängigkeit der verwendeten GAK und der gemessenen Spurenstoffe. Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol zeigen in beiden Betriebszeiträumen vergleichsweise stetige Durchbruchkurven.
- Sulfamethoxazol und N-Acetyl-Sulfamethoxazol zeigen eine in der GAK-Filterzelle vergleichsweise stetig abnehmende Durchbruchkurve, die sich jedoch nach ca.

4.000 bis 5.000 BV im negativen Bereich fortsetzt, was auf Biotransformationsprozesse zurückgeführt wird.

- Eine Aussage, ob PFOA und PFOS in der GAK-Filterzelle eliminiert wurden, war aufgrund der Messwertschwankungen nicht möglich.
- Bisphenol-A, Amidotrizoesäure, EDTA, Ritalinsäure und TCPD zeigen stark schwankende, un stetige Durchbruchkurven. Ursachen dafür können neben hohen Konzentrationsschwankungen im Filterzulauf (Bisphenol-A und Amidotrizoesäure), eine reduzierte Messgenauigkeit im unteren Konzentrationsbereich der Analysegeräte und eine geringere Neigung zur Adsorption durch einen geringen Konzentrationsgradienten bei geringen Konzentrationen im Filterzulauf (Ritalinsäure und TCPD) sowie eine vergleichsweise schlechte Neigung zur Adsorption durch die spezifischen Stoffeigenschaften (Amidotrizoesäure und EDTA) sein.

Für eine Aussage wie viele BV durchgesetzt werden können, bis ein definierter Spurenstoffgrenzwert erreicht ist, können solche an Hand einer Filterzelle gewonnen Durchbruchkurven nicht direkt herangezogen werden, da es bei der Parallelschaltung von Filterzellen, die sich bei umgerüsteten Flockungsfiltern anbieten zu verlängerten Betriebszeiten kommt. Dieser Effekt ist dadurch bedingt, dass durch die Parallelschaltung einzelne Filterzellen über den definierten Grenzwert hinaus beladen werden können. In Kapitel 4.8 wurde durch vereinfachte Annäherung von linearen Trendlinien an die ermittelten Spurenstoffkonzentrationen der GAK-Filterzelle am Beispiel der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol mit anschließender Mischungsrechnung die Auswirkung der Parallelschaltung von Filterzellen rechnerisch abgeschätzt. Daraus ergab sich eine um etwa 40 % verlängerte Laufzeit durch Parallelschaltung der Filterzellen im Gegensatz zum Betrieb der einzelnen GAK-Filterzelle.

Durch eine Optimierung der Nachklärung der KA Düren-Merken, durch die der Feststoffeintrag in den Filterzulauf reduziert würde, könnten auch GAK feinerer Körnung Verwendung finden, die in der Regel in der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit (EBCT) eine bessere adsorptive Elimination und Betriebszeit bis zur Erreichung des definierten Grenzwerts erreichen. Die Erhöhung der EBCT ist an bauliche Bedingungen geknüpft, so dass diese hier nicht durch Vergrößerung der Betthöhe wesentlich gesteigert werden kann. Zukünftig könnte der Filter in Verbindung mit einer optimierten Nachklärung – sofern er dann zur Einhaltung der erklärten Abwasserparameter nicht mehr erforderlich ist – auf eine Adsorption von Spurenstoffen hinsichtlich seiner Regelstrategie (Behandlung nur Q_t , längere Kontaktzeit, selteneres Rückspülen) hin optimiert werden.

5 PAK-Zugabe in den Überstau der Flockungsfiltration (Wuppertal-Buchenhofen)

Die Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen ist mit einer Ausbaugröße von 600.000 EW die größte der 11 vom Wupperverband betriebenen Kläranlagen. Der zufließende Abwasserstrom hat industrielle und gewerbliche Anteile. Zudem wird der Ablauf einer Werkskläranlage für einen Betrieb zur Herstellung pharmazeutischer Wirkstoffe mitbehandelt. Die Kläranlage ist als Belebungsstufe mit Vor- und Nachklärung ausgeführt und wurde bereits in den 90er-Jahren um eine Flockungsfiltration ergänzt.



Bild 5.1: Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen

Bei der Flockungsfiltrationsanlage handelt es sich um 28 offene, abwärts durchströmte Mehrschichtfilter mit einer Oberfläche von jeweils 60 m^2 , was einer gesamten Filterfläche von 1.680 m^2 entspricht. Die Filterschichten bestehen aus Anthrazit mit einer Schichthöhe von $1,4 \text{ m}$ und Quarzsand mit einer Schichthöhe von $0,4 \text{ m}$. Die Filterkammern verfügen über einen Filterüberstand von $2,5 \text{ m}$. Die Filtergeschwindigkeit beträgt 5 m/h bei Q_t und 11 m/h bei Q_m .

5.1 Technische Umsetzung

Auf der Kläranlage Buchenhofen des Wupperverbandes wird der Einsatz von Pulveraktivkohle im Zulauf zur Filtration untersucht. Dabei wird, einem Verfahrensvorschlag von MEYER (2008) folgend, die PAK direkt in den Zulauf zur Filterkammer dosiert. Die im Raumfilter abgeschiedene Kohle erhält in Abhängigkeit von der Filterstandzeit eine weitere Nachbeladung im Filterbett.

5.1.1 Verfahrenskonzept

Für die großtechnische Erprobung des Einsatzes von Pulveraktivkohle im Zulauf zum Filter wurde eine der 28 Filterkammern umgerüstet. Hierfür wurde der Zulauf dieser Filterkammer vom Zulauf der anderen Kammern abgetrennt und die Beschickung über zwei Tauchmotorpumpen realisiert, so dass verschiedene hydraulische Zustände definiert eingestellt werden können. Die PAK-Dosierung erfolgt aus einem Lagersilo druckseitig in die Beschickungsleitung der umgerüsteten Filterkammer. Neben der Pulveraktivkohle besteht die Möglichkeit, Flockungsmittel und Flockungshilfsmittel in den Zulauf zu dosieren, um bei Bedarf den Rückhalt der Aktivkohle im Filter zu verbessern. Als Kontaktzone dient im Wesentlichen der Überstand des Filters mit einem Volumen von rund 150 m³, in den ein Rührwerk installiert wurde, um die Aktivkohle in Schwebelage zu halten. Der Filteraufbau ist in Bild 5.2 dargestellt.

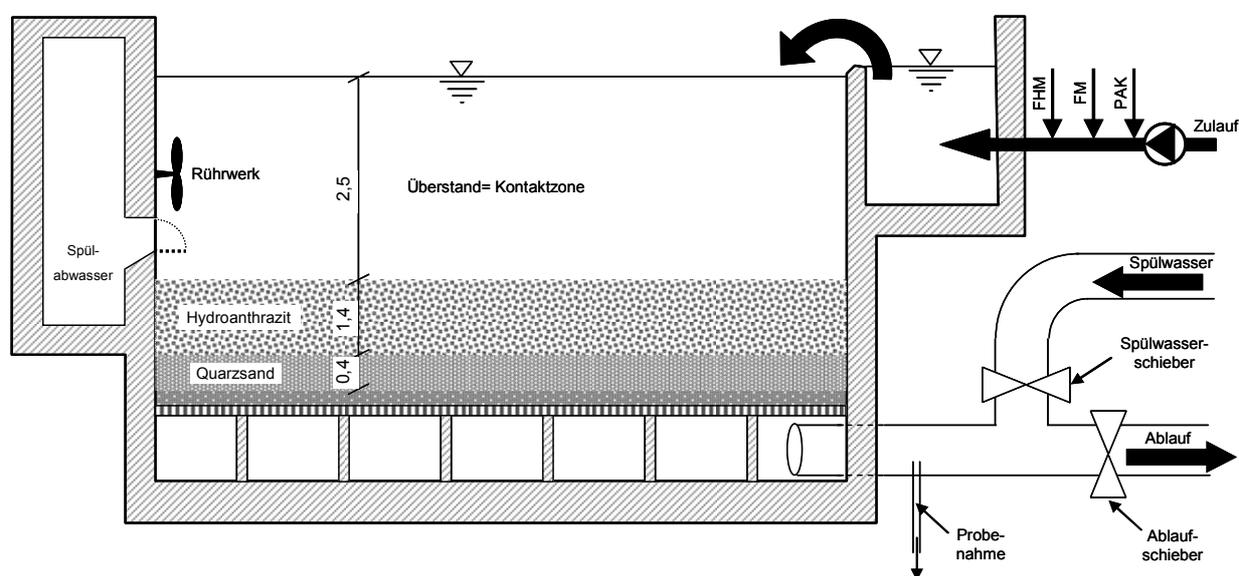


Bild 5.2: Zur PAK-Dosierung umgerüstete Filterzelle der KA Buchenhofen

Die Kontaktzeit des Abwassers mit der Aktivkohle im Filterüberstand beträgt bei Trockenwetter rund 50 Minuten und bei Mischwasserzufluss ca. 12,5 Minuten. Durch die bei Trockenwetter einmal pro Tag stattfindende Rückspülung der Filterkammer gelangt das

Spülwasser/PAK-Gemisch in den Zulauf der Kläranlage vor die Rechenanlage. Im anschließenden Sandfang und in der darauf folgenden Vorklärung sedimentiert die PAK und wird gemeinsam mit dem Sandfanggut und voraussichtlich überwiegend mit dem Primärschlamm aus dem Abwasserkreislauf entfernt. Der abgezogene Primärschlamm gelangt nach einer anaeroben Schlammbehandlung zur Verbrennung in die am Standort gelegene Schlammverbrennungsanlage. Das Verfahrensschema der Anlage ist in Bild 5.3 skizziert. Tabelle 5.1 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Daten der Flockungsfiltration und der wichtigsten Betriebsdaten des Versuchsfilters.

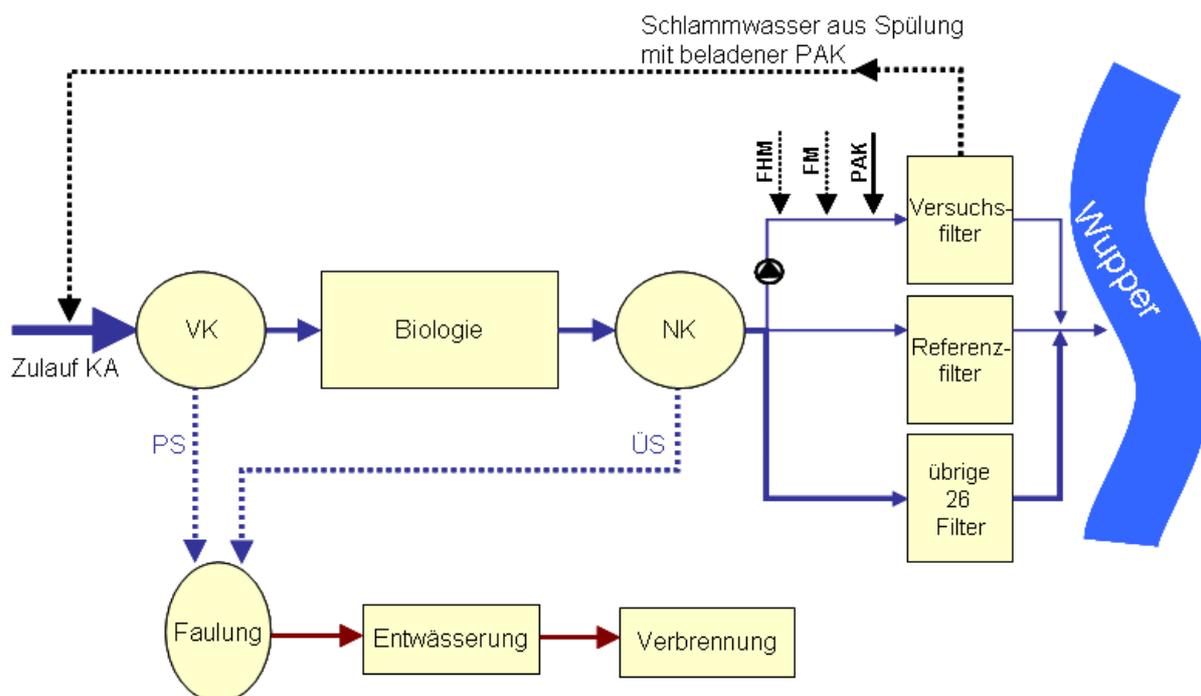


Bild 5.3: Verfahrensschema der PAK-Dosierung auf der KA-Wuppertal Buchenhofen

Tabelle 5.1: Eckdaten des Filters der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen

Anzahl Filterzellen insgesamt	28
Filterfläche gesamt	12 * 60 m ² = 720 m ²
Überstauhöhe	2,5 m
Ø Betriebsstunden je Zelle bis zum Rückspülen	ca. 24 h
Beschickung des Versuchsfilters	Trockenwetter (TW): 50 l/s; Regenwetter (RW): bis 150 l/s
Filtrationsgeschwindigkeit	v _{TW} = 3,0 m/h; v _{RW} = 12 m/h
Kontaktzeit der PAK im Überstand	Trockenwetter (TW): 50 min.; Regenwetter (RW): 12,5 min.

Die Umrüstung der Filterkammer und die Aufstellung des Lagersilos (Bild 5.4) wurden in 2010 abgeschlossen. Zu beachten ist, dass für die Kohlelagerung ein gebrauchtes Silo erworben wurde. Das Silo hat ein Nutzvolumen von 75 m³. Damit die Aktivkohle nicht im unteren Bereich des Silos verklumpt und es zu einer Verblockung kommt, wird in regelmäßigen Abständen Stickstoff zur Auflockerung der Aktivkohle eingeblasen. Ursprünglich war hierfür der Einsatz von entfeuchteter Umgebungsluft vorgesehen. Aufgrund von Explosionsschutzanforderungen musste diese Auflockerung mit Stickstoff durchgeführt werden, wofür eine Stickstoffdosierstation nachgerüstet wurde.

Die Dosieranlage für die PAK-Zugabe ist direkt unterhalb des Silos angeordnet. Hier wird die Aktivkohle in einem Tagesbehälter mit einem Volumen von 150 l zwischengespeichert, aus diesem mittels einer volumetrischen Dosierschnecke in ein Vortexgefäß gefördert und mit Wasser angemaischt. Durch eine Treibstrahlpumpe wird die angemaischte Aktivkohle schließlich in die Dosierleitung gefördert. Zum Anmischen der Aktivkohle und für die Treibstrahlpumpe wird Abwasser aus dem Ablauf der Filtration verwendet.



Bild 5.4: PAK-Lagersilo



Bild 5.5: Versuchsfilterzelle mit leerem Überstand und Rührwerk

5.1.2 Versuchsplan

Das vorgestellte Verfahren der Spurenstoffelimination mittels PAK-Dosierung in den Überstand einer Flockungsfiltration wird im praktischen Betrieb mit verschiedenen Versuchseinstellungen erprobt und optimiert. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden folgende Zielsetzungen formuliert:

- Ermittlung der Eliminationsraten ausgewählter Spurenstoffe und Standardparameter für verschiedene PAK-Konzentrationen im Versuchsfiter
- Untersuchung des Einflusses der PAK-Dosierung auf den Feststoffrückhalt im Filter, die Filterstandzeiten und die Schlammeigenschaften

In zwölf verschiedenen Versuchseinstellungen wurden sowohl der Einfluss unterschiedlicher Beschickungsmengen und PAK-Dosierungen als auch die Auswirkung einer Fällmittelzugabe analysiert. Die Versuchseinstellungen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Aufbauend auf Vorversuchen im halbtechnischen Maßstab (vgl. Kapitel 0) wurde eine Kohledosierung von 20 mg PAK/l zusammen mit einer Fällmitteldosierung von 0,1-0,2 g Fe/g PAK bevorzugt untersucht (Versuchseinstellung K2 und D3 in Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Versuchsplan

	Versuchseinstellung	Wassermenge	PAK-Dosierung	Verhältnis Fe:PAK	Fe-Dosierung	Anzahl Messwerte		
						Spurenstoffe	Standardparameter	Trübung/Druck
		[l/s]	[mg/l]	[-]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
konstante Beschickung	K0 _t	50	0	0	0	0	5	online
	K0 _m	150	0	0	0	0	5	online
	K1 _t	50	20	0	0	0	13	online
	K1 _m	150	20	0	0	0	2	online
	K2 _t	50	20	0,1	2	3	21	online
	K2 _m	150	20	0,1	2	3	7	online
dynamische Beschickung	D0	50-150	0	0	0	0	6	online
	D1	50-150	10	0,2	2	3	5	online
	D2	50-150	20	0	0	2	9	online
	D3	50-150	20	0,2	4	10	18	online
	D4	50-150	40	0	0	0	2	online
	D5	50-150	40	0,2	8	3	3	online

In einer ersten Phase wurden sechs verschiedene Versuchseinstellungen mit einer konstanten Filterbeschickung (K) von 50 bzw. 150 l/s untersucht. Ziel hierbei war es, die betrieblichen Randbedingungen zu ermitteln und einen stabilen Filterbetrieb bei einer PAK-Dosierung in den Überstand der VersuchsfILTERZELLE zu erreichen. Die Beschickungspumpen wurden so betrieben, dass der VersuchsfILTER sowohl mit Trockenwetter- (t) als auch mit Mischwasserzulaufmengen (m) beschickt wurde.

Nachdem die betrieblichen Randbedingungen ermittelt waren, wurde in einer sich anschließenden zweiten Phase der VersuchsfILTER dynamisch (D) beschickt, so dass die Beschickung analog zur Anlagenhydraulik geregelt wurde. In dieser Phase wurde die überwiegende Anzahl von Spurenstoffmessungen durchgeführt, da auf Grund des dynamischen Betriebes ein direkter Vergleich zwischen Versuchs- und Referenzfilter möglich war. Bei der verwendeten PAK handelt es sich um das Produkt „SAE Super“ der Firma Norit. Als Fällmittel wurde Eisen(III)-Chlorid in einer 40%-igen Lösung eingesetzt.

5.1.3 Analytikprogramm

Begleitend zu den Versuchseinstellungen wurden folgende Messprogramme durchgeführt:

- Zur Überwachung des Ein- und Austrags der PAK wird im Zu- und Ablauf des Versuchs- und Referenzfilters kontinuierlich die Trübung gemessen.
- Dreimal wöchentlich wurden aus 24-Stunden Mischproben aus dem Zu- und Ablauf des Versuchs- und Referenzfilters die Parameter CSB, TOC, DOC sowie TN_b und P_{ges} bestimmt, um die Eliminationsleistung des Filters bezüglich dieser Standardabwasserparameter zu ermitteln.
- Zur Überwachung der Randbedingungen wurden kontinuierlich pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur im Ablauf der Flockungsfiltration aufgezeichnet.
- Von Zu- und Ablauf des Versuchs- und Referenzfilters wurden die Konzentrationen der Spurenstoffe bestimmt, um anhand dieser die erreichbare Elimination zu ermitteln.
- Zusätzlich wurden aus 24-Stunden Mischproben vom Zulauf der Kläranlage die Konzentrationen an Spurenstoffen gemessen, um die Gesamtelimination der untersuchten Spurenstoffe über die Kläranlage zu bewerten.
- Eine Bilanzierung der PAK im System durch die Messung von suspendierten Stoffen aus Stichproben an verschiedenen Stellen innerhalb und außerhalb des Versuchsfilters, um den Abscheidegrad der PAK im Filter zu ermitteln und die Wirksamkeit des Spülprogramms zu bewerten.
- Laborversuche zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten der PAK nach Rückführung in den Zulauf des Klärwerks.

Bild 5.6 zeigt eine Übersicht über die Messstellen der einzelnen Messprogramme. In Tabelle 5.3 und Tabelle 5.4 sind die gemessenen Standardabwasserparameter, die untersuchten Spurenstoffe und die zugehörigen Probenarten und Analyseverfahren, sowie, bei den Spurenstoffen, der erzielte Vertrauensbereich der Analytik, aufgeführt. Die Analytik der hier untersuchten Spurenstoffe wurde im Bergischen Wasser- und Umweltlabor der BTV-GmbH (bwl) in Wuppertal durchgeführt. Die Standardabwasseranalytik wurde vom Abwasserlabor (AWL) des Wupperverbandes durchgeführt

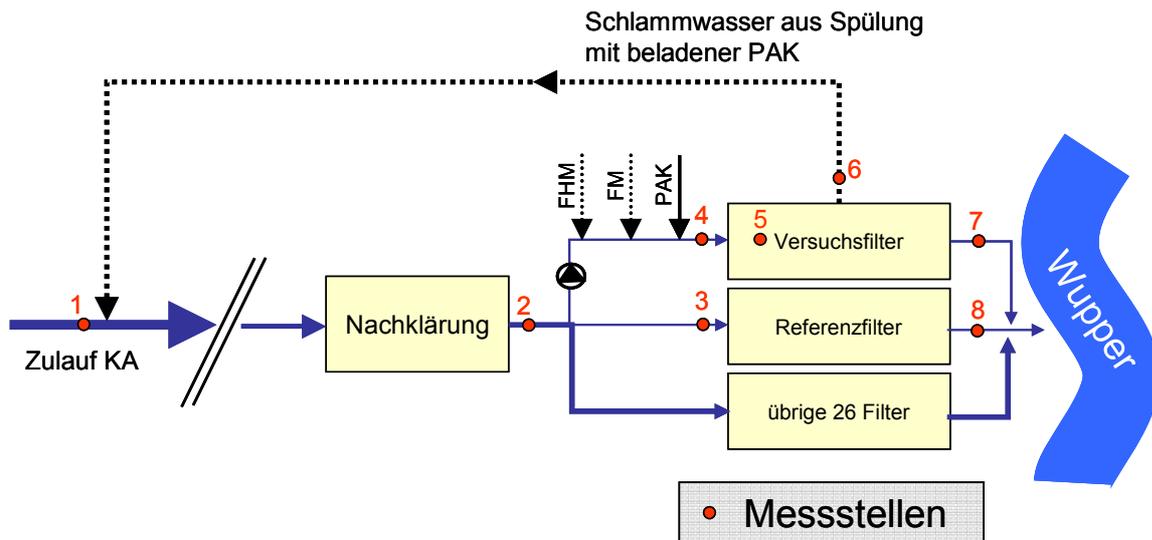


Bild 5.6: Übersicht über die Messstellen zur Probenahme und Online-Messung

Tabelle 5.3: Gemessene Parameter

Parameter	Messstellen	Einheit	Probeart	Verfahren
Spurenstoffe	1, 2, 7, 8	ng/l bzw. µg/l	2h- und 24h-MP	Siehe Tabelle 5.4
AFS	1 - 8	mg/l	24h-MP	DIN 38409 H 2 und DIN EN 872
DOC	1, 2, 7, 8	mg/l	24h-MP	DIN EN 1484
TOC	1, 2, 7, 8	mg/l	24h-MP	DIN EN 1484
CSB _{fit}	1, 2, 7, 8	mg/l	24h-MP	DIN 38409 – H 41 und Küvette
CSB _{hom}	1, 2, 7, 8	mg/l	24h-MP	DIN 38409 – H 41 und Küvette
P _{ges.}	1, 2, 7, 8	mg/l	24h-MP	DIN EN ISO 6878
TN _b	1, 2, 7, 8	mg/l	24h-MP	DIN EN 12260
Temperatur	7, 8	°C	online	DIN 38404-4
pH	2, 7, 8	-	online	DIN 38404-5
Leitfähigkeit	7, 8			
Durchfluss	1, 2, 7, 8	m³	online	Magnetisch-Induktive-Durchflussmessung
Trübung	3, 4, 5, 7, 8	FNU	online	Streulichtmessung nach ISO 7027 / DIN EN 27027

Tabelle 5.4: Verfahren und Bestimmungsgrenze bei der Spurenstoffanalytik

Parameter	Abkürzung	Einheit	LOQ ¹	Verfahren	Vertrauensintervall ² [±/-]
Amidotrizoesäure	DIATR	ng/l	120	analog EPA 1694	75 %
Benzotriazol	BTA	ng/l	15	bwl-Verfahren (LC-MS)	25 %
Bisphenol-A	BPA	ng/l	100	bwl-Verfahren (LC-MS)	k.A.
Carbamazepin	CBZ	ng/l	20	analog EPA 1694	20 %
Diclofenac	DCF	ng/l	20	analog EPA 1694	35 %
Ethylendiamintetraessigsäure	EDTA	ng/l	1000	EN ISO 16588 (P10)	10 %
Metoprolol	MET	ng/l	10	analog EPA 1694	25 %
Perfluorooctansäure	PFOA	ng/l	10	DIN 38407-42 (F42)	k.A.
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS	ng/l	100	DIN 38407-42 (F42)	k.A.
Ritalinsäure	RA	ng/l	15	bwl-Verfahren (LC-MS)	10 %
Sulfamethoxazol	SMX	ng/l	15	analog EPA 1694	25 %
Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP	ng/l	15	DIN EN ISO 10695 (F6)	25 %

¹⁾ Bestimmungsgrenze, ermittelt nach DIN 32645

²⁾ Bereich in dem mit 95%iger Wahrscheinlichkeit das wahre Ergebnis des Parameters liegt (bestimmt nach DIN 32633)

5.1.4 Vorversuche zum PAK-Einsatz

Um die bestmöglichen verfahrenstechnischen Einstellungen zu ermitteln, wurde das Verfahren vor der großtechnischen Umsetzung an einer halbtechnischen Versuchsanlage untersucht. Die Versuchsanlage besteht aus einer geschlossenen Filtersäule mit 60 cm Durchmesser und 2,6 m Gesamthöhe. Der Schichtaufbau des Filtermaterials entspricht dem der Flockungsfiltersäule der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (Siehe Bild 5.7).

Die Untersuchungen an der Versuchsanlage gaben Hinweise auf eine gute Eliminierbarkeit zahlreicher Spurenstoffe bei PAK-Dosierungen zwischen 10 und 30 mg/l direkt in den Überstau der Filtersäule. Als optimale Dosiermenge bezüglich der Spurenstoffelimination hat sich hierbei 20 mg PAK/l herausgestellt (SCHWERTE, 2009 und ERBE 2010).

Entscheidend für den erfolgreichen Einsatz von PAK in einem nachgeschalteten Verfahren ist neben der Spurenstoffelimination auch der zuverlässige Rückhalt der beladenen Kohle im Filter. Im Rahmen der Vorversuche wurden daher zur Verbesserung des Feststoffrückhaltes verschiedene Dosiermengen von Fäll- und Flockungshilfsmitteln getestet.

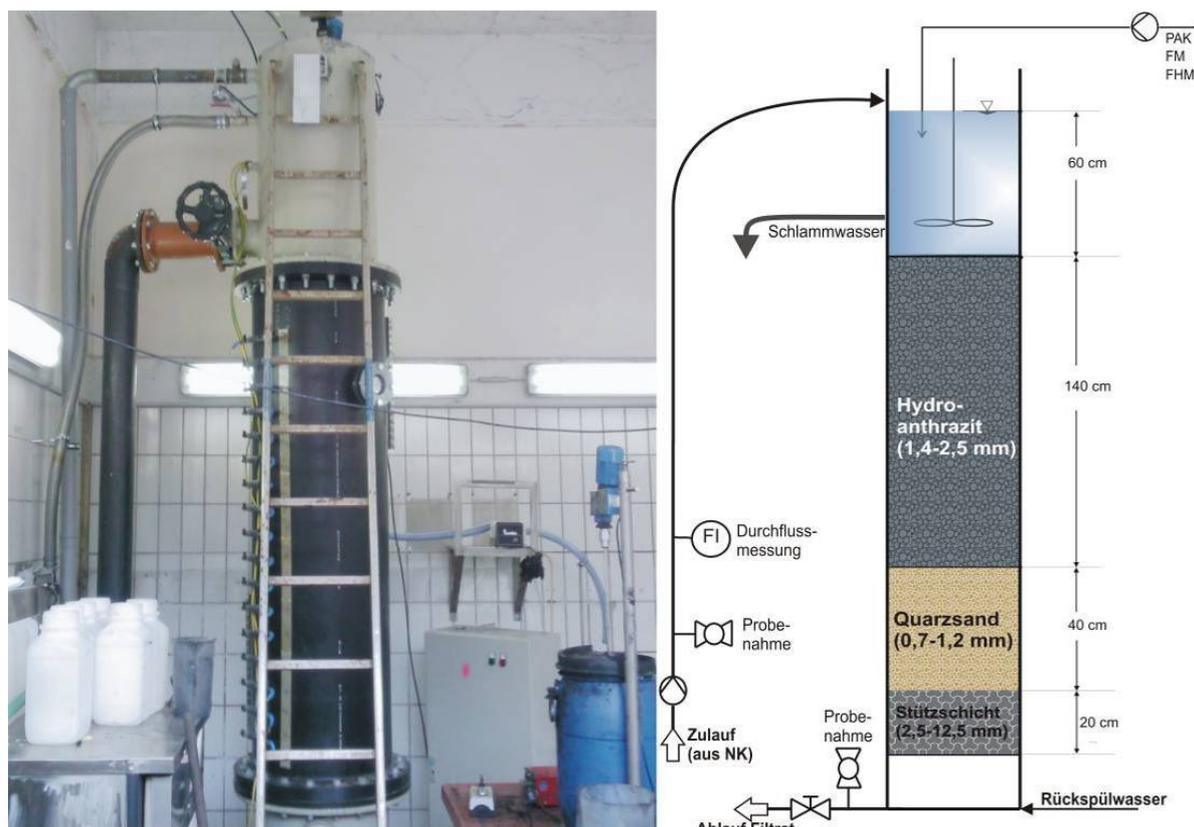


Bild 5.7: Halbtechnische Versuchsanlage

Die Versuche ergaben, dass ein großer Teil der feinkörnigen PAK-Fractionen ohne Zugabe von Hilfsstoffen schon nach etwa zwei Stunden Laufzeit den Filter durchbricht. Bereits geringe Mengen Eisen(III)-Chlorid, welches zusammen mit der PAK in den Überstau zugegeben wurde, konnten jedoch eine deutliche Verbesserung des Feststoffrückhaltes bewirken. Mit dem Ziel, die benötigte Mindestdosiermenge zu ermitteln, wurde die Fällmittelmenge schrittweise reduziert. Im Ergebnis zeigte sich, dass eine Dosierung von 1,0 – 2,0 mg Wirksubstanz pro Liter Zulauf (entspricht ca. 0,1 mg Fe/mg PAK) ausreichend ist, um die PAK im Filter zurückzuhalten. Als wirksames und einfaches Mittel zur Kontrolle des Rückhaltes hat sich im Laufe der Untersuchungen die Messung der Trübung im Ablauf erwiesen (TAUDIEN, 2011).

Die Wirksamkeit von polymeren Flockungshilfsmitteln zur Verbesserung des Feststoffrückhaltes konnte in Laborversuchen ebenso bestätigt werden. Bei den halbtechnischen Versuchen wurden 0,25 mg Wirksubstanz eines anionischen Flüssigpolymers pro Liter Zulauf dosiert. Nach wenigen Betriebstagen kam es zu einer Verblockung des Versuchsfilters, daher wurde in der großtechnischen Umsetzung auf einen entsprechenden Einsatz im Rahmen dieses Forschungsvorhabens verzichtet.

Um die Einflüsse der eingesetzten Hilfsstoffe auf die Spurenstoffelimination zu überprüfen, wurde begleitend für alle untersuchten Dosiermengen auch eine Spurenstoffanalytik durchgeführt. Wie Bild 5.8 zeigt, können keine Einflüsse der Dosiermenge des zugegebenen Fällungsmittels auf die Elimination der Spurenstoffe beobachtet werden. Die geringfügigen Unterschiede in der Eliminationsleistung für einzelne Spurenstoffe zeigen keinen direkten Zusammenhang zu der gewählten Hilfsmitteldosierung. Die Schwankungen rühren vermutlich daher, dass die Ausgangskonzentrationen der untersuchten Stoffe schwankten und damit auch die Eliminationsleistung geringfügig unterschiedlich sein kann.

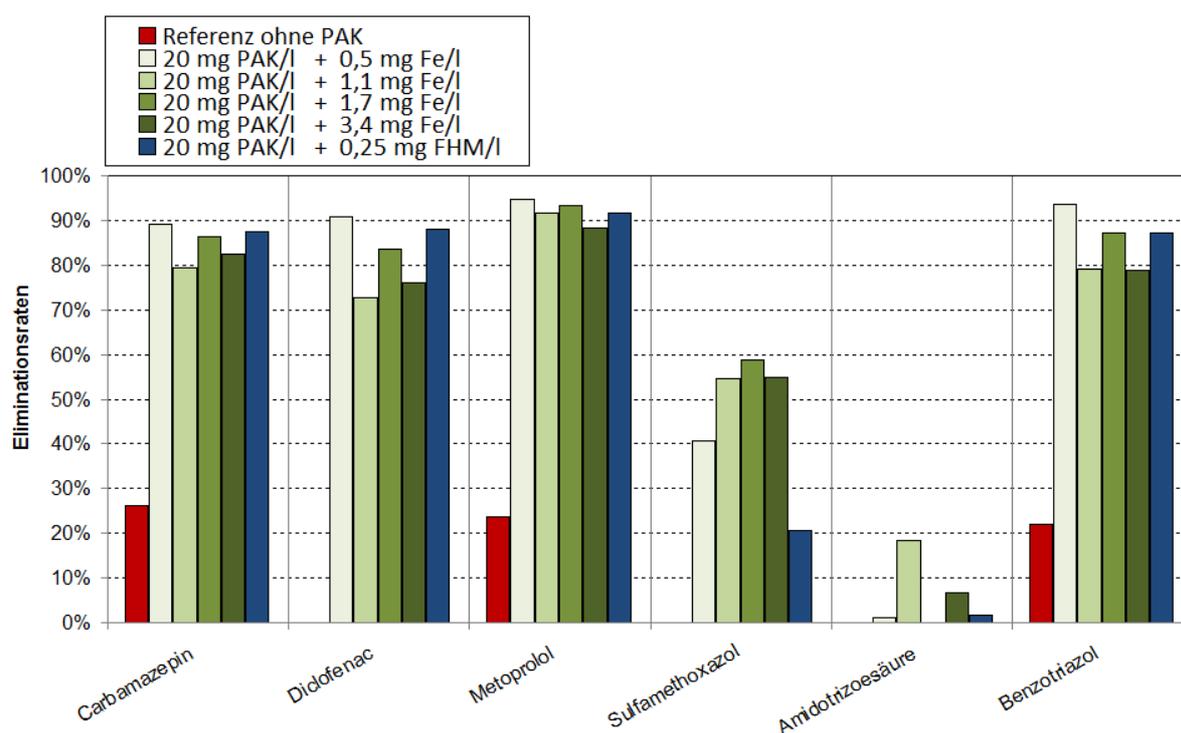


Bild 5.8: An der halbtechnischen Versuchsanlage ermittelte Eliminationsraten bei verschiedenen FM/FHM-Dosierungen

Die Voruntersuchungen bezüglich des Einlagerungsverhaltens der Pulverkohle im Filterbett ergaben, dass sich diese im oberen Drittel des Filters akkumuliert und somit nicht das komplette Filterbett als zusätzliche Kontaktzone herangezogen werden kann (TAUDIEN, 2011).

5.2 Einfluss der PAK-Dosierung auf Standardabwasserparameter

Für alle Versuchseinstellungen wurden die Konzentrationen der Abwasserparameter CSB, TOC und DOC sowie TN_b und P_{ges} im Zulauf zur Filtration und in den Abläufen des Versuchs- und des Referenzfilters gemessen. An einigen Versuchstagen wurden diese Konzentrationen auch für den Zulauf der Kläranlage bestimmt, um die Elimination der betrachteten Stoffe im gesamten Abwasserreinigungsprozess zu bewerten. In Tabelle 5.5 sind die Konzentrationen im Zulauf zur Flockungsfiltration aufgelistet, die ein Maß für die konkurrierende Hintergrundbelastung bei der Spurenstoffelimination darstellen.

Tabelle 5.5: Belastung im Zulauf zur Filtration (02/2011 – 02/2012)

Zulauf Filtration		Mittelwert	Minimum	Maximum	Anzahl
CSB_{hom}	[mg/l]	21,8	8,3	34,5	95
CSB_{filt}	[mg/l]	17,4	6,5	29,7	95
TOC	[mg/l]	8,7	3,8	15,0	95
DOC	[mg/l]	7,5	3,4	12,8	95
TN_b	[mg/l]	5,9	3,8	9,4	95
P_{ges}	[mg/l]	0,30	0,02	0,51	35
Temperatur	[°C]	15,5	10,2	21,0	online
pH	[-]	7,5*	6,9	8,0	95
Leitfähigkeit	[mg/l]	848	595	1.170	95

*Median

Bei den durchgeführten Versuchseinstellungen konnte kein Einfluss der PAK-Dosierung auf den pH-Wert und auf die Leitfähigkeit festgestellt werden. Auch die Temperatur wird nicht von der PAK-Dosierung beeinflusst. Der Einfluss der PAK-Dosierung auf die übrigen Abwasserparameter wird nachfolgend getrennt nach Bezugsstelle (Ablauf Nachklärung und Zulauf Kläranlage) vorgestellt. Zudem werden die rechnerisch ermittelte spezifische Beladung der eingesetzten PAK sowie die erreichten Ablaufkonzentrationen betrachtet.

5.2.1 Elimination in Bezug auf den Ablauf der Nachklärung

Die auf den Ablauf der Nachklärung bzw. auf den Zulauf der Filtration bezogene relative Reduktion der genannten Abwasserparameter ist in Bild 5.9 für die Versuchseinstellungen $K2_t$ und $K2_m$ (Phase 1) und für D1 bis D5 (Phase 2) dargestellt. Als Vergleichswert dient die Eliminationsleistung des Referenzfilters. Für die übrigen Versuchseinstellungen mit konstanter Beschickung ($K1_t$ und $K1_m$) liegen auf Grund anfänglicher Schwierigkeiten mit der PAK-Dosierung (vgl Kapitel 5.4.1) nicht genügend plausible Messwerte vor.

Es zeigt sich, dass mit erhöhter PAK-Dosierung die Elimination deutlich gesteigert wird und bei allen Versuchseinstellungen eine gegenüber dem Referenzfilter verbesserte Elimination des CSB, TOC, DOC und P_{ges} erreicht wird. Bezüglich der Reduktion des Gesamtstickstoffs sind nur geringfügige Verbesserungen zu beobachten. Die Stickstoffkonzentration (TN_b) ist im biologisch gereinigten Abwasser, welches der untersuchten Verfahrensstufe zufließt, bereits sehr gering und lässt sich nur geringfügig durch die PAK-Dosierung verringern.

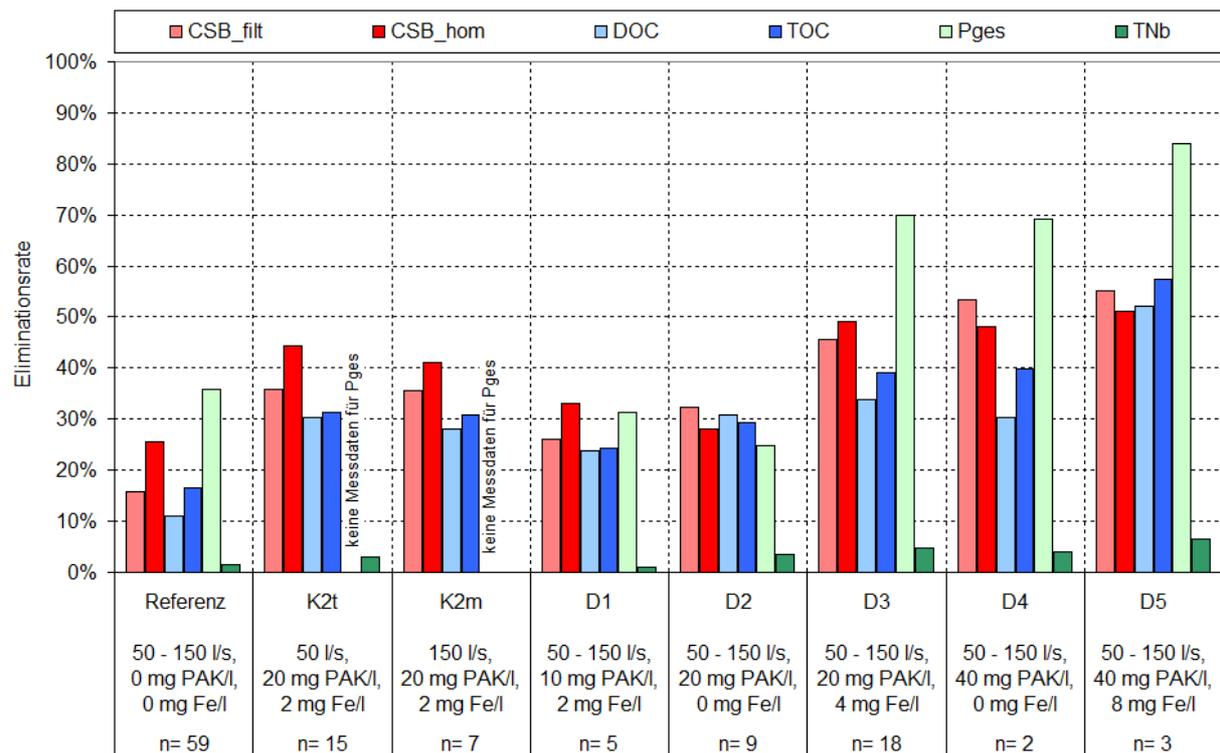


Bild 5.9: Eliminationsraten im Versuchsfiter für die Parameter CSB, TOC, DOC, TN_b und P_{ges} bei verschiedenen Versuchseinstellungen (bezogen auf Ablauf Nachklärung)

Neben der dosierten PAK hat auch das als Fällmittel eingesetzte Eisen(III)-Chlorid einen Einfluss auf die Eliminationsraten. Zum einen kommt es hierdurch, wie zu erwarten, zu einer zusätzlichen Ausfällung der Phosphorverbindungen, zum anderen liegen gemäß Bild 5.9 auch die CSB/DOC/TOC-Eliminationsraten mit Eisendosierung höher als die ohne Eisendosierung bei gleicher PAK-Dosierung. Diese zusätzliche Elimination durch die Dosierung eines Fällmittels lässt sich vermutlich auf eine Ausfällung und Flockung gelöster bzw. feindisperser Substanzen und anschließender Abtrennung im Raumfilter zurückführen.

5.2.2 Spezifische Beladung der PAK

Durch die PAK-Dosierung in den Versuchsfilter kann, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, die Elimination für die Parameter CSB, DOC und TOC im Vergleich zum Referenzfilter gesteigert werden. Hierdurch werden die entsprechenden Frachten im Ablauf des Versuchsfilters gegenüber denen des Referenzfilters reduziert. Bezieht man diese Frachtreduktion auf die eingesetzte Aktivkohlemenge, lässt sich die spezifische Beladung der PAK an den betrachteten Parametern berechnen. Die spezifische Beladung kann als Maß für den Ausnutzungsgrad der Pulveraktivkohle betrachtet werden, wobei eine hohe spezifische Beladung einen hohen Ausnutzungsgrad anzeigt. In Bild 5.10 ist die spezifische Beladung der PAK für unterschiedliche PAK-Dosierungen aufgetragen, wobei zur Vereinheitlichung nur Versuchseinstellungen mit einer dynamischen Beschickung und einer Fällmittelzugabe von 0,2 g Fe/g PAK ausgewertet wurden.

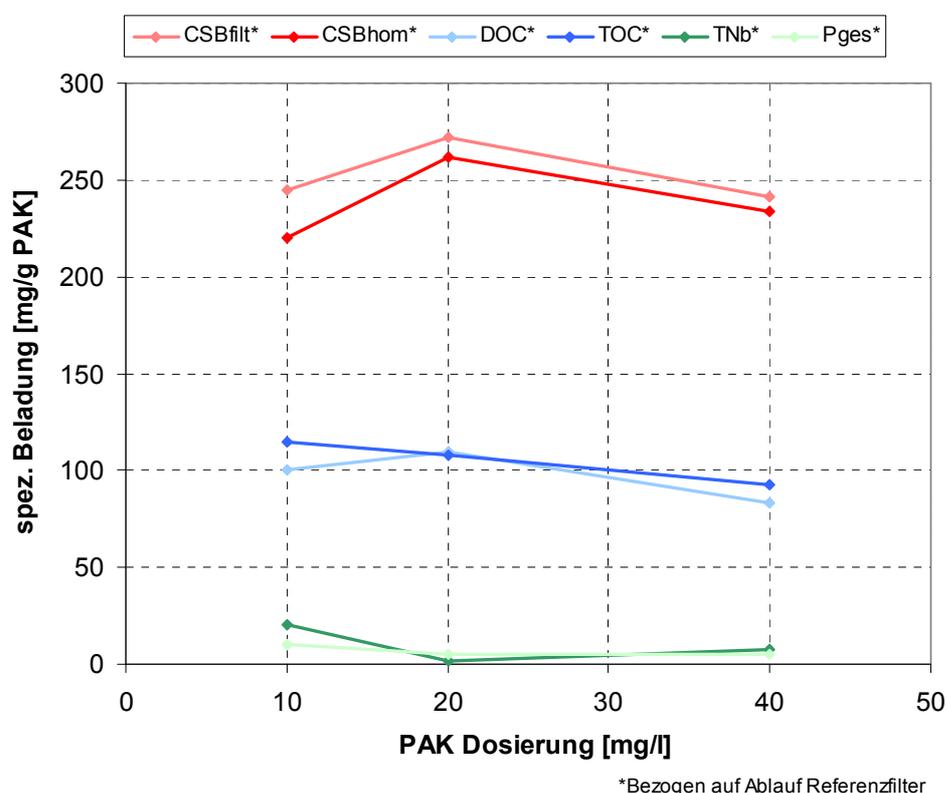


Bild 5.10: Spezifische Beladung der PAK bei verschiedenen PAK-Dosierungen mit einer Fällmittelzugabe von je 0,2 g Fe/g PAK

An den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die spezifische Beladung für die betrachteten Parameter bei allen PAK-Dosierungen auf einem vergleichbaren Niveau bleibt. Für die Parameter CSB und DOC lässt sich die maximale Beladung bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l beobachten. Es ist allerdings zu beachten, dass ein Teil der zusätzlichen Reduktion

nicht nur auf eine Adsorption an die eingesetzte PAK, sondern auch auf die Fällung von gelösten Substanzen und anschließender Abtrennung im Raumfilter zurückzuführen ist.

Im Vergleich zu dem unter Laborbedingungen (Probe Ablauf Nachklärung mit PAK versetzt und 24 Stunden gerührt) von der AVT (Aachener Verfahrenstechnik) gemessenen spezifischen Beladung von 145 mg DOC/g PAK ist der für die Großtechnik (Kontaktzeit 42 Minuten) berechnete Wert von 110 mg DOC/g PAK unter Berücksichtigung der deutlich geringeren Kontaktzeit als gut zu bewerten.

5.2.3 Elimination in Bezug auf den Zulauf der Kläranlage

Die Flockungsfiltration stellt auf der Kläranlage Buchenhofen die letzte Reinigungsstufe dar. In den vorherigen Kapiteln wurde die Eliminationsleistung der Filtration mit PAK-Dosierung jeweils auf Ablauf Nachklärung bzw. auf den Zulauf zur Filtration bezogen. Das Konzentrationsniveau im Zulauf der Filtration ist jedoch auf Grund der vorhergehenden mechanischen und biologischen Reinigung im Vergleich zum Zulauf der Kläranlage deutlich reduziert. Um die Eliminationsleistung der Filtration mit PAK-Dosierung in Relation zu der Gesamteliminationsleistung der Kläranlage zu setzen, wurden an einigen Versuchstagen zu den Analysen im Zu- und Ablauf der Filtration korrespondierende 24h-Mischproben im Zulauf zur Kläranlage gezogen. Dabei wurde der hydraulischen Verweilzeit des Abwassers in der Kläranlage dadurch Rechnung getragen, dass die Beprobung des Kläranlagenzulaufs jeweils einen Tag vor den anderen Proben im Zu- und Ablauf der Filtration durchgeführt wurde.

Für die Versuchseinstellung D3 (20 mg PAK/l und 4 mg Fe/l) liegen von zehn Versuchstagen die Konzentrationen der Parameter CSB, DOC, TOC, TN_b und P_{ges} für Messstellen 1, 2, 7 und 8 (vgl. Bild 5.6) vor. Aus diesen Daten lässt sich die Elimination der einzelnen Parameter über die gesamte Kläranlage berechnen, wie es in Bild 5.11 dargestellt ist.

Es ist zu erkennen, dass für die betrachteten Parameter, die alle zu den klassischen Abwasserparametern gehören, die mit Abstand größte Elimination (> 80%) durch die mechanisch-biologische Abwasserreinigung erzielt wird. Nur ein kleiner Anteil der Elimination entfällt auf die Flockungsfiltration. Dieser lässt sich durch die PAK-Dosierung ungefähr verdoppeln. Insgesamt liegt die Eliminationsrate für die Parameter CSB, DOC, TOC und P_{ges} bei über 90 % und für den Parameter TN_b bei über 80 % bezogen auf den Zulauf der Kläranlage.

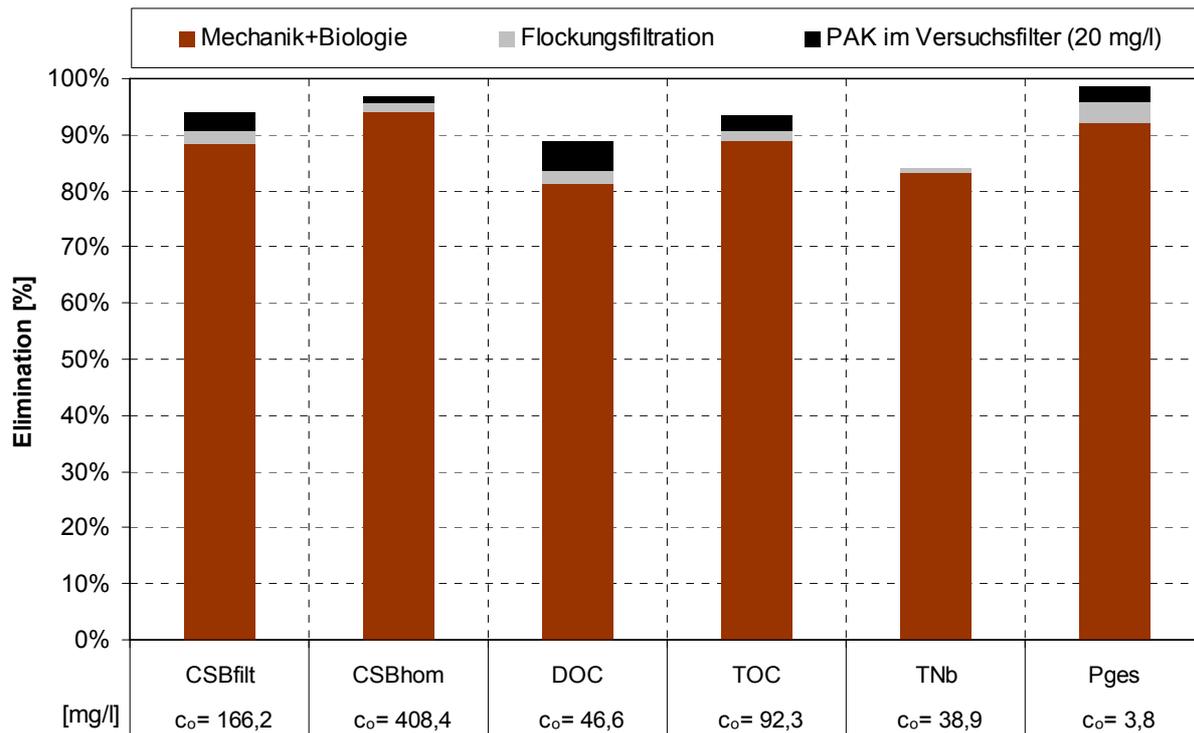


Bild 5.11: Eliminationsraten für die betrachteten Standardabwasserparameter bei Versuchseinstellung D3 (bezogen auf den Zulauf der Kläranlage)

5.2.4 Erreichbare Ablaufkonzentrationen

In Bild 5.12 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen des CSB für die Versuchseinstellungen mit 20 mg PAK/l und FM-Dosierung im Vergleich zu den entsprechenden Werten des Referenzfilters dargestellt. Es wird deutlich, dass bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l und Fällmittel eine Ablaufkonzentration von 20 mg CSB/l durchgängig unterschritten werden kann. Bei diesem Wert handelt es sich um den Schwellenwert nach Abwasserabgabengesetz, unter dem keine Abwasserabgabe für diesen Parameter mehr zu zahlen ist. Analog zu den in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Ergebnissen (vgl. Bild 5.9), zeigt sich auch hierbei, dass der Wirkungsgrad der Filtration von etwa 20 – 30% auf 40 - 60 % gesteigert wird.

Auch die P_{ges.}-Ablaufkonzentrationen verringern sich deutlich (siehe Bild 5.13). So wird bei Einstellung D3 im Mittel eine Ablaufkonzentration von 0,06 mg P/l erreicht, wohingegen beim Referenzfilter entsprechend im Mittel 0,19 mg P/l gemessen wurden. Jedoch kann nur bei der höchsten Eisendosierung (Einstellung D5) der Schwellenwert für diesen Parameter in Höhe von 0,1 mg P/l durchgehend unterschritten werden.

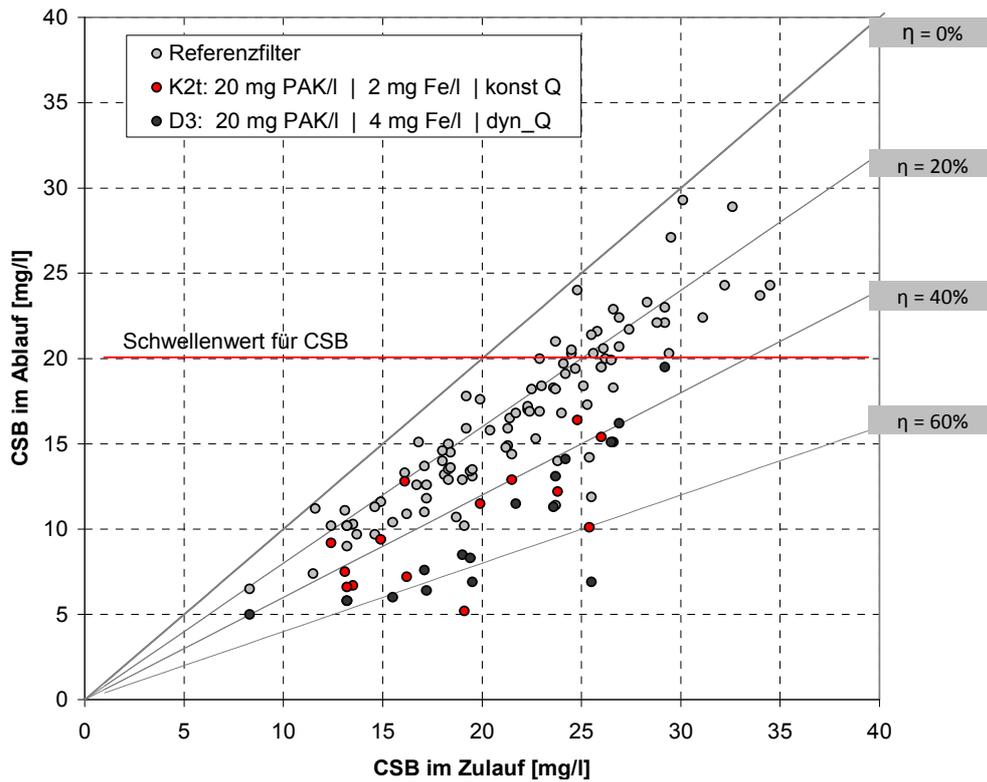


Bild 5.12: CSB-Konzentrationen im Zulauf zur Flockungsfiltration und im Ablauf des Versuchs- und Referenzfilters

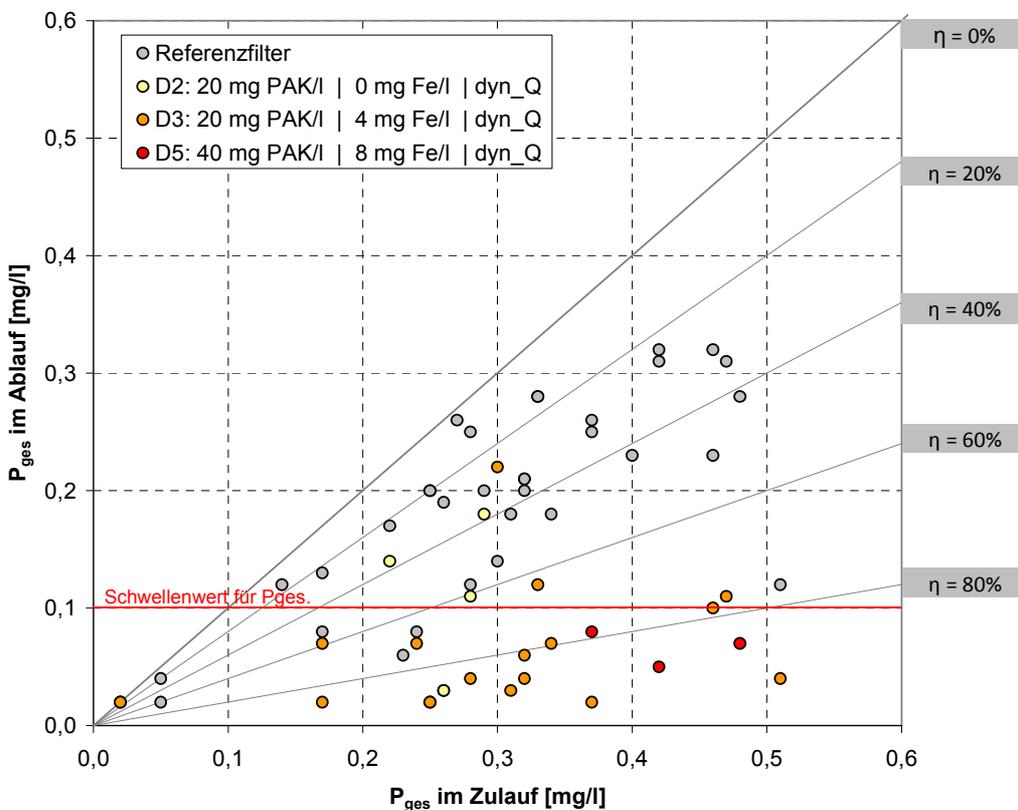


Bild 5.13: P_{ges} -Konzentrationen im Zulauf zur Flockungsfiltration und im Ablauf des Versuchs- und Referenzfilters

5.3 Einfluss der PAK-Dosierung auf Spurenstoffe

Nachfolgend werden die Ergebnisse der großtechnischen Spurenstoffelimination mittels PAK-Dosierung in den Zulauf zur Flockungsfiltration vorgestellt. Als Datengrundlage dienen die Messwerte der ausgewählten Leitsubstanzen (vgl. Tabelle 2.1), die für den Zulauf zur Flockungsfiltration und für die Abläufe des Versuchs- und Referenzfilters bestimmt wurden. An einigen Versuchstagen wurden zusätzlich die Konzentrationen dieser Leitsubstanzen auch für den Zulauf der Kläranlage bestimmt. In Tabelle 5.6 sind die Konzentrationen im Zulauf zur Flockungsfiltration aufgeführt.

Tabelle 5.6: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zur Filtration (07/2011 – 01/2012)

Zulauf Filtration		Mittelwert	Minimum	Maximum	Anzahl
Carbamazepin	[ng/l]	423	130	890	24
Diclofenac	[ng/l]	1.352	650	4.660	24
Metoprolol	[ng/l]	1.570	640	3.320	24
Sulfamethoxazol	[ng/l]	694	103	2.610	24
Acetylsulfamethoxazol	[ng/l]	103	78	120	11
Ritalinsäure	[ng/l]	85	22	230	24
Benzotriazol	[ng/l]	7.593	3.560	13.100	24
Amidotrizoesäure	[ng/l]	3.528	260	10.700	24
Bisphenol A	[ng/l]	< 100 (LOQ)	< 100 (LOQ)	710	24
PFOA	[ng/l]	< 10 (LOQ)	< 10 (LOQ)	< 10 (LOQ)	24
PFOS	[ng/l]	< 100 (LOQ)	< 100 (LOQ)	< 100 (LOQ)	24
TCPP	[ng/l]	997	300	1.670	24
EDTA	[ng/l]	36.388	17.300	80.900	24

Wie in Tabelle 5.6 zu erkennen ist, liegen die betrachteten Spurenstoffe in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen im Zulauf der Filtration vor. Die teilweise große Differenz zwischen minimal und maximal gemessenen Konzentrationen ist im Wesentlichen auf unterschiedliche Zuflusssituationen bei Trocken- bzw. Regenwetter sowie auf jahreszeitliche Schwankungen zurückzuführen. Für die Substanzen Bisphenol-A und beide untersuchten perfluorierten Tenside (PFOA und PFOS) lagen die Konzentrationen im Zulauf zur Filtration fast durchgängig unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze. Daher kann keine Aussage über eine mögliche Elimination dieser Stoffe durch die PAK-Dosierung getroffen werden. Für die untersuchten perfluorierten Tenside lagen auch für den Zulauf der Kläranlage die Konzentrationen unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Da damit keinerlei Aussage über einen Abbau dieser Stoffe getroffen werden kann, wird in den nachfolgenden Kapiteln nicht weiter auf sie eingegangen.

5.3.1 Elimination in Bezug auf den Ablauf der Nachklärung

Die auf den Ablauf der Nachklärung bezogene prozentuale Elimination der Spurenstoffe ist in Bild 5.14 für die Versuchseinstellungen mit 10, 20 und 40 mg PAK/l dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Mittelwerte der jeweiligen Versuchseinstellung mit dynamischer Beschickung. Zusätzlich ist die Hintergrundbelastung als Mittelwert des DOC angegeben. Die gestrichelten Bereiche sind auf den Einfluss des Rückspülwassers zurückzuführen, welcher später erläutert wird.

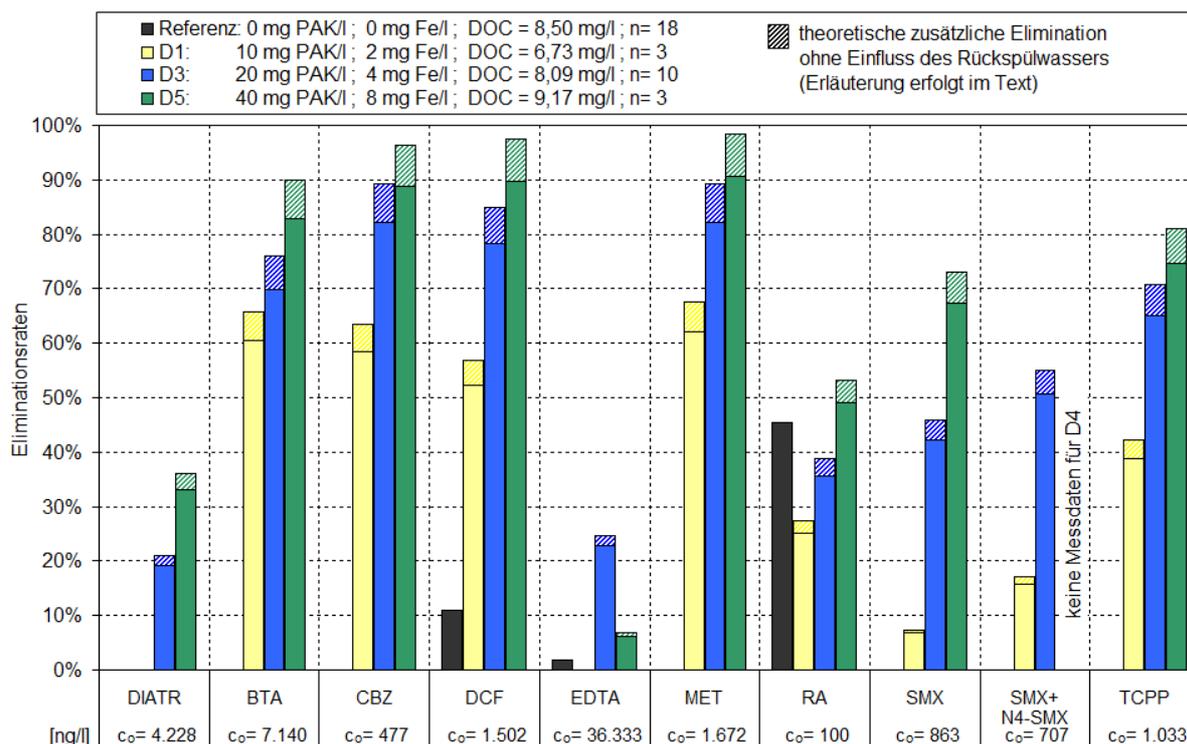


Bild 5.14: Mittlere Eliminationsraten der Spurenstoffe für verschiedene Versuchseinstellungen bezogen auf den Ablauf der Nachklärung

Hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit unterscheiden sich die untersuchten Substanzen teilweise stark voneinander, so dass auch die erzielten Eliminationsraten deutlich verschieden sind. So können für die Substanzen Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und TCPP die Eliminationsraten durch die PAK-Dosierung im Vergleich zum Referenzfilter deutlich gesteigert werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen vergleichbarer Projekte (z.B. EAWAG, 2011).

Für das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure kann nur bei hoher PAK-Dosierung eine erkennbare Eliminationsrate erzielt werden. Für den Komplexbildner EDTA schwankten die Konzentrationen und berechneten Eliminationsraten sehr, so dass keine gesicherte Aussage über eine mögliche Elimination dieses Stoffes durch die PAK-Dosierung getroffen werden kann. Teilweise wurden im Ablauf des Versuchs- und Referenzfilter höhere Konzentrationen

gemessen als im Zulauf. Analog zu den Ergebnissen in Düren (siehe Kapitel 4.7) ist es auch hier denkbar, dass EDTA als Komplexbildner mit der Abwassermatrix Verbindungen eingeht. Wenn diese abgebaut werden, könnten die Spurenstoffe in die flüssige Phase freigesetzt werden und damit zu einem Mehrbefund im Ablauf führen.

Die Elimination von Bisphenol-A findet größtenteils (>80 %) bereits in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung statt (vgl. Kapitel 5.3.3), weswegen die überwiegende Anzahl der Messwerte im Zu- und Ablauf der Filtration unter der Bestimmungsgrenze (LOQ = 0,1 µg/l) lag. Für die perfluorierten Tenside (PFOA, PFOS) lagen sämtliche Messwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze. Eine Eliminationsrate ist daher anhand der vorliegenden Messwerte nicht zu bestimmen.

Bei N4-Acetyl-Sulfamethoxazol (N4-SMX) handelt es sich um den Hauptmetaboliten von Sulfamethoxazol (SMX). Dieser Stoff wurde erst im Verlauf des Projektes in das Analytikprogramm aufgenommen (siehe Kapitel 2.1), so dass für die in Bild 5.14 dargestellte Einstellung D5 keine entsprechenden Messwerte vorlagen. Ein Vergleich der Eliminationsleistungen der Einstellung D1 und D3 zeigt jedoch, dass die Sulfamethoxazol -Elimination mit Berücksichtigung des Metaboliten um ca. 10 %-Punkte höher liegt.

Ritalinsäure wird je nach PAK-Dosierung zu 30 – 50 % eliminiert. Da jedoch der Referenzfilter ebenfalls eine Entnahmeleistung in Höhe von rund 45 % aufweist, sieht es bei diesem Parameter so aus, als könne kein zusätzlicher Effekt durch den Einsatz der PAK erzielt werden. Die Konzentrationen von Ritalinsäure liegen allerdings durchweg in einem sehr niedrigen Bereich von im Mittel unter 100 ng/l. Im unteren Konzentrationsbereich nimmt die Adsoption in der Regel ab. Daher könnte auch die sehr niedrige Ausgangskonzentration ein Grund für die vergleichsweise geringe Elimination im Filter sein.

Einfluss des Spülwassers beim Versuchsbetrieb

Im Vergleich mit anderen Verfahren ist zu berücksichtigen, dass bei den hier durchgeführten Versuchen die PAK-Dosierung nur in eine der 28 Filterkammern erfolgte und so nur rund 4 % des Abwasserstroms mit PAK behandelt wurden. Bei den Filterrückspülungen wurde der Versuchsfilter betriebsbedingt mit dem Ablauf der Gesamtfiltration, der überwiegend nicht mit PAK behandelt wurde, gespült und anschließend mit diesem Wasser aufgefüllt. Auf Grund der Anordnung der Probenahmestelle (vgl. Bild 5.2) sind damit anteilig ca. 7–9 % des beprobten Filtrats während eines Filterzyklus auch im Versuchsfilter nicht mit PAK behandelt worden. Bei einer möglichen Umsetzung des Verfahrens für alle 28 Filterkammern wäre auch das Spülwasser vollständig mit PAK behandelt worden, so dass entsprechend höhere Eliminationsraten für die betrachteten Substanzen zu erwarten sind. Diese erwartete Mehrelimination ist in Bild 5.14 als schraffierter Bereich dargestellt.

Zur Überprüfung dieses Einflusses auf die Spurenstoffelimination wurden Tagesgänge der Spurenstoffelimination für vier ausgewählte Substanzen bei Versuchseinstellung D3 ermittelt, wofür 2h-Mischproben aus dem Ablauf des Versuchsfilters entnommen wurden (Siehe Bild 5.15). Es zeigt sich hierbei, dass anfangs nach der Spülung die Eliminationsraten sehr gering sind und erst nach ca. 12 h Filterlaufzeit das Maximum der Eliminationsrate für die betrachteten Substanzen erreicht wird. Im Mittel liegt die Eliminationsrate während der zweiten Hälfte der Filterlaufzeit um etwa 8 %-Punkte höher als die durchschnittliche Eliminationsrate über 24 Stunden. Die dargestellten Messwerte bestätigen somit die zuvor erläuterte Unterschätzung der im Versuchsbetrieb erreichten Eliminationsraten.

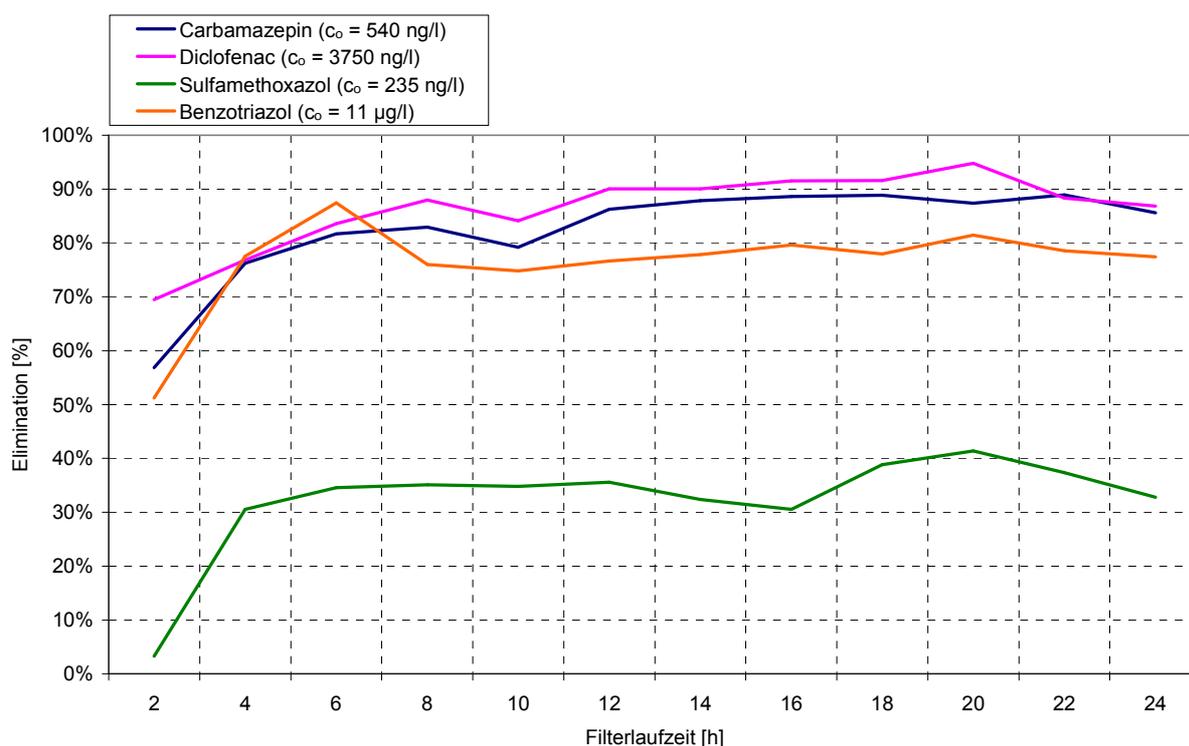


Bild 5.15: Prozentuale Elimination ausgewählter Spurenstoffe über eine Filterlaufzeit von 24 Stunden Mittel aus zwei Tagesgängen, Versuchseinstellung D3)

Zusätzliche Eliminationsleistung der PAK im Filterbett

Nach der Kontaktzeit der PAK im Überstand in Höhe von 15 bis 50 Minuten, wird die teilbeladene PAK im Filterbett zurückgehalten. Eine möglicherweise durch das installierte Rührwerk erhöhte Aufenthaltszeit und eine entsprechende Aufkonzentrierung der PAK im Überstand wird in Kapitel 5.4.3 untersucht und widerlegt. Allgemein ergibt sich für die zudosierte PAK bei einer Filterstandzeit von 24 h eine durchschnittliche Aufenthaltszeit von 12 h im Filter, bevor sie zusammen mit dem Rückspülwasser ausgetragen wird. Für die eingelagerte PAK ist während dieser Aufenthaltszeit grundsätzlich von einer weitergehenden Ausnutzung der Adsorptionskapazität auszugehen.

Anhand der zuvor erläuterten Tagesgänge der Spurenstoffelimination (Bild 5.15) wird allerdings deutlich, dass diese zusätzliche Elimination verhältnismäßig gering ausfällt. In der zweiten Hälfte des Filtrationszyklus, bei dem der beschriebene Einfluss des Rückspülwassers ausgeschlossen ist, kann eine zusätzliche Eliminationsleistung von 1 bis 5 %-Punkten beobachtet werden. Bestätigt werden diese Ergebnisse von METZGER (2010), welcher für einen Sandfilter ebenfalls bei einer Filterlaufzeit von 24 h und 20 mg PAK/l eine Steigerung der DOC-Entnahme in einem ähnlichen Bereich beobachtet.

Die geringe Mehrbelastung kann im Wesentlichen durch zwei Aspekte begründet werden. Zum einen ist die Kontaktzeit der PAK mit dem Wasser, welches das Filterbett passiert, infolge erhöhter Fließgeschwindigkeiten in den Poren sehr gering. Zum anderen ist das Abwasser an dieser Stelle, bedingt durch die zuvor zudosierte frische PAK, adsorptiv vorbehandelt, so dass der niedrige Konzentrationsgradient eine weitere Adsorption erschwert. Ein wichtiger Einflussfaktor hierbei ist das Einlagerungsverhalten der PAK, welches für verschiedene PAK-Dosierungen in Kapitel 5.4.3 untersucht wird.

Konzentrationen und Eliminationsraten der Einzelsubstanzen im Jahresverlauf

Die Zulaufkonzentrationen der einzelnen Spurenstoffe schwankten teilweise deutlich. Beispielhaft sind hierzu für Carbamazepin und Sulfamethoxazol in Bild 5.16 und Bild 5.17 sowohl die Konzentrationen, als auch die zugehörigen Eliminationsraten chronologisch dargestellt. Im Anhang zu Kapitel 5 ist dies für alle untersuchten Leitsubstanzen dargestellt. Die Schwankungen der Zulaufkonzentrationen sind für beide Parameter erkennbar, beim Sulfamethoxazol jedoch ausgeprägter. So lagen die Konzentrationen von Sulfamethoxazol im Oktober 2011 um den Faktor 10 höher als im Dezember 2011 und Januar 2012. Bei derart stark variierenden Zulaufkonzentrationen ist ein Einfluss auf die relative Elimination nicht auszuschließen bzw. sehr wahrscheinlich.

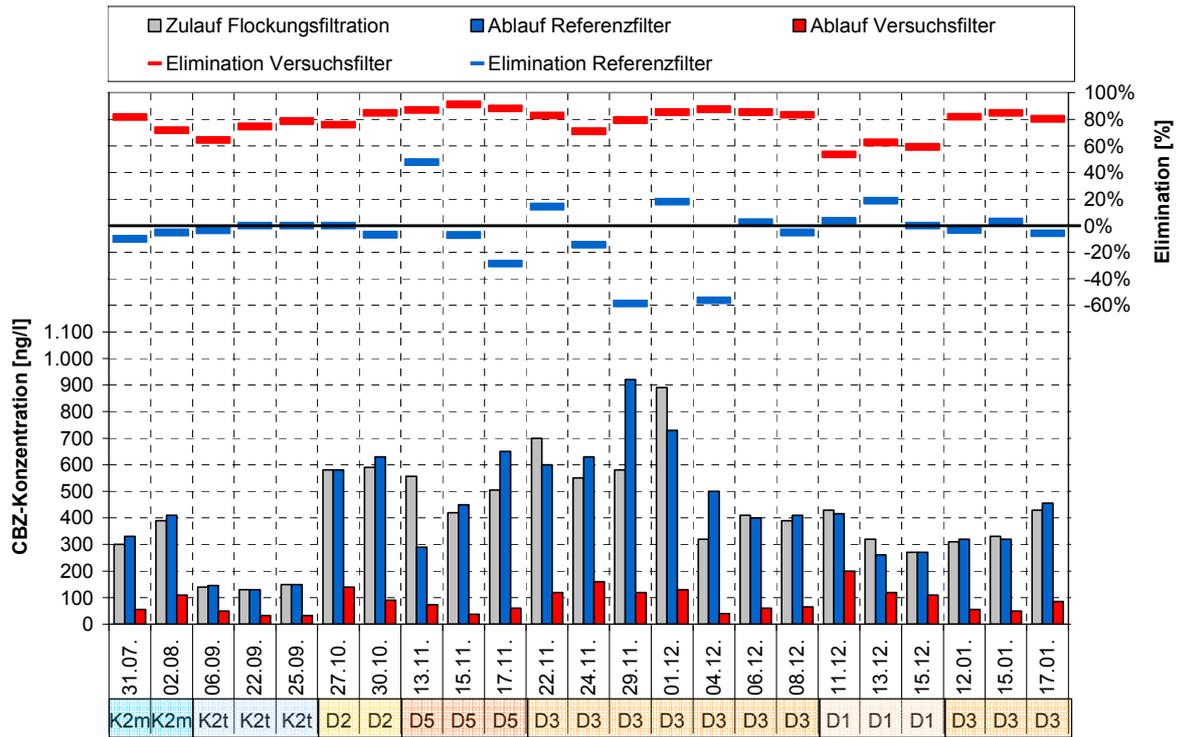


Bild 5.16: Konzentrationen von Carbamazepin im Jahresverlauf und zugehörige Eliminationsraten

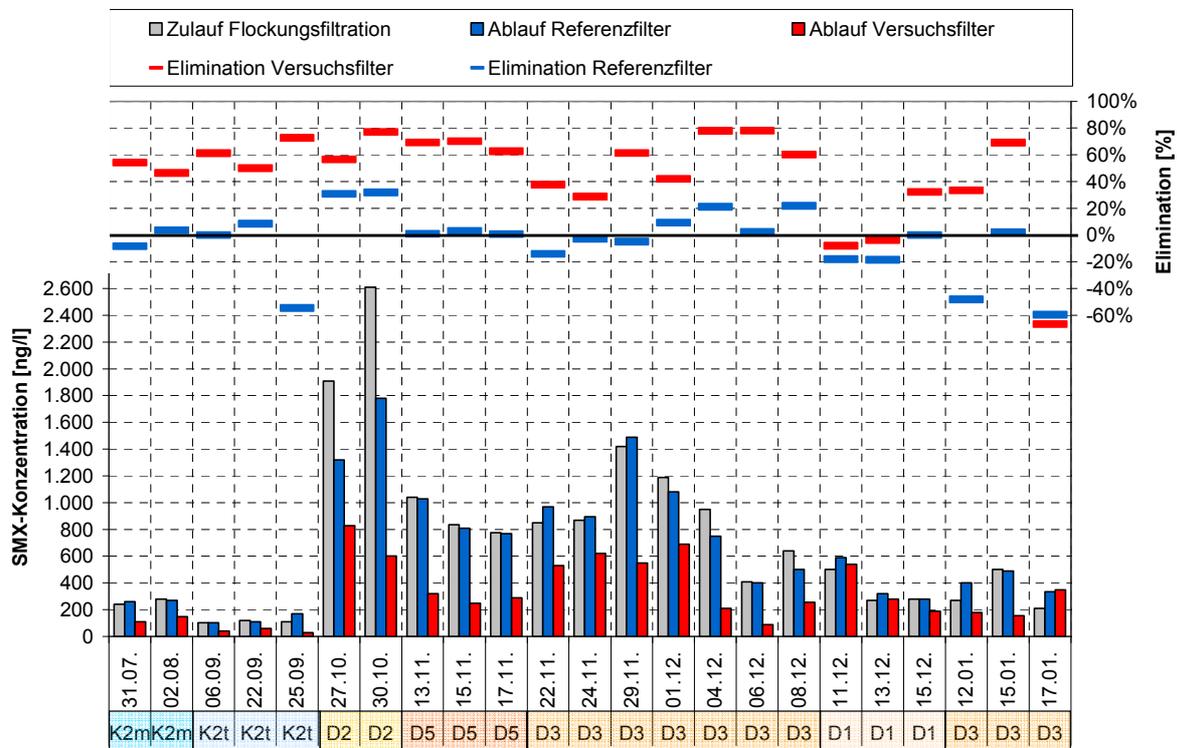


Bild 5.17: Konzentrationen von Sulfamethoxazol im Jahresverlauf und zugehörige Eliminationsraten

5.3.2 Spezifische Beladung der PAK

Durch die PAK-Dosierung in den Versuchsfilter kann, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, die Eliminationsrate für die meisten betrachteten Spurenstoffe erheblich gesteigert werden. Dadurch kommt es im Versuchsfilter zu einer deutlichen Frachtreduktion. Bezieht man diese Frachtreduktion auf die eingesetzte Aktivkohlemenge, lässt sich die spezifische Beladung der PAK mit den betrachteten Spurenstoffen berechnen. Die spezifische Beladung kann als Maß für den Ausnutzungsgrad der Pulveraktivkohle betrachtet werden, wobei eine hohe spezifische Beladung einen hohen Ausnutzungsgrad anzeigt. In Bild 5.18 ist die spezifische Beladung der PAK für unterschiedliche PAK-Dosierungen aufgetragen, wobei zur Vereinheitlichung nur Versuchseinstellungen mit einer dynamischen Beschickung und einer Fällmittelzugabe von 0,2 g Fe/g PAK ausgewertet wurden.

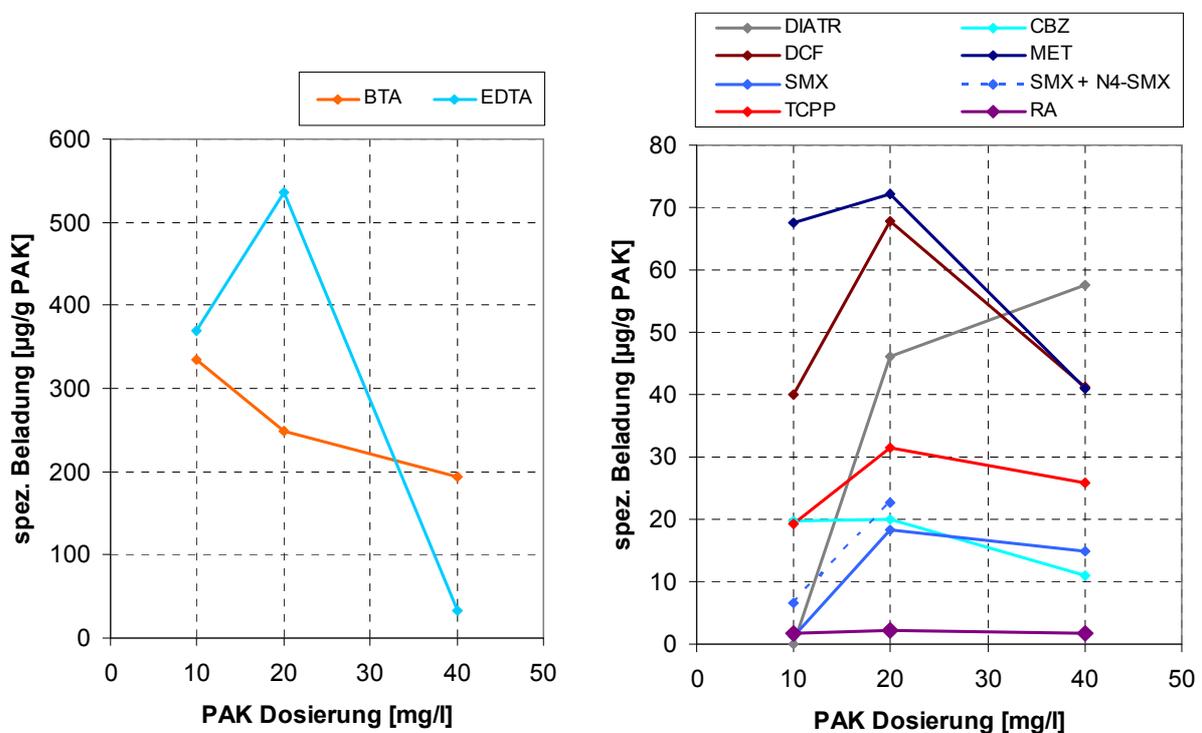


Bild 5.18: spezifische Beladung der PAK bei verschiedenen PAK-Dosierungen mit einer Fällmittelzugabe von je 0,2 g Fe/g PAK

In Bild 5.18 ist zu erkennen, dass für Benzotriazol (linke Seite) die spezifische Beladung mit steigender PAK-Dosierung sinkt und für Amidotrizoesäure (rechte Seite) steigt. Für alle anderen Spurenstoffe wird die höchste spezifische Beladung bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l erzielt.

Der verhältnismäßig niedrige Ausnutzungsgrad der PAK für alle Stoffe bei einer Dosierung von 10 mg/l ist vermutlich auf zwei unterschiedliche Aspekte zurückzuführen. Zum einen

dringt die PAK bei dieser Dosiermenge nicht ausreichend in das Filterbett ein um die potentielle zusätzliche Kontaktzone in dem Porenvolumen vollständig zu nutzen (zum Einlagerungsverhalten vgl. Kapitel 5.4.3), zum anderen ist bei dieser Dosierung die konkurrierende Adsorption der Hintergrundbelastung - relativ gesehen - höher.

Bei einer Dosierung von 40 mg PAK/l steigt zwar die prozentuale Elimination der Spurenstoffe im Vergleich zu der Dosierung von 20 mg PAK/l (siehe Kapitel 5.3.1), andererseits sinkt der Ausnutzungsgrad und damit die Effizienz der PAK-Dosierung deutlich. Im Fall von 40 mg PAK/l kann daher von einer Überdosierung ausgegangen werden.

Die optimale Ausnutzung bei 20 mg PAK/l wird bei einem Vergleich der erreichten Beladung mit Laborversuchen bestätigt (siehe Bild 5.19). Die Laborversuche wurden von der AVT (Aachener Verfahrenstechnik) durchgeführt, wobei eine Probe aus dem Ablauf der Nachklärung von der Kläranlage Buchenhofen mit PAK versetzt und die Elimination nach 24 Stunden Rühren bestimmt wurde. Auf Grund dieser langen Kontaktzeit können die im Labor bestimmten Werte als maximal mögliche Beladung angesehen werden.

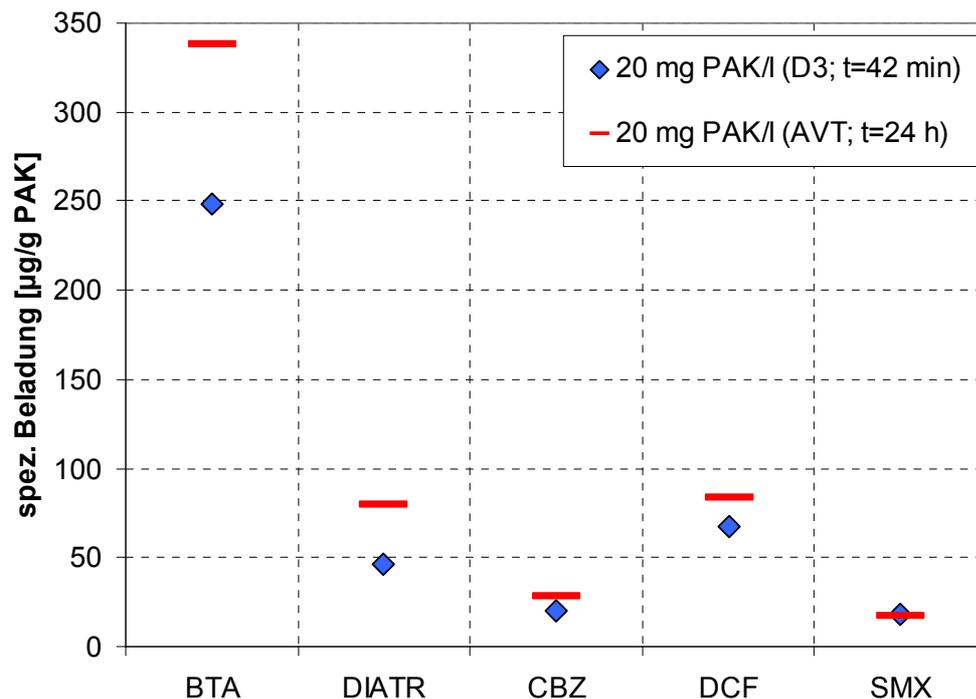


Bild 5.19: Vergleich der spezifischen Beladung bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l in der Großtechnik und im Labormaßstab

In Bild 5.19 ist zu erkennen, dass die in der Großtechnik mit einer PAK-Dosierung von 20 mg/l erreichte spezifische Beladung für die Stoffe Benzotriazol, Carbamazepin und Diclofenac trotz der erheblich geringeren Kontaktzeit (42 Minuten im Vergleich zu 24

Stunden) über 70 % der im Labor gemessenen Beladung entspricht. Für Sulfamethoxazol wird sogar ungefähr die gleiche Beladung erzielt.

Im Vergleich dazu kann allerdings für Amidotrizoesäure in der Großtechnik nur eine geringere spezifische Beladung als im Labor erzielt werden. Hieran ist zu erkennen, dass für diese schwer adsorbierbare Substanz die Länge der Kontaktzeit zwischen Abwasser und PAK einen wesentlichen Einfluss auf die erreichbare Elimination hat.

5.3.3 Elimination in Bezug auf den Zulauf der Kläranlage

Im Zuge einer Gesamtbetrachtung der Spurenstoffelimination ist besonders die Reduktion der Ablaufkonzentrationen mit Bezug auf die Belastung im Zulauf der Kläranlage von Bedeutung. Die Beprobung des Zulaufs ermöglicht eine genaue Differenzierung zwischen der Reinigungsleistung der konventionellen mechanisch-biologischen Abwasserreinigung, der Flockungsfiltration und der PAK-Dosierung. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 beschrieben, gibt es hierzu die verschiedenen Messpunkte Kläranlagenzulauf, Zulauf Filtration und die Abläufe des Referenz- und Versuchsfilters.

Die Aufenthaltszeit des Abwassers ausgehend vom Zulauf der Kläranlage bis hin zur Filtrationsstufe ist stark von den jeweiligen Zulaufverhältnissen abhängig. Es wurde eine überschlägige Aufenthaltszeit des Abwassers in der Kläranlage von 24 Stunden angenommen. Damit die Proben im Zulauf der Kläranlage und im Bereich der Filtration gut korrespondieren, wurde die Mischprobe aus dem Zulauf der Kläranlage einen Tag vor den Proben aus den Abläufen gezogen.

Die Ergebnisse der Analytik zeigen jedoch teilweise einen unplausiblen Anstieg der Spurenstoffkonzentrationen vom Zulauf der Kläranlage bis zum Ablauf. Die Gründe sind nicht eindeutig zu ermitteln, liegen vermutlich jedoch in folgenden Bereichen:

- Hohe Ungenauigkeit bei Kombination von Werten von vier verschiedenen Messstellen mit Vertrauensintervallen von jeweils rund +/- 25 % (vgl. hierzu Tabelle 5.4)
- Erhöhte Ungenauigkeit der Spurenstoffanalytik im Falle der komplexen Abwassermatrix im Zulauf der Kläranlage
- falsch abgeschätzte Aufenthaltszeit der Spurenstoffe und somit zeitlich nicht korrespondierende Probenahme im Zu- und Ablauf der Kläranlage

Um die Gewichtung der teilweise stark abweichenden Einzelwerte zu reduzieren, wurde anstatt des arithmetischen Mittels der Median der Eliminationsraten verwendet. Die auf diese Weise für die einzelnen Reinigungsschritte der Kläranlage differenzierte, prozentuale

Spurenstoffelimination ist in Bild 5.20 für eine PAK-Dosierung von 20 mg/l und 4 mg Fe/l (D3) dargestellt.

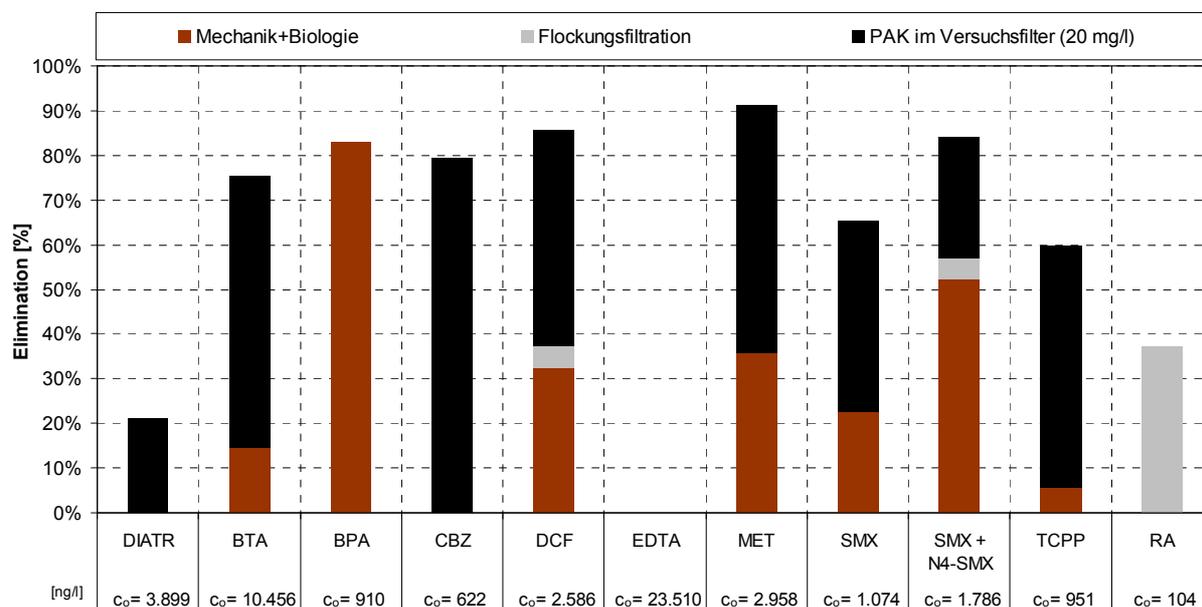


Bild 5.20: Eliminationsraten für die betrachteten Spurenstoffe bei Versuchseinstellung D3 (bezogen auf Zulauf Kläranlage, ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Elimination durch den Einfluss des Rückspülwassers)

Die Ergebnisse zeigen, dass für den Großteil der untersuchten Spurenstoffe gute Eliminationsraten von teilweise über 80 % erzielt werden können. Hierbei ist zu beachten, dass der Einfluss des Spülwassers (vgl. Kapitel 5.3.1) bei diesen Werten nicht berücksichtigt wurde, so dass bei einer Umsetzung des Verfahrens für alle Filterzellen entsprechend höhere Eliminationsraten erwartet werden können. Auch könnte durch die Rückführung der PAK in die biologische Stufe (2-stufige PAK Beladung), wie in METZGER (2010) beschrieben, die Gesamtelimination voraussichtlich gesteigert werden.

Die höchste Gesamtelimination kann für Metoprolol mit 91 % erreicht werden. Bis auf Bisphenol-A, wo die gesamte messbare Elimination in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung geschieht, ist der überwiegende Anteil der Elimination auf die PAK-Dosierung zurückzuführen.

Für die Substanzen Amidotrizoesäure, EDTA und Ritalinsäure werden im Vergleich zu den übrigen Substanzen deutlich geringere Eliminationsraten erzielt. Für diese drei Stoffe kann keine Elimination in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung gemessen werden. Im Falle von EDTA lagen die Konzentrationen im Zulauf zur Flockungsfiltration durchgängig über denen im Zulauf der Kläranlage, so dass trotz einer gemessenen Elimination im Versuchsfilter (vgl. Bild 5.14) in Bezug auf den Zulauf der Kläranlage keine Reduktion von

EDTA festzustellen war. Wie bereits in Kapitel 5.31 erwähnt kann es auch hier sein, dass EDTA als Komplexbildner mit der Abwassermatrix Verbindungen eingeht, die beim Abbau derselben während der Passage durch die Kläranlage in die flüssige Phase freigesetzt werden und damit zu einem Mehrbefund im Ablauf führen.

Für Ritalinsäure kann keine Verbesserung der Elimination durch die PAK-Dosierung beobachtet werden, da die Konzentrationen im Ablauf des Referenzfilters gleich oder sogar geringer als die im Ablauf des Versuchsfilters waren und sich insgesamt auf einem im Vergleich zu den anderen Spurenstoffen sehr niedrigen Niveau befanden.

5.3.4 Erreichbare Ablaufkonzentrationen

Die allgemeine Zielsetzung der im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten Verfahrenstechnik zur Elimination von Spurenstoffen ist die möglichst weitgehende Reduzierung der Oberflächengewässerbelastung. In diesem Sinne spielen besonders die erreichbaren Ablaufkonzentrationen eine wichtige Rolle.

Die Konzentrationen aller betrachteten Spurenstoffe im Ablauf der Flockungsfiltration sind für alle untersuchten Versuchseinstellungen im Anhang zu Kapitel 5 (Bild A 5.1 bis Bild A 5.13) aufgeführt. Die nachfolgend dargestellten Summenlinien ermöglichen eine anschauliche Einordnung und Auswertung der erreichbaren Ablaufkonzentrationen. In den Grafiken ist jeweils die Unterschreitungshäufigkeit der gemessenen Spurenstoffkonzentrationen dargestellt. Alle Summenlinien beziehen sich auf $n = 10$ Messwerte der favorisierten Einstellung D3 bei Zugabe von 20 mg PAK/l und 4 mg/l Flockungsmittel.

Der Vergleich zwischen den gemessenen Ablaufkonzentrationen des Referenz- (Bild 5.21) und Versuchsfilters (Bild 5.22) zeigt, dass die Spurenstoffe im Ablauf des Referenzfilters fast ausschließlich im Konzentrationsbereich 0,5 bis 3,0 $\mu\text{g/l}$ liegen, wohingegen diese im mit PAK behandelten Ablauf des Versuchsfilters zu 90 % im Konzentrationsbereich $< 0,6 \mu\text{g/l}$ liegen.

Die Konzentrationen der drei Parameter EDTA, Benzotriazol und Amidotrizoesäure liegen im Vergleich zu den anderen Spurenstoffparametern in einem höheren Konzentrationsbereich (1 bis 50 $\mu\text{g/l}$ im Zulauf). Die erreichbaren Konzentrationen im Ablauf des Versuchsfilters sind für diese Stoffe in Bild 5.23 denen im Ablauf des Referenzfilters gegenüber gestellt. Wie im vorherigen Kapitel 5.3.3 geschildert, können im Fall von Benzotriazol zwar Eliminationsraten in Höhe von ca. 75% in Bezug auf den Kläranlagenzulauf erreicht werden, allerdings sind die Ablaufkonzentrationen im Vergleich zu den anderen Parametern noch immer verhältnismäßig hoch. So liegen 50 % der gemessenen BTA-Ablaufkonzentrationen trotz der PAK-Behandlung in einem Bereich von 2 bis 5 $\mu\text{g/l}$.

Die beiden Stoffe EDTA und Amidotrizoesäure werden durch die PAK-Dosierung im Vergleich zum Ablauf des Referenzfilters um ca. 20 % reduziert. Die entsprechend erreichbaren Ablaufkonzentrationen liegen im Falle von Amidotrizoesäure zwischen 1 und 6 µg/l bzw. für EDTA im Bereich von 15 bis 35 µg/l.

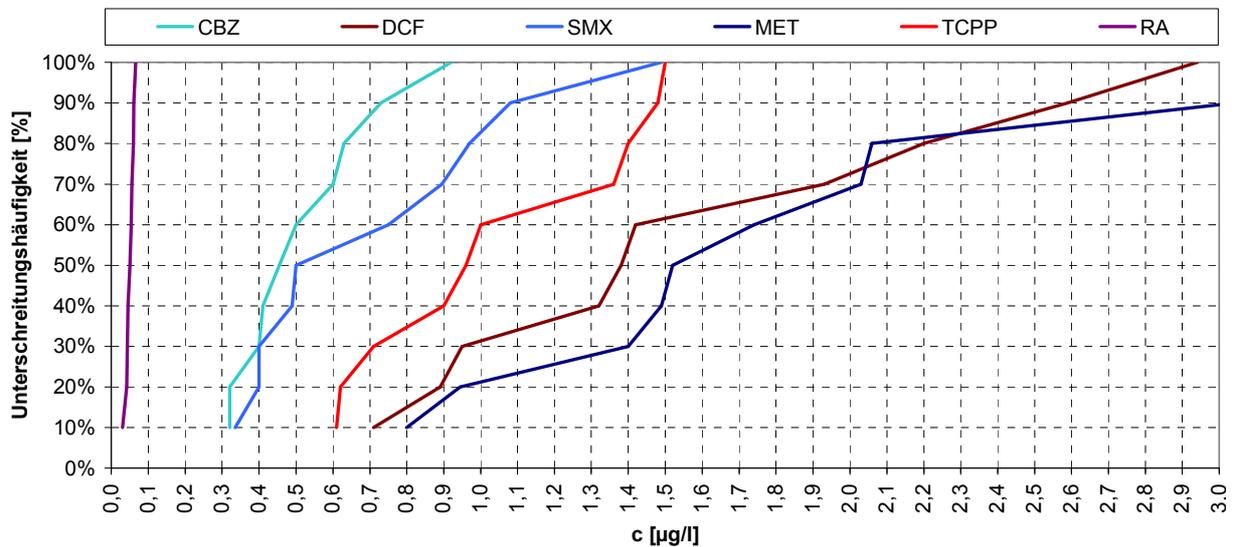


Bild 5.21: Summenlinie als Unterschreitungshäufigkeit der Ablaufkonzentrationen des Referenzfilters (n=10, Versuchseinstellung D3)

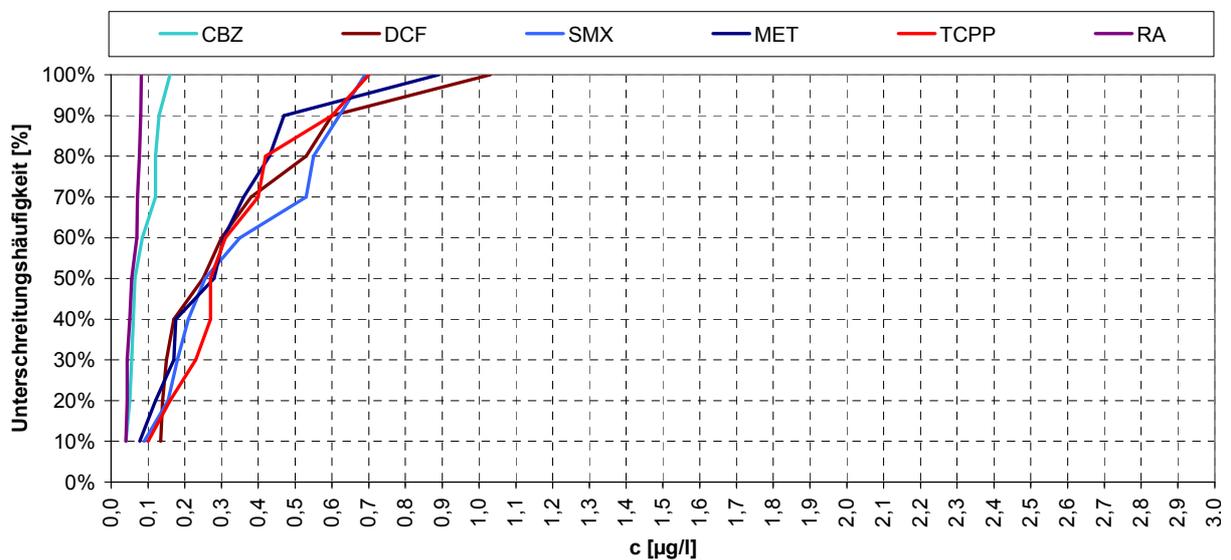


Bild 5.22: Summenlinien als Unterschreitungshäufigkeit der Ablaufkonzentrationen des Versuchsfilters (n=10, Versuchseinstellung D3)

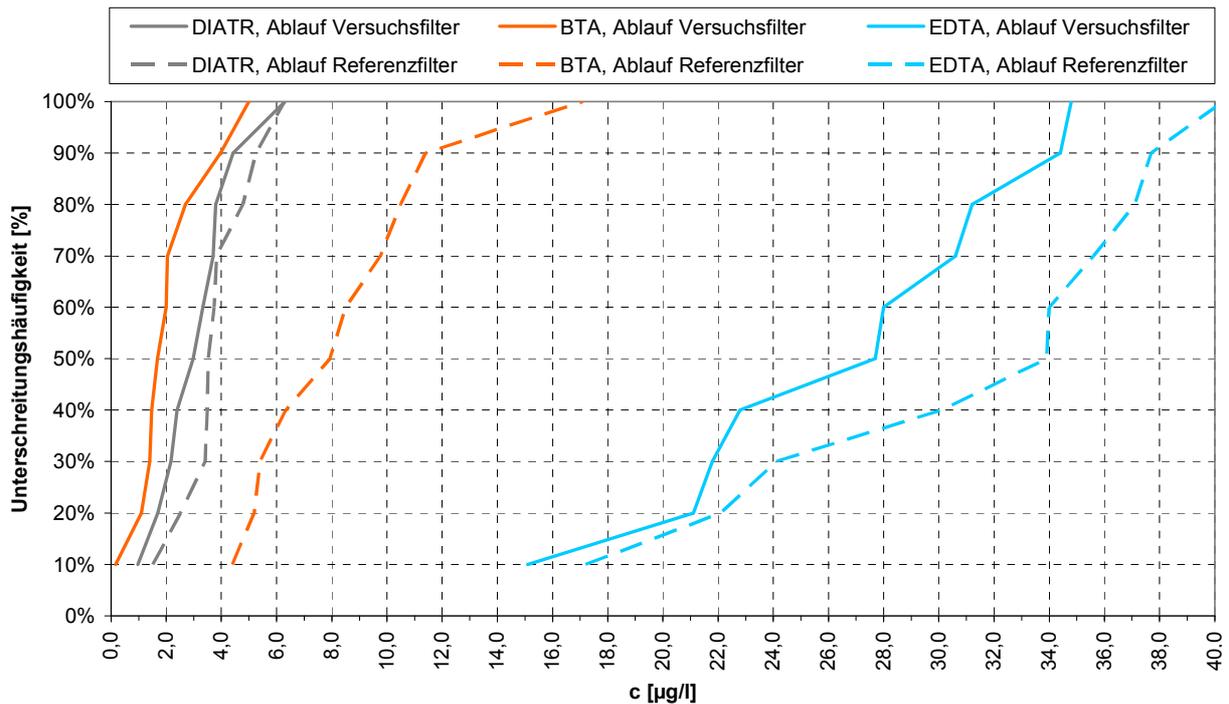


Bild 5.23: Summenlinien der Ablaufkonzentrationen von EDTA, Benzotriazol und Amidotrizoesäure des Versuchs- und Referenzfilters (n=10, Versuchseinstellung D3)

5.4 Betriebliche Auswirkungen

Die Flockungsfiltrationen dienen der weitgehenden Suspensa-Entnahme. Durch die PAK-Dosierung in den Überstand der Filterkammern wird der Feststoffeintrag erhöht, daher müssen mögliche Auswirkungen auf den Betrieb der Flockungsfiltration untersucht werden. Da die beladene PAK zudem durch die Filterrückspülungen in den Zulauf zur Kläranlage gelangt, wurde der Einfluss der Aktivkohle auf weitere Aspekte des Kläranlagenbetriebes, wie beispielsweise das Absetzverhalten des Belebtschlammes oder die Entwässerbarkeit des Faulschlammes untersucht.

5.4.1 Inbetriebnahme und Betriebsstörungen

Die Inbetriebnahme der großtechnischen Versuchsanlage erfolgte im Januar 2011 mit einem Probetrieb ohne Dosierung der PAK (Einstellungen $K0_t$, $K0_m$ und $D0$). Der Probetrieb sollte zeigen, ob die Regelung der VersuchsfILTERaggregate und die Einbindung des Versuchsfilters in das Spülprogramm der Flockungsfiltrationsanlage einwandfrei funktionierten. Nach dieser Einfahrphase, wurde die PAK-Dosierung in Betrieb genommen. Die Dosieranlage des Pulveraktivkohlesilos ist mit einer volumetrischen Schnecke ausgestattet, mit der eine definierte PAK-Dosierung von 5 bis 40 mg PAK/l möglich ist. Nach der Inbetriebnahme zeigten sich jedoch Schwierigkeiten bei der PAK-Dosierung. So kam es

durch einen von der Treibstrahlpumpe verursachten Sprühnebel zu einem Verklumpen der herab fallenden Kohle im Vortexgefäß, wodurch sich diese an der Füllstandsmessung, am Deckel des Vortexgefäßes und im Dosierschacht absetzte (Bild 5.24 a und b). Letzteres führte zum Verblocken der Dosierleitung und schließlich zum Versagen der seelenlosen Dosierschnecke (Bild 5.24 c).

Die Behebung des Problems erfolgte durch den Einbau einer Dosierschnecke mit Seele und einer deutlichen Reduzierung des Wasserdrucks auf die Sprühdüsen im Vortexgefäß. Die Düsen selber wurden neu ausgerichtet, so dass der Wasserstrahl gegen die Wandung des Vortexgefäßes und nicht mehr in dessen Mitte auf die herab fallende Kohle gerichtet war.



a) mit PAK belegte
Füllstandsüberwachung



b) Deckel von Vortex-Gefäß mit
PAK-Schlamm belegt



c) verbogene Dosierschnecke

Bild 5.24: Betriebsstörungen durch PAK

Nach dem Einbau und der Kalibrierung der neuen Dosierschnecke konnte der Versuchsbetrieb wieder aufgenommen werden. In unregelmäßigen Abständen lief nach einer Filterspülung die PAK-Dosierung nicht automatisch wieder an. Als Fehlerursache stellte sich ein Fehler in der Programmierung der Silo-Steuerung heraus, welcher durch eine Anpassung der Programmierung behoben werden konnte.

Nach Abschluss der Versuchseinstellungen $K1_t$ und $K1_m$ wurde die Fällmitteldosierung für die Einstellungen $K2_t$ und $K2_m$ zugeschaltet und kalibriert, so dass ein Verhältnis Fe:PAK von 0,1 eingestellt und dosiert wurde. Die Flockungsmittel-Dosiermenge wurde für die Betriebszustände mit konstanter Beschickungswassermenge an der Eisen-Pumpe von Hand mit einem festen Wert eingestellt. Bei der Umstellung auf den dynamischen Betrieb stellte sich heraus, dass eine automatische Regelung aufgrund eines Platinenschadens an der Dosierpumpe nicht möglich war. Nach der Reparatur der Pumpe konnten die Versuchseinstellungen D1, D3 und D5 realisiert werden. Im späteren Versuchsstadium zeigte sich anhand von Vergleichsmessungen der Eisenkonzentrationen im Zulauf zum Versuchsfilter jedoch, dass sich durch die Reparatur der Pumpe, trotz gleicher Systemeingaben, auch die Kalibrierung verändert hatte, so dass im dynamischen

Versuchsbetrieb ein Dosierverhältnis Fe:PAK von 0,2 statt eines Dosierverhältnisses Fe:PAK von 0,1 eingestellt war.

Der kalte Februar 2012 brachte bei Temperaturen im zweistelligen Minusbereich einen erneuten Ausfall der PAK-Dosierung mit sich, da die Dosierleitung trotz Rohrbegleitheizung zugefroren war. Um dies in Zukunft zu verhindern und einen dauerhaften Betrieb sicher zu stellen, sollte eine Zwangsentleerung der Rohrleitungen für den Fall einer längeren Störung der PAK-Dosierung vorgesehen werden. Weiterhin sollten das Lagersilo und die Rohrleitungen, die bereits mit einer Heizung ausgestattet sind, noch besser gegen Frost geschützt werden.

5.4.2 Überwachung der PAK-Dosierung

Um eine gleichmäßige und dauerhafte PAK-Dosierung sicherzustellen wurde in das Zulaufgerinne des Versuchsfilters (Messstelle 4) eine Trübungsmessung eingebaut, deren Messdaten auf das PLS der Kläranlage aufgelegt wurden. Bild 5.25 zeigt den Verlauf der Trübungsganglinie (grün) über einen Zeitraum von 2 Monaten bei verschiedenen Versuchseinstellungen. Es wird deutlich, dass sich bei Trockenwetterzufluss (Einstellung $K2_t$) ein relativ konstanter Trübungswert einstellt. Bei Zulaufwassermengen über $200 \text{ m}^3/\text{h}$ steigen die Trübungswerte jedoch sprunghaft an und verhalten sich instabil, obwohl sich die PAK-Konzentration nicht ändert. Im Zulauf konnte ein erhöhter Gehalt an Gasblasen beobachtet werden, auf die die Trübungsmessung empfindlich reagiert. Die Gasblasen sind entweder auf eine erhöhte Turbulenz durch die Beschickungspumpen oder auf die höhere Kohlefracht zurückzuführen. Um die genaue Ursache festzustellen, wurde in den Überstand des Filters eine weitere Trübungssonde eingebaut. Die Ganglinie dieser Sonde (Bild 5.25) zeigt für alle Versuchseinstellungen, bei denen PAK dosiert wurde, Werte unter denen des Zulaufs. In den Einstellungen $K0_t$ und $K0_m$, bei denen keine PAK dosiert wurde, verlaufen beide Ganglinien deckungsgleich auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Die Zulauftrübungsmessung wird damit nicht durch eine erhöhte Wassermenge bei Einstellung $K0_m$ gestört. Die Störung wird vielmehr durch einen Lufteintrag bei der PAK-Dosierung verursacht. Im dynamischen Betrieb führt dieser Effekt bei Regenereignissen zu einem Anstieg der Trübung obwohl die PAK-Konzentration dieselbe bleibt und damit zu einer vermeintlich erhöhten Partikelfracht in den Filter.

Für den dauerhaften Einsatz der Trübung als Überwachungsgröße muss daher ein Einbauort gewählt werden, an dem möglichst keine Gasblasen auftreten. Der Überstand des Filters ist allerdings ebenfalls nicht für den Dauerbetrieb einer Messung geeignet, da die Messsonde während der Spülung trocken fällt und dadurch Störungen und Fehlmessungen verursacht.

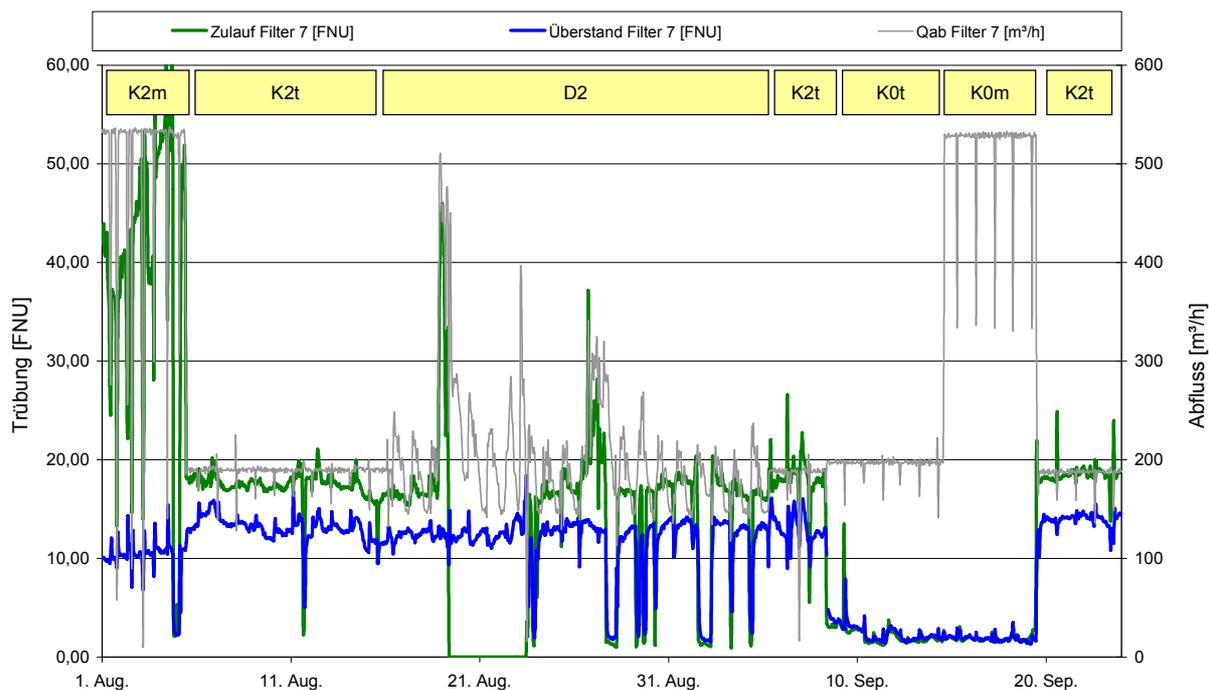


Bild 5.25: Veränderung der Trübungswerte mit Änderung des Wasser- und Kohleeintrages

Das Rührwerk wurde in den Überstand des Versuchsfilters eingebaut, um eine gleichmäßige Durchmischung der PAK und möglicherweise eine PAK-Aufkonzentration über die Filterstandzeit und damit eine längere Kontaktzeit zu erreichen. Die Trübungsmessung im Überstand des Versuchsfilters und die PAK-Bilanzierung in Kapitel 5.4.3 zeigen jedoch, dass es nicht zu einer Anreicherung der PAK über die Filterstandzeiten kommt.

Über die Versuchslaufzeit wurden qualifizierte Stichproben an den Zu- und Abläufen der Filterkammern sowie im Überstand des Versuchsfilters gezogen und auf ihren Gehalt an suspendierten Stoffen untersucht. Zwischen diesen Werten und der dazu abgelesenen Trübung sollte ein linearer Zusammenhang bestehen. Ziel war es mit den Trübungswerten die zu- und ablaufenden Partikelkonzentrationen und daraus die Frachten zu berechnen.

Bild 5.26 und Bild 5.27 zeigen die Korrelationen der durchgeführten Messungen, wobei die Zulaufdaten der VersuchsfILTERKammer bei Mischwasserzufluss wegen der oben beschriebenen starken Schwankungen keine Berücksichtigung fanden.

Es wird deutlich, dass unterhalb von 10 FNU und 10 mg/l AFS kein linearer Zusammenhang zwischen den Parametern darzustellen ist. Auffällig ist, dass die Trübungswerte im Ablauf des Versuchsfilters deutlich über den Werten des Referenzfilters liegen und stärker streuen, aber bei den AFS keine erhöhten Werte festgestellt werden konnten. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass sich die Kohlepartikel in Form und Anzahl so stark von den

organischen Trübstoffen unterscheiden, dass sie das Licht stärker streuen und dadurch eine höhere Trübung verursachen. Hierzu könnten Partikelanalysen nähere Aussagen liefern.

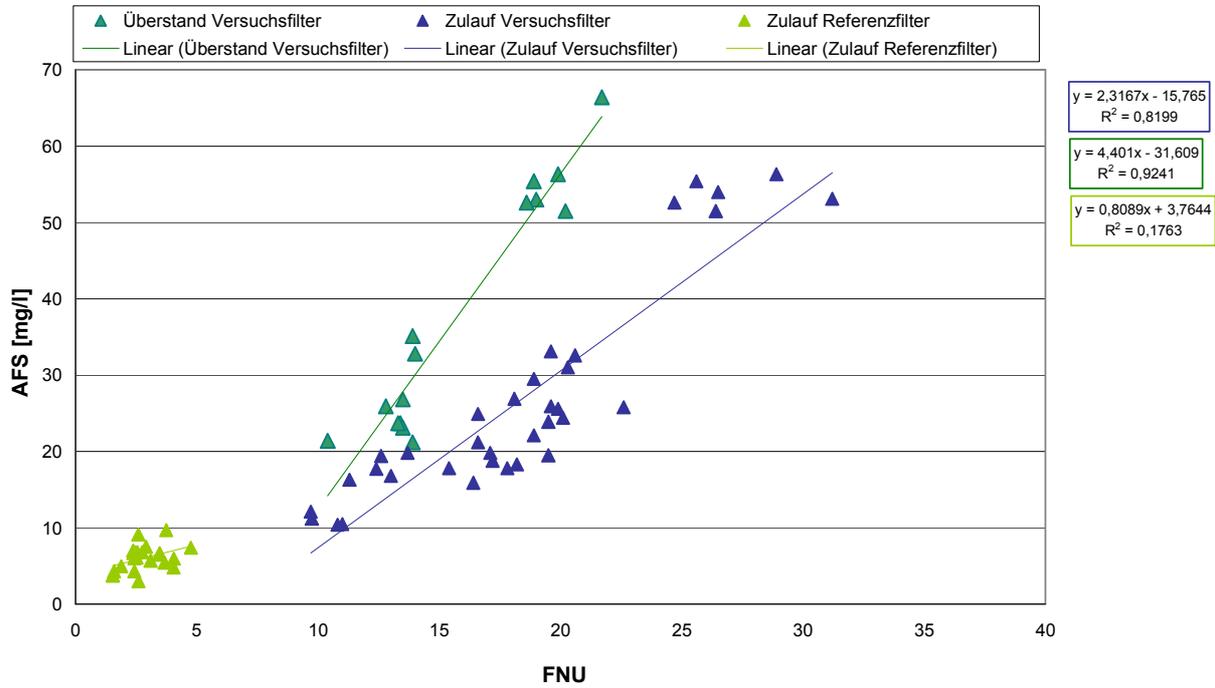


Bild 5.26: Korrelation zwischen AFS und Trübung der Zuläufe

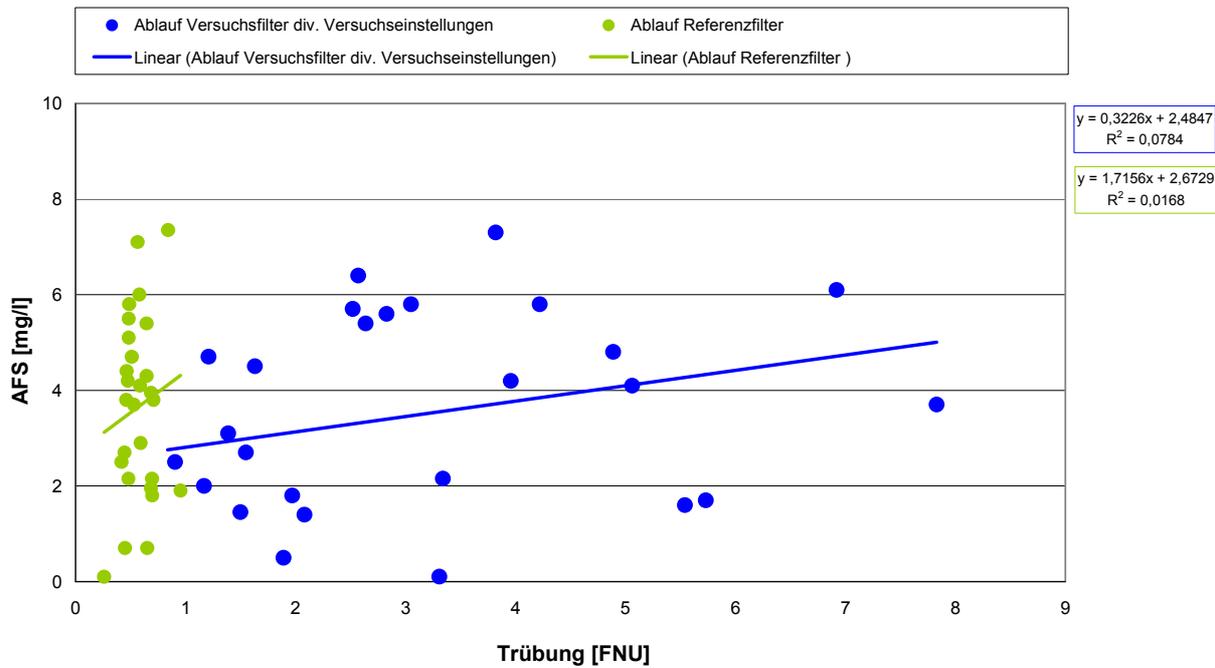


Bild 5.27: Korrelation zwischen AFS und Trübung der Abläufe

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Trübungsmessungen gut zur Überwachung der PAK-Dosierung und des PAK-Rückhaltes eingesetzt werden können. So dienen sie auch zur Bewertung der Filtratqualität zwischen einzelnen Versuchseinstellungen. Sie können aber nicht zur Berechnung der Feststofffrachten herangezogen werden. Diese Aussage wird auch durch SPENS (2001) bestätigt.

5.4.3 Abtrennung der PAK im Filterbett

Die beladene PAK muss vom gereinigten Abwasser möglichst vollständig getrennt werden. Hierzu ist ein guter Abscheidegrad der Filtration notwendig. Eine Überwachung des Trübstoffrückhalts kann, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, über den Parameter der Trübung geschehen. In Bild 5.28 sind die Trübungsverläufe im Ablauf der Filtration für verschiedene Versuchseinstellungen dargestellt. Es zeigt sich, dass durch den Einsatz von Fällmitteln, in diesem Fall Eisen, eine Ablauftrübung nahe dem Referenzwert erreicht werden kann. Auch bei hohen PAK-Konzentrationen von 40 mg/l kann die Kohle in Verbindung mit Fällmittel im Filter anhand dieser Werte zurückgehalten werden.

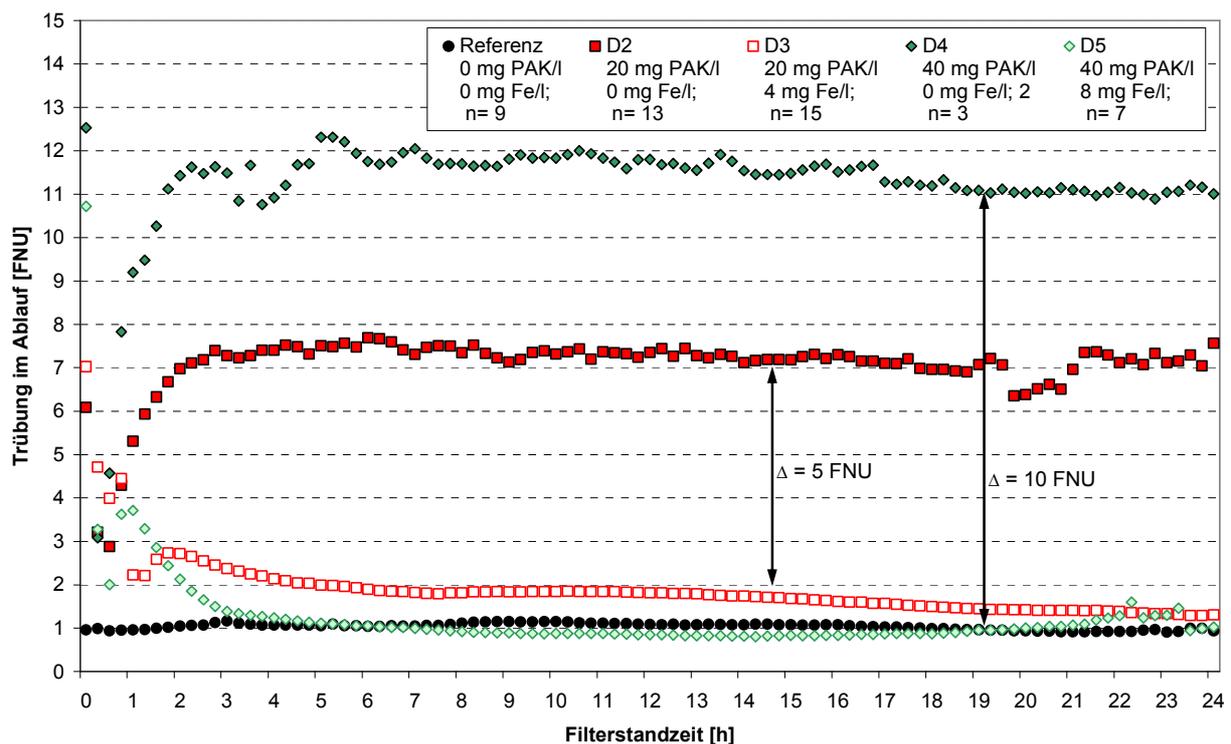


Bild 5.28 Ablauftrübung für verschiedene Versuchseinstellungen mit und ohne Fällmitteldosierung über einen Filtrationszyklus

Neben dem Abscheidegrad ist auch die Wirksamkeit der Filterspülung bedeutsam. Die Versuchsanlage wurde in das Standardspülprogramm der Gesamtanlage eingebunden und

genauso gespült, wie alle anderen Filter. Der Programmablauf, die Spülzeiten und Spülgeschwindigkeiten sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Tabelle 5.7: Standard-Spülprogramm der Flockungsfiltration Buchenhofen

Phase	Bezeichnung	Geschaltet durch	Überwacht durch	Luft [m/h]	Wasser [m/h]	Zeit [s]
1	Filtration	---	---	---	---	---
2	Abfiltrieren	Niveau	Zeit	---	---	300
3	Absenken	Zeit	Niveau	---	---	120
4	Luft	Zeit	Niveau	100	---	100
5	Luft + Wasser	Zeit	Niveau	100	10	250
6	Wasser	Niveau	Zeit	---	80	60
7	Warten	Zeit	Niveau	---	6	120
8	Absenken	Niveau	Zeit	---	---	130
9	Nachspülen	Zeit	Niveau	---	12	300
10	Wasser	Niveau	Zeit	---	80	60

Die Gesamtspülzeit beträgt inklusive Wartezeiten rund 30 Minuten. Für jede Spülung wird eine Spülwassermenge von ca. 250 m³ benötigt und eine Schlammwassermenge von ca. 200 m³ produziert. Die Differenz von rund 50 m³ wird zum Ausgleich des während Phase 2 abfiltrierten Wassers und damit zum Auffüllen des Filters benötigt.

Sollte durch die Spülung der zurückgehaltene Feststoff nicht vollständig ausgetragen werden, würde es zu einer Aufkonzentrierung der Feststoffe im Filter und damit langfristig zu einer Reduzierung der Filterstandzeiten und zu einer Auswaschung von Trübstoffen in den Ablauf kommen. Um die Wirksamkeit der Filterspülung und den Abscheidegrad des Filters zu überprüfen, wurden für die Einstellungen D3 und D5, mit 20 und 40 mg PAK/l, jeweils Bilanzierungen der Trübstoffe um den Versuchsfilter durchgeführt.

Grundlagen der Bilanzierung sind die Bestimmung der AFS in den zu- und abfließenden Stoffströmen der Filterkammer während der Filterlaufzeit und während der einzelnen Spülphasen. Zusammen mit den jeweiligen Wassermengen lassen sich die Feststofffrachten berechnen.

Im Zulauf des Versuchsfilters, im Filterüberstand und im Schlammwasserschacht wurden Stichproben gezogen. Die Trübungsmessung im Ablauf zeigt, dass die Filtratqualität in den ersten Stunden der Filtration (Phase 1) schlechter ist, als später im Filtrationszyklus. Daher wurden über die Filterlaufzeit 2h-MP gezogen, um eine bessere Aussage über die abgeflossene Feststofffracht zu erhalten.

Die Bilanzierung wurde insgesamt dreimal bei dynamischen Einstellungen mit Eisendosierung durchgeführt. Bei den ersten beiden Bilanzierungen lagen Trockenwetter-

bedingungen vor, beim dritten Termin wurde die Bilanzierung durch ein Regenereignis gestört, durch das es zunächst zu einem erhöhten Trübstoffabtrieb aus der Nachklärung und in der Folge zu einer vorzeitigen Filterspülung des Versuchsfilter kam. Die Berechnungen und Messergebnisse beziehen sich für diese Bilanzierung nur auf den Zeitraum nach der Spülung, weshalb hier die Filterlaufzeit nur bei 9,2 Stunden lag. In Tabelle 5.8 sind die Ergebnisse der Bilanzierung für die jeweilige Spülphase zusammengefasst. Es ergibt sich ein mittlerer Abscheidegrad von 96 % der Feststoffe im Filter. Der größte Feststoffanteil befindet sich im Filtermaterial und wird durch die Filterspülung über das Schlammwasser ausgetragen. Für die Versuche ergibt sich eine geringe Bilanzabweichung von 3 bis 12 %. Diese kann vermutlich auf folgende Gründe zurückgeführt werden:

1. Schwankende Trübstoffkonzentrationen im Zulauf wurden, vor allem bei Versuch Nr. 3, durch die Stichproben nicht vollständig erfasst.
2. Es wurde davon ausgegangen, dass der Trübstoffgehalt im Filter nach jeder Spülung gleich ist. Es ist aber möglich, dass sich vor dem Start der Bilanzzeit eine höhere oder geringere Trübstoffkonzentration im Filter befand.
3. Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der AFS

Tabelle 5.8: Massenbilanz Versuchsfilter

Versuchseinstellung	D5	D3	D3
Versuchsnummer	1	2	3
Filterlaufzeit	22,9 h	23 h	9,2 h
AFS-Fracht im Zulauf [kg]:	192,2	116,8	74,5
AFS-Fracht im Ablauf [kg]:	5,5	3,3	4,2
Masse AFS im Filter nach Phase 1 [kg]:	186,7	113,5	70,3
Masse AFS im Ablauf Phase 2 [kg]:	0,4	0,0	0,1
Masse AFS im Schlammwasser Phase 3 [kg]:	2,0	1,4	1,8
Masse AFS im Schlammwasser Phase 8 [kg]:	147,1	101,2	62,6
Masse AFS im Schlammwasser Phase 9 [kg]:	22,5	13,7	12,3
Masse AFS im Filter Phase 10 [kg]:	8,8	4,3	2,7
Summe Masse AFS im Filter nach Phase 10 [kg]:	180,4	120,6	79,4
Abscheidegrad [%]:	97	97	94
Bilanzabweichung [%]:	3	-6	-12

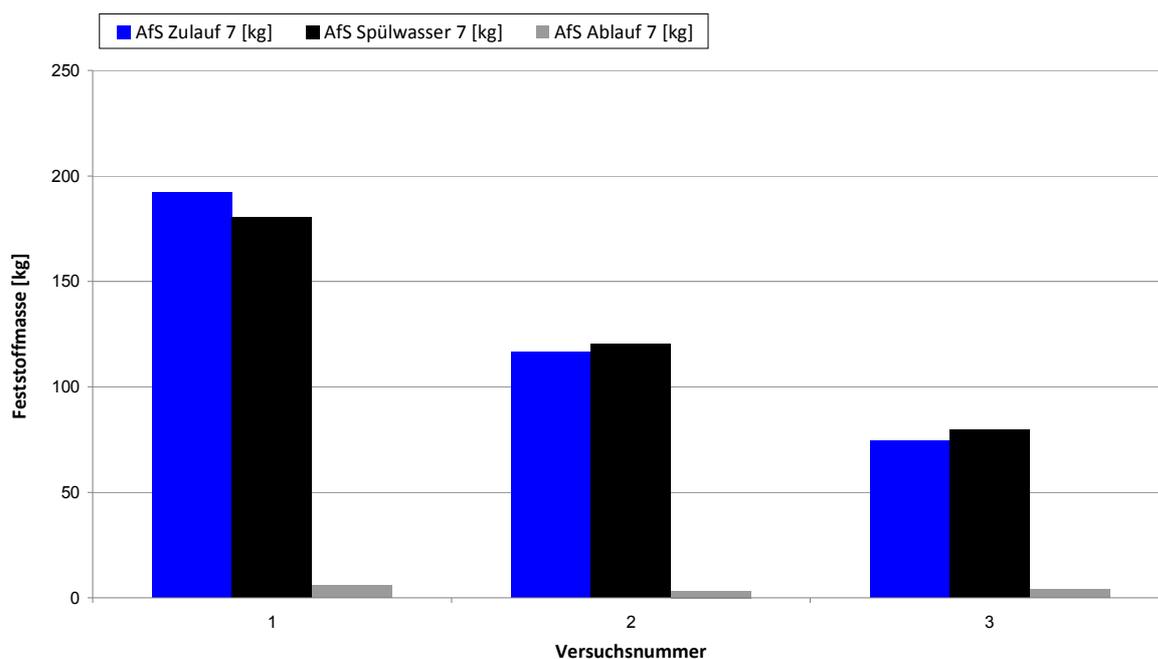


Bild 5.29 Zusammenfassung Massenbilanz

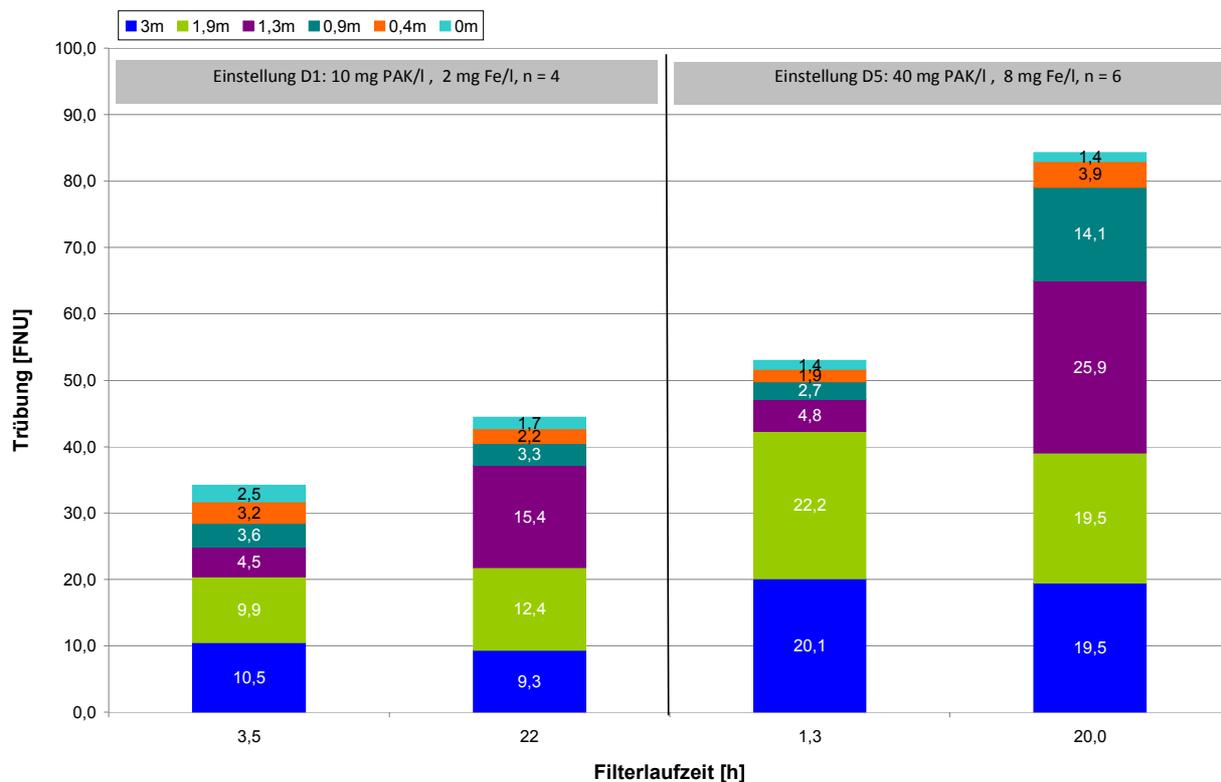
Bild 5.29 zeigt die Ergebnisse der Massenbilanz. Demnach ergibt sich für die drei Versuche eine Bilanzabweichung von 3 bis -12%. Auf Grundlage der Messergebnisse und der Tatsache, dass sich die Filterlaufzeiten nicht verkürzen und sich die Ablauftrübungswerte während der PAK-Zugabe über Wochen nicht erhöhen, ist das Spülprogramm für den Austrag der zusätzlichen PAK-Beladung ausreichend ausgelegt und bedarf keiner weiteren Anpassung. Die Trübstoffkonzentrationen im Ablauf erreichten im Mittel 0,9 mg/l und maximal 3,1 mg/l und liegen damit unter der Vorgabe von maximal 5 mg/l AFS durch das ATV-A 203 (ATV-A 203, 1995). Damit kann die gewählte Fällmitteldosierung von 0,1–0,2 mg Fe/mg PAK als ausreichend angesehen werden.

Im Anschluss an die Massenbilanz wurde untersucht, an welcher Stelle bzw. in welcher Höhe des Filterbettes sich die Feststoffe im ablagern. Hierzu wurden in verschiedenen Filterbetthöhen Stichproben zu Beginn und am Ende der Filterlaufzeit gezogen und die Trübung bestimmt. In Tabelle 5.9 sind die Höhen der Probenahmestellen von unten nach oben, beginnend mit dem Level 0 Meter im Ablauf, mit dem jeweiligen Material in dem sich die Probenahmestelle befindet aufgelistet.

Tabelle 5.9: Probenahmestellen Filterbett

Messstelle Nr	Höhe [m]	Material	Schema
1	3,0	Wasser oberflächennah	
2	1,9	Wasser filterbettnah	
3	1,3	Anthrazit	
4	0,9	Anthrazit	
5	0,4	Quarzsand	
6	0,0	Ablaufwasser	

Die Untersuchungen wurden während der Versuchseinstellung D1 (10 mg PAK/l) und D5 (40 mg PAK/l) durchgeführt. In Bild 5.30 sind die Trübstoffverteilungen zu Beginn und am Ende der Filterstandzeit dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich innerhalb des Filterüberstandes keine Trübstoffe anreichern. Die Abscheidung findet überwiegend in der oberen Filterschicht (1,3 m) statt. Dies wurde auch in den Vorversuchen an der halbtechnischen Versuchsanlage (Kapitel 5.1.4) mit identischen Filteraufbau festgestellt.

**Bild 5.30: Trübstoffverteilung in unterschiedlichen Höhen des Filterbettes und nach unterschiedlichen Filterlaufzeiten**

Während sich in Einstellung D1 (10 mg PAK/l) keine Trübstoffe in den unteren Bereich der Anthrazitschicht oder bis in den Quarzsand verlagern, ist dieser Effekt bei Einstellung D5 (40 mg PAK/l) allerdings zu erkennen. Die Trübung ist hier in einer Höhe von 0,9 m und auch bei 0,4 m nach 20 Stunden Filterlaufzeit deutlich erhöht. Die Messdaten bestätigen die unter Kapitel 2.3.1 dargestellte Funktionsweise einer Tiefenfiltration.

5.4.4 Einfluss der PAK auf die Filterstandzeiten

Die Filterkammern der Kläranlage Buchenhofen werden im laufenden Betrieb in der Regel bei Trockenwetter alle 24 Stunden und bei Mischwasserzufluss alle 12 Stunden gespült. Neben diesen vorgegebenen zeitlichen Kriterien kann eine Rückspülung auch durch zwei weitere messtechnisch erfasste Faktoren ausgelöst werden. Zum einen durch den Anstieg des Filterwiderstandes bis zu einem maximalen Differenzdruck und zum anderen bei Erreichen eines maximalen Öffnungsgrades der Ablaufarmatur.

Durch die kontinuierliche Dosierung von PAK in den Überstand wird die in die Filterkammer eingetragene Feststofffracht deutlich erhöht. Infolge des PAK-Rückhaltes im Filterbett steigt dort die Partikelkonzentration im Vergleich zu der Referenzkammer ohne PAK-Dosierung über eine Filterstandzeit wesentlich höher an. Hierdurch wird der Filterwiderstand erhöht, was sich in einem größeren Differenzdruck widerspiegelt.

Aus betrieblichen Gründen ist eine Filterlaufzeit von 12 Stunden als Minimum einzuhalten. Wie Bild 5.31 zeigt, wurden bei den Versuchseinstellungen mit konstantem Mischwasserzufluss (150 l/s) und zusätzlicher PAK-Dosierung ($K1_m$ und $K2_m$) nur in seltenen Fällen die angestrebten 12 Stunden unterschritten. Dabei handelt es sich meist entweder um Extremereignisse, bei denen auch der Referenzfilter früher gespült werden musste, oder um manuell ausgelöste Spülungen, die im Zuge der durchgeführten Messkampagnen erforderlich waren.

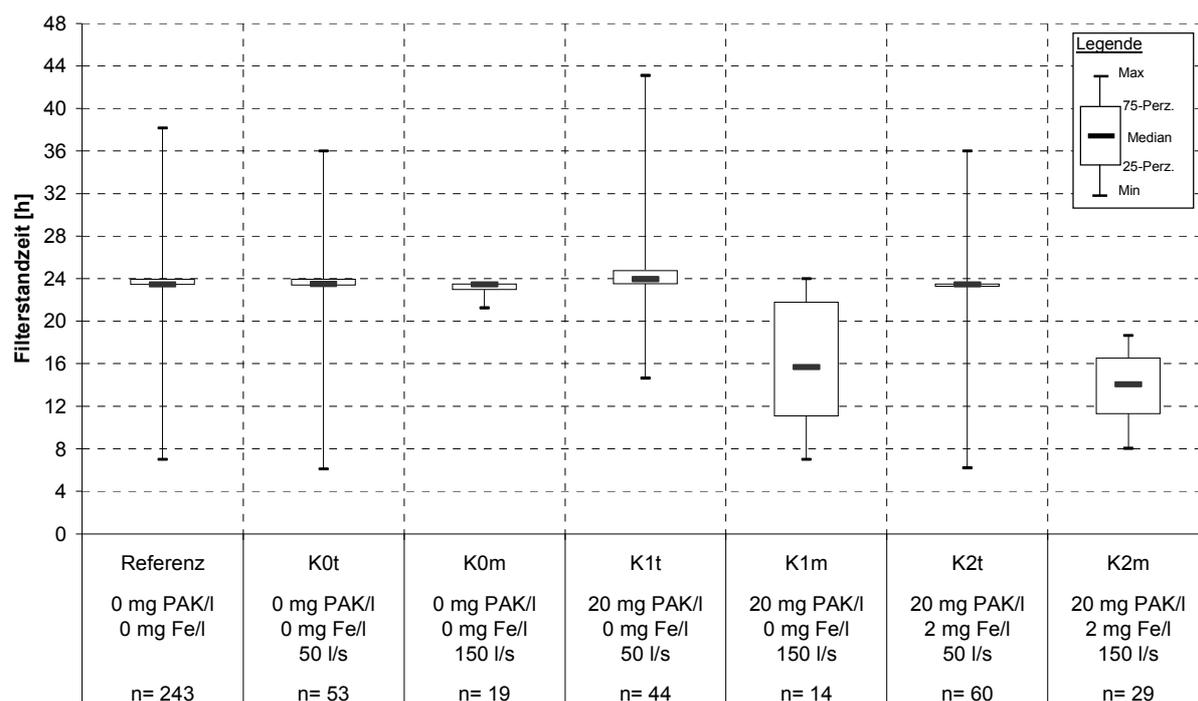


Bild 5.31: Vergleich der Filterstandzeiten des Versuchs- und Referenzfilters bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen mit konstanter Beschickung

Für die Versuchseinstellungen mit konstantem Trockenwetterzufluss (50 l/s) lagen trotz der PAK-Dosierung (K1_t und K2_t) die Filterstandzeiten gleich denen im Referenzfilter.

Insgesamt lag der Differenzdruck im Versuchsfilter durch die PAK-Dosierung im Mittel ca. 20 mbar über dem Referenzfilter. Dieser erhöhte Filterwiderstand führte jedoch nur sehr selten zu einer vorzeitigen Filterspülung, so dass für alle Versuchseinstellungen bei dynamischer Beschickung die mittleren Filterstandzeiten für den Versuchs- und den Referenzfilter nahezu identisch liegen (siehe Bild 5.32). Selbst bei einer Dosierung von 40 mg PAK/l (D5) ist eine Filterlaufzeit von 24 h bei Trockenwetter einzuhalten.

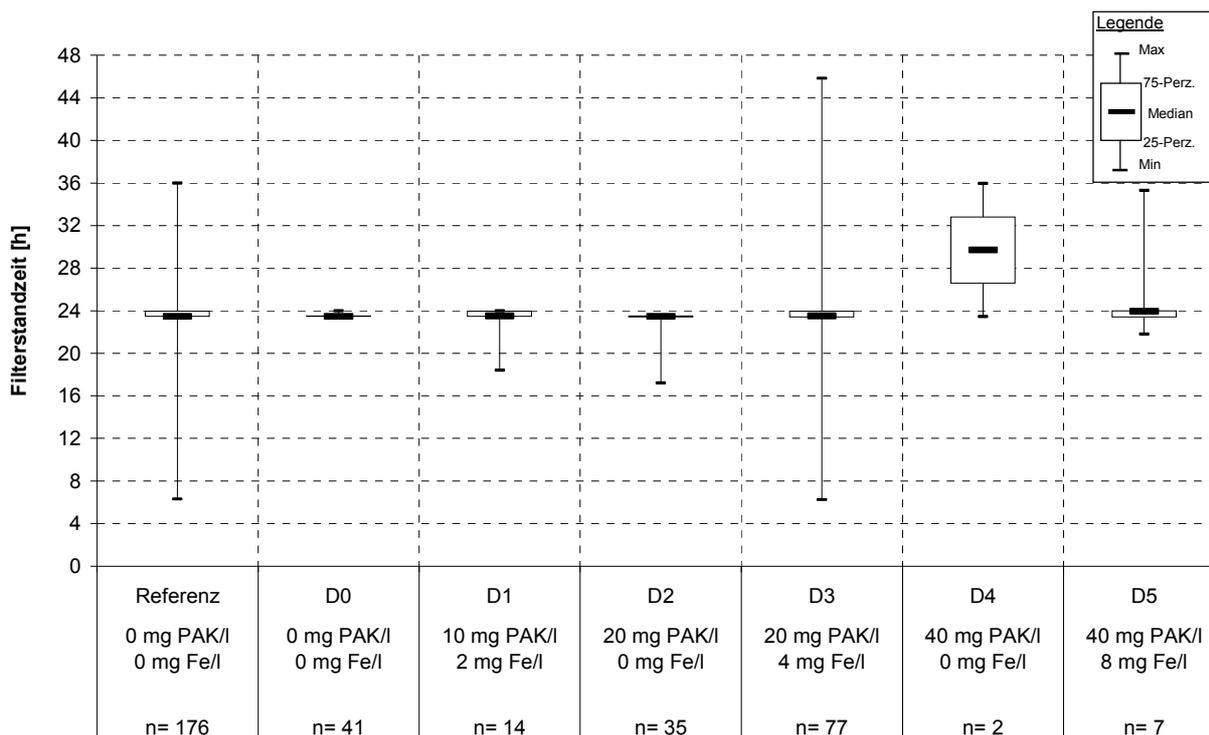


Bild 5.32: Vergleich der Filterstandzeiten des Versuchs- und Referenzfilters bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen mit dynamischer Beschickung

5.4.5 Maximale Feststoffbeladung des Filters

Um die maximal mögliche Filterbeladung zu ermitteln wurde für den Versuchs- und Referenzfilter das zeitliche Abbruchkriterium zur Spülung ausgesetzt. Während der folgenden Filterlaufzeit wurden im Zu- und Ablauf der Filter 2h-Mischproben gezogen und auf ihren Gehalt an suspendierten Stoffen untersucht. Zusammen mit der Wassermenge konnten die Feststofffrachten ermittelt werden. Die Filterbeladung Y berechnet sich nach folgender Formel:

$$Y = (m_{zu} - m_{ab}) / V_F$$

Für den Versuchsfilter konnte nur ein Tag für die Auswertung herangezogen werden, da es an den anderen Tagen zu Störungen bei der PAK-Dosierung kam.

Eine Gegenüberstellung von Versuchs- und Referenzfilter ergab, dass bei beiden Filtern bei einer Beladung von 2 kg/m^3 Feststoff die maximale Aufnahmekapazität des Filters erreicht war und es zu einer Filterspülung kam. In Bild 5.33 sind die Verläufe des Druckverlustes und der Beladung über die Filterlaufzeit dargestellt. Es zeigt sich, dass der Druckverlust relativ parallel zur ansteigenden Feststoffbeladung verläuft. Die Schwankungen der Druckverlustkurve sind dabei auf unterschiedliche Zulaufmengen zurückzuführen.

Der schraffierte Bereich zeigt einen Puffer von ca. 6 Stunden, der dem Filter zwischen zeitlichem und maschinellem Abbruchkriterium bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l bei Trockenwetterzufluss zur Verfügung steht.

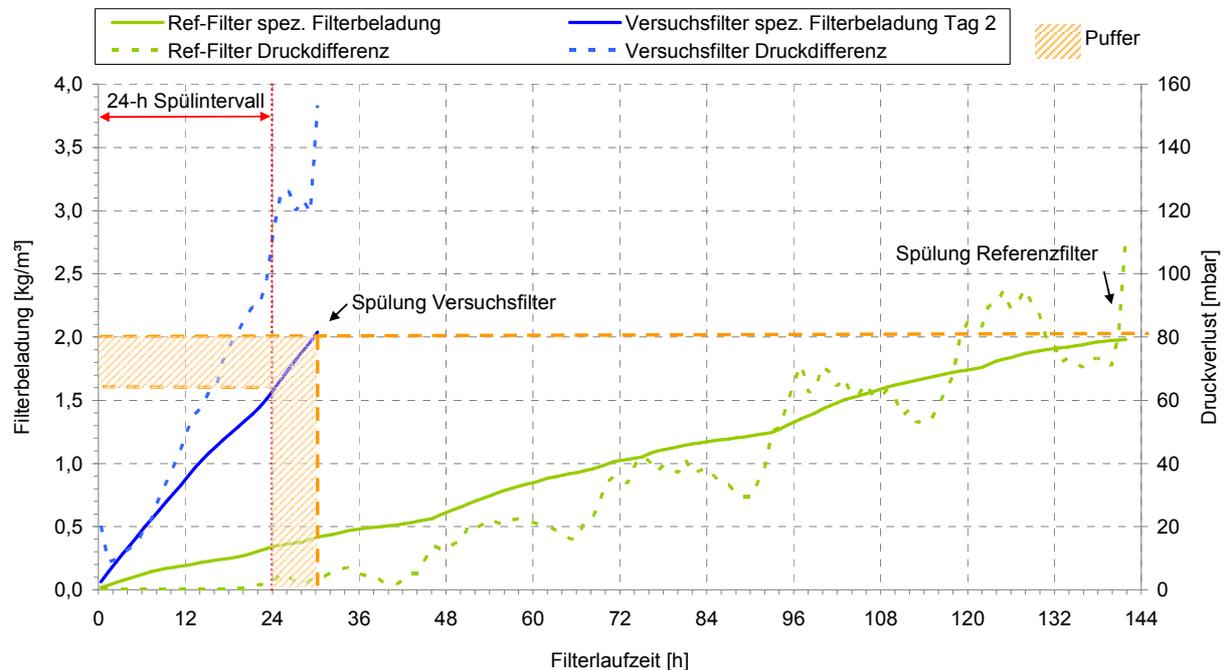


Bild 5.33: Versuch zur Bestimmung der maximalen Filterbelastungskapazität (Versuchseinstellung D3)

Auf der Grundlage der mittleren Zulauf- und Abflafrachten an AFS wurden für die Versuchseinstellungen D0, D1, D3 und D5 die erreichten Filterbelastungen über einen Zeitraum von 2 Monaten aus den im Prozessleitsystem aufgezeichneten Onlinewerten berechnet. Dabei ergeben sich die in Tabelle 5.10 dargestellten Beladungen.

Tabelle 5.10: Feststoffbeladung bei verschiedenen Versuchseinstellungen

Einstellung	Anzahl	Mittelwert [kg/m ³]	Median [kg/m ³]	Min [kg/m ³]	Max [kg/m ³]
D0	10	0,23	0,23	0,22	0,24
D1	6	0,79	0,76	0,62	1,00
D3	10	1,46	1,46	1,39	1,54
D5	6	2,30	2,20	2,19	2,52

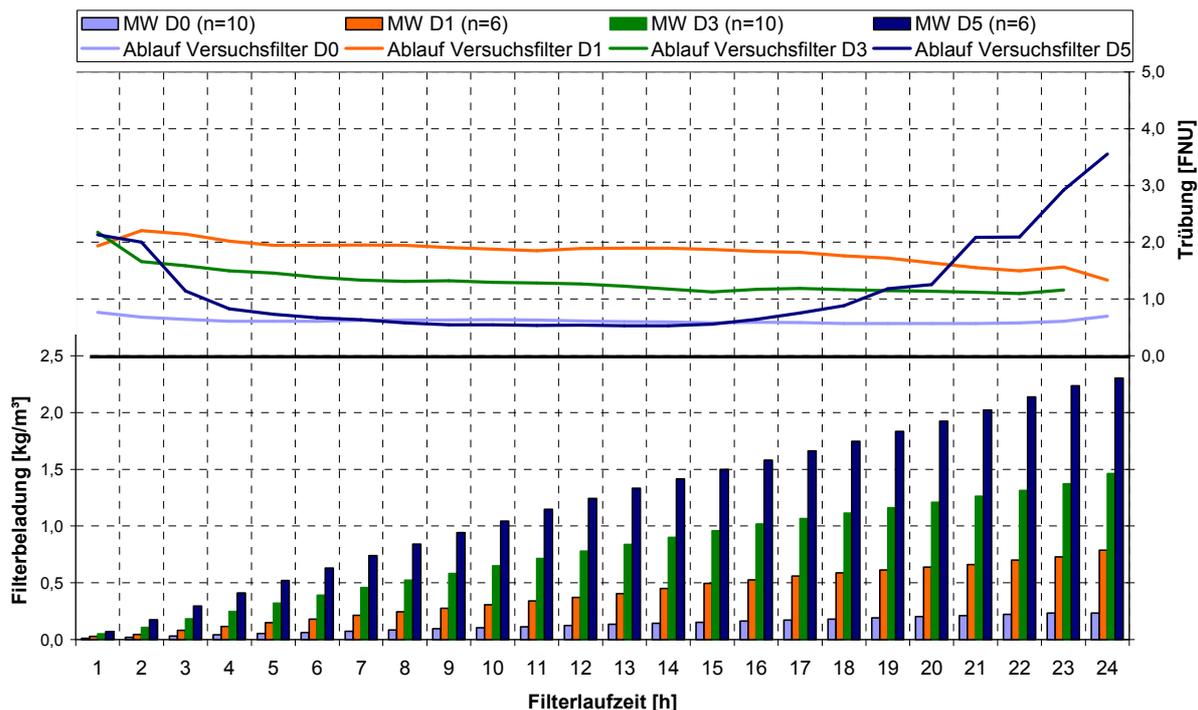


Bild 5.34: Trübungsverlauf und Feststoffbeladung

Bild 5.34 zeigt den Verlauf der Ablauftrübung und die Feststoffbeladungen für die verschiedenen Versuchseinstellungen. Es ist auffällig, dass die Trübungswerte mit zunehmender PAK-Dosierung abnehmen, bis sie in Einstellung D5 das Niveau der Werte ohne PAK-Dosierung erreichen. Das kann mit der höheren Fällmitteldosierung erklärt werden, die zu einem erhöhten Trübstoffrückhalt führt. Bei Einstellung D5 steigt allerdings zum Ende der Filterlaufzeit die Trübung im Ablauf deutlich an. Zum Zeitpunkt, bei dem sich die Trübungswerte von Einstellung D1 und D5 kreuzen, ist der Filter mit ca. 2 kg/m³ belegt. Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass der Filter bis zu einer Beladung von 2 kg/m³ einen Ablaufwert von unter 5 mg/l AFS sicher einhalten kann.

5.4.6 Rückführung der PAK, Einflüsse und zusätzliche Beladung

Die eingesetzte Pulveraktivkohle kann, wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben, erfolgreich im Filter zurückgehalten werden. Über den Weg des Rückspülwassers gelangt die Aktivkohle anschließend in den Zulauf der Kläranlage und verbleibt somit als zusätzlicher Feststoff im Gesamtsystem der Anlage.

Zusätzliche Feststoffe durch PAK in der Kläranlage

Bei einer großtechnischen Umrüstung aller 28 Filterzellen der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen und einer Dosiermenge von 20 mg PAK/l ergibt sich eine dosierte PAK-Fracht in Höhe von 2,6 Mg PAK/d. Die zugeführte PAK nimmt den nachfolgend aufgeführten und in Bild 5.35 dargestellten Weg innerhalb des Systems der Kläranlage:

1. Dosierung in den Zulauf zur Flockungsfiltration
2. Rückhalt der PAK im Filter und Entfernung über das Rückspülwasser
3. Zugabe der zurückgeführten PAK
 - a) vor die Vorklärung (aktuelle Betriebsweise)
 - b) direkt in die Biologie (mögliche Betriebsvariante)
4. Entnahme der PAK über den Schlammweg
 - a) Entnahme in der Vorklärung mit dem Primärschlamm (aktuelle Betriebsweise)
 - b) Entnahme mit dem Überschussschlamm (mögliche Betriebsvariante) und Eintrag in die Faulung
5. PAK (inertes CSB) verbleibt nach Ausfäulung im Faulschlamm
6. thermische Verwertung der PAK durch Schlammverbrennung

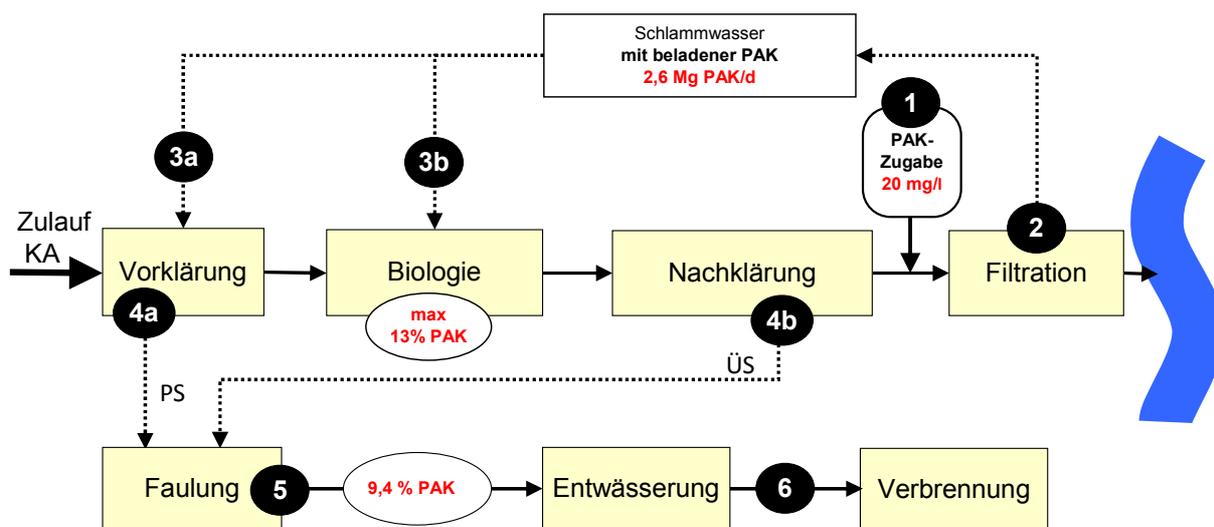


Bild 5.35: PAK im Gesamtsystem der Kläranlage Buchenhofen

Die aus der PAK-Rückführung resultierende zusätzliche Feststoffbelastung der Belebungsstufe ist abhängig von der Zugabestelle der zurückgeführten Kohle (3a oder 3b) bzw. von dem Anteil der Aktivkohle, der in der Vorklärung tatsächlich sedimentiert. Generell zeigt Pulveraktivkohle ein gutes Absetzverhalten und neigt zudem dazu, sich vollständig in die bestehenden Schlammflocken einzubinden. Hierzu wurden mikroskopische Bilder erstellt, die zeigen, dass sich die einzelnen Partikel der Pulverkohle gut in die Schlammflocken integrieren (Bild 5.36).

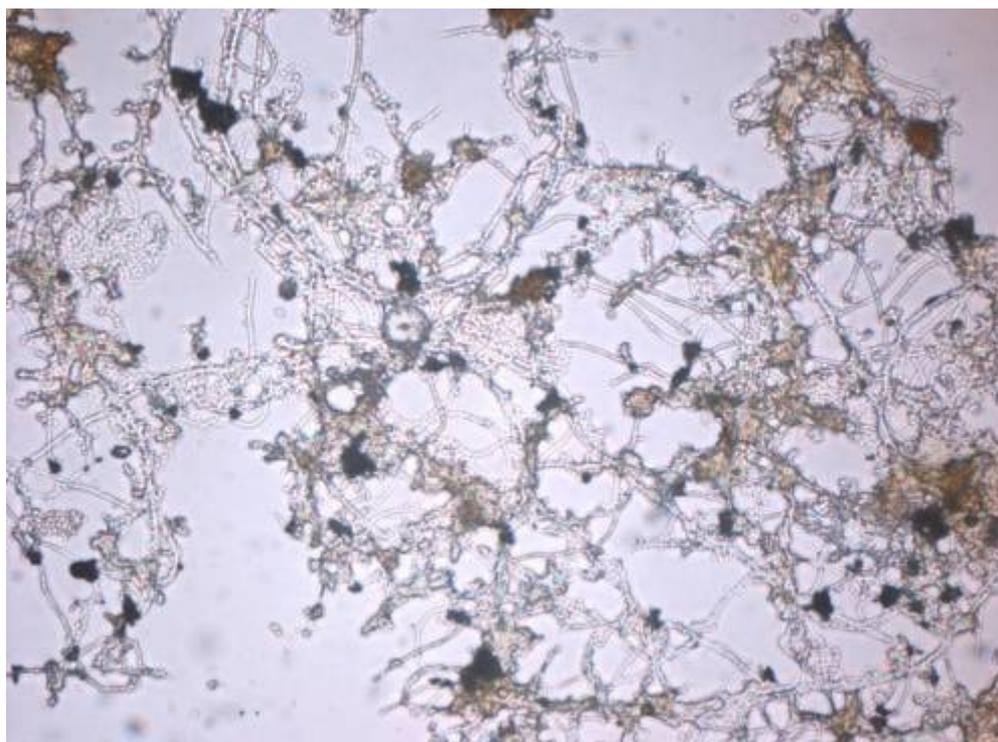


Bild 5.36: Mikroskopisches Bild von Belebtschlamm mit PAK-Partikeln

Die maximale mögliche zusätzliche Feststoffbelastung der biologischen Stufe ergibt sich bei einer direkten Zugabe der täglichen PAK-Fracht in Höhe von 2,6 Mg PAK/d in das Belebungsbecken. Dies entspricht bei gleich bleibendem Überschussschlammabzug einer maximal möglichen Erhöhung des TS-Gehaltes um etwa 0,39 g/l. Bei einem mittleren TS-Gehalt in der Belebung in Höhe von 2,5 g/l entspricht dies einem auf die Trockensubstanz bezogenem PAK-Anteil von etwa 13,5 %. Insgesamt fällt im Mittel eine Rohschlammmenge von 25 Mg TS/d an. Der hierauf bezogene Anteil PAK beträgt 9,4 %.

Einflüsse der PAK auf den Reinigungsprozess

Im Hinblick auf den Betrieb einer nachgeschalteten PAK-Dosierung in allen 28 Filterzellen ist die Frage nach möglichen Einflüssen auf die mechanisch-biologische Abwasserbehandlung von Bedeutung. Die Literatur gibt diesbezüglich einige Anhaltspunkte über verschiedene positive Einflüsse, wie beispielsweise eine Verringerung der Schaumbildung durch Adsorption von Tensiden, eine Begünstigung der Nitrifikation oder der Einsparung von Konditionierungsmitteln bei der Schlammwässerung (vgl. MENZEL, 1997).

Bei den durchgeführten Versuchen wurde nur in eine der 28 Filterkammern PAK dosiert, so dass die mögliche PAK-Konzentration in der biologischen Stufe und im Faulschlamm nur 1/28 der oben berechneten Werte betrug. Auf Grund dieser geringen Konzentrationen konnten im Rahmen des Forschungsvorhabens die Auswirkungen der PAK auf den übrigen Kläranlagenbetrieb lediglich im Labormaßstab untersucht werden. Hierbei wurden die

zusätzliche Beladung mit Spurenstoffen, das Absetzverhalten des Belebtschlammes, und das Entwässerungsverhalten des stabilisierten Faulschlammes bei Zugabe von PAK ermittelt.

Zusätzliche Beladung der rückgeführten PAK mit Spurenstoffen

Es wurden Laborversuche durchgeführt, um zu überprüfen, ob die PAK nach ihrer Beladung im Filter noch Adsorptionskapazitäten aufweist oder ob es sogar zu einer Desorption von Spurenstoffen kommen kann.

Versuchsdurchführung:

Stichproben vom Ablauf der Vorklärung und vom Ablauf der Nachklärung wurden filtriert und auf Spurenstoffe und DOC untersucht. Anschließend wurden 20 mg unbeladene PAK in 1 Liter der Probe aus dem Ablauf der Nachklärung eingerührt und 1 Stunde geschüttelt. Die nun beladene PAK wurde durch Zentrifugation von der Probe getrennt. Der Überstand wurde zusätzlich filtriert und auf seinen Spurenstoff- und DOC-Gehalt untersucht. Das PAK-Pellet wurde in 1 Liter der Probe aus dem Ablauf der Vorklärung suspendiert und 2 Stunden geschüttelt. Abschließend wurde die Probe filtriert und wieder der Spurenstoff- und DOC-Gehalt analysiert.

Der Versuch wurde 4-mal durchgeführt. In den ersten beiden Versuchen wurde zunächst nur der DOC bestimmt. In Versuch Nummer 3 und 4 wurden zusätzlich die vier Spurenstoffe Amidotrizoesäure, Benzotriazol, Carbamazepin und Sulfamethoxazol bestimmt. Weitere Spurenstoffe konnten auf Grund des geringen Probevolumens nicht bestimmt werden.

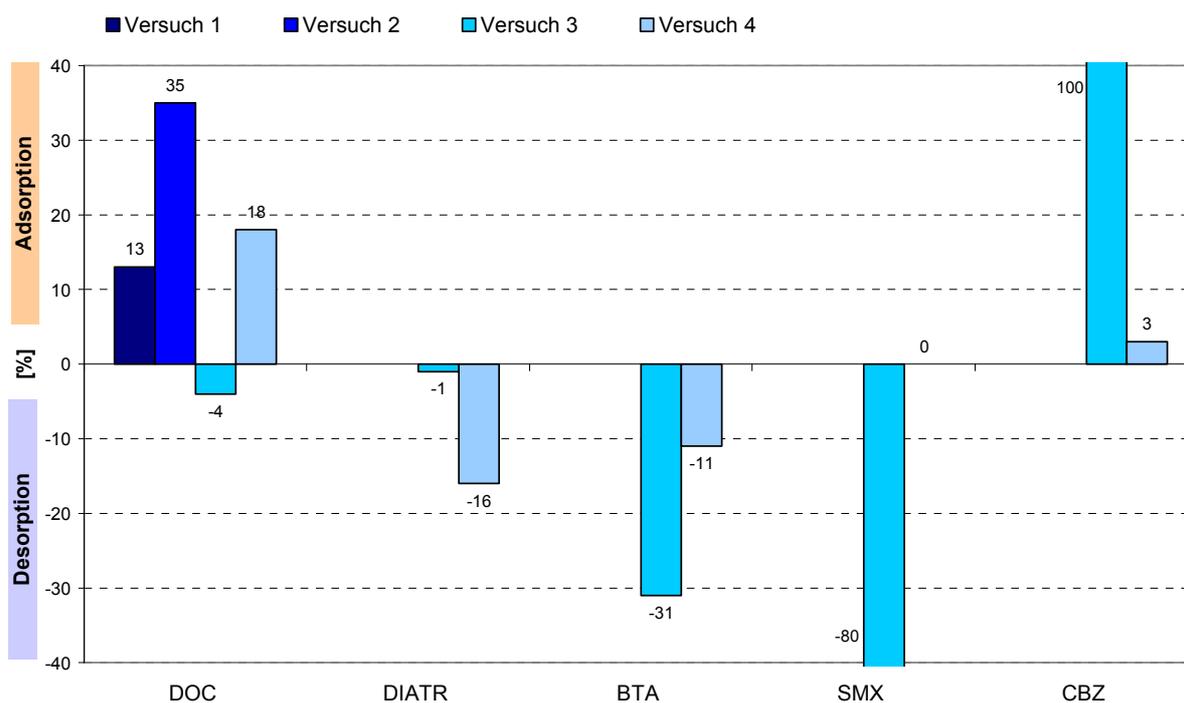
Ergebnisse:

Die Ausgangskonzentrationen der Spurenstoffe in den Proben aus dem Ablauf der Vorklärung sind in Tabelle 5.11 aufgeführt. Zwischen Versuch 3 und 4 sind dabei deutliche Unterschiede zu erkennen. Die prozentualen Eliminationen nach der Versuchsdurchführung zeigt Bild 5.37. Demnach würden DOC und Carbamazepin nach der Rückführung der PAK in den Zulauf der Kläranlage von der PAK noch zusätzlich adsorbiert werden. Bei Benzotriazol, Sulfamethoxazol und der schwer adsorbierbaren Amidotrizoesäure würde es jedoch zu einer Rücklösung kommen. Hier besteht allerdings noch weiterer Forschungsbedarf, da die geringe Datendichte keine abschließende Aussage zulässt.

Tabelle 5.11: Ausgangskonzentrationen im Ablauf der Vorklärung

Versuchsnr.	1	2	3	4
c ₀ DOC [mg/l]	16	26	52	12
c ₀ DIATR [ng/l]	n.b.	n.b.	3920	830
c ₀ BTA [ng/l]	n.b.	n.b.	9060	1220
c ₀ SMX [ng/l]	n.b.	n.b.	440	100*
c ₀ CBZ [ng/l]	n.b.	n.b.	233	170

* Matrixbedingte Bestimmungsgrenze < 100 ng/l

**Bild 5.37: Adsorption und Desorption von DOC und ausgewählten Spurenstoffen im Ablauf der Vorklärung nach 2 Stunden Inkubation mit beladener PAK**

Ein weiterer Versuch wurde mit Zentratwasser der Schlammentwässerung an Stelle des Ablaufs der Vorklärung durchgeführt. Auf Grund der komplexen Matrix kam es jedoch zu Schwierigkeiten bei der Analyse, so dass die Messergebnisse nicht ausgewertet werden konnten.

Einfluss der PAK auf das Absetzverhalten des Belebtschlammes

Bei Rückführung der PAK in die biologische Stufe kommt es dort zu einer erhöhten Feststoffbelastung. Um das Schlammalter dennoch stabil zu halten und einen Feststoffabtrieb aus der Nachklärung zu vermeiden, ist eine Verbesserung des Absetzverhalten in der Nachklärung erforderlich.

Der Einfluss der PAK auf das Absetzverhalten des Belebtschlamm wurde anhand des Schlammvolumenindex (ISV) für unterschiedliche PAK-Konzentrationen ermittelt. Wie Bild 5.38 zeigt, nimmt der Schlammvolumenindex mit steigender PAK-Konzentration ab. Er verbesserte sich bei einem Anteil von 10% PAK bezogen auf den TS-Gehalt des Schlammes um 7 - 8%.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Verbesserung des Absetzverhaltens nicht ausreicht um einen vollständigen Ausgleich der zusätzlichen Feststofffracht zu ermöglichen. Großtechnische Untersuchungen der EAWAG (2011), mit Rückführung der PAK in die Biologie, haben jedoch keinen negativen Einfluss der PAK auf den Abtrieb aus der Nachklärung ergeben.

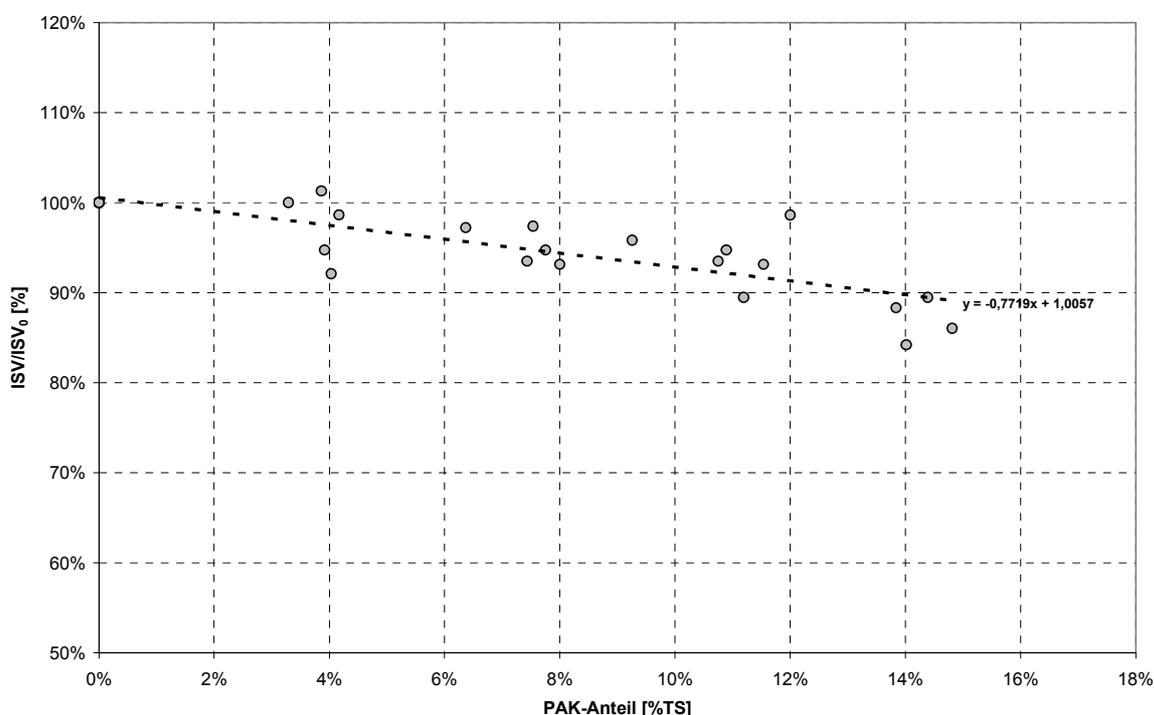


Bild 5.38: Prozentuale Verbesserung der gemessenen Schlammvolumenindices bei unterschiedlichen PAK-Anteilen

Einfluss der PAK auf das Entwässerungsverhalten

Bei einer großtechnischen Umrüstung aller 28 Filterzellen erhöht sich durch den PAK-Einsatz die zu entsorgende Schlammmenge auf der Kläranlage Buchenhofen theoretisch um ca. 9,4 % bezogen auf den Feststoffanteil des Faulschlammes (vgl. Bild 5.35). Eine Kompensation der hierdurch erforderlichen zusätzlichen Kosten bei der Schlammentsorgung könnte durch eine verbesserte Schlammmentwässerung erreicht werden.

Es wurden Versuche zur maximalen mechanischen Entwässerbarkeit von Faulschlamm mit und ohne PAK mittels einer Hydraulikpresse durchgeführt. Bei diesen Entwässerungs-

versuchen wird der Faulschlamm über eine vorgegebene Zeit mit einem definierten Pressdruck zu einem Filterkuchen gepresst.

Vor dem Pressvorgang wurde zur Flockung ein kationisches Flüssigpolymer in einem üblichen Verhältnis von 14 g Wirksubstanz pro kg TS eingesetzt. Die Zugabe der PAK erfolgte in Form einer PAK-Wasser-Suspension, welche dem TR-Gehalt der jeweiligen Faulschlammprobe angepasst wurde.

Die Ergebnisse der Entwässerungsversuche und die verwendeten Ansätze sind in Bild 5.39 dargestellt. Es zeigt sich, dass die PAK-Zugabe bei allen Versuchen ein deutlich besseres Entwässerungsverhalten bewirkt. Aus den zehn Versuchsdurchgängen mit unterschiedlichen Faulschlammproben ergab sich im Mittel ein Feststoffgehalt der Filterkuchen in Höhe von 333 g/kg. Die Referenzproben ohne PAK-Zugabe ergaben lediglich 266 g/kg. Dies entspricht einer Verbesserung des Feststoffgehaltes um ca. 25 % bei Zugabe von PAK.

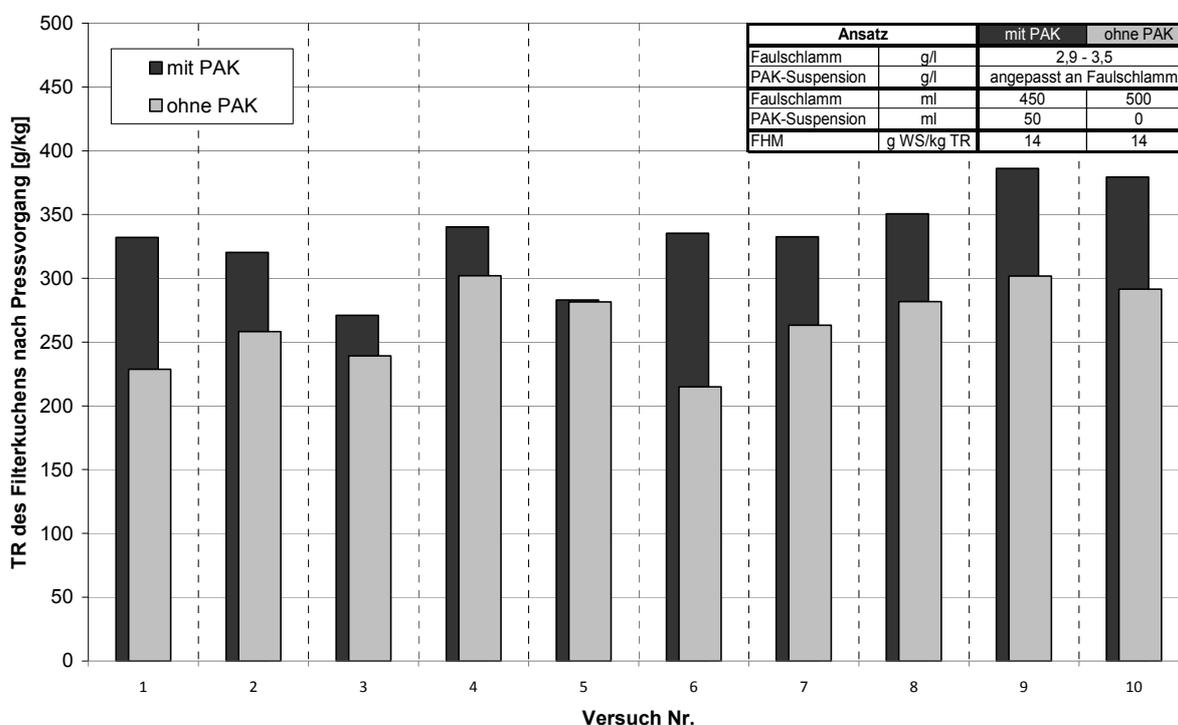


Bild 5.39: Ergebnisse der Druckpressen-Versuche zur maximalen mechanischen Entwässerbarkeit

Nach diesen Ergebnissen würde die zu entsorgende Schlammmenge sogar gesenkt werden können. Allerdings sind diese im Labormaßstab erzielten Ergebnisse in der Großtechnik zu verifizieren, da dort auch nicht mit denselben Entwässerungsaggregaten und -drücken gearbeitet wird.

5.5 Zusammenfassung PAK-Zugabe in den Filterüberstau

Die Untersuchungen zur PAK-Dosierung auf der Kläranlage Buchenhofen zeigen, dass eine Dosierung in den Überstand einer Filterzelle technisch realisierbar ist. Nach anfänglichen Schwierigkeiten mit der Dosiereinheit ist ein stabiler Betrieb über ein Jahr möglich gewesen. Bei Konzentrationen zwischen 10 und 40 mg/l PAK zeigte sich während der Filterlaufzeit zwar eine erhöhte Druckdifferenz, jedoch ist es kaum zu kürzeren Rückspülintervallen als im Referenzfilter gekommen. Die maximale Beladung des Filters betrug 2 kg/m³ Filterbett. Dieser Wert wird auch beim Referenzfilter erreicht. Das bedeutet, dass bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l und Trockenwetterzufluss auch nach Filterlaufzeiten von 24 Stunden, dem regulären Spülintervall, noch eine Restbeladekapazität in der Größenordnung von 0,5 kg/m³, oder eine theoretische Laufzeit von weiteren 6 Stunden zur Verfügung steht. Die PAK wird im Filterbett im Mittel zu 96% zurückgehalten und mit der Rückspülung vollständig wieder aus dem Filterbett ausgetragen. Dies konnte durch mehrere Bilanzen um die Filterzelle gezeigt werden. Sowohl für die Kontrolle der Dosierung als auch für die Ablaufkontrolle erwiesen sich Trübungsmessungen als sinnvolles Überwachungsinstrument. Obwohl eine gute Korrelation zur Feststoffkonzentration vor allem in geringen Konzentrationsbereichen nicht gegeben ist, wird sowohl ein Ausfall der Dosierung als auch ein Kohledurchbruch im Ablauf umgehend festgestellt.

Die Eliminationsleistung für den CSB ist in der mit PAK beaufschlagten Versuchsfilterszelle besser als im Referenzfilter. Bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l und unter einer Fällmittelzugabe von 0,2 mg Fe/mg PAK scheint eine dauerhafte Unterschreitung des Schwellenwertes der Abwasserabgabe von 20 mg/l für den CSB erreichbar. Bei der Anlage in Buchenhofen ergäbe sich dadurch ein Einsparpotenzial bei der Abwasserabgabe in Höhe von ca. 500.000 EUR/a. Dem gegenüber stehen rechnerisch ca. 1,6 Mio. EUR/a Kosten für die Dosierung der PAK.

Bei der Spurenstoffelimination ergibt sich für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol eine gute Elimination von ca. 80 % bezogen auf den Zulauf zur Filtration. Bereinigt man diese Werte um den Einfluss der Rückspülwässer, die der Mischprobe zu einem Anteil von ca. 8% zufließen, so ergeben sich sogar Eliminationswerte von fast 90%, ebenfalls für eine Dosiermenge von 20 mg PAK/l und 0,2 mg Fe/mg PAK. Bei schlechter adsorbierbaren Substanzen wie Amidotrizoesäure, Ritalinsäure oder EDTA kann durch die PAK-Dosierung die Eliminationsrate kaum gesteigert werden. Betrachtet man die Eliminationsleistung durch die Zugabe von PAK bezogen auf den Zulauf zur Kläranlage, so wird deutlich, dass Bisphenol-A bereits in der biologischen Stufe bis auf das Niveau der Nachweisgrenze abgebaut wird. Weitere Stoffe wie Sulfamethoxazol, Diclofenac und

Metoprolol werden ebenfalls zu einem gewissen Grad in der Biologie eliminiert, so dass sich eine Gesamtelimination für diese Stoffe von 80 bis 90% ergibt.

Die PAK-Dosierung erfolgte im Rahmen des Forschungsprojektes in nur eine Versuchsfilterzelle der Flockungsfiltration. Bei einer Umrüstung aller 28 Filterzellen sind weitere Effekte der Kohle auf den Kläranlagenbetrieb und auf den Schlamm zu erwarten. Da diese Einflüsse auf Grund der zu geringen Dosiermengen in den durchgeführten Versuchen nicht zu beobachten sind, wurden die weitere Beladung der Kohle, der Einfluss auf die Entwässerbarkeit des Faulschlammes und der Einfluss auf den Schlammvolumenindex in Laborversuchen nachgestellt.

Die aus dem Filterbett ausgetragene Kohle kann, wenn sie mit den Rückspülwässern in den Zulauf der Kläranlage gelangt, noch weiter beladen werden. Erste Laborversuche geben Hinweise darauf, dass Spurenstoffe zusätzlich an die Kohle gebunden werden können. Für gesicherte Aussagen zu diesem Punkt besteht aber weiterer Forschungsbedarf. Eine optimale Ausnutzung der Kohle ist durch eine Rückführung der Filterspülwässer in die biologische Stufe denkbar. Vor allem nicht biologisch abbaubare und schwer adsorbierbare Substanzen wie Amidotrizoesäure oder EDTA könnten durch eine längere Kontaktzeit mit der PAK höhere Eliminationsraten erfahren (METZGER, 2010). Bei einer Rückführung der Kohle in die Biologie führt die eingetragene Kohle dort zu höheren Feststoffkonzentrationen. Ein gleichzeitiger positiver Effekt der Kohle auf die Absetzeigenschaften, wie er im Laborversuch ermittelt wurde, kann diesen Nachteil gegebenenfalls kompensieren.

Im Verlauf der weiteren Schlammbehandlung ist ein Anteil von ca. 9 % PAK im Faulschlamm zu erwarten. Mit einem Kohleanteil von 9 % konnte die maximale mechanische Entwässerbarkeit des Faulschlammes um rund 25 % gesteigert werden. Die betrieblichen Auswirkungen der Kohle auf die Biologie und die Schlammbehandlung können nach den hier vorgestellten Laborversuchen zusammenfassend positiv erwartet werden.

6 Ersatzsysteme für die Abscheidung von PAK (Stuttgart)

6.1 Aufgabenstellung und Zielsetzung der Teiluntersuchungen

Im Bewusstsein der im Grundlagenteil (Kapitel 2.2.3) genannten Nachteile des AFSF-Verfahrens hat sich das Projektteam des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart und Ingenieuren der SAG aus Ulm die Aufgabe gestellt, geeignete Ersatzsysteme zur Abscheidung von PAK als Ersatz für die klassische statische Sedimentation zu identifizieren und diese im halbertechnischen Maßstab zu testen sowie zu optimieren. Es erfolgt eine Eignungsprüfung ausgewählter Ersatzsysteme im halbertechnischen Praxisversuch auf dem Lehr- und Forschungsklärwerk (LFKW) der Universität Stuttgart. Die hierbei maßgeblich verfolgte Zielsetzung ist die Verminderung der Investitions- und Betriebskosten für die konventionelle Sedimentation als PAK-Abtrennstufe durch substituierende Systeme. Dies kann durch Einsparung von erforderlichem Platz, Entlastung der Flockungsfiltrationsanlagen, Einsparung von Fällmitteln und Flockungshilfsmitteln sowie durch eine bessere Mehrfachverwendung der Aktivkohle erreicht werden. Bild 6.1 zeigt die Optimierungsansätze am AFSF-Verfahren.

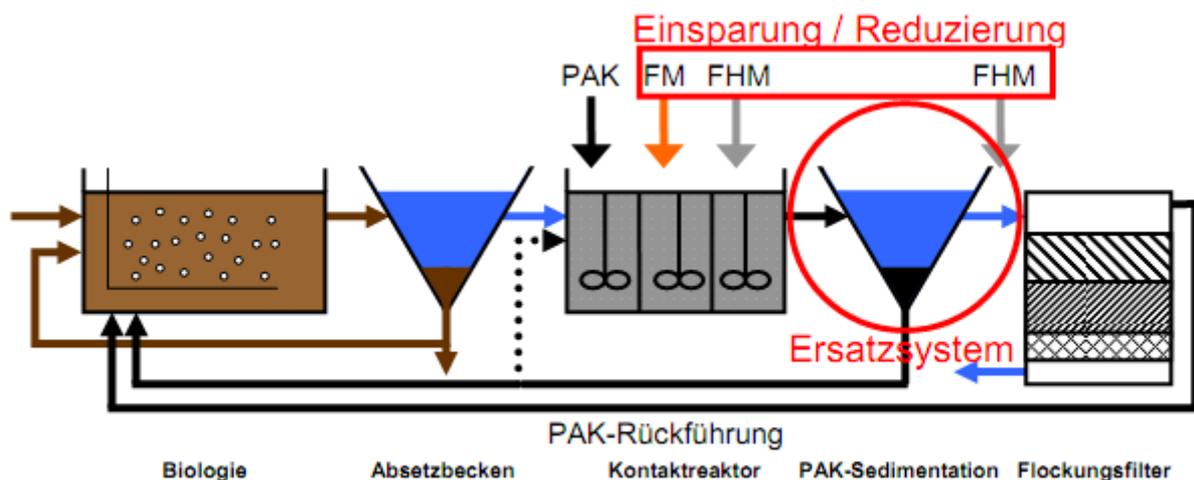


Bild 6.1: Optimierungsansätze des AFSF-Verfahrens

Zusätzlich zum Ansatz der Substitution der konventionellen statischen Sedimentation zur PAK-Abtrennung mit dem Ziel der Entlastung von Flockungsfiltrationsanlagen, wird auch die Möglichkeit untersucht ob die Alternativsysteme auch für einen alleinigen Einsatz ohne Flockungsfiltrationsanlagen geeignet sind.

6.2 Ausgewählte Testanlagen

Zum Rückhalt bzw. zur Vorabscheidung von PAK wurden vier Verfahren ausgewählt, um diese im halbtechnischen Maßstab in der Versuchshalle des Lehr- und Forschungskläranwerkes der Universität Stuttgart zu erproben und zu optimieren.

Zu den Verfahren bzw. Testanlagen gehört neben der als Referenzsystem bezeichneten konventionellen, statischen Sedimentation die kompaktere Form eines Lamellenabscheiders. Als Filtrationsprozesse wurden eine Mikrosieb- und ein Tuchfiltertestanlage ausgewählt. Des Weiteren wurde als quasi umgekehrt wirkende Sedimentation eine Testanlage, beruhend auf dem Prinzip der Druckentspannungsflotation ausgewählt.

6.2.1 Referenzsystem Sedimentation

Das vertikal durchströmte Sedimentationsbecken weist eine Oberfläche von 1 m² auf. Es wurde eng an die ATV-A 131 (Bemessung von Belebungs- und SBR-Anlagen, Kap. 6: Bemessung der Nachklärung) angelehnt und dimensioniert. Bei einer geplanten hydraulischen Belastung von 1 m³/h ergibt sich eine Oberflächenbeschickung von 1 m/h. Anfangs wurde der Schlamm im Freispiegel abgelassen. Allerdings wurde im weiteren Verlauf eine zusätzliche Pumpe zum Schlammabzug verwendet, da es sonst regelmäßig zu Verstopfungen des Abzuges kam. Der Schlammabzug wurde auf 20 %, bezogen auf den Zulauf, eingestellt.

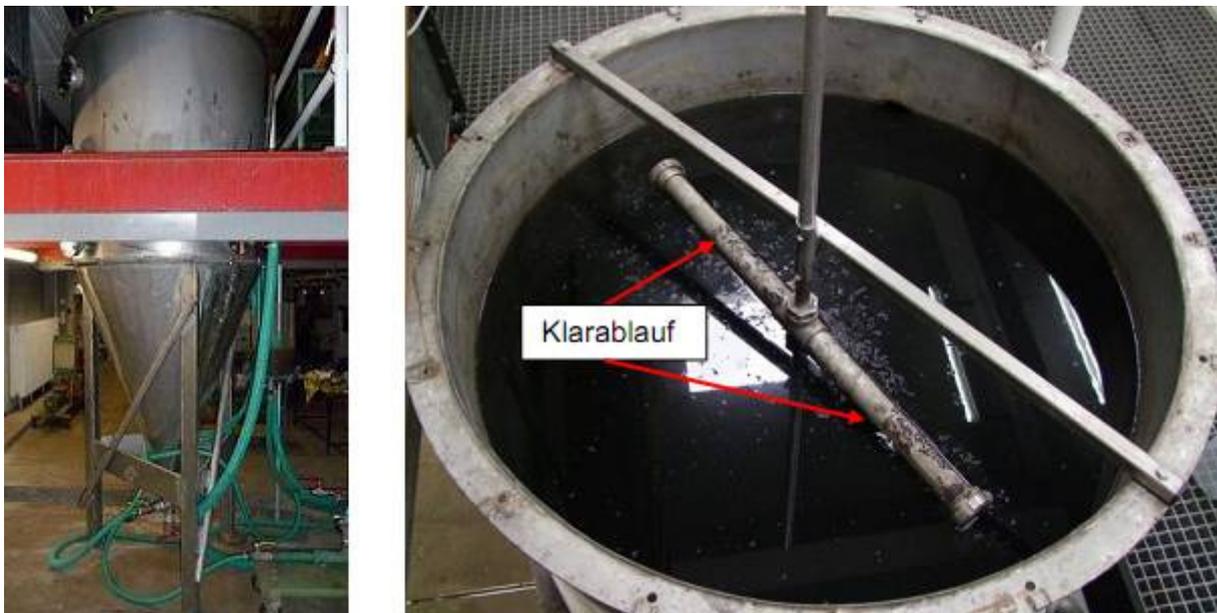


Bild 6.2: Sedimentationsbecken in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts)

Aus der Erfahrung der Kläranlage Albstadt-Ebingen ist die Abscheideleistung von PAK mittels Sedimentation in Absetzbecken stark von der Zugabe von Fällungs-/Flockungs- und

Flockungshilfsmitteln abhängig. Nur bei einer optimalen Einstellung können Rückhaltquoten von über 50-60 % erreicht werden (MENZEL, 1997). Somit ist für den Testbetrieb des Referenzsystems Absetzbecken die Zugabe von Eisensalz sowie Polymer analog zu den großtechnischen Anlagen vorgesehen.

6.2.2 Lamellenabscheider

Ein Lamellenabscheider stellt in seiner Funktionsweise ein kompakteres Sedimentationsbecken dar. Das zu reinigende Abwasser wird durch einen Block aus parallel angeordneten Zwischenböden bzw. Röhren geleitet. Dabei kann dies im Gleich- oder Gegenstromverfahren erfolgen. Auf den Böden der einzelnen Lamellen setzen sich dann die im Abwasserstrom enthaltenen Partikel ab und rutschen am unteren Ende in einen Auffangtrichter (SCHRÖDER, 2001). Dieser kann nach Bedarf, in regelmäßigen Intervallen oder kontinuierlich abgesaugt werden. In der Regel kann ein Krählwerk diese Aufgabe unterstützen.

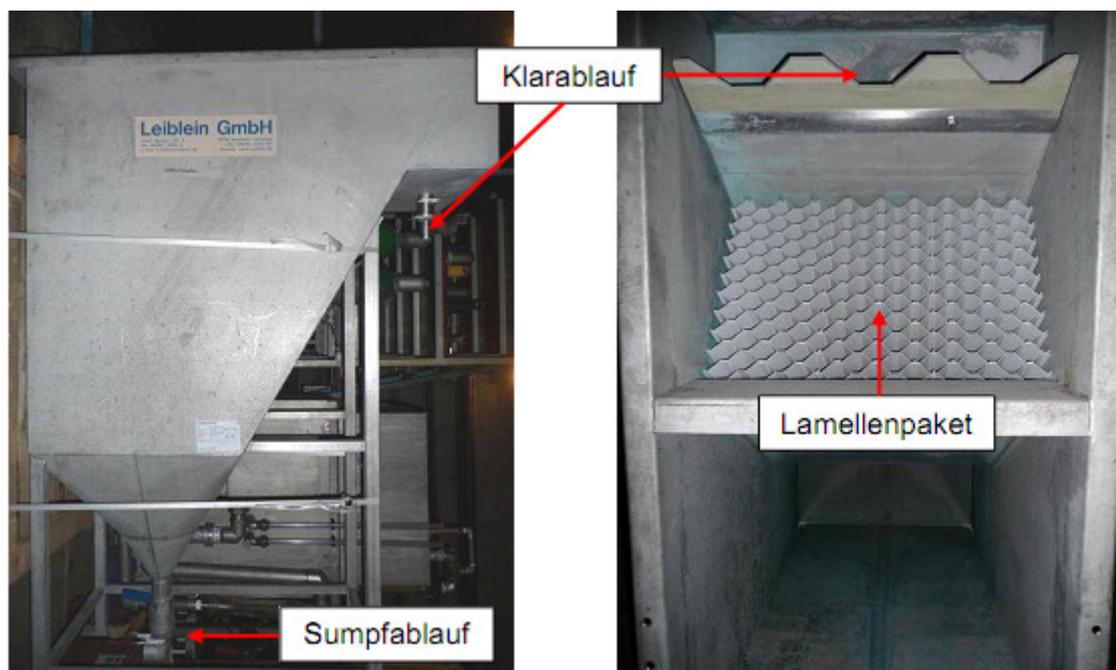


Bild 6.3: Lamellenabscheider in Seitenansicht (links) und Innenansicht (rechts)

Für den halbtechnischen Versuchsbetrieb wurde ein Lamellenabscheider mit einer Oberfläche von 1 m² ausgewählt. Somit entspricht dieses exakt der Auslegung des für die Versuche ausgewählten konventionellen Absetzbeckens. Bei einem Durchfluss im Gegenstrom von 1 m³/h entspricht die Oberflächenbeschickung 1 m/h. Der Schlammabzug wurde analog zum Sedimentationsbecken anfangs im Freispiegel abgelassen und erfolgte

später mittels Exzentrerschneckenpumpe, um Verstopfungen zu vermeiden. Der Ablauf wurde ebenfalls auf 20 % des Zulaufs (0,2 m³/h) eingestellt.

Durch die Erfahrungen der Kläranlage Albstadt-Lautlingen ist die Zugabe von Eisensalz sowie Polymer zwingend für eine optimale Abscheideleistung erforderlich. Zudem ist das Problem des Algenwachstums/Biofoulings bekannt. Daher müssen dort die Lamellen in regelmäßigen Intervallen mechanisch gesäubert werden.

6.2.3 Mikrosieb

Mikrosiebe werden auf kommunalen Kläranlagen überwiegend zur Abtrennung der Feinfraktion des Kläranlagenablaufes verwendet. Besonders bei regelmäßigen Grenzwertüberschreitungen der AFS-Konzentrationen im Ablauf stellt diese Technik eine praxistaugliche vierte Reinigungsstufe dar. Üblicherweise werden gewebte Polyestersiebfolien mit einer Spaltweite von 20 µm eingesetzt.

Bild 6.4 zeigt die prinzipielle Funktionsweise der Mikrosiebtechnologie.

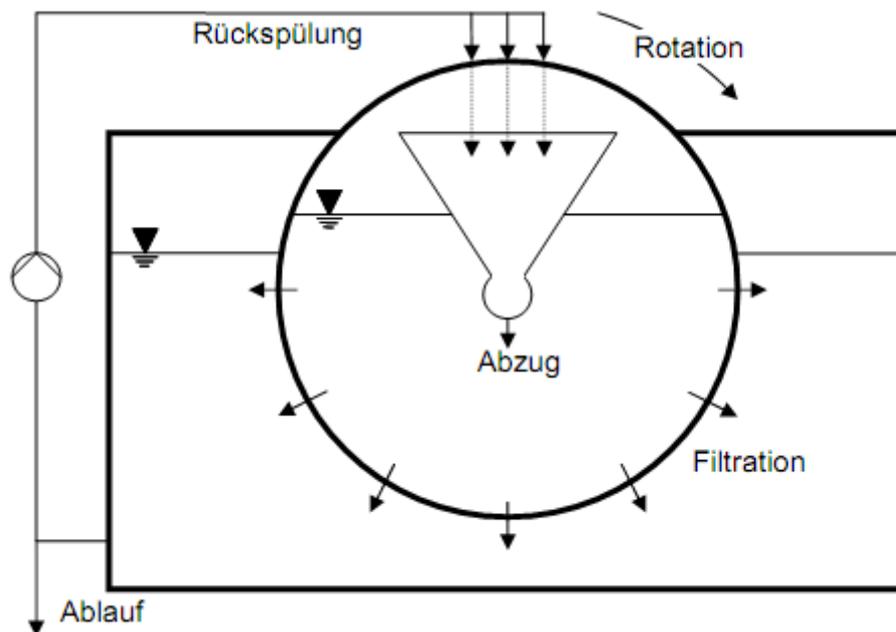


Bild 6.4: Funktionsweise des Mikrosiebs

Das zu filtrierende Abwasser wird von innen nach außen auf die Siebtrommel geleitet. Der Filtrerrückstand haftet sich an die Siebinnenseite an. Mit zunehmender Beladung steigt der Füllstand im Inneren der Trommel. Wird eine zuvor definierte Füllstandshöhe erreicht, wird die Spülung initiiert. Dabei sprühen Düsen das Sieb mit hohem Druck, im Falle der Testanlage mit maximal 6 bar, ab. Für die Spülung wird Filtrat verwendet. Der Filtrerrückstand wird mitsamt dem Spülwasser von einer Sammelrinne erfasst und abgeleitet. Pro Minute Rückspülung fallen ca. 0,3-0,5 Liter Konzentrat an, die über die Sammelrinne abgeführt

werden. Bei zu starkem biologischem Wachstum oder sonstigen Verblockungen der Siebfolie, muss diese manuell unter Zugabe von Reinigungsmittel gesäubert werden.

Für den halbtechnischen Betrieb wurde ein Mikrosieb mit einer Porenweite von $10\ \mu\text{m}$ ausgewählt. Dies ist die derzeit feinste, verfügbare Maschenweite auf dem Markt. Feinere Siebfolien sind aus technischer Sicht durchaus herzustellen, allerdings ist dabei die Verstopfungsgefahr durch Biofouling und Kohlepartikel zu hoch (ROTH, 1982).



Bild 6.5: Seitenansicht der Mikrosiebanlage (ohne Deckel)

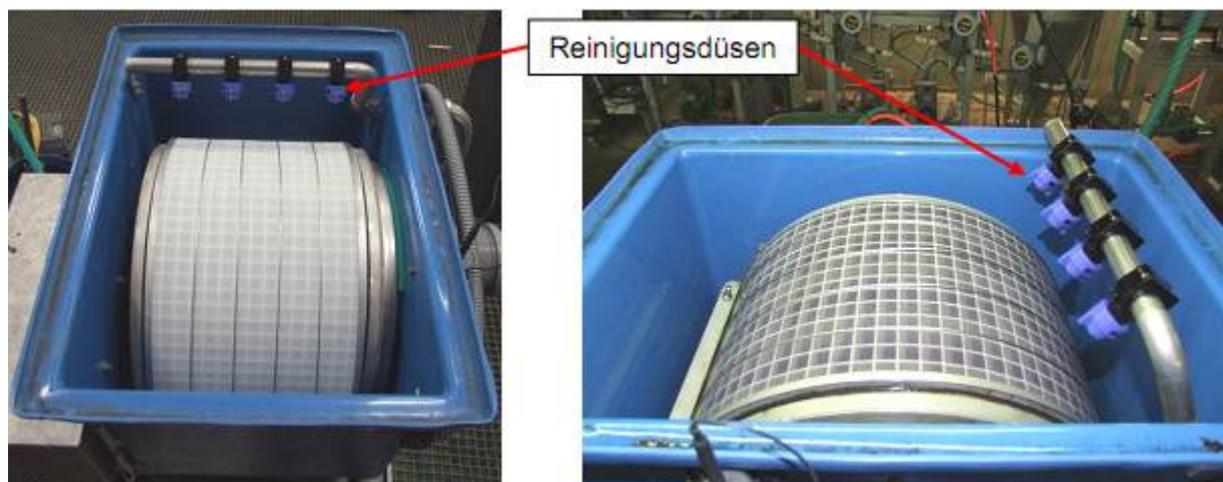


Bild 6.6: Innenansicht des Mikrosiebs vor (links) und während des Betriebes (rechts)

Die Oberfläche der Siebtrommel beträgt ca. $0,4\ \text{m}^2$. Die nutzbare Oberfläche liegt bedingt durch die Stützstruktur und den Wasserfüllstand jedoch nur bei knapp $0,18\ \text{m}^2$. Für die Inbetriebnahme ist ein Durchfluss von $2\ \text{m}^3/\text{h}$ angesetzt. Somit ergibt sich eine Oberflächenbeschickung von $5\ \text{m}^3/\text{h}$ bzw. von ca. $11\ \text{m}^3/\text{h}$.

6.2.4 Tuchfiltration

Bei der Tuchfiltration strömt Abwasser durch ein feines Tuch aus Mikrofasern. Dabei lagern sich Feststoffe an der Faserstruktur ab und bilden eine Art Filterkuchen. Durch die Bildung dieses Filterkuchens können selbst feinste Feststoffe zurückgehalten werden. Ist das Tuch voll beladen, findet eine schonende Nassabsaugung statt, welche die abgelagerten Feststoffe effektiv entfernt. Beim großtechnischen Einsatz wird das Filtertuch auf viele parallel angeordnete, runde Platten gespannt, die in ein Rechteckbecken getaucht werden. Für den Spülbetrieb dreht sich das Plattenpaket um fest installierte Absaugbalken. Auch ist der Einsatz von langen Rechteckplatten möglich. Hierbei übernimmt ein mobiler Absaugschlitten die Reinigung des Filtertuchs.

Für die Untersuchungen zur PAK-Abtrennung wurde die Versuchsanlage Tuchtrommelfilter „TF 38“ der Schweizer Firma Mecana Umwelttechnik GmbH ausgewählt, die im Wesentlichen aus einem Mikrofasertuch, das auf eine drehbare Siebtrommel gespannt ist besteht. Bild 6.7 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise des Tuchtrommelfilters sowie des Absaugbalkens im Detail. Bild 6.8 und Bild 6.9 zeigen die Testanlage am ISWA.

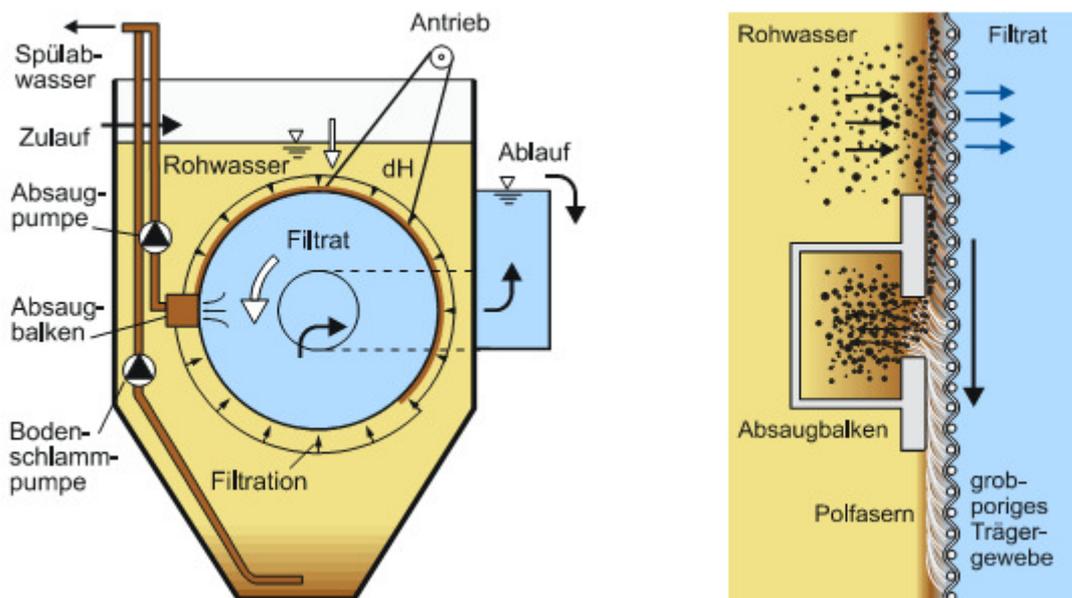


Bild 6.7: Funktionsweise und Aufbau der Testanlage Tuchtrommelfilter

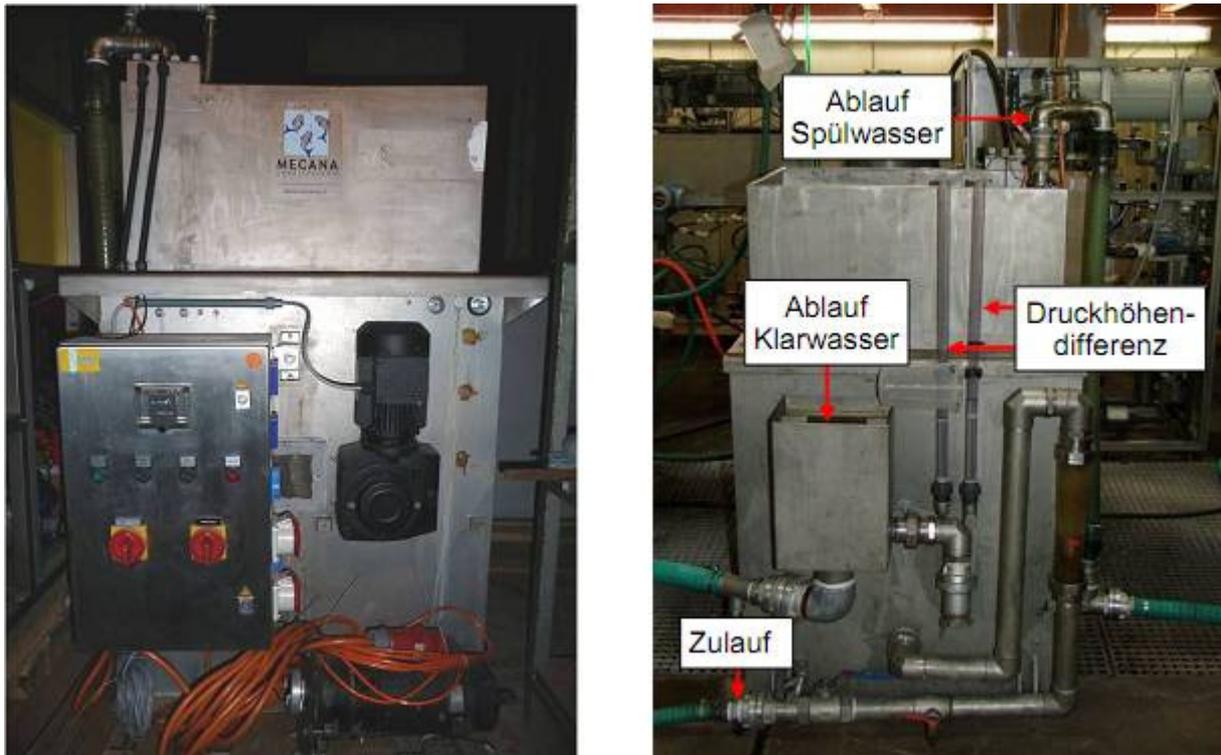


Bild 6.8: Vorderseite (links) und Rückseite (rechts) des Tuchfilters TF-38 der Firma Mecana Umwelttechnik GmbH

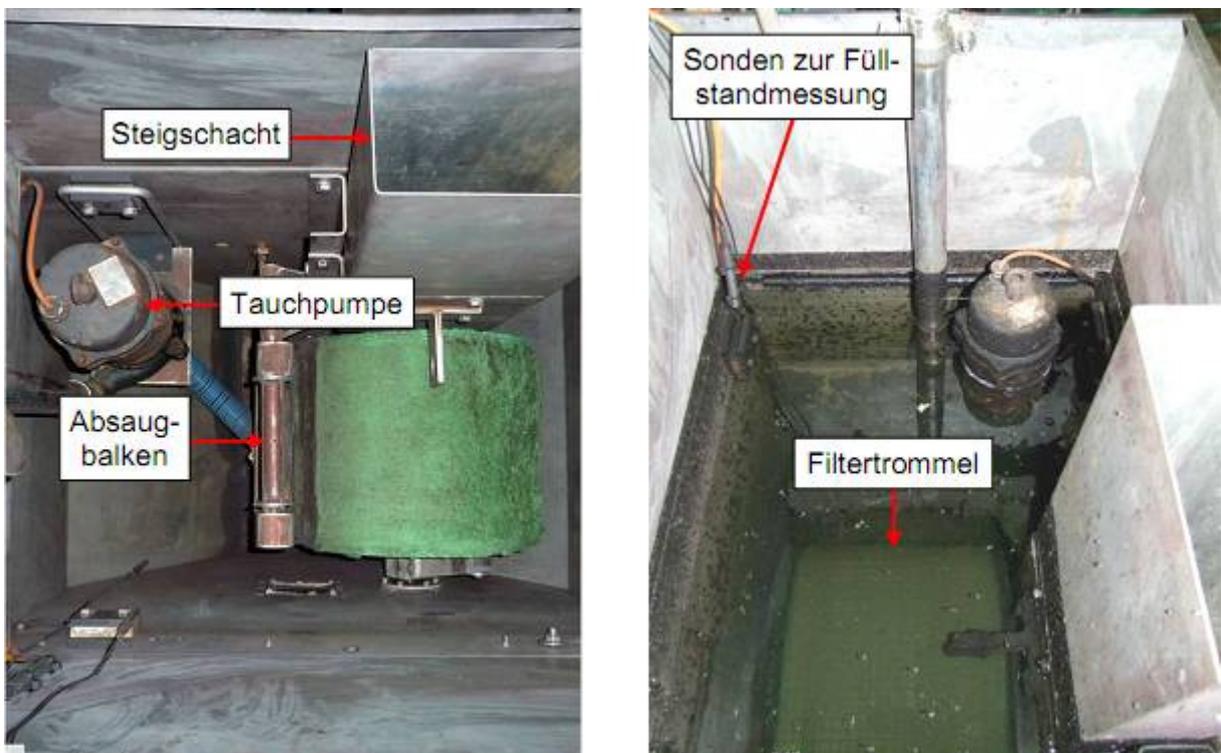


Bild 6.9: Innenansicht des Tuchfilters leer (links) und geflutet (rechts, um 90° gedreht)

Zu reinigendes Abwasser wird von außen nach innen auf der Trommeloberfläche filtriert. Das Tuch selbst besteht aus sogenanntem Polstoff. Im Laufe des Filtrierbetriebs setzt sich das Polstofftuch nach und nach mit Feststoffen zu, welche sich im Faserbett anlagern und dort teilweise agglomerieren. Besonders dieser Agglomerations- bzw. Kuchenfiltrationseffekt ist im Falle der PAK-Abtrennung von großem Vorteil, da somit ebenfalls die Feinfraktion zurückgehalten werden kann. Erreicht der Füllstand des Abwassers durch den steigenden Filterwiderstand eine zuvor definierte Höhe, wird die automatische Abreinigung des Tuches ausgelöst. Dabei wird eine auf dem Tuch liegende Absaugeinrichtung zugeschaltet und die Trommel währenddessen einmal rotiert. Dieser Reinigungsvorgang dauert je nach Einstellung deutlich weniger als eine Minute. Der Abwasserzustrom muss in dieser Zeit nicht unterbrochen werden.

Die Testanlage „TF 38“ weist eine Tuchoberfläche von 0,38 m² auf. Für den Versuchsbetrieb wurde ein Abwasservolumenstrom von 2,7 m³/h ausgewählt. Somit ergibt sich eine Oberflächenbeschickung von ca. 7,1 m/h. Mit den Standardeinstellungen entstehen pro Spülzyklus ca. 8-12 Liter Konzentrat, welches bedingt durch die Stärke der Absaugeinrichtung bis zu ca. 2 g/l Feststoff enthält.

6.2.5 Druckentspannungsflotation

Bei der Druckentspannungsflotation handelt es sich um ein Trennverfahren, dass durch Druck gelöste Luft (oder ein anderes Gas bzw. Gasgemisch) mit dem Abwasser vermischt und dieses Gemisch an einem Entspannungspunkt in die Flotationskammer einströmt. Üblicherweise wird mit einer Druckdifferenz von 4-6 bar am Entspannungspunkt gearbeitet. Am Entspannungspunkt gasst dann die gelöste Luft spontan aus und erzeugt feine Luftblasen im Bereich 30-50 µm, die sich beim Aufsteigen an schwebende Feststoffpartikel anlagern. Dieses Agglomerat schwimmt aufgrund seiner geringen Dichte an die Oberfläche des Beckens auf und kann dort mechanisch abgeräumt werden. Bild 6.10 stellt die prinzipielle Funktionsweise der Druckentspannungsflotation dar.

Je nach Anwendungsfall können drei Betriebsarten in Frage kommen. Beim Vollstromverfahren wird der gesamte zu reinigende Abwasserstrom durch die Dispersionspumpe geschickt und dort mit Luft übersättigt. Um Energiekosten, besonders bei großen Volumenströmen einzusparen, besteht die Möglichkeit, den Prozess im Teilstromverfahren zu betreiben. Dabei wird ein Teil des zu behandelnden Abwassers im By-Pass an der Dispersionspumpe vorbeigeführt und der Flotationskammer direkt zugeführt. Eine weitere Möglichkeit stellt der Recyclingbetrieb dar. Dabei wird der Ablauf der Flotationsanlage bzw. ein Teil davon der Dispersionspumpe zugeführt. Das Abwasser selbst wird analog zum Teilstromverfahren im unteren Bereich direkt eingeleitet.

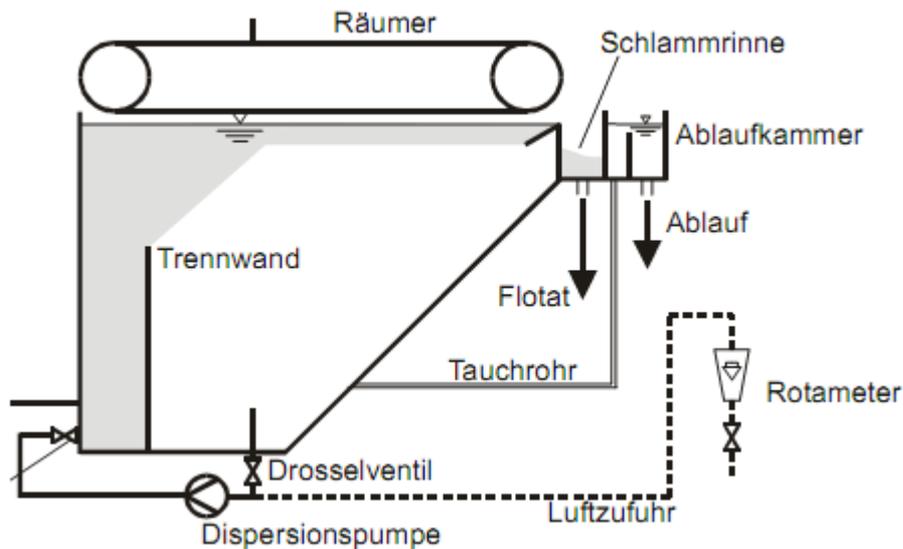


Bild 6.10: Funktionsweise der Druckentspannungsflotation mit mechanischem Räumern

Die ausgewählte Testanlage weist eine Oberfläche von ca. 2 m² auf. Bei einem angestrebten Durchfluss von 2 m³/h ergibt sich eine spezifische Beschickung von 1 m/h. Prinzipiell ist eine maximaler Zufluss von bis zu 4 m³/h möglich.

Nach kurzem Betrieb wurde festgestellt, dass die Testanlage eine unzufriedenstellende Leistung zeigte. Grund hierfür war der deutlich zu hoch installierte Entspannungspunkt, was eine schlechte Blasenbildung zur Folge hatte. Daher wurde die Testanlage außer Betrieb genommen und gegen eine leistungsfähigere und ausgereifere Testanlage der Firma IWAT GmbH aus Dachau ersetzt. Bild 6.11 zeigt die Testanlage in der Front- und Topansicht. Diese wird nach dem Recyclingprinzip betrieben. Die Anlage ist für einen Zustrom ca. 2 m³/h ausgelegt, weist ein Innenvolumen von etwa 0,5 m³ und eine Oberfläche von knapp etwa 0,5 m² auf. Der Flotatschlamm wird nicht mittels eines mechanischen Räumers abgetragen, sondern durch einstellbare Spülstöße, die das Flotat von unten anheben und somit austragen (siehe rechts in der Bildmitte). Um einen solchen Spülstoß zu verursachen, wird in der Standardeinstellung alle zwei Minuten eine Klappe im Zustrom für wenige Sekunden geschlossen, was dann das Anheben des Wasserspiegels im Austragsbereich zur Folge hat. Eine weitere Besonderheit der IWAT-Testanlage besteht in dem innovativen Konzept der Wasserkreislaufführung. Ein Teil des Recyclingstroms kann frei einstellbar direkt in den Flotationsraum geleitet werden. Anhand der Empfehlungen des Herstellers wird die Testanlage mit einem Recyclingstromanteil von ca. 20-30 % betrieben, während davon ca. 50 % direkt in den Flotationsraum eingeleitet werden. Die Luftmenge sollte zwischen 0,1-0,2 l/min eingestellt werden. Am Entspannungspunkt werden etwa 5 bar erreicht. Die Blasengröße bewegt sich laut Hersteller im Bereich von 40-60 µm.

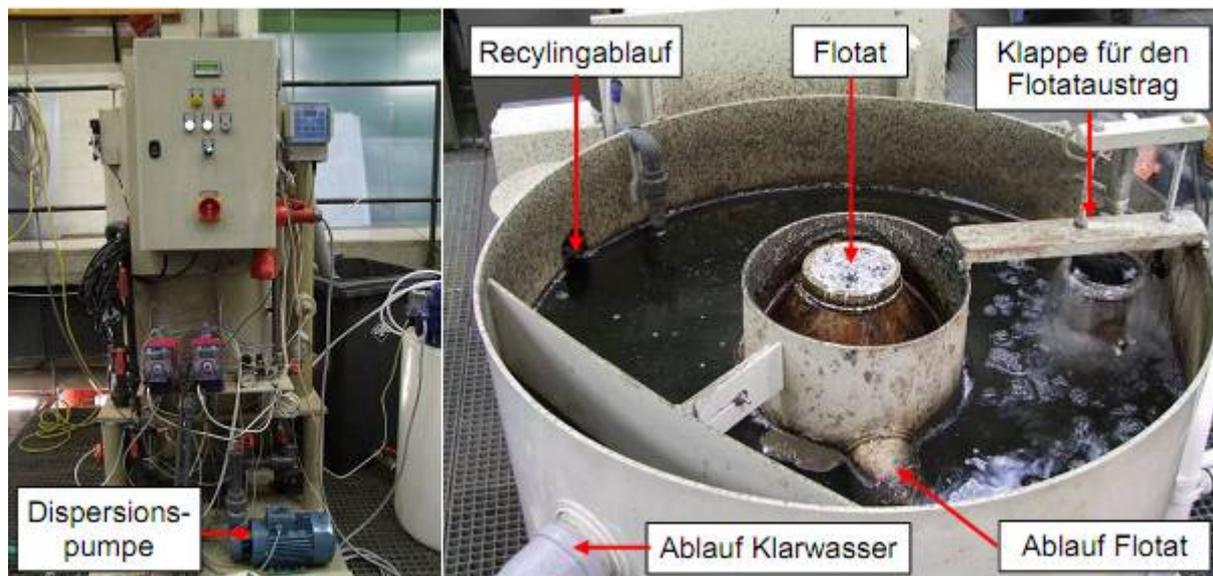


Bild 6.11: Testanlage der Firma IWAT im Betrieb

6.2.6 Auslegungsdaten der Testanlagen im Überblick

Folgende Tabelle 6.1 zeigt die Betriebs- und Auslegungsdaten der Testanlagen.

Tabelle 6.1: Betriebs- und Auslegungsdaten der Testanlagen

	Sedimentation	Lamellenabscheider	Mikrosieb	Tuchfilter	Flotation
Oberfläche [m ²]	1,0	1,0	0,4 (0,18)*	0,38	0,5 (2,0)**
Zustrom [m ³ /h]	1,0	1,0	1,3	2,7	2,0
Oberflächenbeschickung / Filtergeschwindigkeit [m/h]	1,0	1,0	3,25 (7,2)*	7,1	4,0 (1,0)**

** unter Berücksichtigung der „wahren“ bzw. nutzbare Siebfolienoberfläche

** Werte der ersten Anlage, die nach kurzer Zeit außer Betrieb genommen wurde

Die Beschickung des Mikrosiebes erfolgte anfangs mit 2 m³/h deutlich zu hoch, da sich bezogen auf die tatsächlich nutzbare Siebfolienoberfläche ein Wert von über 11 m/h ergab. Somit wurde als Folge die Beschickung auf 1,3 m³/h reduziert, um weiterhin eine Vergleichbarkeit der Beschickung mit dem Tuchfilter herstellen zu können.

6.3 Voruntersuchungen

6.3.1 Auswahl von Fällungs- und Flockungshilfsmitteln

Um eine möglichst gute Abtrennung der PAK in den Testanlagen zu erreichen, wurden mittels JAR-Tests verschiedene Fällungs- bzw. Flockungshilfsmittel auf Ihr Flockenbildungspotential getestet.

Folgende drei Zielparameter wurden den Versuchen zu Grunde gelegt:

- Die generelle Absetzbarkeit der Flocken
- Die Flockengröße und -struktur, für einen besseren Rückhalt in den Filtrationstechniken
- Die Absetzgeschwindigkeit der Flocken, für einen optimalen Betrieb der Sedimentationsstufen

Versuche mit Polymeren der Firma REIFLOCK Abwassertechnik GmbH

Anfangs wurde mit Flüssigpolymerproben der Firma Reiflock gearbeitet und als Analyseverfahren die Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) im Überstand nach DIN 38409-H2-2 Abschnitt 5.2 Ausgabe März 87 durchgeführt.

Material

In den Versuchen wurde die Pulveraktivkohle „SAE Super“ der Firma Norit verwendet, welche auch in den halbtechnischen Versuchen zum Einsatz kommt.

Bei den untersuchten Zugabemitteln handelte es sich um eine Eisen(III)-Chlorid-Lösung (40 %) und um anionische sowie kationische Flüssigpolymere der Firma Reiflock Abwassertechnik GmbH (siehe auch folgende Tabelle).

Tabelle 6.2: Übersicht der verwendeten Reiflock Flüssigpolymere

Anionisches Polymer			Kationisches Polymer		
A 63.5	A 63	A 53.2	E 64 LH	E 54 LH	E 34 LH

Als Versuchsmedium wurde Wasser aus dem Nachklärbeckenablauf des LFKW verwendet. Das JAR-Testgerät verfügte über sechs Rührwerke, welche mit gleicher Drehzahl betrieben wurden. Zur AFS-Bestimmung wurde ein Druckfiltrationsgerät (max. 6 bar) mit einem 0,45 µm Zellulose-Nitrat-Filter eingesetzt.

Versuchsdurchführung

Vor den eigentlichen JAR-Tests wurde zunächst die PAK im Ofen bei 105 °C getrocknet und dann zur Herstellung einer Stammlösung mit 10 g/l eingewogen.

Die Eisenchlorid-Lösung lag 40 %-ig vor und wurde um den Faktor 100 zu einer 0,4 %-igen Stammlösung verdünnt.

Die Flüssigpolymere lagen mit einer Wirkstoffkonzentration von ca. 47 % (Herstellerangabe) vor. Auch hier wurde durch Verdünnung eine Stammlösung mit 0,02 % hergestellt. Wegen der hohen Viskosität der Polymere erfolgten die Dosierungen nicht volumen-, sondern gewichtsbezogen.

Für die Versuche wurden sechs 1-Liter-Bechergläser mit einem Liter Wasser aus dem Ablauf des Nachklärbeckens gefüllt. Die Bechergläser wurden in das JAR-Testgerät gestellt und die Rührwerke gestartet. Unter Rühren erfolgte die Zugabe einer definierten Menge der PAK-Stammlösung. Um den Einfluss der Beladung der PAK mit Abwasserinhaltsstoffen auf die Flockung zu berücksichtigen, wurden die Proben 30 Minuten gerührt.

Je nach Versuchsreihe wurde Fäll- und/oder Flockungshilfsmittel zugegeben, wobei bei der Kombination aus beiden zuerst das Fällmittel dosiert wurde.

Während der Zugabe der Konditionierungsmittel wurde dieses kurz mit hoher Drehzahl eingerührt, um eine möglichst gute Durchmischung zu erreichen. Im Anschluss wurde bei niedriger Drehzahl weitergerührt, um die entstehenden Flocken in Schwebelage zu halten, ohne diese zu zerschlagen. Im Falle des Eisenchlorids wurde eine Kontaktzeit von zehn Minuten und im Falle der Flüssigpolymere eine Reifezeit von 30 Minuten gewählt, da zunächst die generelle Eignung der Konditionierungsmittel geprüft werden sollte.

Anschließend wurden die Proben im Becherglas bzw. nach vorsichtigem Umfüllen in einen Imhoff-Trichter eine Stunde abgesetzt. Das sich einstellende Schlammspiegelniveau wurde in regelmäßigen Abständen abgelesen.

Nach Beendigung der Absetzphase wurde jeweils der Überstand der Probe dekantiert und auf den Gehalt an AFS untersucht (nach DIN 38409-H2-2 Abschnitt 5.2 Ausgabe März 87).

Die folgende Tabelle zeigt die durchgeführten Versuchsreihen.

Tabelle 6.3: Die Versuchsreihen mit Reiflock Polymeren im Überblick

Versuchsreihe	1	2	3	4	5	
Dosiermenge PAK [mg/l]	20	60	200	200	200	
	60					
	200					
Dosiermenge Eisen(III)-Chlorid [mg Fe/l]	0,02	-	-	1,85	1,85	
	0,19					
	0,93					
	1,85					
	3,71					
Anzahl und Typ Polymer-Sorte	-	3 A	2 A	3 A	1 A	
		3 K	3 K	3 K		
Wirksubstanz Polymer [mg/l]	-	0,02	0,09	0,09	0,005	
		0,06			0,01	
					0,09	0,02
						0,04
		0,06			0,06	
		0,19			0,19	

Ergebnisse

Um eine Aussage über die Wirksamkeit der Flockungsmittel zu treffen, wurden die im Überstand der Proben verbliebenen Feststoffe als Maß für die Absetzbarkeit angesehen. Im Gegensatz zum klassischen JAR-Test wurde nicht die Feststoffkonzentration im Sediment bestimmt, da einerseits die anfallende Sedimentmenge zu gering war und zum anderen ein Teil der sedimentierten Partikel an den Glaswandungen haften blieb. Ein weiterer Grund für die Untersuchung des Überstands lag in der Übertragung auf die halbtechnischen Versuche, in denen das Reinigungsverhalten ebenso über die Konzentrationsmessung im Klarablauf der Versuchsanlagen ermittelt wurde.

Wie in Tabelle 6.3 bereits erwähnt wurde die PAK für die Flockungsversuche in den drei verschiedenen Konzentrationen 20, 60 und 200 mg PAK/l dosiert. 20 mg PAK/l wurden gewählt, da diese Konzentration in den späteren halbtechnischen Versuchen eingesetzt wurde. Um den Flockungs- und Sedimentationsvorgang besser sichtbar zu machen, wurde die PAK-Konzentration auf 60 bzw. 200 mg PAK/l erhöht.

Die aufgeführten Diagramme zeigen jeweils die durchschnittliche Menge an AFS in mg/l, welche nach Absetzen der Flocken im Überstand der Bechergläser vorhanden war. Die Referenz (roter Balken) entspricht den AFS im Überstand bei gleicher PAK-Konzentration

ohne die Zugabe von Konditionierungsmitteln. Die Fehlerbalken entsprechen dem größten bzw. kleinsten gemessenen Wert der Versuchsreihen.

Flockung mit Eisen(III)-Chlorid

Bild 6.12 zeigt die AFS in den Überständen der Proben mit 20 mg PAK/l bzw. 60 mg PAK/l nach der Flockung mit Eisen(III)-Chlorid (FeCl_3).

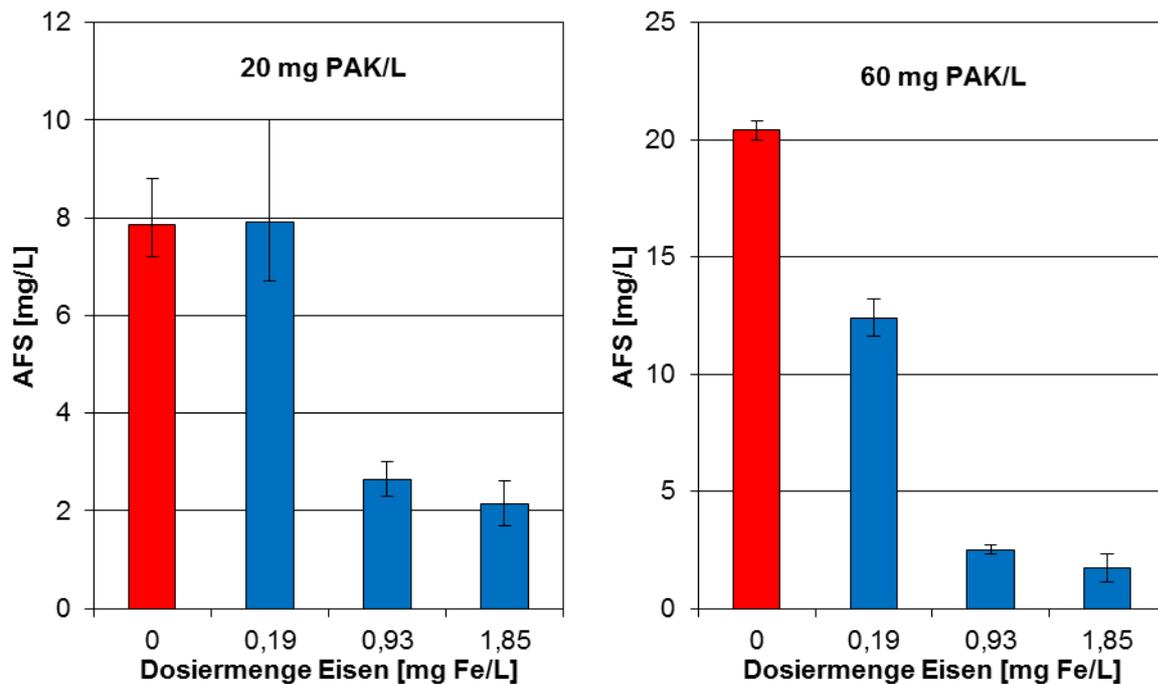


Bild 6.12: Flockung von 20 mg PAK/l (links) bzw. 60 mg PAK/l (rechts) mit FeCl_3 (40 %)

Bei 20 mg PAK/l zeigt die Zugabe von 0,19 mg Fe/l kein eindeutig verbessertes Absetzverhalten der Flocken im Vergleich zur Referenz. Beide Proben zeigen eine Abtrennung von ca. 60 % der Feststoffmenge.

Die 5-fache Menge Eisen bringt jedoch schon eine Abtrennleistung von ca. 85 %. Eine weitere Verdopplung der Eisenmenge auf 1,85 mg/l bringt keine wesentliche weitere Steigerung der Abtrennleistung. Diese liegt hier bei knapp 90 %.

Die große Streuung der Werte bei 0,19 mg Fe/l ist vermutlich auf Messfehler in der Bestimmung der AFS, wie Wiege- und Ablese-Fehler, zurückzuführen.

Bei der Flockung von 60 mg PAK/l setzen sich in der Referenzprobe ca. 65 % der Feststoffe ab. Durch die Dosierung von 0,19 mg Eisen wird jedoch schon eine Steigerung auf fast 80 % erreicht. Die weitere Erhöhung der Eisenmenge bringt sogar ca. 95 % Abtrennleistung, wobei zwischen 0,93 mg und 1,85 mg Eisen keine nennenswerte Verbesserung mehr stattfindet.

In Bild 6.13 ist die gleiche Versuchsreihe mit 200 mg PAK/l dargestellt. Es wurden jedoch zwei weitere Konzentrationsschritte für das Eisen bei 0,02 mg/l und 3,71 mg/l hinzugefügt.

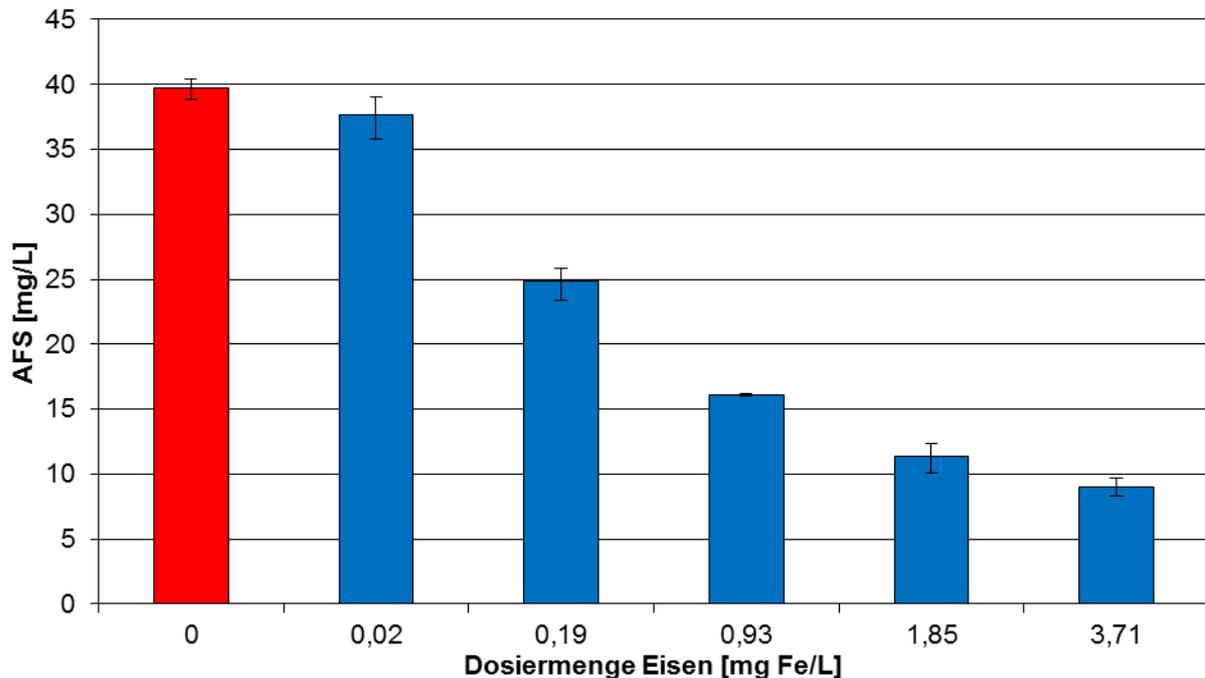


Bild 6.13: Flockung von 200 mg PAK/l mit FeCl₃ (40 %)

Allein die Referenzprobe zeigt schon einen Abscheidegrad von 80 % und erst ab der Zugabe von 0,93 mg Eisen wird eine Steigerung auf über 90 % erreicht. Zwischen den Feststoffgehalten im Überstand nach Zugabe von 1,85 mg und 3,71 mg Eisen ist kaum ein Unterschied festzustellen.

Insgesamt ist zu beobachten, dass die Vorbehandlung der Pulveraktivkohle mit relativ geringen Mengen FeCl₃ durchaus eine Verbesserung der Absetzeigenschaft bewirkt. Es bilden sich dennoch keine großen Flocken, sondern eher feinkörnige Agglomerate.

Ursache für die gesteigerte Abtrennung der PAK in der Referenzprobe von 60 % bei 20 mg PAK/l auf 80 % bei 200 mg PAK/l könnte die dichtere Anordnung der PAK-Partikel bei höheren Konzentrationen sein. So schließen sich einzelne Partikel schneller zu größeren Agglomeraten zusammen, als es bei niedrigeren Konzentrationen der Fall ist.

Flockung mit Polymeren

Aus Bild 6.14 geht hervor, dass sich die 60 mg PAK/l bei der reinen Zugabe von Polymer weder von den anionischen, noch von den kationischen Polymeren in einem nennenswerten Maß abtrennen lassen. Besonders das anionische Polymer A 53.2 scheint kaum Wirkung zu zeigen und wurde deshalb im folgenden Absetzversuch nicht mehr eingesetzt.

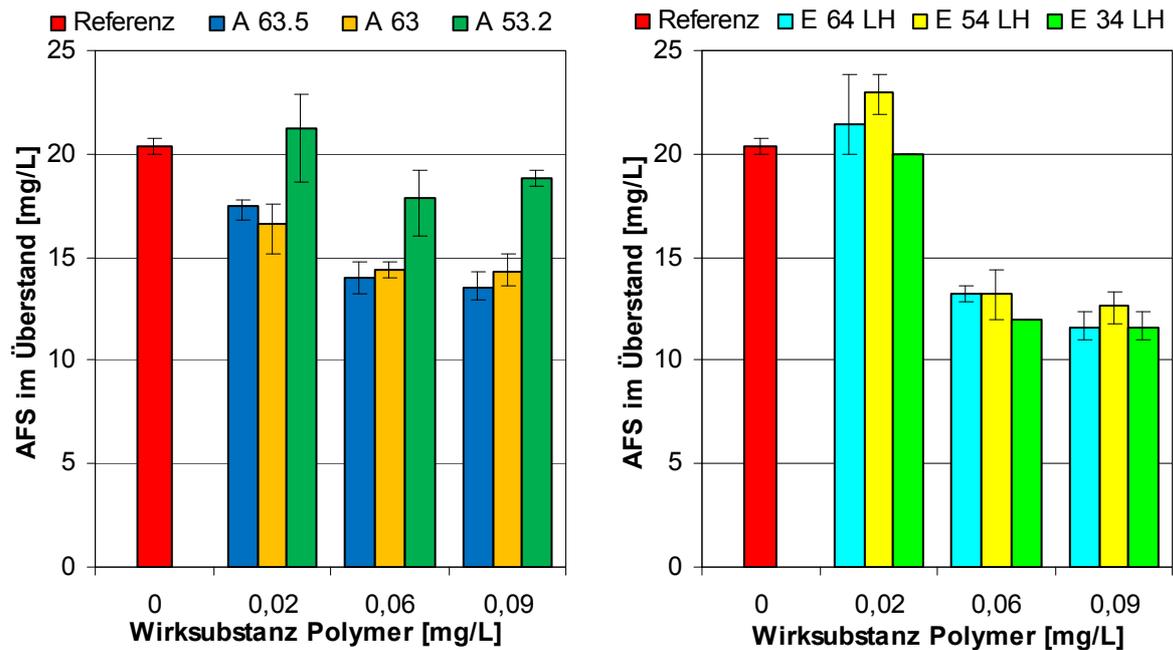


Bild 6.14: Flockung von 60 mg PAK/l mit je drei anionischen Polymeren (links) und drei kationischen Polymeren (rechts)

Es ist auch ersichtlich, dass erst ab Dosiermengen von 0,06 mg des jeweiligen Polymers eine leichte Steigerung der Abtrennleistung erfolgt. Im Vergleich zu der Referenz mit ca. 65 % liegen die Polymere dann zwischen 75 % und 80 % Abtrennung. Eine Steigerung der Polymerzugabe auf 0,09 mg/l brachte zwar keine Verbesserung, jedoch wurde die gleiche Menge für den folgenden Versuch verwendet, um im Bereich des erwarteten Optimums der Dosierung zu liegen.

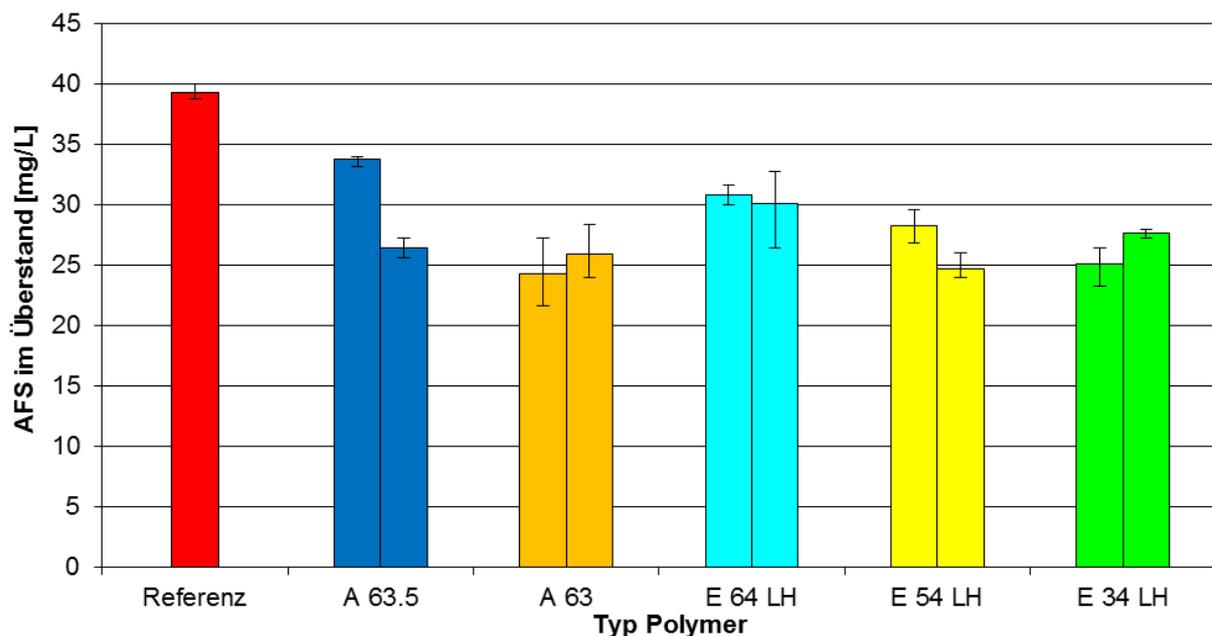


Bild 6.15: Flockung von 200 mg PAK/l mit je 0,09 mg/l Wirksubstanz Polymer

Im Flockungsversuch mit 200 mg PAK/l zeigte abermals kein Polymer eine deutliche Verbesserung der Abtrennleistung im Vergleich zur Referenzprobe.

Aus diesen Versuchen wurde ersichtlich, dass die getesteten Polymere allein nicht in der Lage sind, die Absetzeigenschaften der Pulveraktivkohle zu verbessern. Einzig das Flockenbild wurde im Vergleich zu den Versuchen mit der Eisen-Dosierung positiv beeinflusst. So bildeten die anionischen Polymere kompakte Agglomerate mit ca. zwei bis drei Millimetern Durchmesser, während die kationischen Polymere eher flache verästelte Flocken bildeten. Es wurden nicht alle PAK-Partikel zu Flocken zusammengefasst, weshalb immer ein deutlich sichtbarer Feinanteil der PAK in Schwebelag blieb.

Durch Ihre kompaktere Ausbildung setzten sich die Flocken der anionischen Polymere etwas schneller ab als die verästelten kationischen Flocken.

In beiden Fällen waren die Flocken jedoch sehr instabil und wurden schon bei geringem Energieeintrag durch Rühren wieder zerschlagen.

Flockung mit Hilfe einer Kombination aus Eisen(III)-Chlorid und Polymeren

Für die Absetzversuche mit einer Kombination aus FM und FHM wurden die optimalen Dosiermengen aus den vorangegangenen Versuchen verwendet. Auf Versuche mit den niedrigen PAK-Konzentrationen 20 mg/l bzw. 60 mg/l wurde jedoch verzichtet.

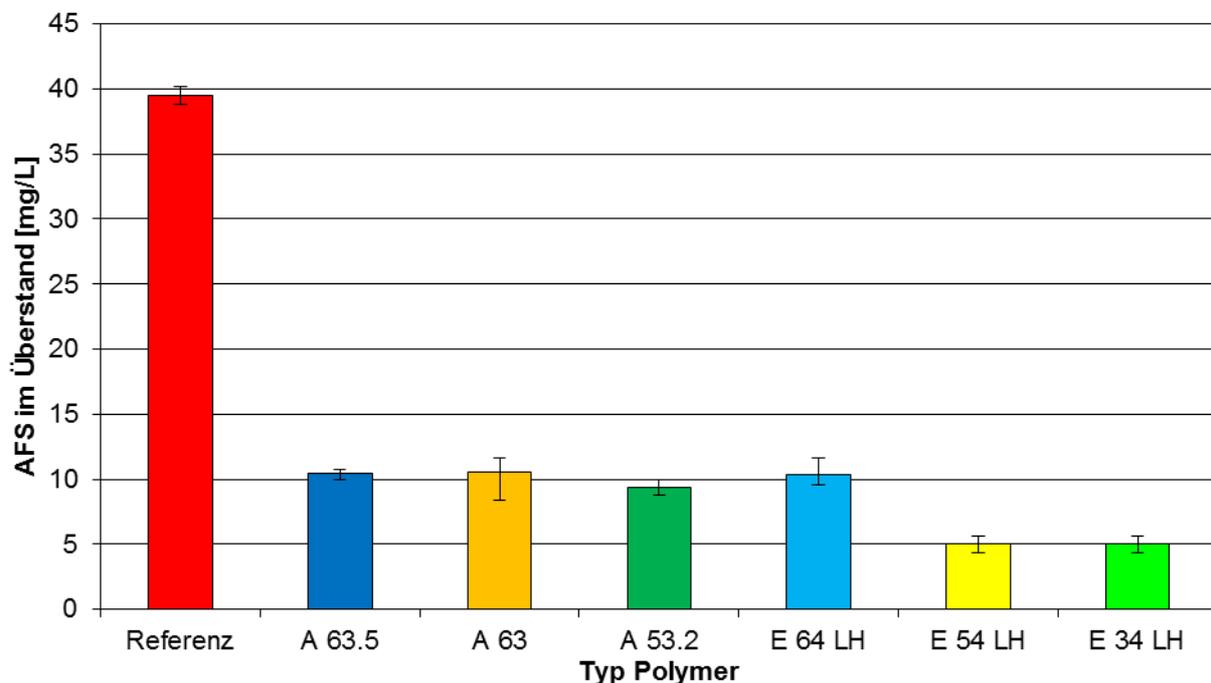


Bild 6.16: Flockung von 200 mg PAK/l mit 1,85 mg Fe/l und 0,09 mg/l Wirksubstanz Polymer

Auf den ersten Blick scheint die Kombination aus FeCl_3 und Polymeren, wie in Bild 6.16 dargestellt, ein sehr gutes Absetzen der Feststoffe zu bewirken. Im Falle der anionischen Polymere konnten bis zu 95 % der Feststoffe abgetrennt werden. Die kationischen Polymere bewirkten scheinbar bis zu 97 % Abtrennung.

Allerdings war bei den kationischen Polymeren eine starke Haftung der Flocken an den Glaswänden der Imhoff-Trichter zu beobachten, sodass die niedrigen AFS-Werte im Überstand nicht alleine durch die Sedimentation der Flocken, sondern auch durch eine starke Anlagerung an den Glaswänden zustande kamen.

Vergleicht man die Werte aus Bild 6.16 nun mit denen der Flockung mit FeCl_3 ohne Polymer aus Bild 6.13 wird deutlich, dass die Kombination aus FM und FHM in diesem Fall tatsächlich zu keiner Verbesserung des Absetzverhaltens geführt hat. Schon bei geringen Mengen an Eisen konnte eine Abtrennleistung von über 90 % erzielt werden.

Um eine Unter- bzw. Überdosierung des Polymers zu überprüfen, wurde exemplarisch ein weiterer Versuch mit einer Konzentrationsreihe von 0,005 mg/l bis 0,19 mg/l Wirksubstanz des anionischen Polymers A 63.5 durchgeführt, da dieses Polymer ebenso wie das Polymer A 63 gute Ergebnisse im Vergleich zu den restlichen Polymeren lieferte. Bild 6.17 zeigt die Auswertung.

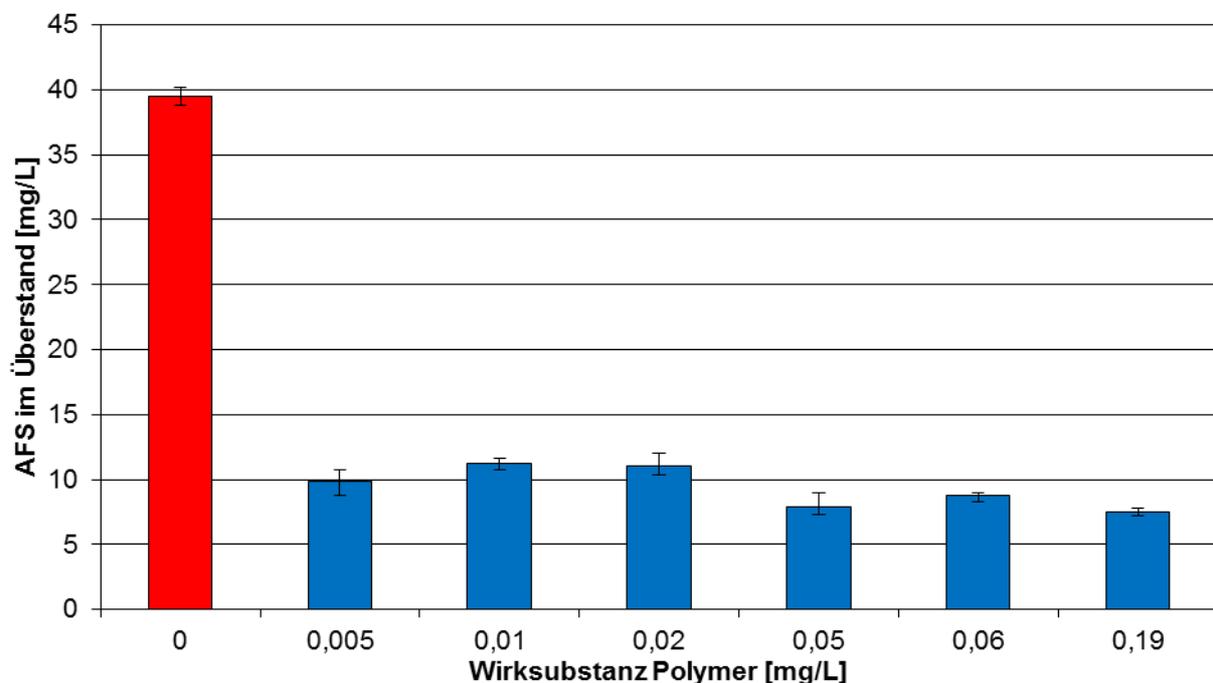


Bild 6.17: Flockung von 200 mg PAK/l mit 1,85 mg Fe/l und dem anionischen Polymer A 63.5

Keine Probe, egal welcher Konzentration, zeigt eine eindeutige Verbesserung der Absetzeigenschaften im Vergleich zur reinen Eisen-Dosierung.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die ausgewählten Polymere in den geprüften Dosiermengen zur weitergehenden Flockenbildung ungeeignet sind. Die alleinige Dosierung von FeCl_3 zeigte schon sehr gute Ergebnisse in Bezug auf die Absetzbarkeit der PAK.

Es ist möglich, dass durch die Verdünnung der Konzentrate die Wirksubstanzen des Polymers zu niedrig sind, um einen sichtbaren Effekt auf das Flockungsverhalten zu haben. Die Verdünnung war jedoch nötig, um die Polymere besser handhaben zu können. Verglichen mit in der Großtechnik eingesetzten Konzentrationen liegen die hier gewählten Mengen eher an der unteren Konzentrationsgrenze (MENZEL, 1997). Des Weiteren ist es auch möglich, dass diese Polymer-Typen für diesen Anwendungsfall und das vorliegende Abwasser ungeeignet sind. Es sind somit weitere Testreihen notwendig, in denen auch Polymere anderer Hersteller und mit verschiedenen molekularen Eigenschaften untersucht werden. Zum Beispiel könnte eine gezielte Variierung von Ladung, Kettenlänge der Polymere und dem Grad der Verzweigung untersucht werden. Dies war leider aus Mangel an Herstellerinformationen in den durchgeführten Versuchen nicht möglich.

Versuche mit Polymeren der Firma SEPAR CHEMIE GmbH

Wegen der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse mit den zur Verfügung gestellten Polymeren der Firma Reiflock, wurden weitere Hersteller von Polymeren kontaktiert. Produkte der Firma SEPAR CHEMIE GmbH zeigten bei Vortests gute Ergebnisse. Somit wurde entschieden, weitere und detaillierte Testreihen mit diesen Flüssigpolymeren durchzuführen. Im Folgenden werden die wesentlichen Erkenntnisse der Untersuchungen zusammenfassend dargestellt. Im Rahmen einer am ISWA der Universität Stuttgart durchgeführten Studienarbeit (WEINBRENNER, 2012) sind u.A. die Ergebnisse im Detail zu finden.

Tabelle 6.4 zeigt die vom Hersteller anhand von Vorabtests ausgewählten Flüssigpolymere der Firma SEPAR CHEMIE GmbH. Es handelt sich ausschließlich um kationische Produkte, deren Molekularstruktur lang bzw. stark verästelt ist und deren nach außen wirkende Ladung im schwachen Bereich liegt. Produkte mit höherer Ladung zeigten ebenfalls gute Ergebnisse, waren aber sehr schlecht zu verarbeiten und haben zu starkem Anhaften sowie Verkleben von Laborgeräten geführt, so dass entschieden wurde, diese nicht in die weiteren Testreihen aufzunehmen. Anionische Produkte haben mit und ohne Zugabe von Eisen(III)-Chlorid nur sehr schlechte Ergebnisse erzielt, so dass hier keines genauer untersucht wurde.

Tabelle 6.4: Übersicht der verwendeten SEPAR CHEMIE Flüssigpolymere

Kationisches Polymer		
K9-10	K14-10	K14-15
hochmolekular, schwach geladen (10 %)	stark verästelte Molekülstruktur, schwach geladen (10 %)	stark verästelte Molekülstruktur, mittel-schwach geladen (15 %)

Im Gegensatz zu den Testreihen mit den Produkten der Firma Reiflock, wurde nun nicht mehr der Feststoffanteil im Überstau betrachtet, sondern der zeitliche Verlauf der Trübung auf einer festen Höhe im zuvor gerührten Becherglas. Die Trübung wurde mit dem Messgerät ODEON (SN-ODOEA-0189) der Firma Neotek – Ponsel durchgeführt. Dazu wurden die JAR-Tests wie gehabt durchgeführt und zusätzlich die Trübungssonde in das zu testende Becherglas getaucht. Direkt nach dem Abschalten des Rührwerks wurde die Abnahme der Trübung jede Minute notiert. Somit kann besser beurteilt werden, wie schnell sich PAK- bzw. die Feststoffflocken absetzen. Jedoch ermöglicht diese Methode keinen Rückschluss mehr auf die PAK/Feststoff-Konzentrationen. Um dennoch die beiden Polymersorten vergleichen zu können, wurde das Reiflock Polymer A63.5 mit in die Testreihen der SEPAR CHEMIE Produkte aufgenommen. Auch wurden nun neben der PAK Norit SAE Super auch die PAK Donau Carbon Carbopal AP mit den verschiedenen Polymerprodukten getestet. Bild 6.18 zeigt den verwendeten Aufbau um mittels Trübung die Absetzeigenschaft von PAK-Abwassergemischen zu bewerten.

**Bild 6.18: Messstand zur Bestimmung der Absetzeigenschaft mittels Trübungsmessung**

Anfangs wurden verschiedene Konzentrationen von Eisen (1 mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l) bei einer festen Polymermenge von 0,4 mg bezogen auf einen Liter Nachklärbeckenablauf mit einer Zugabe von 1 g PAK untersucht. Da Dosiermengen von ca. 2 mg/l sich bei bereits bestehenden Kläranlagen mit PAK-Dosierung als geeignet erwiesen haben, wurde dies als Ausgangsbasis verwendet. Ebenso sind Polymermengen von ca. 0,3-0,5 mg/l durchaus üblich, um eine stabile Flockenbildung zu ermöglichen, so dass hier 0,4 mg/l ausgewählt wurden.

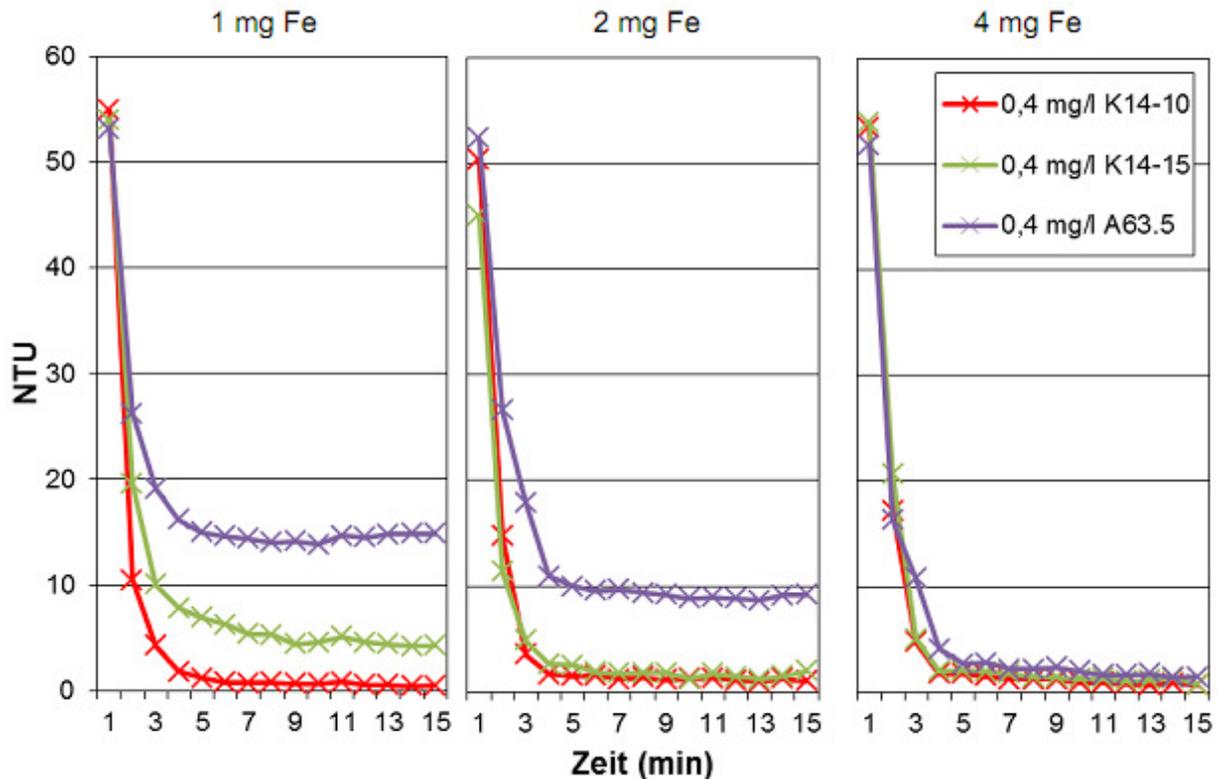


Bild 6.19: Einfluss der Eisenzugabe auf die Flockenbildung und Absetzeigenschaften

Bereits die Zugabe von 1 mg Wirksubstanz Fe zu 1 g PAK, bezogen auf einen Liter Kläranlagenablauf (mit ca. 5 mg/L an Feststoffen), zeigt für das SEPAR CHEMIE Polymer K14-10 sehr gute Absetzeigenschaften verglichen zu dem Produkt K14-15 und dem Reiflock A63.5. Die Zugabe von insgesamt 2 mg/l Fe zeigt nun auch annähernd gleiche Resultate für das K14-15 wie zuvor für das K14-10 bei nur 1 mg/l. Das A63.5 setzt sich weiterhin nicht gut ab und ein gewisser Anteil bleibt auch nach 15 min in Schwebelage. Erst bei einer Eisenkonzentration von 4 mg/l wird ein relativ gutes Absetzen der PAK-/Schlammflocken mit dem Polymer A63.5 erzielt.

Als nächstes wurde bei 1 mg/l Fe die Polymerkonzentration auf 0,8 mg/l bzw. 1,2 mg/l erhöht. Das folgende Bild 6.20 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihen zusammenfassend. Zusätzlich wurde noch das hochmolekulare Polymer K9-10 getestet.

Eine Erhöhung der Polymermengen verschlechterte die Flockenbildung und das Absetzverhalten deutlich im Falle des K14-10 und K14-15. Lediglich für das A63.5 zeigte sich eine verbesserte Wirkung bei 1,2 mg/l, die aber nicht den Effekt von 0,4 mg/l Polymer mit 4 mg/l Fe erreichen konnte (siehe Bild 6.19). Das Polymer K9-10 zeigt einen schlechteren Effekt als die verwandten Produkte K14-10 und K14-15. Dies konnte bereits bei Vortests beobachtet werden.

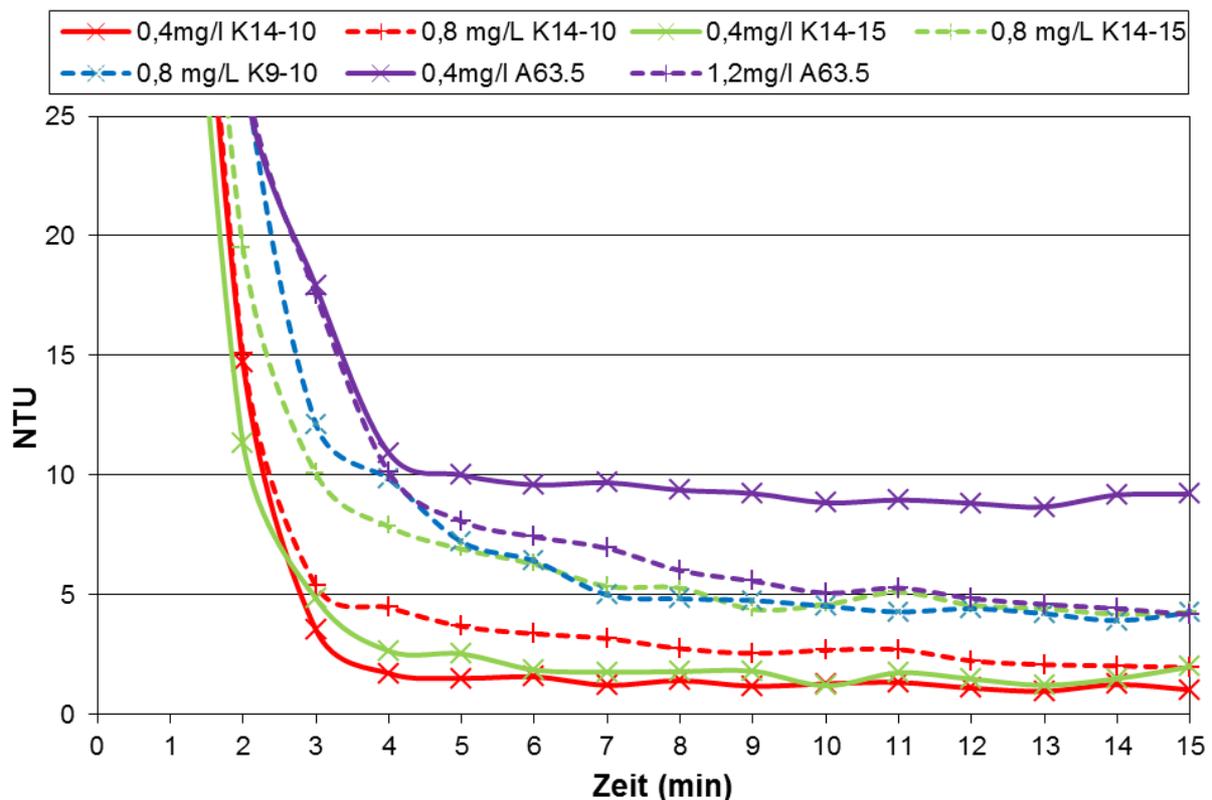


Bild 6.20: Wirkung unterschiedlicher Polymermengen auf die Flockenbildung bei 1 mg/l Fe

Das Polymer K14-10 zeigt, wie bereits bei der Eisen-Testreihe (Bild 6.19), ohne Zweifel die besten Flockenbildungseigenschaften und das beste Absetzverhalten.

Bild 6.21 zeigt die Flockungs- und Absetzeigenschaften der PAK Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP im direktem Vergleich. Zwecks besserer Darstellung wird nur der Bereich kleiner 10 NTU dargestellt. Im oberen Bereich verhalten sich die unterschiedlichen PAK-Sorten auch trotz unterschiedlicher Eisenzugabe sehr ähnlich.

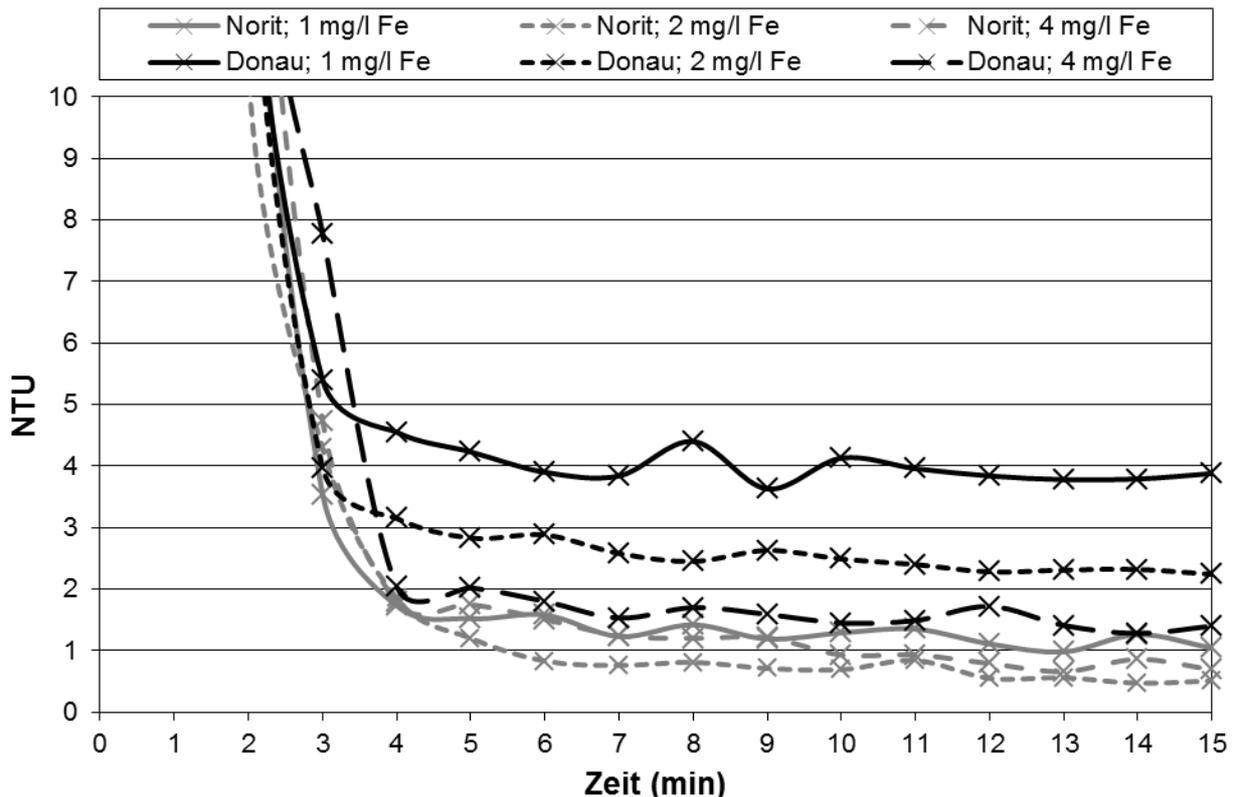


Bild 6.21: Vergleich der Flockungseigenschaften zwischen Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP (1 g PAK, 0,4 mg/l Polymer K14-10)

Nach ca. 4-5 min Absetzzeit ist für alle Testreihen annähernd der Endwert nach einer Zeit von 15 min erreicht.

Im Vergleich zur PAK Donau Carbon Carbopal AP, zeigt die Norit SAE Super etwas bessere Absetzeigenschaften bei variablen Eisenmengen und einer Polymerzugabe von 0,4 mg/l.. Vermutlich liegt der Grund hierfür im unterschiedlichen Ausgangsmaterial zur Herstellung der PAKs. Die SAE Super basiert auf Holz und Torf als Rohstoff, während die Carbopal AP vorwiegend aus Braunkohle gewonnen wird. Auch ist gut zu erkennen, dass bei beiden PAK-Produkten die Absetzbarkeit mit zunehmender Eisenmenge zunimmt.

Anhand der Erkenntnisse wird entschieden, für den Versuchsbetrieb das Polymer SEPAR CHEMIE K14-10 und alternativ das K14-15 einzusetzen. Dabei wird Eisen(III)-Chlorid mit einer Dosierung von 2 mg/l Fe und Flockungshilfsmittel mit 0,4 mg/l Polymer hinzugegeben.

6.3.2 Korngrößenverteilung der ausgewählten PAK

Die Partikelgröße bzw. die Verteilung der Partikelgrößen eines Stoffes, ist für dessen Abtrennung einer der bedeutendsten Parameter. Für Sedimentationsverfahren steigt die Absetzgeschwindigkeit mit zunehmendem Partikeldurchmesser. Folglich setzen sich größere Partikel eines Stoffes leichter und schneller ab. Ähnliches gilt für die Flotation. Je größer hier die zu entfernenden Partikel sind, desto leichter können sich Luftbläschen anlagern, welche für den nötigen Auftrieb sorgen. Sind die Partikel wiederum sehr groß bei einer Dichte größer Eins, besteht die Gefahr, dass diese im Flotationsraum absinken. Bei den Filtrationsverfahren ist es notwendig die Partikelgrößen eines Stoffes zu kennen, damit das Filtermedium richtig ausgewählt werden kann. Sofern sich kein Filterkuchen bildet, bestimmt die Spaltöffnung des Filtergewebes die untere Abscheidegrenze.

Die Hersteller von Pulveraktivkohle messen die Partikelgrößenverteilung regelmäßig für einzelne Produktionschargen und stellen diese auf Anfrage zur Verfügung. Allerdings ist oft unbekannt, mit welcher Methode und wie präzise diese Messungen stattfinden. Zudem fehlen häufig die zugehörigen Rohdaten, so dass ein Vergleich mit anderen Datensätzen sehr schwierig ist. Messungen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurden mit einem Laserbeugungsspektrometer (Malvern Mastersizer 2000) durchgeführt. Um gebildete Agglomerate wieder aufzubrechen, wurden die Proben zuvor jeweils für wenige Minuten mittels Ultraschall behandelt und homogenisiert.

Tabelle 6.5 gibt den D_{10} , D_{50} und D_{90} -Wert der beiden getesteten PAK-Sorten an. Die Ergebnisse der eigenen Partikelgrößenanalysen der beiden getesteten PAK-Sorten sind im folgenden Bild 6.22 dargestellt.

Tabelle 6.5: D_{10} , D_{50} und D_{90} -Werte der getesteten PAK-Sorten

	Norit SAE Super	Donau Carbon Carbopal AP
D_{10} [μm]	3,92	4,78
D_{50} [μm]	25,35	25,68
D_{90} [μm]	98,41	68,61

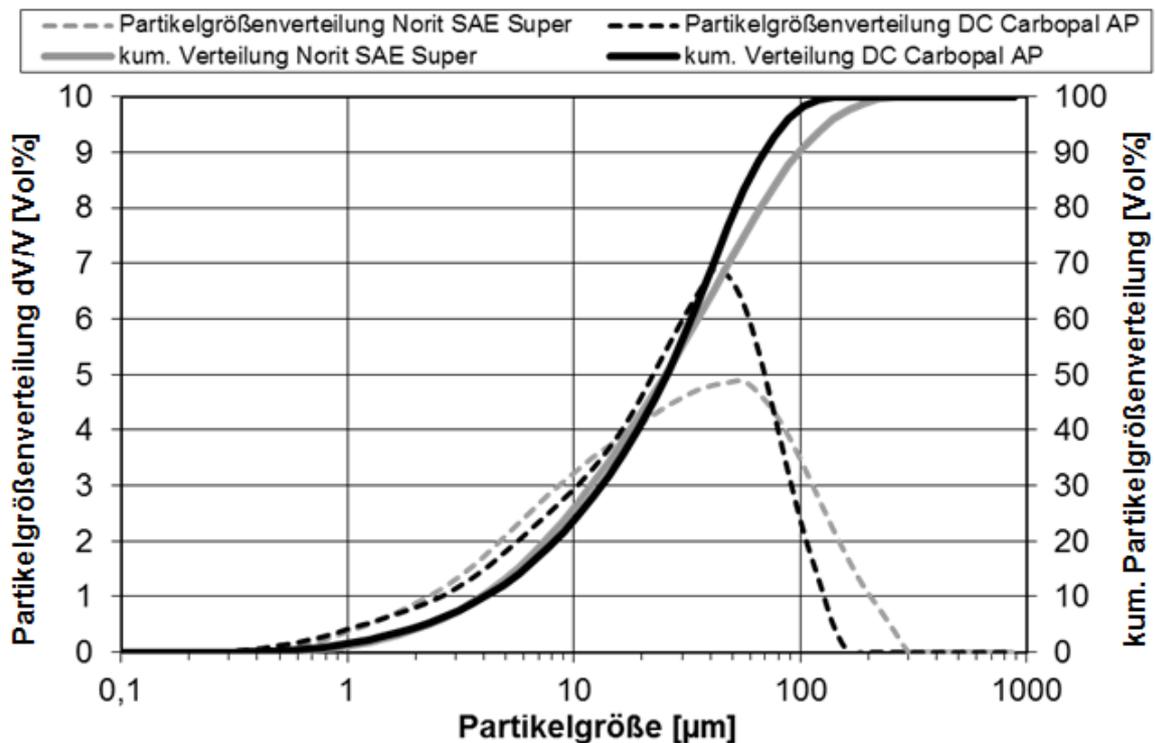


Bild 6.22: Partikelgrößenanalysen Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP (eigene Analysen)

Der Median der Korngrößenverteilung (D_{50} -Wert) ist mit ca. 25 µm nahezu identisch. Auch die D_{10} -Werte liegen eng beieinander. Die Pulverkohle Norit SAE Super hat jedoch einen leicht höheren Feinanteil. Der D_{90} -Wert der Norit PAK erreicht fast 100 µm und ist somit deutlich höher als der des Donau Carbon Produktes.

Anhand von Bild 6.22 wird deutlich, dass die PAK-Sorte Carbopal AP eine engere Partikelgrößenverteilung hat. Mit der Tatsache, dass diese Pulverkohle auch einen geringen Feinanteil hat, ist davon auszugehen, dass diese leichte Vorteile bei der Abtrennung zeigen könnte.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Partikelanalysen der Hersteller der PAK-Sorten mit denen der eigenen Messungen verglichen. Bild 6.23 zeigt die kumulierte Partikelgrößenverteilung und Volumenverteilung der PAK-Sorte Norit SAE Super und Bild 6.24 der PAK-Sorte Carbopal AP.

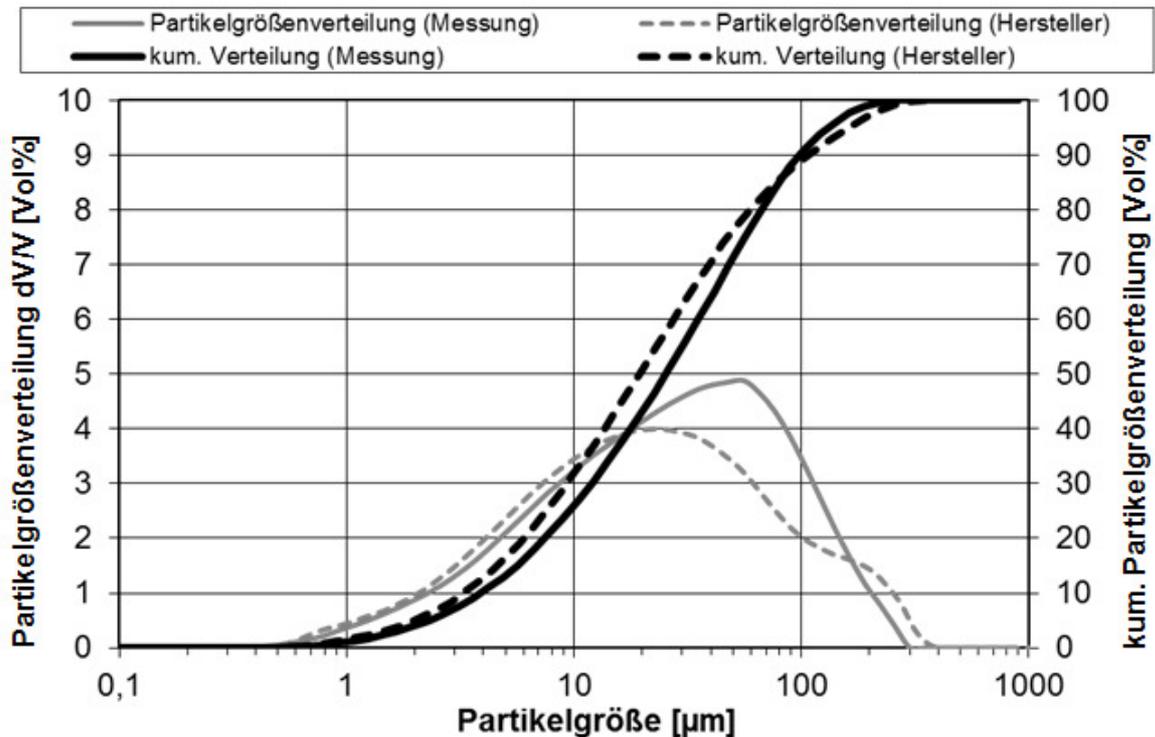


Bild 6.23: Partikelanalyse NORIT SAE Super – Herstellerangabe und eigene Messung

Im Vergleich mit den eigenen Messungen zeigen die Herstellerangaben der Norit SAE Super eine höhere Partikelgrößenverteilung im Bereich kleiner 80-90 µm. Der D_{50} -Wert liegt laut Produktblatt des Herstellers bei 15 µm (siehe Tabelle 6.5). Anhand einer Partikelanalyse des Herstellers für die bereitgestellte Produktionscharge ergibt sich ein D_{50} -Wert von ca. 20 µm. Die eigenen Messungen ergaben 25,7 µm.

Bei der PAK-Sorte Carbopal AP zeigen die eigenen Partikelanalysen einen höheren Anteil in der Feinfraktion kleiner 10 µm. Zwischen 10 und 60 µm zeigt sich ein gröberes Bild verglichen mit den Herstellerangaben, oberhalb ca. 60 µm wiederum ein feineres. Der D_{50} -Wert der eigenen Partikelanalyse liegt mit 26,7 µm ca. 6 µm höher. Daten für eine detaillierte Darstellung einer Volumenverteilung lagen vom Hersteller nicht vor.

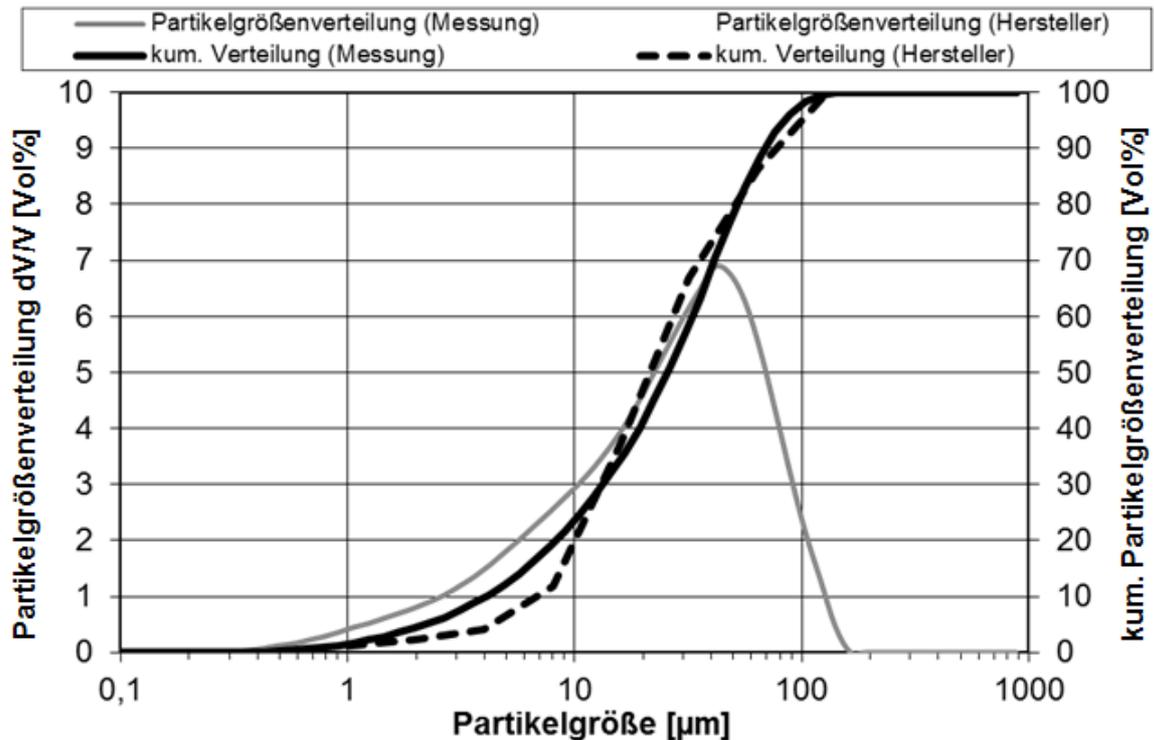


Bild 6.24: Partikelanalyse DC Carbopal AP - Herstellerangabe und eigene Messung

6.3.3 AFS-Nachweis mittels Membranfiltration

Zu Beginn der Laborversuche wurde die angewandte Messmethode zur Bestimmung der AFS und damit zum Nachweis von PAK überprüft. Hierzu wurden mehrere PAK-Suspensionen definierter Konzentrationen membranfiltriert und gravimetrisch überprüft. Zum Ansetzen einer definierten PAK-Suspension wurden zwei verschiedene Methoden getestet:

Methode 1: Einwaage der PAK-Menge, die zur Herstellung der gewünschten Konzentration notwendig ist (z.B. 10, 20, 50 mg), mit anschließendem Überführen und Auffüllen in Messkolben (1 L).

Methode 2: Herstellen einer höher konzentrierten Stammlösung (wie unter Methode 1 beschrieben) und anschließende Verdünnung auf die gewünschten Konzentrationen.

Die Auswertung wurde für eine PAK-Suspension, wie unter Methode 2 beschrieben, durchgeführt und ist nachfolgend dargestellt.

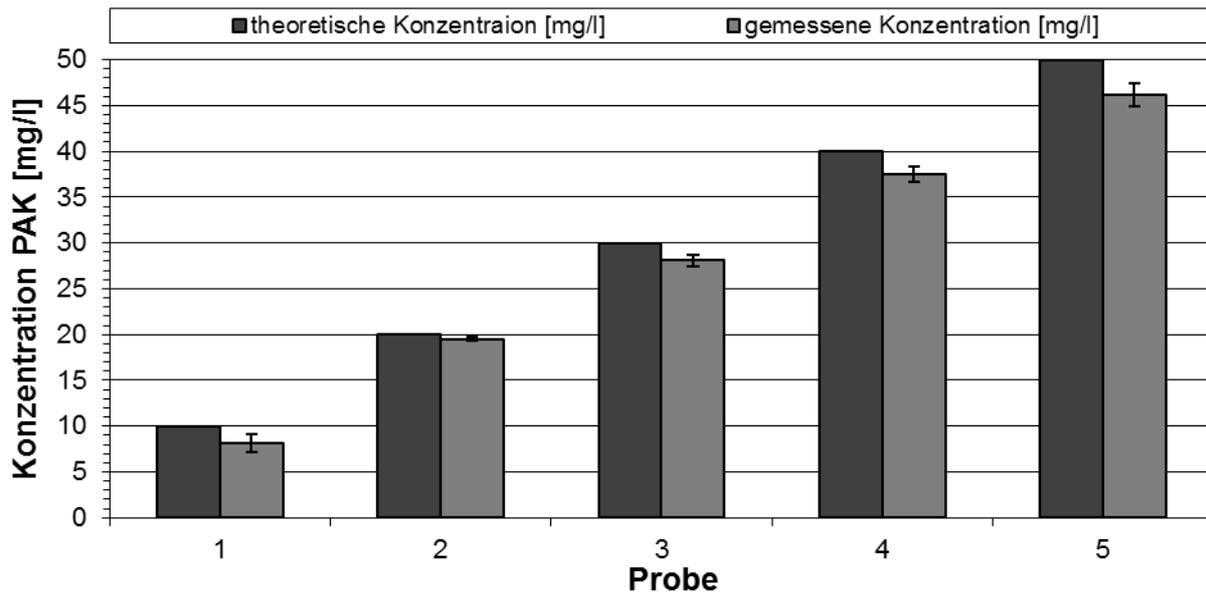


Bild 6.25: Nachweis von PAK durch Filtration nach DIN 38409-H2-2 Abschnitt 5.2

Tabelle 6.6: Daten zur Messreihe Nachweis von PAK durch Filtration

Probe	1	2	3	4	5
Einmischen (PAK) [mg]	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
Volumen Wasser [ml]	1000				
Theoretische PAK-Konzentration [mg/l]	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
Gemessene PAK-Konzentration (Dreifachbestimmung) [mg/l]	8,8	19,8	27,1	38,8	47,0
	6,6	19,4	28,8	36,8	47,3
	9,0	19,4	28,3	36,9	44,3
Mittlere PAK-Konzentration [mg/l]	8,1	19,5	28,1	37,5	46,2
Absolute Konzentrationsabweichung [mg/l]	1,9	0,47	1,9	2,5	3,8
Prozentuale Abweichung [%]	18,7	2,3	6,4	6,3	7,6
Wiederfindungsrate [%]	81,3	97,7	93,6	93,8	92,4

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ab einer PAK-Konzentration von 20 mg/l sehr gute Wiederfindungsraten nachgewiesen werden können. Die absolute Abweichung bewegt sich jeweils zwischen ca. 1 und 4 mg/l. Es ist davon auszugehen, dass die Verluste der PAK auf Anhaftungen an den Oberflächen der Laborgefäße (Messbecher, Glasflaschen, Zylinder) und an der Wand der Druckfiltration zurückzuführen sind. Ein noch gründlicheres Nachspülen mit destilliertem Wasser könnte hierbei zu verbesserten Wiederfindungsraten führen.

6.4 Planung, Aufbau und Betrieb des Testfeldes

6.4.1 PAK-Vorlagebehälter und PAK-Dosierung

Die Pulveraktivkohle wurde als PAK/Wasser-Suspension dosiert. Hierzu ist, je nach gewünschter Laufzeit und benötigter Endkonzentration, ein entsprechend großes Vorlagevolumen für die Suspension nötig. Um ein Absetzen der Pulverkohle zu vermeiden, muss zudem für eine ausreichende Durchmischung der Suspension gesorgt werden,

Für die Berechnung des Vorlagevolumens sind verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen Variablen möglich. Im vorliegenden Fall lieferten die technischen Daten der zur Dosierung eingesetzten Exzentrerschneckenpumpe die nötige Konstante. Die Pumpe hat eine minimale Förderleistung von ca. 9,5 -/h. Daraus ergibt sich ein täglich benötigtes Vorlagevolumen von mindestens 228 -/d.

Zu Beginn der halbtechnischen Versuche standen zwei zylindrische Kunststoffässer mit eingebautem Rührwerk zur Verfügung, welche jeweils ein Volumen von 140 - aufwiesen. Das nutzbare Volumen betrug jedoch maximal nur ca. 120 - pro Behälter, da ab einem Füllstand < 20 - bauartbedingt keine Durchmischung des Behälters mehr stattfinden konnte. Somit war es nötig die Vorlage täglich zu füllen. Im unteren Bereich der Behälter befindet sich jeweils ein Kugelhahn an der Wandung. Über diese Kugelhähne wurde die PAK-Suspension radial abgepumpt. In Bild 6.26 ist der Aufbau der ersten PAK-Vorlagebehälter zu sehen.

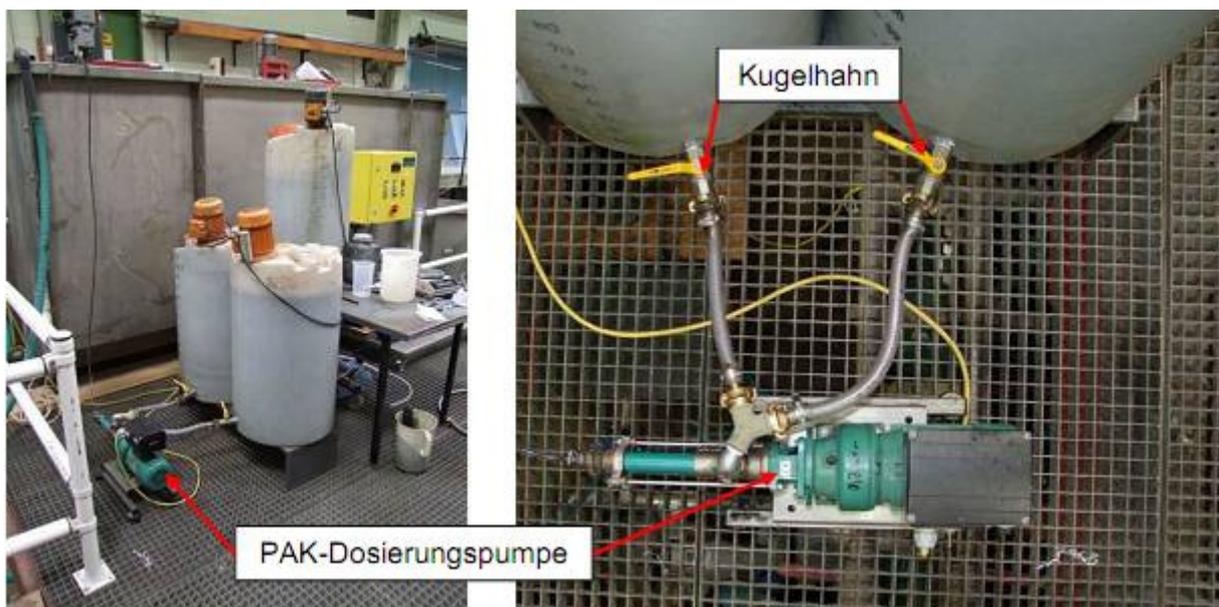


Bild 6.26: Aufbau der PAK-Dosierung mit zwei kleinen Vorlagebehältern

Da die Rührwerke eine kreisförmige Strömung erzeugten, konnten die Kohlepartikel wegen ihrer Trägheit nur schlecht senkrecht zur Strömungsrichtung aus dem Behälter gepumpt werden. Als Folge wurden Konzentrationsunterschiede zwischen der Suspension im Behälter und am Auslass der Dosierleitung festgestellt.

Das tägliche Füllen der PAK-Vorlage erwies sich als sehr aufwändig. Daher wurde ein größerer Behälter beschafft, um die Laufzeit der Dosierung zu erhöhen. Die Wahl fiel auf ein zylindrisches Edelstahlbecken mit einem Volumen von ca. 1,05 m³. Um in diesem großen Volumen eine ausreichende Durchmischung sicher zu stellen wurde eine Tauchpumpe installiert, welche über eine Rohrleitung eine starke Kreislaufströmung erzeugt. Der neue Vorlagebehälter ist in Bild 6.27 zu sehen. Rechts ist die zur Durchmischung verwendete Tauchpumpe zu sehen. Außerdem ist hier der Größenunterschied zu den zuvor verwendeten Behältern gut zu erkennen.

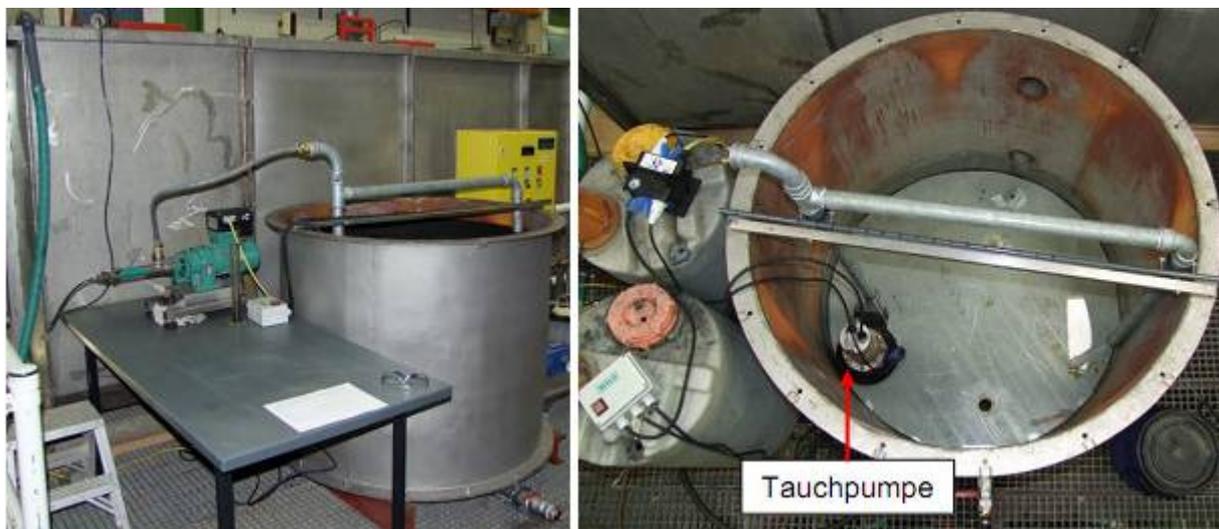


Bild 6.27: Aufbau der neuen PAK-Dosierstation mit neuem Vorlagebehälter

Damit eine Entmischung der PAK-Suspension am Behälterausslass vermieden wird, wurde die Dosierpumpe über ein T-Stück an die erwähnte Rohrleitung so angeschlossen, dass der Anschluss zur Pumpe in Strömungsrichtung liegt. Zudem liegt somit gleich etwas Vordruck an der Dosierpumpe an.

6.4.2 Kontaktreaktor und Eisensalz-Dosierung

Für den Adsorptionsvorgang wurde ein Becken mit zwei räumlich getrennten Zonen konzipiert, welches in Bild 6.28 dargestellt ist. Das Becken ist rechteckig ausgeführt, wobei das Profil im Querschnitt am Boden zu einem Trapez zusammenläuft.

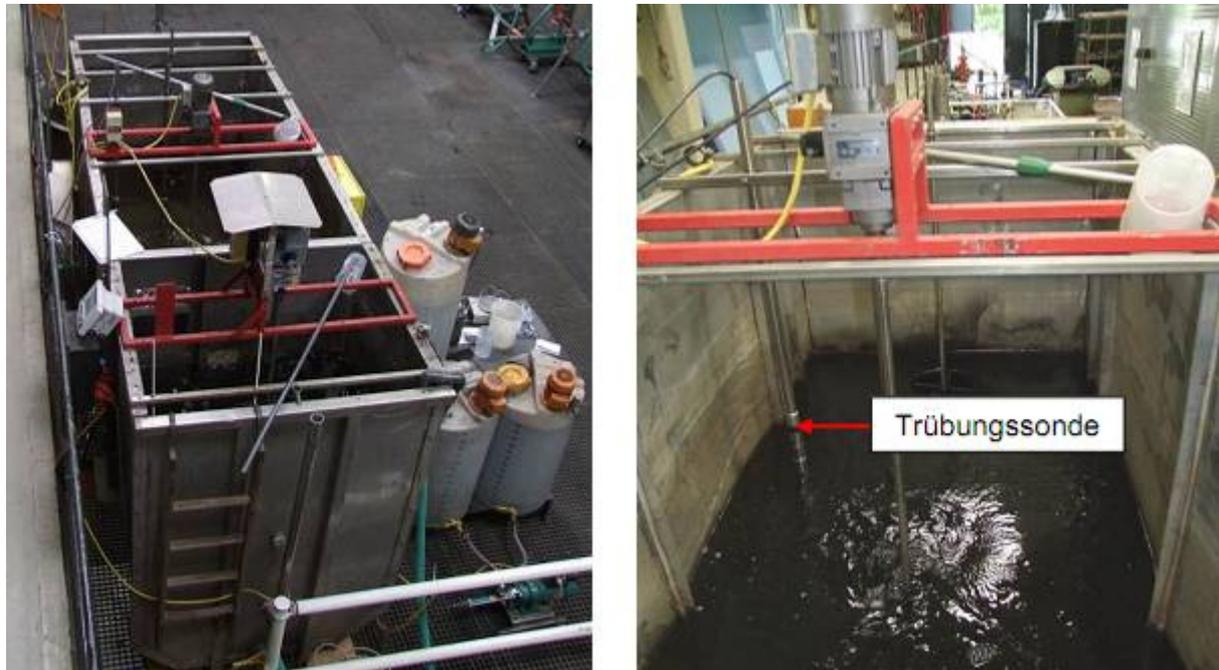


Bild 6.28: Übersicht über das Adsorptionsbecken

Die Mischzone dient dem Mischen der PAK-Suspension mit dem biologisch gereinigten Abwasser aus dem Ablauf des Nachklärbecken III des LFKW. Sie hat ein Nutzvolumen von ca. 1,3 m³ und verfügt über ein Propellerrührwerk zur Durchmischung.

Das Abwasser fließt aus einem Rohr von oben in das Becken, die PAK-Suspension träufelt direkt daneben über einen Schlauch in den turbulenten Bereich des Beckens. An der Trennwand zur Kontaktzone befindet sich eine Überfallkante, über welche das Abwasser/PAK-Gemisch in die Kontaktzone fließen kann. Um ein Überlaufen des Adsorptionsbeckens im Falle eines Pumpendefekts der Versuchsanlagen zu verhindern, befindet sich in der Mischzone noch ein Notüberlauf. Bild 6.29 zeigt die Mischzone mit der PAK-Dosierung.



Bild 6.29: Mischzone des Adsorptionsbeckens mit Detailansicht der PAK-Dosierung

In der Kontaktzone (Bild 6.28 rechts) befindet sich ein Nutzvolumen von ca. $2,4 \text{ m}^3$. Auch hier ist ein Propellerrührwerk installiert, um das Absetzen der PAK zu verhindern. Zusätzlich sind zwei optische Sonden zur Messung von Feststoffgehalt und Trübung im Adsorptionsbecken installiert. Der Ablauf des Adsorptionsbeckens besteht aus einem zylindrischen Überlaufkopf (Bild 6.30) in der Kontaktzone und einem damit verbundenen Verteilerrohr auf der Außenseite des Beckens.

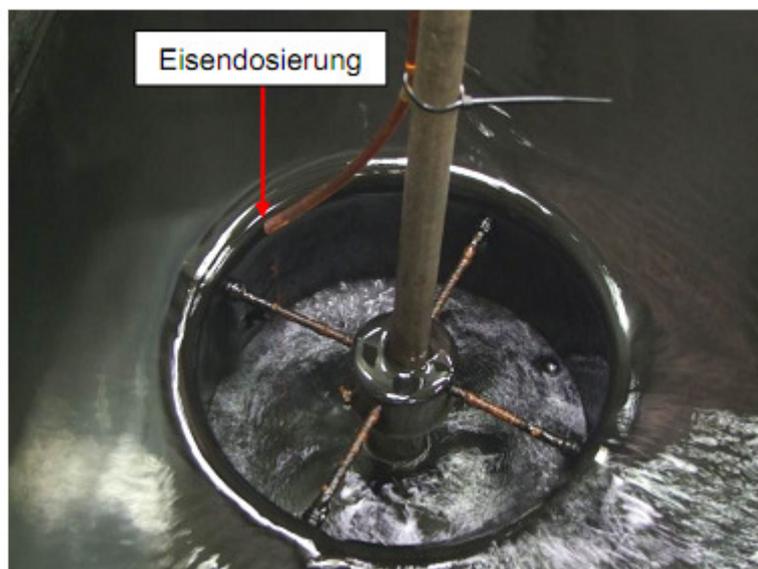


Bild 6.30: Überlaufkopf in der Mischzone des Adsorptionsbeckens mit Eisendosierung

Die Oberkante des Überlaufkopfs befindet sich in einer Höhe knapp unter dem Wasserpegel der Kontaktzone, so dass das Abwasser wie über eine Wehrkante in den Überlaufkopf fließt.

An das Verteilerrohr sind die fünf Versuchsanlagen Sedimentation, Lamellenabscheider, Mikrosieb, Tuchfilter und Flotation mit Schläuchen angeschlossen. Im Falle von benötigter Eisenzugabe wird diese mittels Membrankolbenpumpe direkt in den Überlaufkopf dosiert. Das Fällmittel wird als 40 %-ige Lösung dosiert. Durch die hohe Fließgeschwindigkeit in der an den Überlaufkopf angeschlossenen Rohleitung entsteht die benötigte Turbulenz zur Einmischung.

6.4.3 Polymer-Dosierung

Für die Polymerzugabe wird eine vollautomatische Dosierstation der Firma Reiflock Abwassertechnik GmbH verwendet. Die Anlage stellt die Gebrauchslösung je nach Bedarf aus Stammlösungen her und dosiert diese mittels eines statischen Mischers zu den Abwasserströmen der Testanlagenzuläufe.

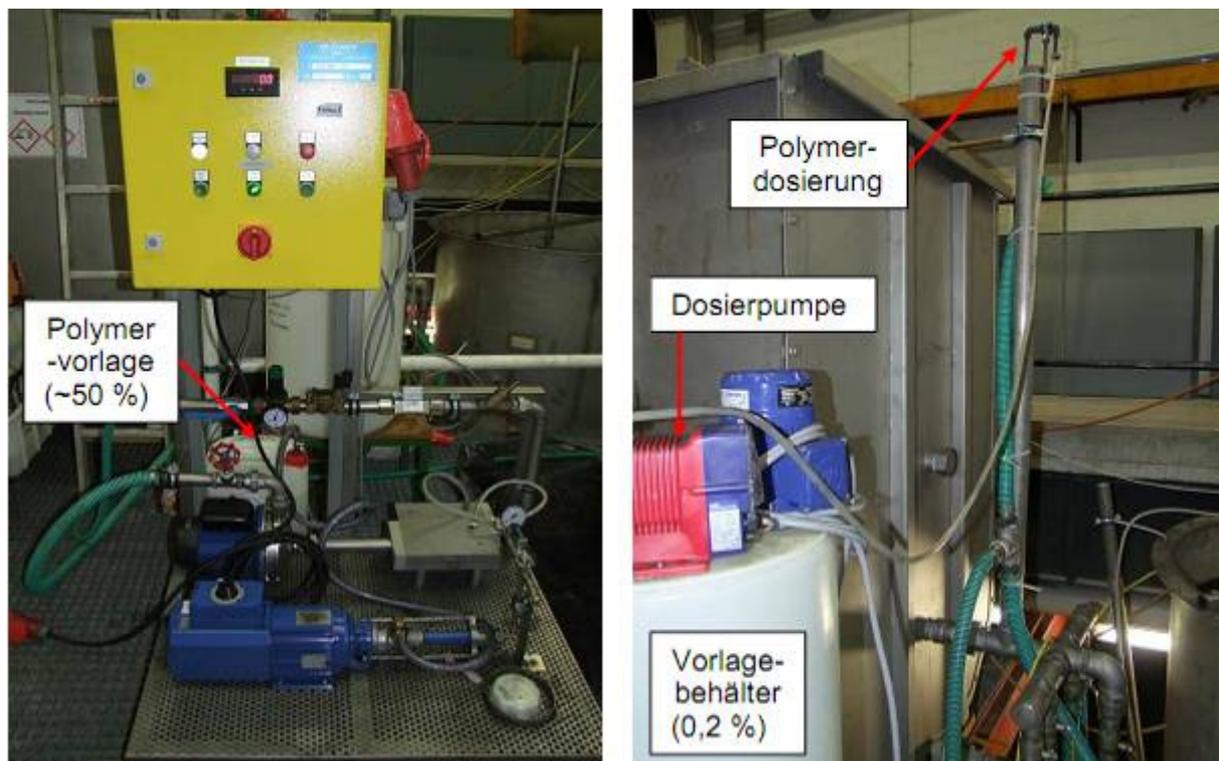


Bild 6.31: Vollautomatische Polymer-Dosierstation der Fa. Reiflock Abwassertechnik GmbH

6.4.4 PAK-Rückführung

Für den Betrieb mit der Rückführung der von den Testanlagen abgetrennten PAK ist es vorgesehen die Konzentratabläufe in einem vollständig durchmischten Pufferbecken zu sammeln, dort zu homogenisieren und dann kontinuierlich in den Kontaktreaktor zu pumpen.

Bild 6.32 zeigt den Aufbau der PAK-Rückführung. Mittels Exzentrerschneckenpumpen wird der hochkonzentrierte PAK-Schlamm in das Pufferbecken gepumpt. Die Abläufe des Tuchfilters und des Mikrosiebs können im Freispiegel direkt in das Pufferbecken abfließen. Letztlich konnten das Mikrosieb und der Tuchfilter aufgrund der zu hohen Feststoffbeladung und durch den Einsatz des Polymers nicht verwendet werden, so dass hier auch keine Rückführungsleitungen nötig waren. Der Flotatschlamm aus der Flotation kann ebenfalls direkt im Freispiegel in das Pufferbecken fließen. Dieses wird von einem Rührwerk ständig durchmischt, so dass sich kein PAK-Schlamm absetzen kann. Für den Fall, dass eine der Pumpen bzw. Zuleitungen zum Pufferbecken verstopfen sollte, wurde zur Sicherheit ein Trockenlaufschutz installiert, welcher die Förderpumpe zum Kontaktreaktor stoppen und dadurch schützen kann.

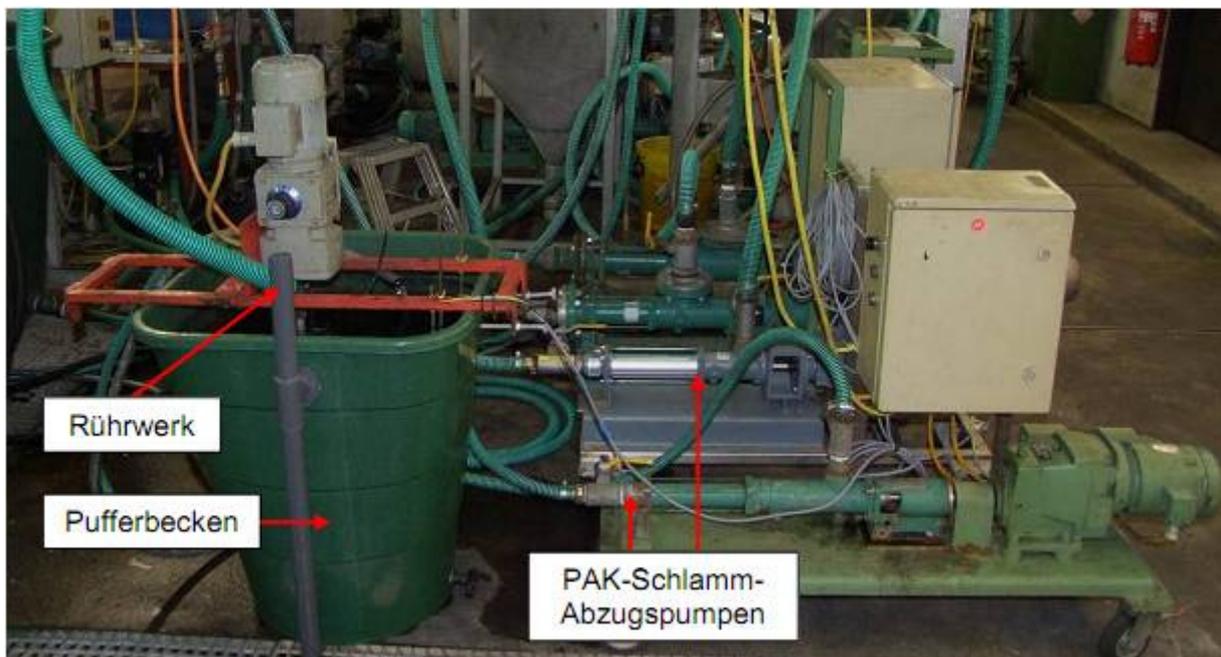


Bild 6.32: Übersicht des Aufbaus zur PAK-Rückführung

Bild 6.33 zeigt links das Pufferbecken mit den Sensoren für den Trockenlaufschutz und die Rohrleitung mit Pumpe vom Pufferbecken zum Kontaktreaktor. Rechts ist der Zulauf der PAK-Rückführung zum Kontaktreaktor zu sehen. Dieser ist im Bereich der PAK-Dosierung und des Nachklärbeckenzulaufs installiert.

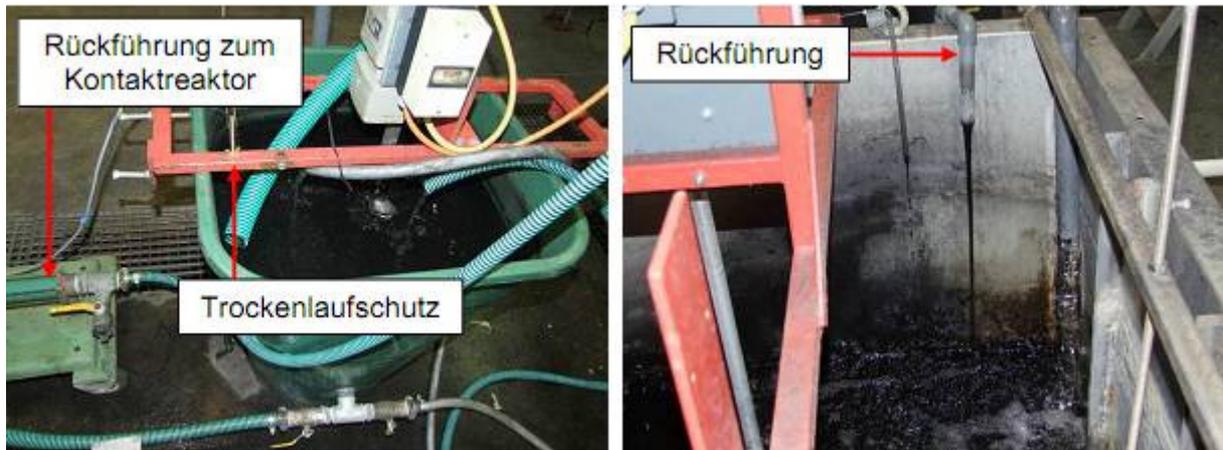


Bild 6.33: Pufferbecken für die Konzentratströme (links) und Kontaktreaktor-rücklauf (rechts)

6.4.5 Anschluss der Testanlagen

Der vollständig durchmischte Kontaktreaktor (siehe Kapitel 6.4.1) wird mit dem Ablauf des Nachklärbeckens III LFKW beschickt. Ein IDM zeigt den aktuellen Zufluss an. Über den höhenverstellbaren Überlaufstopp (VL) kann die korrespondierende Kontaktzeit der PAK mit dem Abwasserstrom eingestellt werden, von welchem die einzelnen Anlagen beschickt werden. Damit jede Testanlage exakt und zuverlässig mit einem definierten Volumenstrom beschickt werden kann, wird jede von einer separaten Exzentrerschneckenpumpe versorgt. Die PAK-Zugabe erfolgt mittels Exzentrerschnecken direkt in den Kontaktreaktor im Bereich des NKB-Zulaufs. Eisensalz kann bei Bedarf über eine Membrankolbenpumpe direkt in das Kontaktbecken oder in dessen Überlaufstopp dosiert werden. Für die Versuche ist die Verwendung von flüssigen Eisen(III)-chlorid vorgesehen. Für die Polymerzugabe wird eine vollautomatische Dosierstation der Firma Reiflock Abwassertechnik GmbH verwendet. Die Anlage stellt die Gebrauchslösung je nach Bedarf aus einer Stammlösung her und dosiert diese mittels eines statischen Mischers zu den Abwasserströmen der Testanlagenzuläufe.

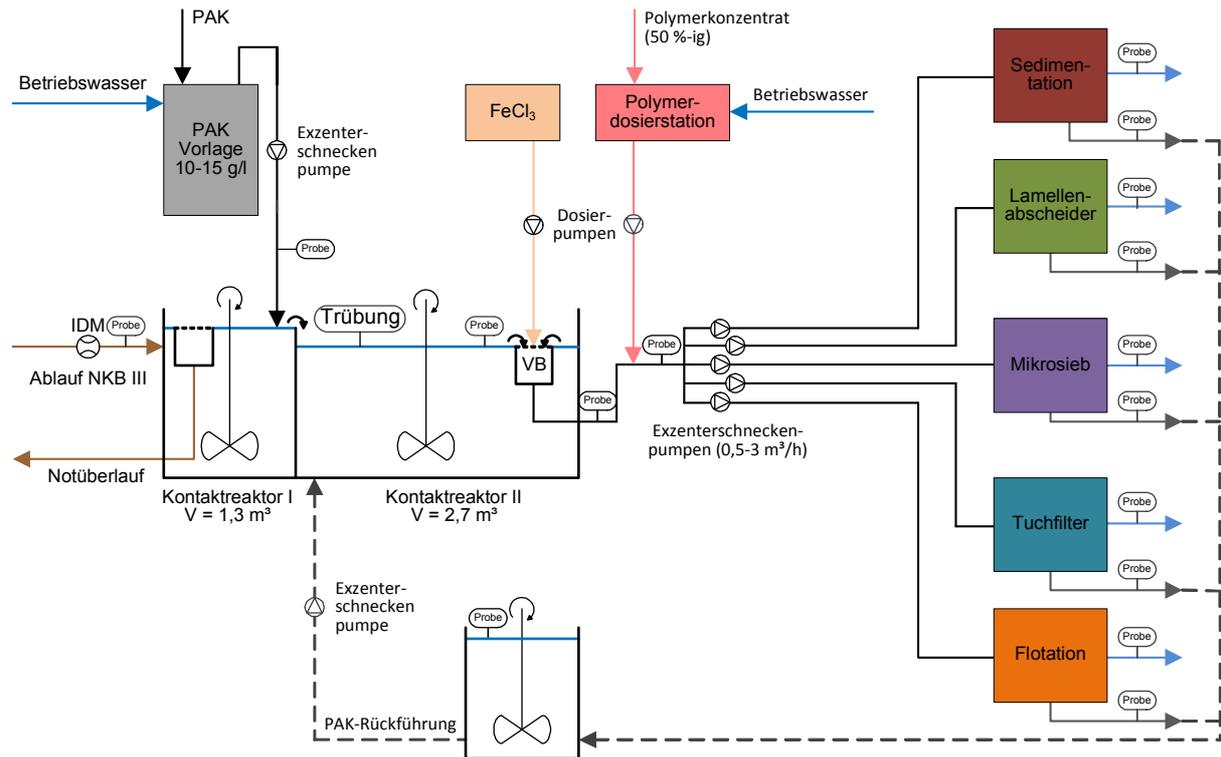


Bild 6.34: Vereinfachtes R+I-Schema des Testfeldes

6.4.6 Zeitliche Übersicht aller Projekt- und Versuchsphasen

Die folgende Tabelle gibt eine zeitliche geordnete Übersicht aller Projekt- und Versuchsphasen an.

Tabelle 6.7: Zeitliche geordnete Übersicht aller Projekt- und Versuchsphasen

Datum	PAK	Fällmittel	FHM
06.09.10 - 13.05.11	Planung, Bestellung und Aufbau der Testanlagen und Peripherie		
14.02.11 - 21.04.11	Untersuchungen der Fäll- und Flockungshilfsmittel im Labor		
16.05.11 - 20.06.11	ohne PAK	-	-
21.06.11 - 04.07.11	Anschluss und Inbetriebnahme der PAK-Dosierung		
05.07.11 - 14.07.11	20 mg/l Norit SAE Super	-	-
19.07.11 - 26.07.11	10 mg/l Norit SAE Super	-	-
27.07.11 - 05.08.11	10 mg/l Norit SAE Super	2,5 mg/l Fe Fe(III)Cl	-
09.08.11 - 19.08.11	20 mg/l Norit SAE Super	2,5 mg/l Fe Fe(III)Cl	-
22.08.11 - 16.09.11	Sommerpause; Wartung und Säuberung der Testanlagen		
19.09.11 - 07.10.11	10 mg/l DC Carbopal AP	-	-
10.10.11 - 25.10.11	20 mg/l DC Carbopal AP	-	-
26.10.11 - 18.11.11	20 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	-
21.11.11 - 29.11.11	10 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	-
30.11.11 - 23.12.11	Zwangspause der Versuche, da Betriebsstörung auf dem LFWK		
24.12.11 - 06.01.12	Weihnachts-/Winterpause		
09.01.12 - 20.01.12	10 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	0,5 mg/l SEPAR K14-15
23.01.12 - 03.02.12	10 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	0,5 mg/l SEPAR K14-10
06.02.12 - 10.02.12	10 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	0,5 mg/l SEPAR K14-15
13.02.12 - 24.02.12	20 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	0,5 mg/l SEPAR K14-15
27.02.12 - 03.03.12	10 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	-
05.03.12 - 20.03.12	Umbau zur PAK-Kreislaufführung		
ab 21.03.12	20 mg/l DC Carbopal AP	2,0 mg/l Fe Fe(III)Cl	0,3 / 0,4 mg/l SEPAR K14-15

6.5 Betriebliche Erfahrung mit den Testanlagen

6.5.1 Sedimentation und Lamellenabscheider

Die beiden auf Sedimentation beruhenden Testanlagen zeigten im gesamten Versuchszeitraum keine größeren Betriebsprobleme.

Das Lamellenpaket des Lamellenabscheiders musste zuweilen gründlich gereinigt werden, da zu einem Wachstum von Algen kam und sich dadurch bedingt PAK-Schlamm angehaftet hat. Diese Erfahrung bestätigt Berichte von der Kläranlage Albstadt-Lautlingen, welche bereits seit fast 20 Jahren mittels Lamellenabscheider PAK-Schlamm abtrennt. Hier muss im Mittel alle 4-6 Wochen eine Reinigung der Lamellenpakete erfolgen. Dies geschieht manuell mittels Abspritzen. Für zukünftige Projekte sollte darüber nachgedacht werden, ob der Einsatz einer automatischen Spülung, z.B. mit einem Wasser-Luft-Gemisch sinnvoll wäre. Auch könnte das Material der Lamellenpakete angepasst werden, damit Algen keinen geeigneten Aufwuchsuntergrund finden können. Die für gewöhnlich verwendeten Kunststoffe stellen nämlich in den meisten Fällen eine hervorragende Aufwuchsfläche dar. So werden z.B. Scheibentauchkörper neben Styropor überwiegend aus Polypropylen oder anderen Thermoplasten gefertigt.

Als Nachteil der verwendeten Testanlagen ist zu nennen, dass nicht für alle Versuche eine geschlossene Massenbilanz aufgestellt werden konnte. Der PAK-Schlamm neigt dazu, sich an Oberflächen anzuhaften. Dieser Effekt war besonders stark zu beobachten, sofern neben Eisen(III)chlorid auch Polymer dosiert wurde.



Bild 6.35: Anlagerung von PAK-Schlamm in der Sedimentation

Da die Testanlagen aufgrund ihrer geringen Baugröße ein großes Verhältnis vom Volumen(strom) zur gesamten Oberfläche aufweisen, hat die Anlagerung von PAK-Schlamm besonders starke Ausmaße angenommen

Es ist davon auszugehen, dass dieses Problem bei großtechnischen Anlagen eine eher untergeordnete Rolle spielt, da hier bezogen auf ein großes Volumen nur kleine Oberflächen vorkommen. Zudem werden Schlammräumer verwendet. Zu Beginn der Testphase mit PAK-Rückführung wurde der Lamellenabscheider um ein automatisches Krählwerk erweitert. Die inneren Oberflächen, vor allem in Sumpfbereich des Sedimentationsbeckens wurden analog zum Krählwerk mehrmals täglich manuell mit einem Schrubber vorsichtig abgereinigt. Ohne diese Maßnahmen wäre an eine PAK-Rückführung mit dem Testfeld nicht realisierbar, da die Sumpfabläufe nicht die nötige PAK-Fracht liefern würden.

6.5.2 Mikrosieb und Tuchfilter

Im Folgenden werden die gesammelten Daten zu den Spülbetrieben des Mikrosiebs und des Tuchfilters dargestellt und beschrieben. Diese Informationen sind besonders für eine großtechnische Auslegung von großer Bedeutung. Auch wird im Anschluss über Betriebsprobleme und Besonderheiten berichtet.

Daten zum Spülbetrieb

Tabelle 6.8 zeigt die mittleren Filtrationszeiten des Mikrosiebs und Tuchfilters für den Betrieb ohne PAK- und Eisenzugabe.

Tabelle 6.8: Mittlere Filtrationszeiten von Mikrosieb und Tuchfilter, ohne PAK

Versuchsphase	Mikrosieb	Tuchfilter
Ohne PAK, ohne Fe	> 10 min	> 3 h

In alle Fällen lag diese beim Mikrosieb über 10 min und beim Tuchfilter über drei Stunden. Als Spüldauer wurde für den Mikrosiebbetrieb eine Minute bei 6 bar Spüldruck gewählt. Pro Liter wird etwa ein Liter Spülwasser benötigt. Die Spüldauer des Tuchfilters ist durch die Dauer einer Umdrehung der Tuchtrommel um den Saugbalken festgelegt und liegt bei 13 Sekunden. In dieser Zeit werden ca. 10 Liter Flüssigkeit mit abgesaugt und fallen als konzentriertes Spülwasser an.

Tabelle 6.9 zeigt die durchschnittlichen Filtrationszeiten der Testanlagen Mikrosieb und Tuchfilter während des Betriebs mit der PAK Norit SAE Super.

Tabelle 6.9: Mittlere Filtrationszeiten von Mikrosieb und Tuchfilter, Norit SAE Super

Versuchsphase	Mikrosieb	Tuchfilter
10 mg PAK/l	02:45 min	90:00 min
20 mg PAK/l	02:00 min	85:00 min
10 mg PAK/l; 2,5 mg/l Fe	01:25 min	35:00 min
20 mg PAK/l; 2,5 mg/l Fe	00:36 min	26:00 min

Die Erhöhung der PAK-Zugabe von 10 auf 20 mg/l verkürzt die Filtrationszeit des Mikrosiebes um etwa 45 Sekunden, während beim Tuchfilter keine Veränderung festzustellen ist. Sobald Eisensalz dosiert wird, nimmt die Filtrationszeit des Mikrosiebes bedeutend ab. Bei der Testphase mit 20 mg/l PAK und 2,5 mg/l Fe läuft die Filtrationszeit mit mittleren 36 Sekunden kürzer als die Rückspülung, welche 1 min in Anspruch nimmt. Ein solcher Betrieb stellt keine praktikable Lösung dar, da die Spülwassermengen deutlich über den sinnvollen Maximalgrenzen liegen. Ohnehin ist die Zugabe von Eisensalz keine empfehlenswerte Lösung, da sich das relative Rückhaltevermögen verschlechtert. Der Tuchfilter zeigte um den Faktor drei verkürzte Filtrationszeiten, welche aber weiterhin unkritisch sind und aufgrund der sehr guten Ablaufwerte zu bevorzugen sind.

Tabelle 6.10 zeigt die durchschnittlichen Filtrations- und Spülzeiten, sowie die Spülwassermengen der Testanlagen Mikrosieb und Tuchfilter während des Betriebs mit der PAK Donau Carbon Carbopal AP.

Tabelle 6.10: Mittlere Filtrationszeiten von Mikrosieb und Tuchfilter, DC Carbopal AP

Versuchsphase	Mikrosieb			Tuchfilter		
	Filtrationszeit [min]	Spülzeit [min]	Spülmenge [L]	Filtrationszeit [min]	Spülzeit [min]	Spülmenge [L]
10 mg/l PAK	04:45 (03:50-05:20)	01:00	1,10 (0,95-1,40)	74:00 (69:00-86:00)	00:13	7,4 (6,3-8,6)
20 mg/l PAK	01:55 (01:30-02:20)	01:00	k.A.	53:00 (45:00-60:00)	00:13	6,5 (6,3-6,9)
10 mg/l PAK 2 mg/l Fe	02:50 (02:30-04:50)	02:30	2,9 (2,6-3,5)	08:00*** (06:30-09:30)	00:13	10,5 (10,0-10,7)
20 mg/l PAK 2 mg/l Fe	01:00 (00:45-01:23)	02:30*	2,8	13:00 (04:00-18:00)	00:13	8,6 (8,0-9,0)
10 mg/l PAK 2 mg/l Fe 0,5 mg/l Poly	-**			07:30 (04:00-10:00)	00:13	12,8 (11,7-13,5)
20 mg/l PAK 2 mg/l Fe 0,5 mg/l Poly	-**			03:20 (03:00-03:40)	00:13	10,6 (10,4-10,8)

* Musste im Verlauf auf bis 6 min erhöht werden, da Filtrationszeit auf unter 45 s abfiel.

** Außer Betrieb genommen, da Dauerspülung

*** Kurze Filtrationszeit, da Tuch durch die zuvor durchgeführte Polymertestphase hartnäckig verschmutzt war

Bereits bei einer PAK-Dosierung von 20 mg/l sinkt die Filtrationszeit des Mikrosiebs auf unter zwei Minuten ab. Bei der Zugabe von Eisen(III)-Chlorid musste die Spülzeit von einer Minute auf 2:30 Minuten angehoben werden, damit stabile Filtrationszeiten erreicht wurden. Allerdings konnte auch bei dieser hohen Spülzeit die Filtrationszeit von einer Minute im Falle der Versuchsphase „20 mg/l PAK; 2 mg/l Fe“ nicht mehr gehalten werden, so dass Schrittweise die Spülung auf bis zu 6 Minuten erhöht wurde. Dies stellt allerdings keinen zufriedenstellenden Betrieb dar.

Der Tuchfilter zeigt sich deutlich unproblematischer. Die Filtrationszeiten liegen lediglich beim Polymereinsatz bei wenigen Minuten, was aber laut Hersteller immer noch in einem akzeptablen Bereich liegt.

Betriebsprobleme und Leistungsgrenzen der Testanlagen

Das Mikrosieb zeigte die beste Leistung und Betriebsstabilität während des Betriebes ohne Eisen- und Polymerzugabe. Hier konnten akzeptable AFS-Rückhalteergebnisse sowie ein stabiler Betrieb gewährleistet werden. Mit der Zugabe von Eisen(III)-Chlorid verkürzten sich die Filtrationszeiten rapide und die Siebfolie setzte sich zunehmend dauerhaft zu. Ein Betrieb mit Polymer war nahezu unmöglich, da das Sieb dauerhaft gespült werden musste. Auch ließ sich das Gemisch aus PAK-Polymer-Schlamm nicht mehr mechanisch abreinigen, so dass

chemisch gereinigt werden musste. Bild 6.36 zeigt die stark verschmutzte Siebfolie nach längerem Versuchsbetrieb. Gut zu erkennen sind drei dunklere Streifen. In diesem Bereich befinden sich die Spülstrahlen der Spüldüsen am Randbereich, weswegen deren Wirksamkeit dort schwächer ist. Eventuell könnte es sinnvoll sein, das Material der Siebfolie, welche aus Polyethylen besteht, gegen ein robusteres und leichter zureinigendes Material auszutauschen. Metallsiebfolien, welche mittlerweile auch mit Maschenweiten von 10 und 20 μm auf dem Markt erhältlich sind, könnten hierbei von Interesse sein.

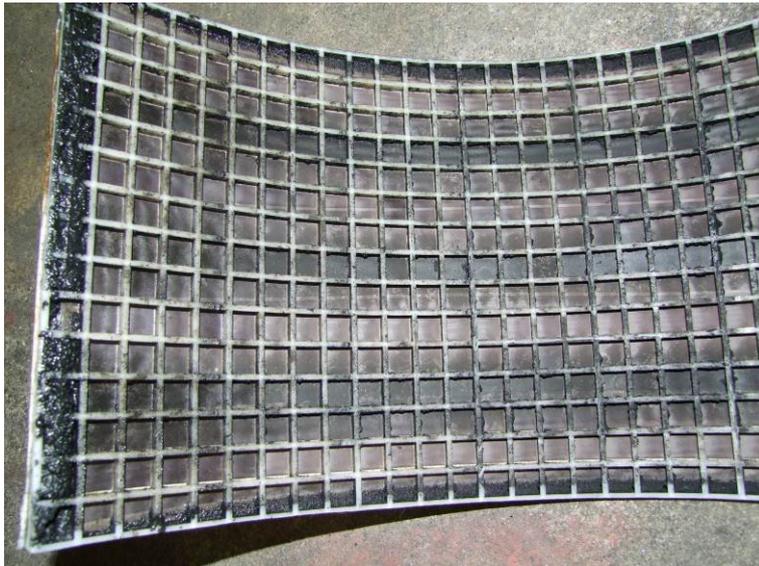


Bild 6.36: Verunreinigte Siebfolie nach längerem Betrieb

Anhand der Datenauswertung der AFS-Ablaufwerte und der AFS-Rückhalteraten (siehe Kapitel 6.6) stellt sich heraus, dass das Mikrosieb mit der 10 μm Siebfolie mit maximal 5 m/h beschickt werden sollte. Zudem sollte die maximale sinnvolle Feststoffkonzentration unterhalb von ca. 20-30 mg/l liegen. Die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid führt zu einer extremen Verkürzung der Filterstandzeit und wird daher, neben der Folge von schlechteren Ablaufwerten, nicht empfohlen.

Betrachtet man die Partikelgrößenverteilung (Bild 6.22) der getesteten Pulverkohlen, so ist zu sehen, dass ein Anteil von ca. 25 % der Partikel beider PAKs kleiner als 10 μm ist. Somit wird auch erwartet, dass dieser Anteil nicht zurückgehalten werden kann.

Der Tuchtrommelfilter zeigte den zuverlässigsten und stabilsten Betrieb aller Testanlagen. Das grüne Polstofftuch wurde während der ganzen Versuchsphasen nicht einmal gewechselt und zeigte auch am Ende des Projektes keinerlei Schwachstellen oder Abnutzungen.

Ohne Polymereinsatz zeigte der Tuchfilterbetrieb stets akzeptable bis sehr gute Filterstandzeiten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Grenze an

Feststoffbeladung bei keiner Testreihe annähernd erreicht wurde. Laut Hersteller wird eine minimale Filterstandzeit von drei Minuten empfohlen.

Lediglich während der Betriebsphase mit Polymereinsatz kam es zu Problemen, da sich große Mengen an Schlamm am Boden der Testanlage absetzten. Der Schlamm Spiegel ist daraufhin schrittweise angestiegen und hat das Filtergewebe stark belastet, so dass die Trommel sehr häufig abgesaugt werden musste. Bild 6.37 zeigt große Mengen an sedimentiertem Schlamm am Boden der Testanlage Tuchtrommelfilter im entleerten Zustand.



Bild 6.37: Große Mengen an sedimentiertem PAK-Schlamm

Wäre das Problem rechtzeitig bemerkt worden, hätte man den abgesetzten Schlamm diskontinuierlich absaugen können. Für diesen Fall ist die Testanlage sogar mit einer Schlammpumpe ausgestattet. Allerdings stellt der Betrieb mit Polymer keine sinnvolle und wirtschaftliche Lösung dar, wie die AFS-Ablaufwerte und Spülbetriebsdaten zeigen. Somit wurde entschieden, den Tuchfilter nicht für die PAK-Rückführung einzusetzen.

6.5.3 Flotation

Die erste Flotationsanlage diente eher als ein Sedimentationsbecken. Der PAK-Schlamm flotierte nicht, sondern setzte sich am Boden des großen Beckens ab. Grund für die schlechte Leistung war die Art der Lufteinmischung und der Aufbau des Entspannungspunktes. Dieser befand sich kurz unterhalb der Wasseroberfläche, so dass hier die Blasenbildung zu grob war und die PAK-Schlammteilchen nicht flotiert werden konnte. Dennoch zeigte die Testanlage bei Versuchen mit leicht zu flotierenden Abwasserinhaltsstoffen gute Ergebnisse. Daher muss davon ausgegangen werden, dass

sich PAK-Schlammteilchen verhältnismäßig schlecht flotieren lassen. Zu einem Betrieb mit Polymer kam es nicht mehr mit der ersten Anlage, da entschieden wurde, diese möglichst schnell durch eine leistungsfähigere zu ersetzen.

Die neue Anlage der Firma IWAT zeigte einen deutlich ausgereifteren Aufbau. So zeigte die Blasenbildung ein wesentlich feineres Bild. Allerdings wurde vom Hersteller direkt zu Beginn angemerkt, dass nur optimale Ergebnisse mit Polymerzugabe zu erwarten seien. Außerdem wurde mitgeteilt, dass neben der Wahl des richtigen Polymers, welches nicht auf Sedimentation sondern Flotation optimiert sein muss, auch die Dosierstelle entscheidend sei. Der Erfahrung nach liege diese direkt vor der Sättigungspumpe, wo das Abwasser mit Luft gesättigt wird. Aufgrund des Aufbaus des Testfeldes war es nicht möglich diese Dosierungsstelle zu wählen, da Polymer bereits zuvor am Auslauf des Kontaktreaktors für alle Testanlagen zusammen dosiert wurde. Somit wäre es Möglich den Effekt der Polymerdosierstelle nur einzeln und unabhängig von dem Betrieb des Testfeldes zu untersuchen. Aus zeitlichen Gründen wurde diese Option nicht genutzt und die Flotation somit mit dem gleichen Abwasser wie alle anderen Testanlagen beschickt.

6.6 Gesamtelimination der abfiltrierbaren Stoffe und PAK

Die folgenden Kapitel zeigen die Ergebnisse der verschiedenen Betriebsphasen der Testanlagen ohne Pulveraktivkohle und mit zwei verschiedenen PAK-Sorten. Zusätzlich wurde der Effekt von Eisen(III)-Chlorid als Fällmittel und von Polymer als Flockungshilfsmittel untersucht. Das Hauptaugenmerk richtet sich auf die abfiltrierbaren Feststoffe im Klarablauf der Testanlagen im Vergleich zu deren Zulauf. Als geeignete Darstellungsform wurden sog. Kastengrafiken (engl. Boxplot bzw. Box-Whisker-Plot) gewählt, die die Ablaufwerte der Testanlagen im Vergleich zum Ablauf des Kontaktreaktors, welcher den Zulauf für die Testanlagen darstellt, anzeigen. Der mittlere Balken in Innerem einer Box stellt den Durchschnittswert in Form des Median dar. Die Box an sich entspricht dem Bereich, in dem die mittleren 50 % eines Datensatzes liegen. Sie wird also durch das obere und das untere Quartil begrenzt. Die Länge der Box entspricht dem Interquartilsabstand. Dieser ist ein Maß der Streuung der Daten, welches durch die Differenz des oberen und unteren Quartils bestimmt wird. Als Balken dargestellt sind die minimal und maximal gemessen AFS-Werte.

6.6.1 Betrieb ohne Kohle

Die Testanlagen wurden zu Beginn ohne PAK-Zugabe betrieben, um diese einzufahren und deren Verhalten mit reinem Nachklärbeckenablauf zu untersuchen. Insgesamt dauerte diese Testphase 36 Tage, wobei erst am dem 22.ten Tag ein stabiler Betrieb gewährleistet werden

konnte. Zuvor wurden Optimierungen und nötige Anpassungen am Aufbau vorgenommen. Bild 6.38 zeigt die AFS-Ablaufwerte der Testanlagen im Vergleich zu deren Zuläufen.

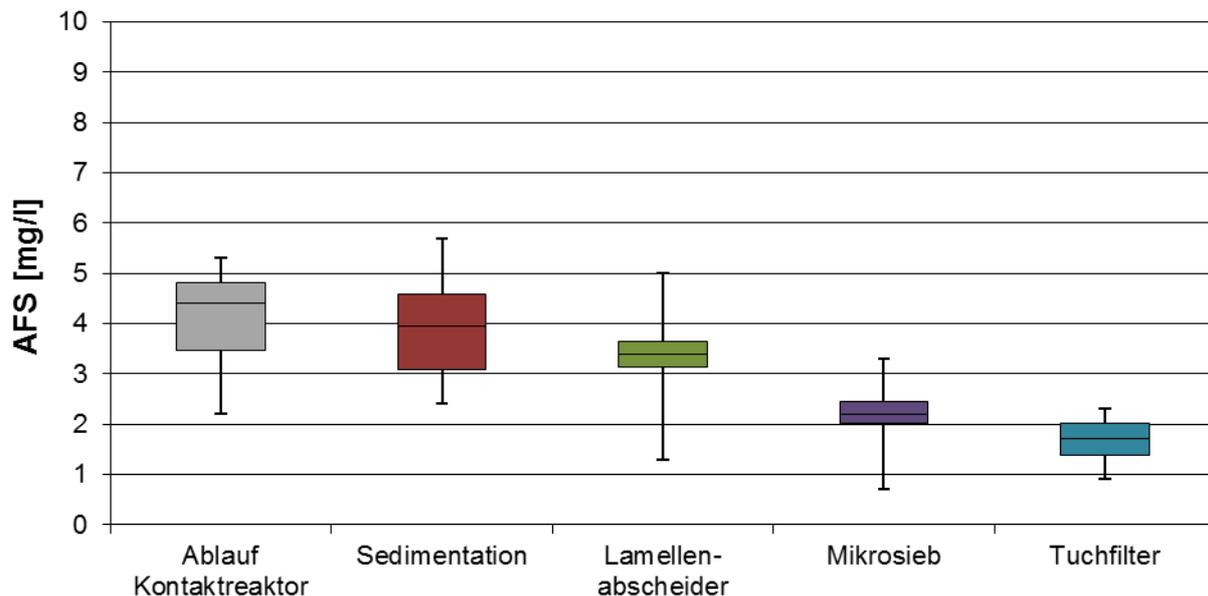


Bild 6.38: AFS-Messwerte des Testfeldes (n= 42, 36 Tage)

Im Mittel wurden etwa 4,5 mg/l im Ablauf des Kontaktreaktors gemessen, was einem typischen Wert für Abläufe von gut eingestellten Kläranlagen ohne vierte Reinigungsstufe entspricht. Das Sedimentationsbecken zeigt nahezu keinen Rückhalt der abfiltrierbaren Feststoffe. Teilweise wurden in Bezug auf den Anlagenzulauf sogar höhere Werte im Ablauf gemessen. Grund hierfür liegt in der Art der Probenahme, die als qualifizierte Stichprobe durchgeführt wird. Der Lamellenabscheider zeigt einen geringfügig besseren Rückhalt und reduziert den AFS-Wert um etwa 1 mg/l auf ca. 3,5 mg/l. Das Mikrosieb und der Tuchfilter zeigen gute Ablaufwerte.

Betrachtet man nun die mittleren Abscheideleistungen, dargestellt in Tabelle 6.11, wird deutlich, dass die Sedimentation faktisch keinen weiteren Rückhalt leisten kann. Hingegen sind es beim Lamellenabscheider 17 %. Somit ist klar zu erkennen, dass der Lamellenabscheider, wie bei der Auslegung angenommen, eine leistungsfähigere Einheit als eine konventionelle Sedimentation darstellt. Mikrosieb und Tuchfilter reduzieren die AFS-Fracht um ca. 50 %, wobei der Tuchfilter die besten Ergebnisse zeigt.

Tabelle 6.11: Mittlere Abscheideleistung der Testanlagen, ohne PAK

Betriebsphase	Sedimentation	Lamellenabscheider	Mikrosieb	Tuchfilter
Ohne PAK, ohne Fe	4 %	17 %	45 %	59 %

6.6.2 Betrieb mit PAK Norit SAE Super

Folgendes Bild 6.39 stellt die Ergebnisse der AFS-Messungen rund um den Kontaktreaktor für die Betriebsphase mit der PAK Norit SAE Super als vergleichendes Boxplot-Diagramm dar.

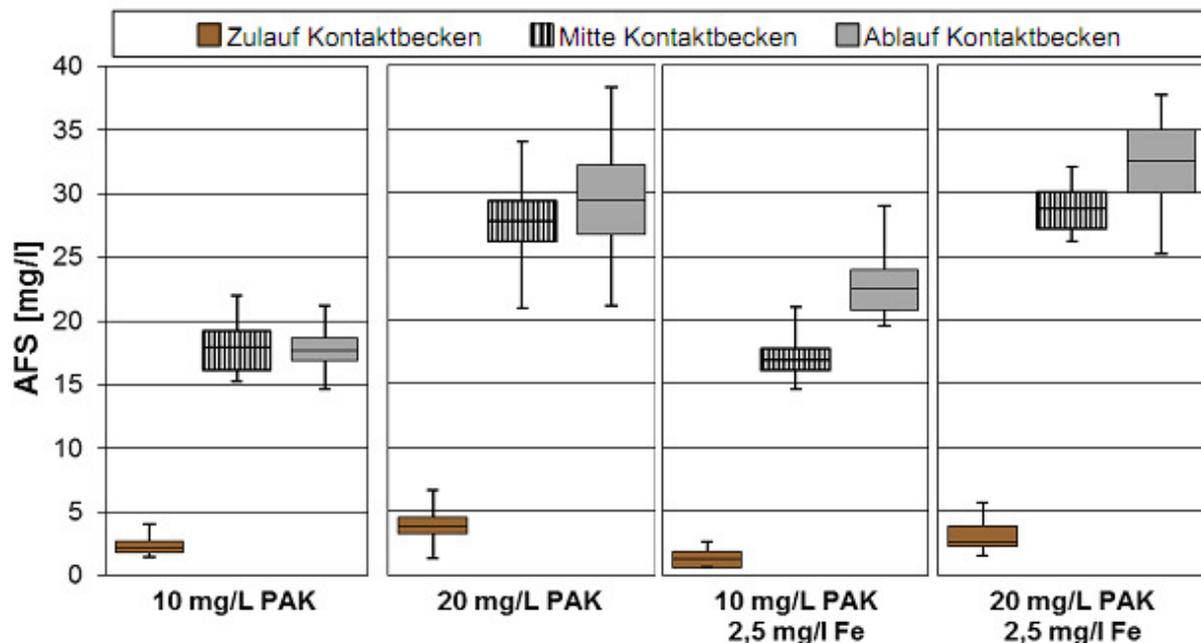


Bild 6.39: AFS-Messungen am Kontaktreaktor, Norit SAE Super

Während der Betriebsphase mit einer PAK-Dosierung von 10 mg/l Norit SAE Super lagen die AFS-Zulaufwerte des Kontaktreaktors im Mittel stabil bei etwa 2,5 mg/l. Theoretisch ergibt sich aus der Summe AFS des Nachklärbeckenablaufs und der dosierten PAK eine Gesamt-AFS-Konzentration von ca. 12-13 mg/L, gemessen wurde in der Beckenmitte und im Ablauf ein Durchschnittswert von 18 mg/l. Somit ergibt sich eine Zunahme von ca. 5-6 mg/l. Eine naheliegende Erklärung ist, dass durch die PAK-Zugabe gelöste Abwassersubstanzen (z.B. CSB/DOC) an die PAK adsorbieren und somit bei der Membranfiltration mitgewogen werden. Zudem wäre es auch möglich, dass gelöste Stoffe durch die PAK-Zugabe mittels Veränderung des Löslichkeitsgleichgewichts ausgefällt werden.

Die AFS-Zulaufwerte der Testphase mit 20 mg/l PAK liegen mit etwa 4 mg/l betriebsbedingt leicht höher als während der vorigen Versuchsphase. Die AFS-Werte in der Beckenmitte und am Ablauf des Kontaktreaktors liegen bei ca. 28-29 mg/l. Somit ist auch hier ein AFS-Zuwachs von etwa 5 mg/l zu beobachten. Tendenziell zeigt der Ablauf leicht höhere Messwerte. Analog zu der Testreihe „10 mg/l PAK“ könnte dies mit den bereits diskutierten Adsorptionseffekten in Zusammenhang stehen, da die mittlere Kontaktzeit am Ablaufpunkt höher liegt als in der Beckenmitte und somit mehr Zeit für die Adsorption besteht.

Während der Testphase 10 mg/l PAK mit 2,5 mg/l Fe lagen die durchschnittlichen AFS-Zulaufwerte mit 1,3 mg/l auf einem sehr niedrigem Niveau. Dies lässt sich mit einem durch lange Trockenheit bedingten sehr stabilen Anlagenbetrieb des LFWK's erklären. In der Beckenmitte wurden mittlere AFS-Werte von 17 mg/l gemessen. Somit liegen auch hier erneut die gemessenen Werte mit ca. 5-6 mg/L über den theoretischen Erwartungen. Der Ablauf weist allerdings mit ca. 23 mg/l markant höhere AFS-Werte auf, als in der Beckenmitte. Für diesen Effekt wird die bekannte und bewährte Fällwirkung des Eisen(III)-Chlorids verantwortlich gemacht.

Die Zulaufwerte der Testphase 20 mg/l PAK mit 2,5 mg/l Fe zeigen wieder höhere AFS-Zulaufwerte um 3 mg/l. Bedingt durch anhaltende Niederschläge stiegen die Werte auf knapp 6 mg/l gegen Ende der Testphase an. In der Beckenmitte konnten im Mittel ca. 29 mg/l nachgewiesen werden. Die Ablaufwerte liegen mit 32,5 mg/l abermals ca. 4 mg/l höher als in der Beckenmitte.

Insgesamt betrachtet zeigte der Kontaktreaktor während des Betriebs mit der PAK Norit SAE Super gute Ergebnisse und einen stabilen Betrieb. Mittels der verwendeten Trübungs-/TS-Sonde konnte die Betriebsstabilität gut überwacht werden. Die Kohledosierung verlief präzise und zuverlässig.

Die folgenden Kastendiagramme in Bild 6.40 bis Bild 6.43 zeigen die Klarwasserablaufwerte der Testanlagen (Sedimentation, Lamellenabscheider, Mikrosieb und Tuchfilter) im Vergleich zum Zulauf, dementsprechend den Ablaufs des Kontaktreaktors. Die Flotationsanlage befand sich noch nicht in Betrieb, da hier verfahrenstechnische Änderungen sowie sicherheitsrelevante Nachbesserungen durchgeführt werden mussten. In den Diagrammbeschriftungen sind neben dem Namen der durchgeführten Testreihe auch die Anzahl der Einzelmessungen, die einer Grafik zu Grunde liegen, sowie die Dauer der jeweiligen Messperiode angegeben. Aufgrund der hohen Anzahl an aussagekräftigen Diagrammen, werden diese nur knapp beschrieben und kommentiert.

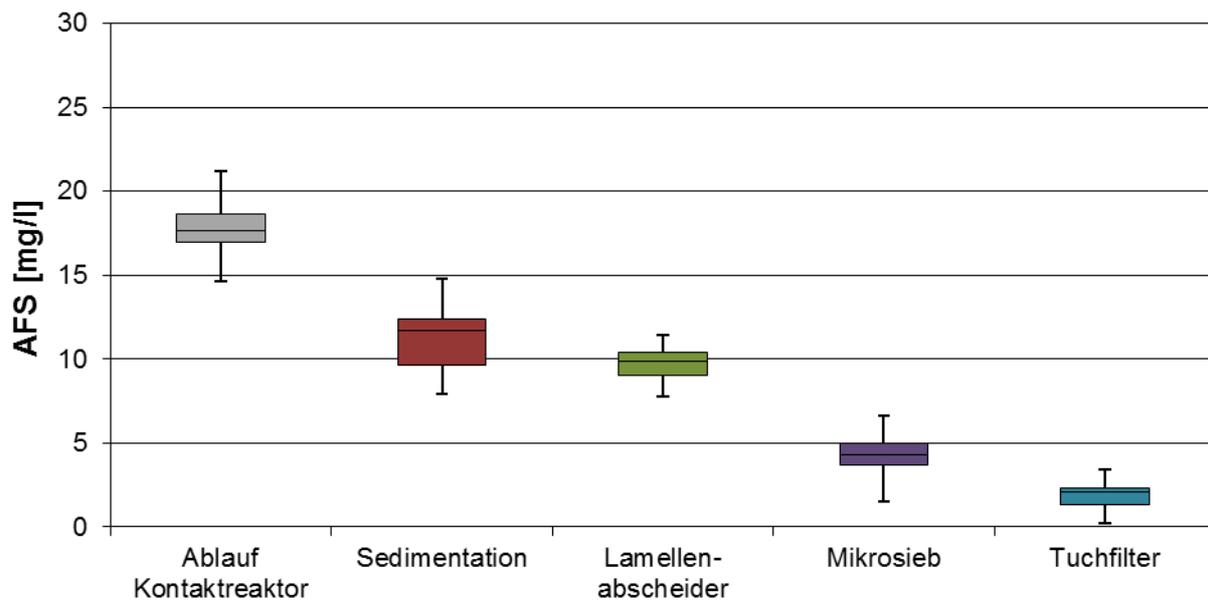


Bild 6.40: AFS-Messwerte, 10 mg/l Norit SAE Super (n=33, 8 Tage)

Die Abscheideleistung der statischen Sedimentation liegt mit ca. 13 mg/l AFS leicht über den Werten des Lamellenabscheiders, welcher im Mittel 10 mg/l im Klarablauf aufweist. Das Mikrosieb zeigt passable Werte unter 5 mg/l. Der Tuchfilter zeigt mit einer durchschnittlichen AFS-Konzentration von 2 mg/l die besten Ablaufwerte.

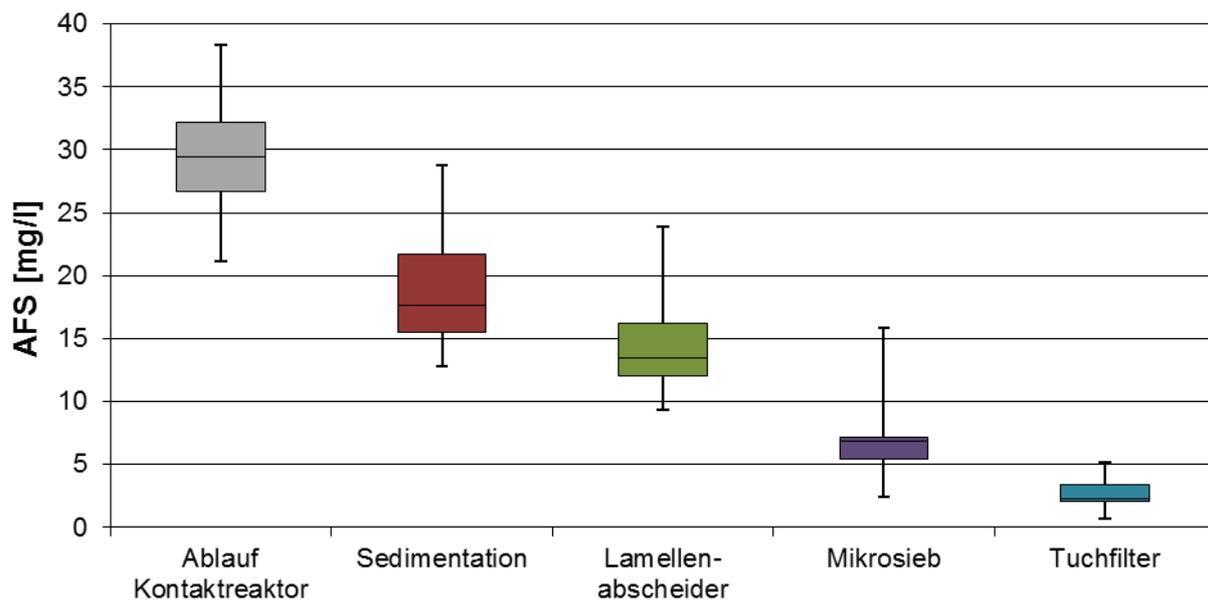


Bild 6.41: AFS-Messwerte, 20 mg/l Norit SAE Super (n=90, 24 Tage)

Für den Betrieb mit 20 mg/l PAK zeigt sich ein ähnliches Bild als während der Zugabe von 10 mg/l. Der Lamellenabscheider weist jedoch nun eindeutig bessere Ablaufwerte auf. Das Mikrosieb und der Tuchfilter zeigen nur leicht höhere Ablaufwerte als zuvor.

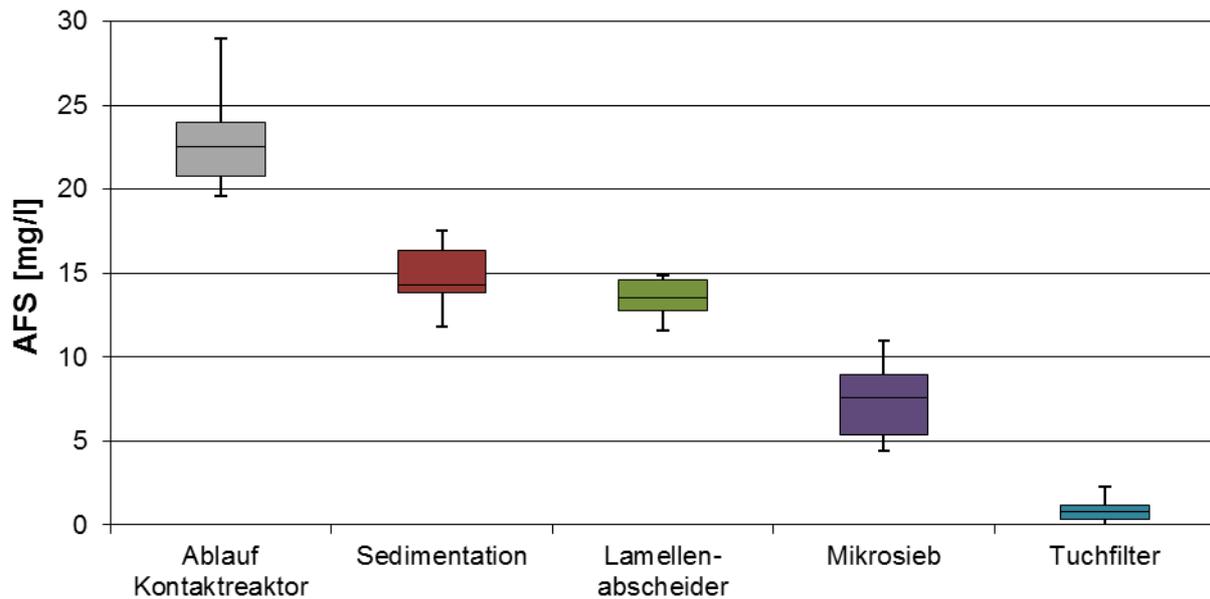


Bild 6.42: AFS-Messwerte, 10 mg/l Norit SAE Super, 2,5 mg/l Fe (n=48, 10 Tage)

Bedingt durch die Eisendosierung und der damit verbundenen höheren AFS-Fracht (siehe zu Beginn des Kapitels) zeigen die Testanlagen, bis auf den Tuchfilter, dessen Ablaufwerte nahe der Nachweisgrenze liegen, ein ähnliches Verhalten wie zuvor, jedoch mit höheren Ablaufwerten.

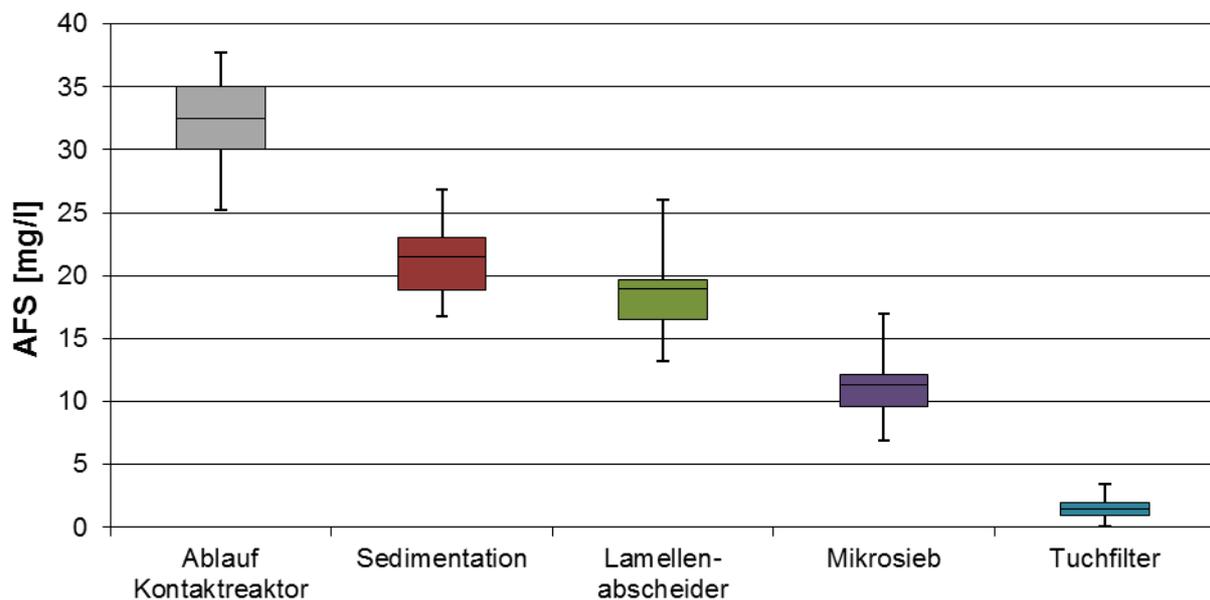


Bild 6.43: AFS-Messwerte, 20 mg/l Norit SAE Super, 2,5 mg/l Fe (n=57, 11 Tage)

Die Zugabe von nun 20 mg/l PAK führt bei ähnlichen Verhältnissen der Abläufe wie bei der Zugabe von 10 mg/l lediglich zu einer Erhöhung der Ablaufwerte.

In Bild 6.44 sind die Klarabläufe aller Testanlagen in Bezug auf deren Zuläufe als Übersicht dargestellt. Sehr gut zu sehen ist hierbei, dass die Testanlagen, unabhängig von der Kohle- und Eisensalzzugabe, ein ähnliches relatives Verhalten aufweisen.

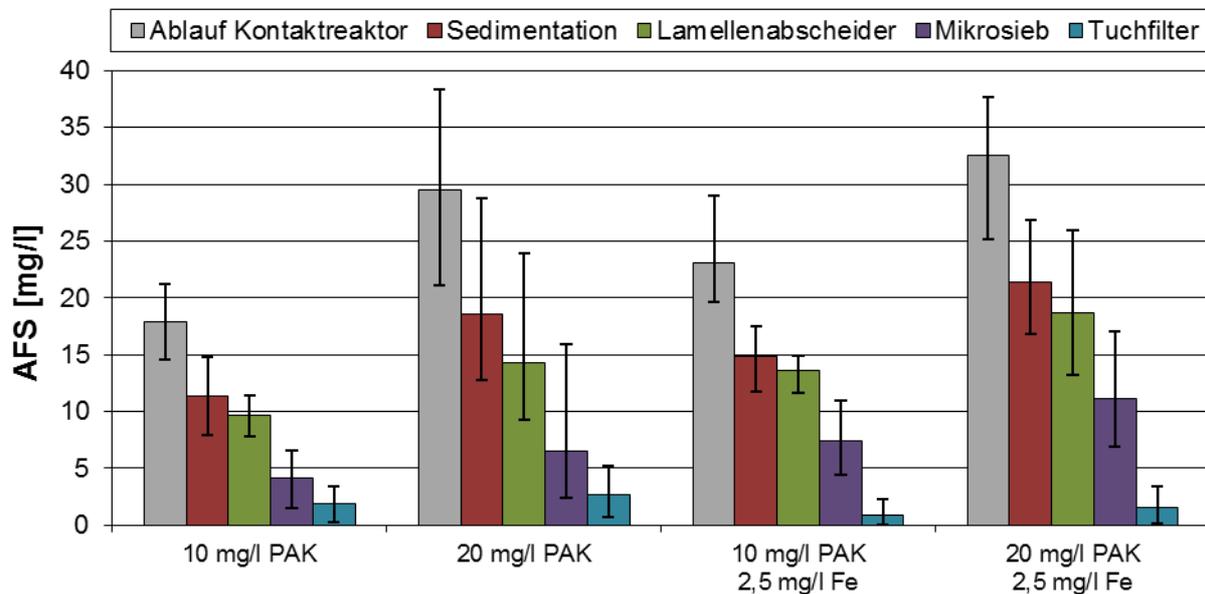


Bild 6.44: Mittlere AFS-Messwerte aller Testphasen im Überblick, Norit SAE Super

Neben den Klarablaufwerten als Konzentrationsangabe, zeigt Tabelle 6.12 den auf den Zufluss bezogenen prozentualen Abscheidegrad an.

Tabelle 6.12: Mittlerer Abscheidegrad der Testanlagen, Norit SAE Super

Betriebsphase	Sedimentation	Lamellenabscheider	Mikrosieb	Tuchfilter
10 mg/l PAK	36 %	46 %	77 %	89 %
20 mg/l PAK	37 %	52 %	78 %	91 %
10 mg/l PAK 2,5 mg/l Fe	36 %	41 %	68 %	96 %
20 mg/l PAK 2,5 mg/l Fe	34 %	43 %	66 %	95 %

In allen Fällen erreicht der Tuchfilter gefolgt vom Mikrosieb die besten Abscheideraten. Die Eisenzugabe verbessert die Ablaufwerte des Tuchfilters bis hin zur Nachweisgrenze der AFS-Bestimmung mittels Membranfiltration. Das Mikrosieb zeigt eine gegenteilige Tendenz. Hier bewirkt die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid eine leichte Verschlechterung der relativen Abscheideleistung. Zum einen blockiert vermutlich das Siebgewebe schneller, wie die niedrigeren Filterstandzeiten zwischen Rückspülzeiten (siehe Tabelle 6.9) deutlich zeigen. Zum anderen bewirkt Eisensalz das Ausfällen von zuvor gelösten Stoffen. Diese Stoffe sind

oft sehr feinpartikulär, so dass sie von der Siebfolie nicht zurückgehalten werden. Eine Partikelgrößenanalyse könnte helfen, diese These zu untermauern oder zu widerlegen. Allerdings können aufgrund der hohen täglichen Probenmengen keine Rückstellproben genommen werden. Somit müsste die Testphase wiederholt werden, wozu aufgrund des fortgeschrittenen Projektverlaufs die Zeit nicht mehr ausreicht.

Das Sedimentationsbecken zeigt mit einer Entnahmeleistung von ca. einem Drittel den schlechtesten Rückhalt. Hier wird erwartet, dass erst der Betrieb mit Polymer eine deutliche Verbesserung bewirkt.

Der Abscheidegrad des Lamellenabscheiders liegt mit 40-50 % in einem akzeptablen Bereich, sofern berücksichtigt wird, dass kein Polymer eingesetzt wurde. Entgegen der Erwartungen zeigen die Messwerte tendenziell einen niedrigen Rückhalt bei Eisenzugabe auf. Auch hier wird angenommen, dass der Grund im Entstehen der sehr feinpartikulären Fällprodukte liegt, die aufgrund ihrer geringen Partikelgröße nicht sedimentierbar sind.

6.6.3 Betrieb mit PAK Donau Carbon Carbopal AP

Nach Abschluss der Betriebsphase mit der PAK Norit SAE Super wurde das Untersuchungsprogramm mit der PAK Donau Carbon Carbopal AP durchgeführt. Zusätzlich wurden hierbei auch Versuche mit Polymerdosierung eingeplant. Die Eisendosierung wurde anhand des zweiten Sets der Laboruntersuchungen (siehe 6.3.1) zur Fällmittel- und Polymerbestimmung von 2,5 mg/l auf 2 mg/l angepasst.

Bild 6.45 zeigt die Ergebnisse der AFS-Messungen rund um den Kontaktreaktor.

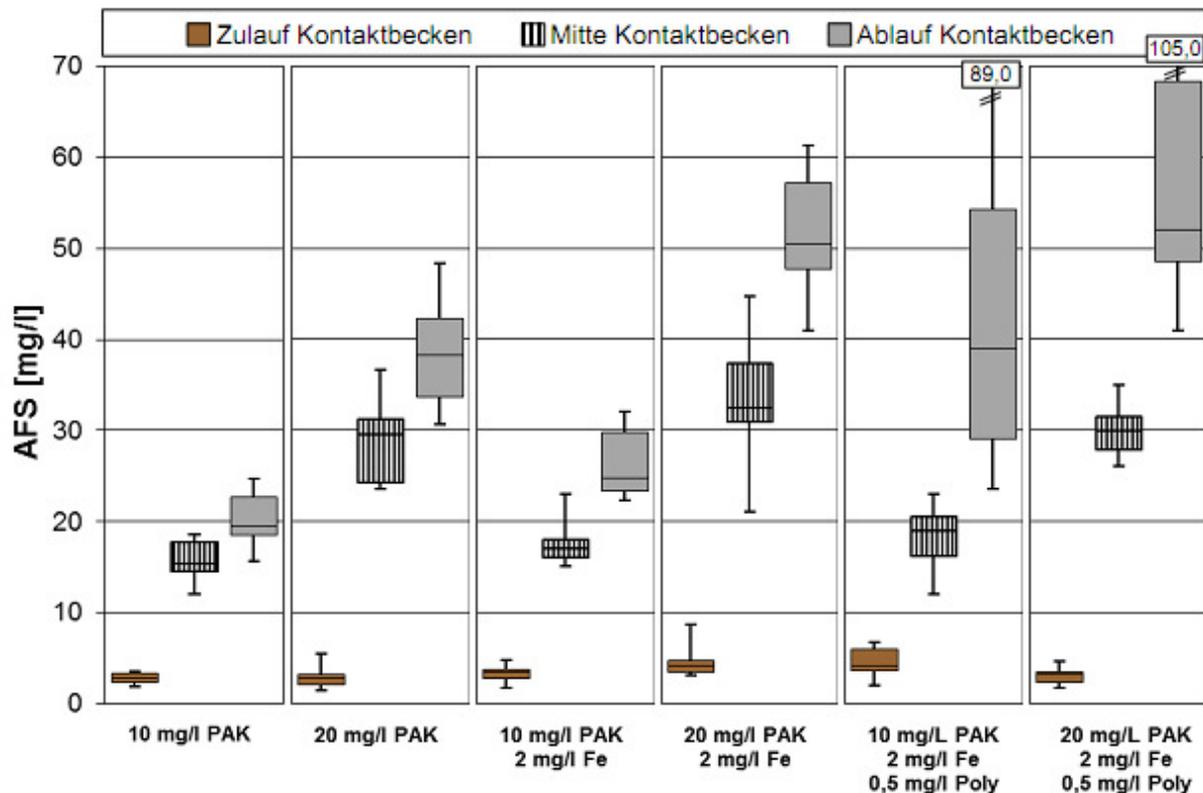


Bild 6.45: AFS-Messungen am Kontaktreaktor, Donau Carbon Carbopal AP

Die von der Nachklärung III des LFKW ausgehende Feststofffracht weist Mittelwerte zwischen 2-5 mg/l und einem Maximalwert von unter 10 mg/l auf. Im zeitlichen Verlauf ist ein geringer Anstieg mit anschließendem Abfall zu beobachten.

Während der Testphase „10mg/l PAK; 2 mg/l Fe“ (siehe Tabelle 6.7), stieg die Feststofffracht aus dem Nachklärbecken stetig an. Ab dem 30.11.11 mussten die Versuche dann vorübergehend unterbrochen werden, da Feststoffkonzentrationen im Zulauf zum Kontaktreaktor von bis zu 50 mg/l und höher gemessen wurden. Erst gegen Jahresende 2011 konnte wieder ein stabiler Zulauf mit niedrigen AFS-Werten gewährleistet werden, so dass die Versuchsreihen erst nach der Weihnachtspause im Januar 2012 fortgesetzt werden konnten. Grund für den extrem großen Schlammabtrieb der Nachklärung war eine Betriebsstörung auf dem LFKW, welche ursprünglich durch lang andauernde Starkniederschläge ausgelöst wurde. Um dem Versuchsplan der wichtigen Polymertestreihen nicht zu gefährden, wurde beschlossen, mit diesen fortzufahren. Die nicht zu Ende durchgeführte Testphase „10mg/l PAK; 2 mg/l Fe“, wurde an das Ende der Polymertests geschoben.

Als großen Unterschied zum Betrieb mit der PAK Norit SAE Super zeigt sich für die Einstellungen 10 und 20 mg/l PAK ein deutlicher durchschnittlicher AFS-Zuwachs von 4 mg/l

bzw. 10 mg/l zwischen der Beckenmitte und dem Ablauf. Es wird vermutet, dass dieser von einer starken Fäll- und Adsorptionswirkung der PAK Donau Carbon Carbopal AP ausgeht, da alle sonstigen Betriebseinstellungen unverändert blieben.

Im Falle der Eisenzugabe bei 10 mg/l PAK zeigt sich, korrespondierend zu den Ergebnissen mit der PAK Norit SAE Super, ein AFS-Zuwachs von 6-7 mg/l. Zusätzlich liegen die mittleren Ablaufwerte des Kontaktreaktors ebenfalls im Bereich knapp unter 30 mg/l. Bedingt durch leicht höhere Feststofffrachten aus der Nachklärung, liegen auch die mittleren AFS-Messwerte um diesen Anteil höher, wenn man diese mit der Betriebsphase mit der PAK Norit SAE Super vergleicht. Allerdings ist ein sehr großer AFS-Zuwachs zwischen Beckenmitte und Ablauf festzustellen. Im Mittel werden Werte von etwa 50 mg/l nachgewiesen, was einem Zuwachs von 18 mg/l entspricht. Es wird vermutet, dass durch die sich langsam einstellende Betriebsstörung neben abfiltriertem Feststoff auch erhöhte Mengen an gelösten Stoffen dem Kontaktreaktor zugeflossen sind, welche anschließend durch das Eisensalz und die PAK ausgefällt bzw. adsorbiert wurden. Allerdings gibt es keine Messungen, welche diese Theorie anhand von z.B. CSB oder DOC belegen könnten.

Die Polymerzugabe bewirkt eine große Streuung der AFS-Messwerte im Ablauf des Kontaktreaktors sowie hohe Maximalwerte von bis über 100 mg/l. Der Grund für die starke Streuung geht vermutlich auf die AFS-Analyse zurück. Bereits bei den Polymertests im Labor (siehe Kapitel 6.3.1) zeigte sich, dass mit Polymer versetzte Proben aufgrund ihrer Anhaftungseigenschaft an Laborgeräte Schwierigkeiten bei der AFS-Bestimmung mittels Membranfiltration darstellten. Die AFS-Werte in der Beckenmitte, wo weder Eisensalz noch das Polymer dosiert wird, zeigen ähnliche Durchschnittswerte wie während der Testreihen ohne Polymer, abgesehen von der Testreihe „20 mg/l PAK; 2 mg/l Fe“, bei der höhere Zulaufwerte von der Nachklärung das Gesamtniveau an AFS anhob.

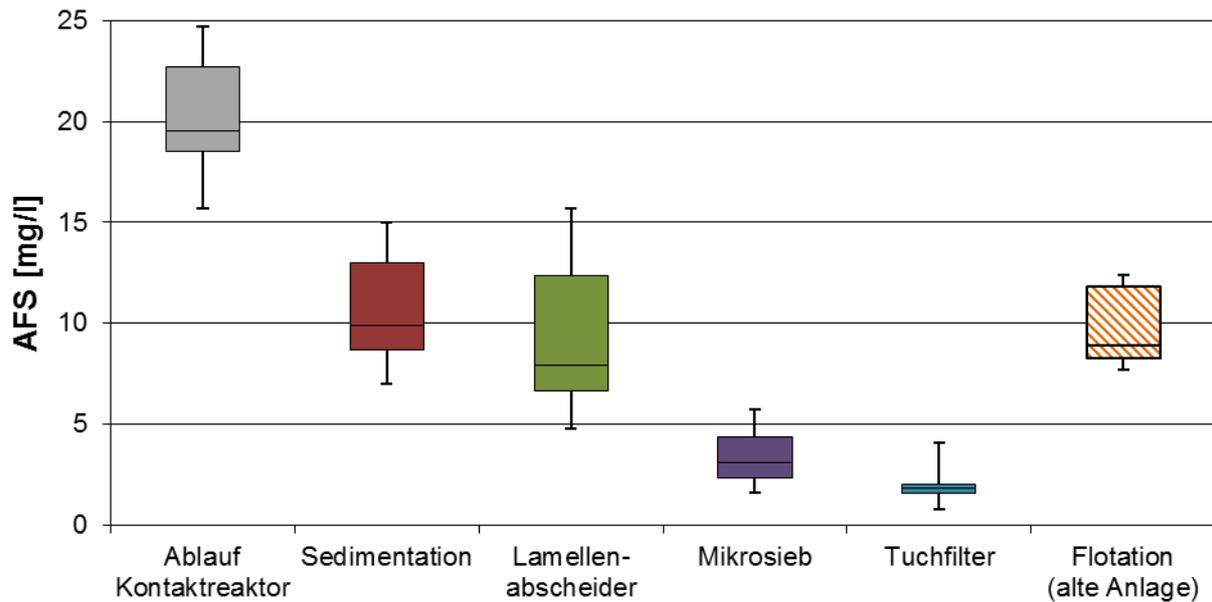


Bild 6.46: AFS-Messwerte, 10 mg/l DC Carbopal AP (n=63, 17 Tage)

Trotz hoher durchschnittlicher Zulaufwerte an Gesamt-AFS, zeigen die Klarabläufe der Testanlagen niedrigere Ablaufwerte als während des Betriebes mit der Norit PAK. Allerdings ist auch die Streuung der Messwerte etwas größer. Die Ablaufwerte der ersten Flotationsanlage zeigen ähnliche Werte wie die des Sedimentationsbeckens. Das unterstützt die These, dass keine Flotation stattfindet und dass das PAK-Abwassergemisch lediglich sedimentiert.

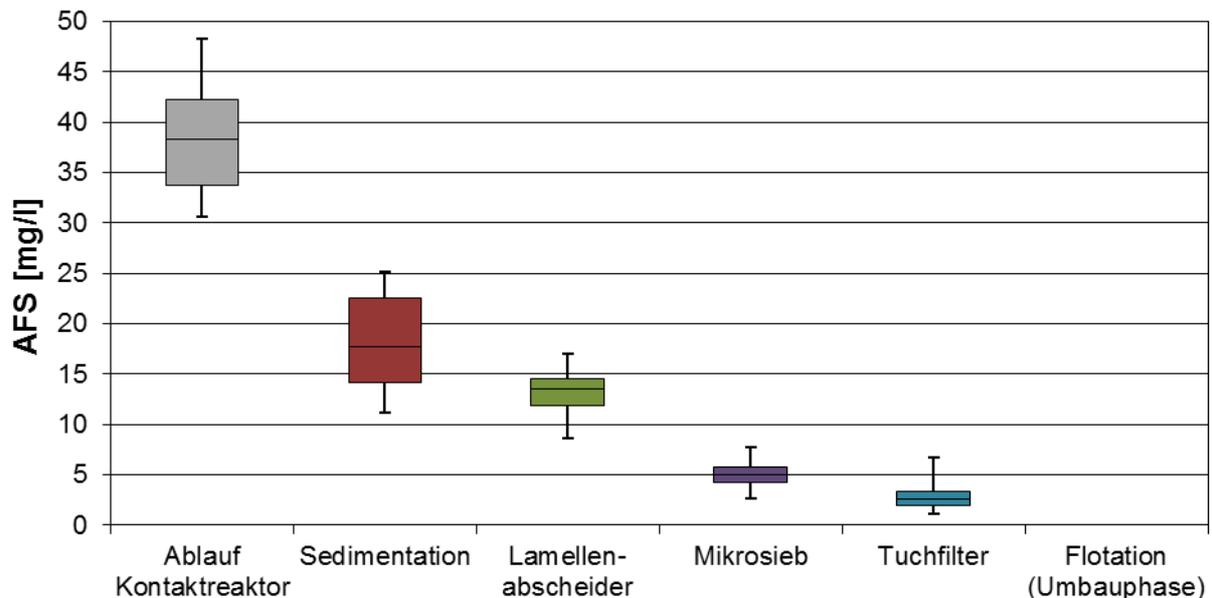


Bild 6.47: AFS-Messwerte, 20 mg/l DC Carbopal AP (n=66, 15 Tage)

In Bezug auf die vorherige Testphase zeigt sich mit 20 mg/l PAK ein analoges Bild, aber auf höherem AFS-Niveau. Die Flotationsanlage befand sich im Umbau bzw. Austausch.

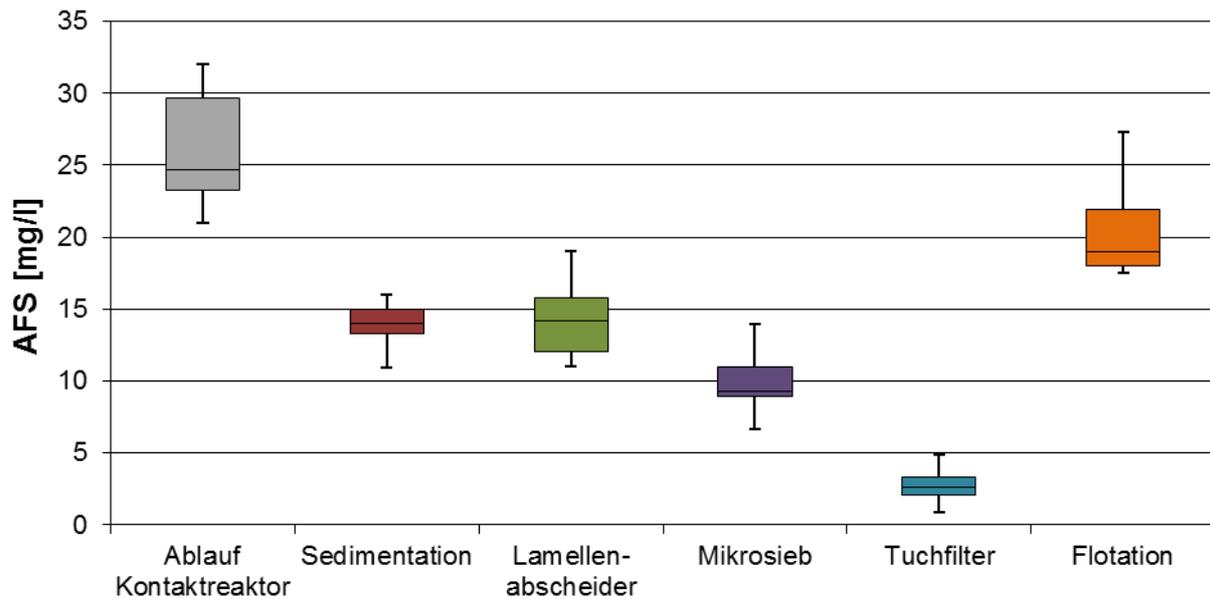


Bild 6.48: AFS-Messwerte, 10 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe (n=42, 6 Tage)

Die Eisenzugabe bewirkt eine Verschiebung des Zulaufwertes und der Ablaufwerte von etwa 5-7 mg/l nach oben. Allerdings zeigen nun Sedimentation und Lamellenabscheider eine sehr ähnliche Leistung. Der Tuchfilter zeigt wie beim Einsatz von Norit SAE Super deutlich bessere Ablaufwerte durch die Eisendosierung. Die neue Flotationsanlage zeigt den schlechtesten AFS-Rückhalt mit Ablaufwerten um die 20 mg/l.

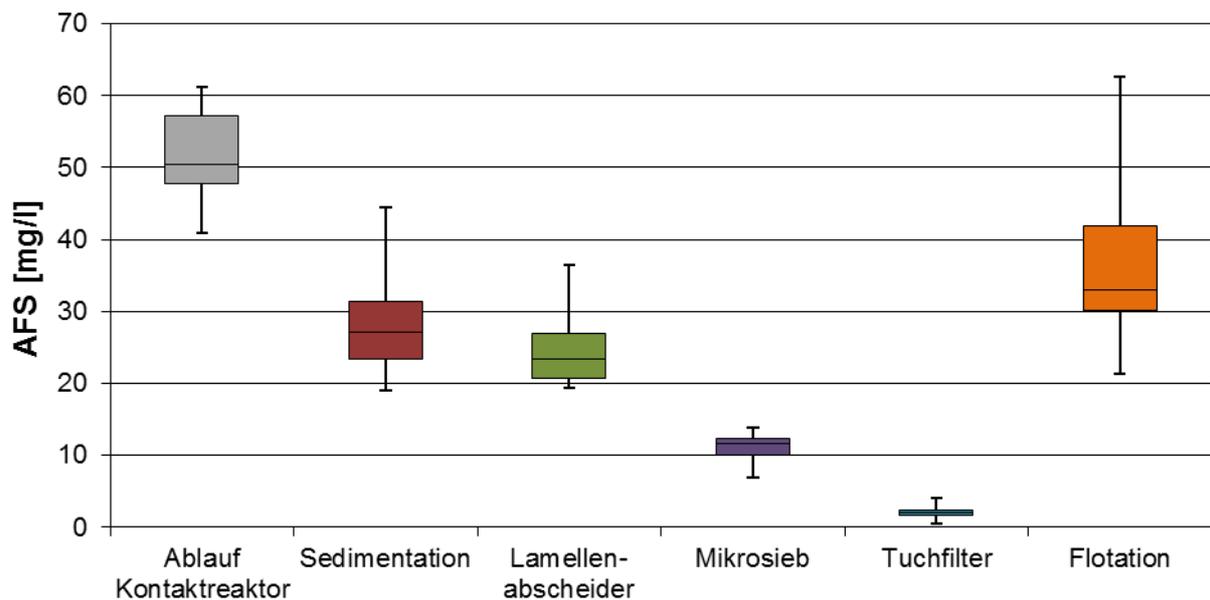


Bild 6.49: AFS-Messwerte, 20 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe (n=102, 23 Tage)

Sedimentation, Lamellenabscheider und Flotation zeigen um 10-15 mg/l höhere AFS-Werte als bei 10 mg/l; 2 mg/l Fe. Das Mikrosieb und der Tuchfilter zeigen ähnliche Ablaufwerte.

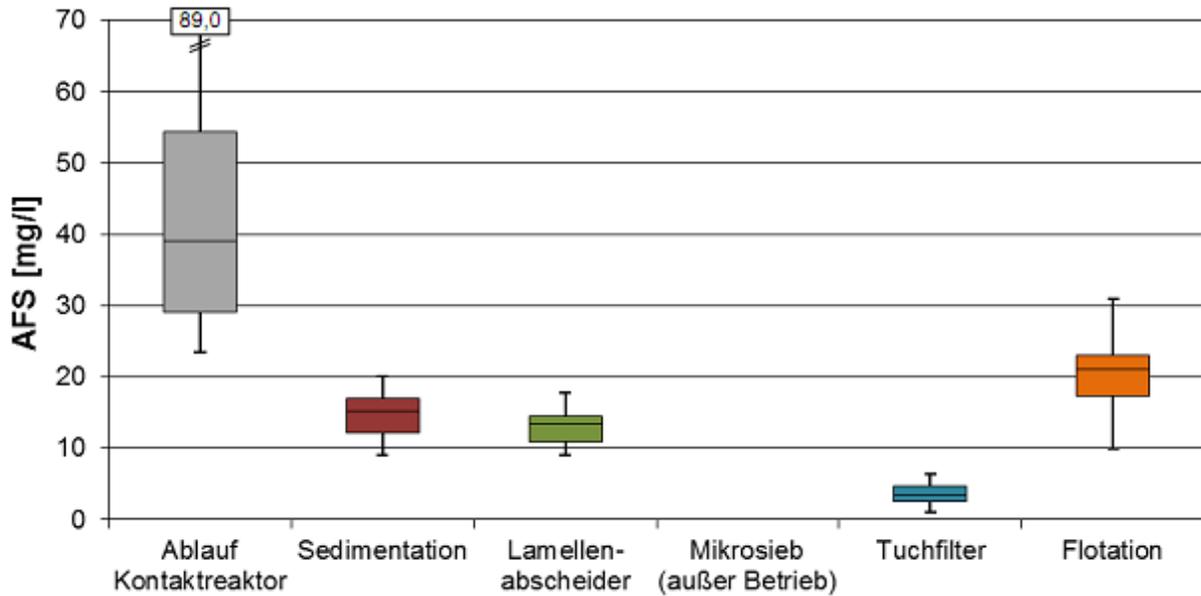


Bild 6.50: AFS-Messwerte, 10 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe, 0,5 mg/l Polymer K14-10 (n=96, 31 Tage)

Berücksichtigt man die hohen Ablaufwerte des Kontaktreaktors, so liegen nun die AFS in den Klarabläufen der Sedimentation und des Lamellenabscheiders mit Werten von 13-14 mg/l auf einem niedrigen Niveau. Das Mikrosieb musste nach kurzem Betrieb stillgelegt werden, da das polymerhaltige PAK-Abwassergemisch die Siebfolie stark verblockt hat, so dass die Spülung dauerhaft laufen musste. Der Tuchfilter zeigt unverändert niedrige Ablaufwerte in Höhe von ca. 3,5 mg/l. Die Flotation zeigt unbefriedigende AFS-Werte von ca. 20 mg/l.

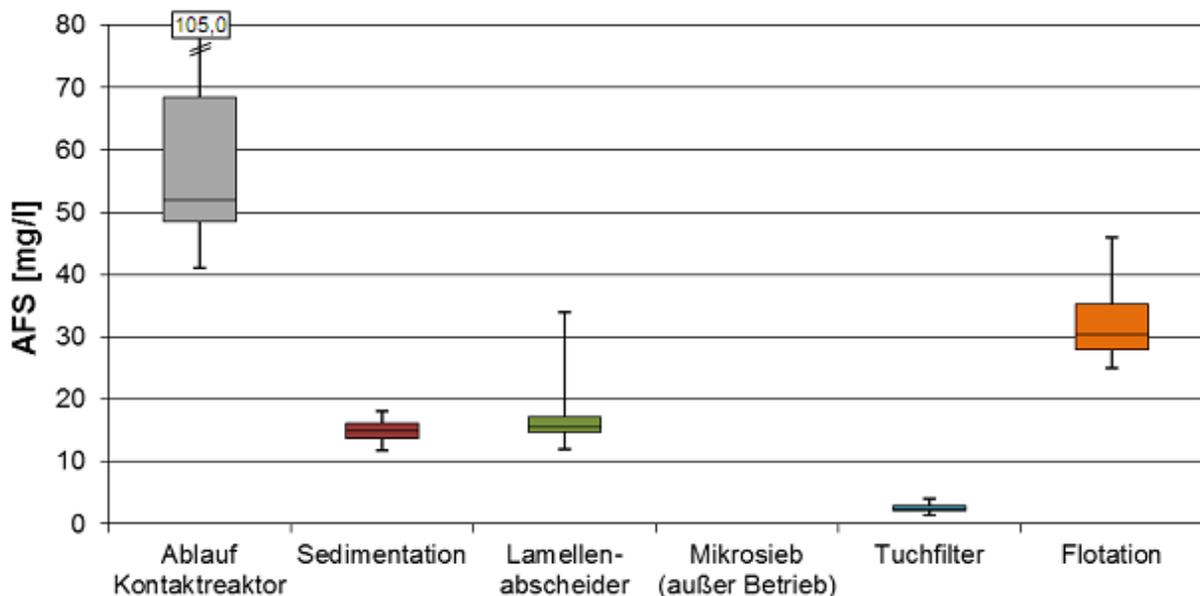


Bild 6.51: AFS-Messwerte, 20 mg/l DC Carbopal AP, 2 mg/l Fe, 0,5 mg/l Polymer K14-10 (n=72, 12 Tage)

Der Ablauf des Kontaktreaktors sowie die Ablaufwerte der Flotation zeigen ca. 10 mg/l höhere AFS-Werte als bei der vorigen Testphase, bei der 10 mg/l weniger PAK dosiert wurde. Die restlichen Anlagen zeigen allerdings absolute Ablaufwerte in vergleichbarer Größenordnung wie zuvor. Somit liegt die Abscheideleistung bei höherer PAK-Dosierung bei diesen Anlagen höher. Es wird vermutet, dass sich durch die höhere Teilchenzahl, bedingt durch die höhere PAK-Zugabe, diese Teilchen leichter gegenseitig finden und somit besser zur Makroflocke agglomerieren. Betrachtet man die Leistung der Sedimentationsbecken bereits bestehender PAK-Anlagen, wie Albstadt oder Mannheim, so wird diese Annahme bestätigt. Hier wird mittels Rückführung eine PAK-Konzentration im Kontaktreaktor von mehreren Gramm pro Liter gefahren. Die Ablaufwerte des PAK-Sedimentationsbeckens liegen aber trotzdem auf einem sehr niedrigen Niveau von unter 20 mg/l. In Bild 6.52 sind die Klarabläufe aller Testanlagen in Bezug auf deren Zuläufe als Übersicht dargestellt.

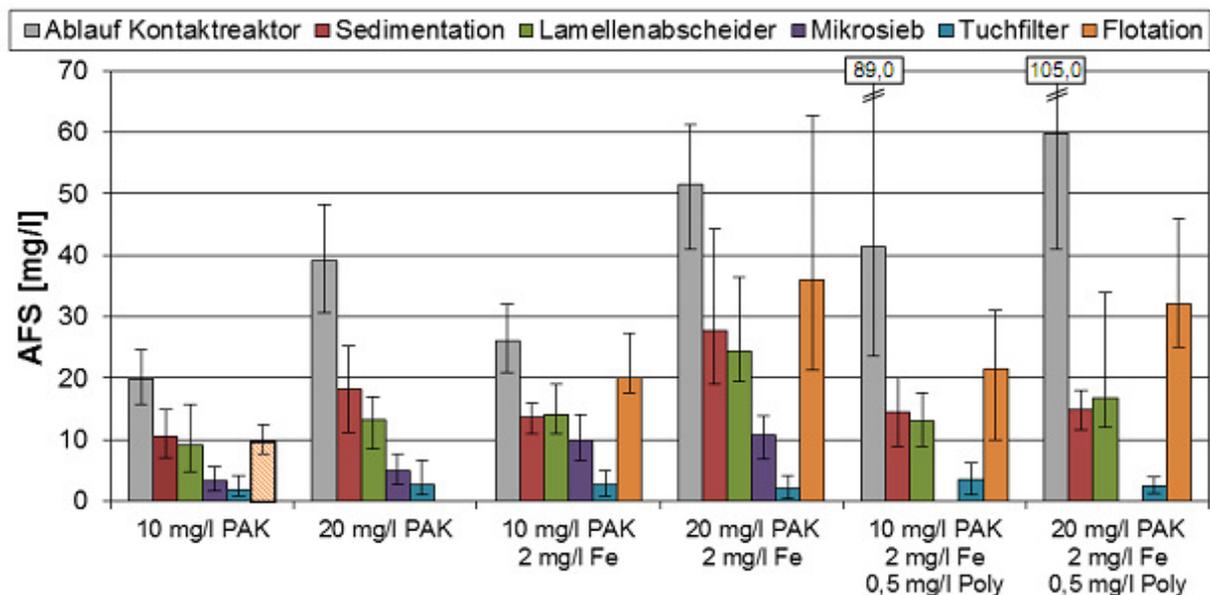


Bild 6.52: Mittlere AFS-Messwerte aller Testphasen im Überblick, DC Carbopal AP

Wie bereits beim Betrieb mit der PAK Norit SAE Super ist gut zu sehen, dass die Testanlagen unabhängig von der Kohle- und Eisensalzzugabe ein vergleichbares relatives Verhalten aufweisen. Allerdings zeigt der Lamellenabscheider in einigen Fällen keine deutlich besseren Ablaufwerte als die konventionelle Sedimentation.

In Tabelle 6.13 werden die auf den Zufluss bezogenen, prozentualen Abscheidegrade aller Testanlagen zur besseren Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 6.13: Mittlerer Abscheidegrad der Testanlagen, Donau Carbon Carbopal AP

Betriebsphase	Sedimentation	Lamellenabscheider	Mikrosieb	Tuchfilter	Flotation
10 mg/l PAK	47 %	54 %	83 %	91%	52 %*
20 mg/l PAK	53 %	66 %	87 %	93 %	-
10 mg/l PAK 2 mg/l Fe	48 %	46 %	62 %	90 %	23 %
20 mg/l PAK 2 mg/l Fe	46 %	53 %	79 %	96 %	30 %
10 mg/l PAK; 2 mg/l Fe; 0,5 mg/l Poly.	65 %	69 %	-	92 %	48 %
20 mg/l PAK; 2 mg/l Fe; 0,5 mg/l Poly.	75 %	72 %	-	96 %	47 %

* alte Flotationsanlage

Der Abscheidegrad der konventionellen Sedimentation und des Lamellenabscheiders liegen ohne Polymereinsatz bei 50 %. Abgesehen von der Testphase „10 mg/l PAK; 2 mg/l Fe“ zeigt der Lamellenabscheider ein leicht besseres Rückhaltevermögen. Mit der Polymerzugabe steigt der Abscheidegrad auf bis zu 75 % an, wobei die Erhöhung der AFS-Fracht zu einer Verbesserung des Rückhaltevermögens führt. Ein klarer Unterschied der Leistung des Sedimentationsbeckens und des Lamellenabscheiders ist in diesem Falle nicht auszumachen.

Der Abscheidegrad des Mikrosiebs verschlechtert sich, wie bereits beim Betrieb mit der Norit PAK durch die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid, von ca. 85 % auf 62 % bzw. 79 %. Erneut werden dafür die durch das Eisensalz ausgefällten feinpartikulären Feststoffe verantwortlich gemacht.

Der Tuchfilter zeigt unabhängig von der Einstellung sehr hohe Abscheidegrade von stets über 90 %. In der Tendenz führt die Zugabe von Eisen und Eisen mit Polymer zu einer minimalen Anhebung. Allerdings wäre vor diesem Hintergrund ein Polymereinsatz unwirtschaftlich. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Abscheideraten mit höherer Feststoffbeladung leicht zunehmen.

Die Flotation zeigt ohne die Zugabe von Polymer sehr schlechte Abscheideraten. Mit Polymer steigen diese auf fast 50 % an, was weiterhin die schlechtesten Werte aller Testanlagen, selbst ohne Eisenzugabe, darstellt.

6.6.4 Gegenüberstellung der beiden PAK-Sorten

Zwischen den erreichten AFS-Rückhaltevermögen der beiden Testphasen mit der PAK Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP konnten zum Teil deutliche Unterschiede festgestellt werden. Zur besseren Darstellung zeigt Bild 6.53 die mittleren AFS-Abscheideraten im Vergleich.

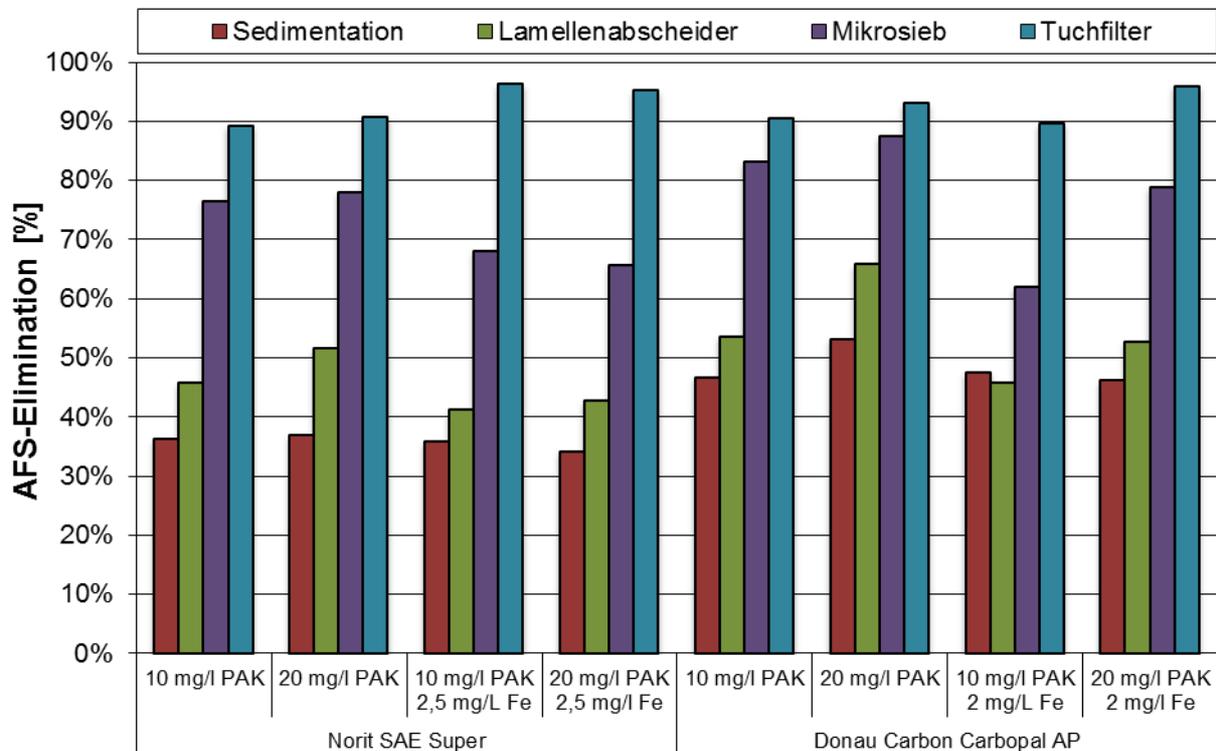


Bild 6.53: Vergleich der AFS-Elimination Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP

Im direkten Vergleich fällt auf, dass bei fast allen Testphasen und allen Testanlagen der prozentuale AFS-Rückhalt im Falle des Betriebes mit der PAK Donau Carbon Carbopal AP höher liegt. Im Falle der konventionellen Sedimentation liegt der AFS-Rückhalt für den Betrieb mit der Donau Carbon PAK um ca. 10-15 %-Punkte höher. Der Lamellenabscheider zeigt bei den niedrigen PAK-Zugaben von 10 mg/l einen Anstieg des AFS-Rückhalts von wenigen Prozent, während bei 20 mg/l dieser auch im Bereich von 10-15 % liegt.

Das Mikrosieb zeigt für den Betrieb ohne Fällmittel mit der Donau Carbon PAK einen um bis zu 10 %-Punkte besseren AFS-Rückhalt. Bei 20 mg PAK/l mit 2 mg Fe/l liegt die Verbesserung sogar bei 13 %-Punkten im Vergleich zur Norit PAK. Der Tuchfilter zeigt nahezu gleiche relative AFS-Rückhalterate für den Betrieb beider PAK Sorten.

Als Grund für den besseren, relativen AFS-Rückhalt der PAK Donau Carbon Carbopal AP, werden die Unterschiede der Partikelgrößenverteilung der beiden PAK Sorten vermutet.

Obwohl der D_{50} -Wert mit ca. 25 μm ähnlich ist, so gibt es doch besonders im Bereich größer 30 μm Unterschiede. Vor allem wird aber die deutlich schlankere Partikelgrößenverteilung der Donau Carbon PAK für die besseren Abscheideleistungen verantwortlich gemacht.

Auch wäre vorstellbar, dass Unterschiede in der Form der PAK-Partikel eine Rolle für deren Abscheidbarkeit spielen. So hätten hier kugelähnliche Partikel sicherlich einen Vorteil gegenüber stabförmigen Partikeln. Mittels bildoptischen Untersuchungen ist es möglich, die Partikelform zu untersuchen. Allerdings wurden solche Analysen aus zeitlichen und finanziellen Gründen nicht mehr im Rahmen des Projektes durchgeführt.

Neben der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform, wären als weitere Einflussfaktoren für die Abscheidbarkeit die elementare Zusammensetzung sowie die dadurch resultierende Dichte möglich. Allerdings lag die Reindichte (mittels Heliumpyknometrie bestimmt) beider PAK Sorten bei ca. 2,33 g/cm^3 . Jedoch unterscheidet sich die Porosität um fast 10 %, wobei die PAK Donau Carbon Carbopal AP mit 57,2 % den höheren Wert aufweist. Inwieweit unterschiedliche Porositäten Einfluss auf die Eigenschaften bezüglich der Abtrennbarkeit haben können, kann nicht abgeschätzt werden.

Abschließend betrachtet wäre das PAK-Produkt Carbopal AP der Firma Donau Carbon bezüglich der Abtrennbarkeit zu bevorzugen.

6.6.5 Betrieb mit Rückführung der PAK Donau Carbon Carbopal AP

Als letzte Versuchsphase wurde geplant, das in den Testanlagen abgetrennte PAK-Schlammgemisch zusammen dem Kontaktreaktor zurückzuführen. Dies hat den Vorteil, dass zum einen die nur teilbeladene PAK zusätzlich zur frisch dosierten PAK einen Beitrag zur Adsorption leisten kann und zum anderen, dass die Abscheideleistung, vor allem der Sedimentation und des Lamellenabscheiders, zum Teil erheblich gesteigert werden kann. So wurden alle bereits verwirklichten PAK-dosierenden Kläranlagen, sowie die sich in der Planung und im Bau befindenden Anlagen mit einer PAK-Rückführung ausgestattet. Der Erfahrung nach können hier ähnlich dem TS-Gehalt im Belebungsbecken bis zu 3-5 g/l an Feststoffen aufkonzentriert werden.

Wegen Verzögerung während der Inbetriebnahme des Testfeldes im Frühjahr 2011, großen Betriebsstörungen des LFKWs im November und Dezember 2011 und Schwierigkeiten mit der Flotationsanlage, konnte mit dem Umbau des Testfeldes hin zur PAK-Rückführung erst im März 2012 begonnen werden. Seit März 2012 läuft die PAK-Rückführung. Allerdings ist es bis zur Erstellung des vorliegenden Abschlussberichtes nicht gelungen, das Testfeld mit einem stabilen Betrieb zu betreiben. So konnte bislang nur eine maximale AFS-Konzentration im Kontaktreaktor von 0,2 g/l erreicht werden. Oft kam es zu Verstopfung von

Rohrleitungen oder im Sumpf des Sedimentationsbeckens und des Lamellenabscheiders. Als Folge musste eine regelmäßige Abreinigung der Sümpfe erfolgen. Für den Lamellenabscheider wurde für diesen Zweck ein automatisches Krählwerk des entsprechenden Herstellers gemietet. Für die Sedimentation, welche ein Eigenbau des ISWA ist, ist kein Krählwerk vorhanden. Daher wurde entschieden in kurzen, regelmäßigen Abständen den PAK-Schlamm manuell mit einem Schieber von den Wandungen abzulösen. Anfang April 2012 fiel die Flotationsanlage komplett aus, so dass hier der Testbetrieb zwangsweise bis zum 19.04.2012 ausgesetzt werden musste. Somit können im Folgenden die bisherigen Erfahrungen und wenigen Messwerte des Testbetriebs mit PAK-Rückführung beschrieben und dargestellt werden. Da die Messwerte sehr starke Schwankungen zeigen und die Anzahl der Messungen bislang nicht sonderlich hoch ist, wird auf die Darstellung in Diagrammform verzichtet. Stattdessen sind die relevanten Daten numerisch in Bild 6.14 dargestellt.

Vor der Zwangspause Anfang April zeigen die AFS-Messwerte der PAK-Rückführung sehr starke Schwankungen, erreichen einmal sogar fast 1 g/l. Jedoch liegt die maximal gemessene AFS-Konzentration im Kontaktreaktor bei 175 mg/l und meistens unter 50 mg/l. Nach der Wiederaufnahme des Testbetriebes zeigen sich deutlich stabilere, allerdings auch sehr niedrige Messwerte im Kontaktreaktor und im Rücklaufstrom.

Tabelle 6.14: AFS-Messwerte der Versuche zur PAK-Rückführung

Datum	Zeit der Probenahme	Ablauf Kontaktreaktor	Rücklaufstrom	Ablauf Sedimentation	Ablauf Lamellenabscheider	Ablauf Flotation
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Beginn des PAK-Rückführbetriebs						
21.03.12	11:15	53	85	18	13	26
26.03.12	10:20	65	285	12	16	45
	12:20	126	939	17	13	63
	14:25	124	759	21	16	65
27.03.12	12:00	56	103	29	21	40
	15:00	24	81	25	26	40
28.03.12	11:00	42	89	25	12	31
	14:30	38	80	29	17	25
29.03.12	11:00	35	71	26	11	38
	14:30	77	414	30	13	63
30.03.12	11:10	53	49	21	15	31
	14:55	112	111	19	11	37
02.04.12	10:30	80	99	28	22	34
03.04.12	11:10	175	136	11	12	23
	14:30	65	291	13	11	-
04.04.12	11:30	47	217	15	8	-
	13:30	24	193	10	8	-
	17:00	32	157	10	10	-
Zwangspause, da Flotationsanlage defekt						
19.04.12	11:00	40	112	22	15	80
	14:50	36	39	13	10	72
20.04.12	10:40	67	105	13	12	134
	13:45	42	116	15	13	84
	16:15	48	117	15	15	96
23.04.12	11:00	76	180	13	12	152
	14:45	50	163	17	12	100
24.04.12	10:40	45	159	11	13	90
	14:00	42	141	14	10	84

Die Konzentrationen an AFS in den Klarwasserabläufen der Sedimentation und des Lamellenabscheiders zeigen, verglichen mit denen der Testphase ohne PAK-Rückführung mit Polymer, sehr ähnliche Werte. Die Ablaufwerte der Flotation liegen seit des Ausfalls und der Reparatur bei etwa 100 mg/l, was klar darauf hindeutet, dass weiterhin eine Störung vorliegt.

Abschließend kann mitgeteilt werden, dass der Betrieb mit der Rückführung der PAK zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis geführt hat. Es sind weitere Optimierungen nötig, um hier die gewünschten 3-5 g/l an PAK-Schlamm im Kontaktreaktor zu erreichen.

6.7 Zusammenfassung

Am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart wurden fünf Testanlagen im halb-technischen Maßstab zur Vorabscheidung bzw. Abscheidung von Pulveraktivkohle aus Abwasser getestet. Neben dem Referenzsystem, einer vertikal durchströmten statischen Sedimentation, wurden ein Lamellenabscheider, ein Mikrosieb mit einer Siebfolie mit 10 µm Spaltweite, ein Tuchfiltrationsanlage mit einem Polstofftuch und eine Druckentspannungsflotation untersucht. Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, die Leistung der vier Ersatzsysteme im Vergleich zum Referenzsystem Sedimentation hinsichtlich ihrer Abscheideleistung der PAK- und Abwasserteilchen zu bestimmen.

Vor den eigentlichen Untersuchungen wurde die Partikelgrößenverteilung der beiden eingesetzten Pulverkohlen Norit SAE Super und Donau Carbon Carbopal AP analysiert. Im Vergleich zu den Herstellerangaben zeigten eigene Messungen mittels Laserbeugungsspektroskopie erkennbare Unterschiede. Die an der Universität Stuttgart durchgeführten Messungen stellten heraus, dass der mittlere Korndurchmesser von beiden Produkten bei etwa 25 µm lag, während sich das Kornspektrum zwischen 0,5 und 200 µm bewegte. Das Donau Carbon Produkt zeigte eine engere Partikelgrößenverteilung, was für viele Filtrations- und Abtrennverfahren von Vorteil ist.

Zur Auswahl geeigneter Fäll- und Flockungshilfsmittel sowie zur Findung der optimalen Dosiermengen, wurden sogenannte JAR-Rührtests durchgeführt. Allerdings zeigte sich, dass diese in der Abwassertechnik etablierte Methode aufgrund der sehr niedrigen Feststoffkonzentrationen des PAK-Abwassergemischs nur bedingt geeignet ist. Somit wurde anstatt des Schlammspiegels im Becherglas der Überstand einer Probe auf abfiltrierbare Stoffe untersucht. Im späteren Verlauf wurde mittels Online-Trübungsmessung das Absetzverhalten untersucht und bewertet. Eisen(III)-Chlorid zeigte schon bei niedrigen Konzentrationen eine Wirkung auf das Flockenbild und die Absetzeigenschaften einer Probe. Im Mittel erwiesen sich 2 mg/l Wirksubstanz Eisen als guter Ausgangswert für den Betrieb des Testfeldes. Die Auswahl des richtigen Flockungshilfsmittels erwies sich als schwieriger. Erst nach vielen Tests von Polymerprodukten verschiedener Hersteller, zeigten stark verästelte Polymere des Herstellers SEPAR CHEMIE mit geringer Ladungsdichte die beste Wirkung bei Konzentrationen zwischen 0,3 bis 0,5 mg/l in Kombination mit 2 mg/l Fe.

Als Nachweisverfahren zur Bestimmung des Feststoffgehalts einer Probe wurde die Analyse der abfiltrierten Stoffe mittels Membranfiltration mit 0,45 µm Filtern bei 6 bar ausgewählt. Um diese Methode als geeignet einzustufen und deren Zuverlässigkeit zu testen wurden Wiederfindungsreihen mit definierten PAK-Anteilen durchgeführt. Im Mittel lag diese bei über

90 % mit absolutem Abweichen von wenigen Milligramm. Somit waren die Eignung der Methode und die Art der Durchführung belegt. Eine Differenzierung zwischen regulären Abwasserinhaltsstoffen und PAK war somit nicht möglich, allerdings existierte bislang auch keine geeignete Methode dafür. Im Rahmen von eigenständigen Untersuchungen der Universität Stuttgart konnte im März 2012 ein neuartiges Messverfahren zur quantitativen Bestimmung von PAK in der Zeitschrift KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall vorgestellt werden.

Für die eigentlichen Untersuchungen zur Abtrennung von PAK wurde ein Testfeld, bestehend aus den Testanlagen und der nötigen Peripherie, in der Versuchshalle des Institutes für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart errichtet. Dazu wurde ein Teilstrom des Ablaufs aus einem der Nachklärbecken des LFKW in einem Kontaktreaktor kontinuierlich mit einem Wasser-PAK-Gemisch versetzt. Nach einer mittleren Kontaktzeit von 30 Minuten wurde das PAK-Abwasser den Testanlagen über ein Verteilbauwerk zugeführt. Bei Bedarf konnte flüssiges Eisen(III)-Chlorid zum Ablauf des Kontaktreaktors dosiert werden. Über eine vollautomatische Dosierstation konnte ebenfalls im Bedarfsfall Polymer dosiert werden.

Insgesamt wurden vier grundlegende Einstellungen getestet. Zuerst wurden die Testanlagen nur mit Ablauf aus der Nachklärung ohne PAK beschickt. Daraufhin folgten Testreihen mit 10 mg/l und 20 mg/l PAK, ohne und mit Zugabe von 2 mg/l bzw. 2,5 mg/l Eisen(III)-Chlorid. Diese Untersuchungen wurden sowohl mit der PAK Norit SAE Super als auch mit der Donau Carbon Carbopal AP durchgeführt. Anschließend wurde unter Verwendung der Donau Carbon PAK der Einfluss von Polymer auf die Abscheideleistung getestet. Hierbei wurde das Flüssigpolymer K14-15 des Herstellers SEPAR CHEMIE mit einer Dosierung von 0,5 mg/l verwendet. Abschließend wurde das Testfeld mit einer Rückführung der abgetrennten PAK gefahren. Dazu wurden die Konzentratströme der Testanlagen gesammelt und zurück in den Kontaktreaktor gepumpt. Die Frischkohledosierung wurde auf 20 mg/l, die Eisenzugabe auf 2 mg/l und die Polymerdosierung auf 0,3 mg/l eingestellt.

Im Mittel lag die AFS-Konzentration des Ablaufs der Nachklärung des Lehr- und Forschungsklärworks zwischen 3-5 mg/l. Die Zugabe von PAK führte neben der von der PAK ausgehenden Fracht selbst, zu einer zusätzlichen Konzentrationsanhebung der AFS von bis zu 8 mg/l. Dieser Effekt wurde deutlich stärker beim Betrieb mit der PAK Donau Carbon Carbopal AP beobachtet. Grund für den AFS-Zuwachs besteht neben dem Adsorptionseffekt der PAK möglicherweise auch in einer Verschiebung der Löslichkeitsgleichgewichte durch deren Zugabe. Für Folgeprojekte wird empfohlen, diesen Effekt genauer mittels geeigneten Messmethoden zu untersuchen, da in der Literatur bislang keine Vermerke dazu zu finden

sind. Die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid führt durch die Entstehung von Fällprodukten zu einem weiteren AFS-Zuwachs von einigen Milligramm pro Liter.

Das vertikal durchströmte Sedimentationsbecken zeigte erwartungsgemäß keinen weiteren Rückhalt der AFS. Für alle Testphasen ohne Polymereinsatz bewegen sich die Abscheideleistungen mit der Norit PAK im Bereich von etwa einem Drittel während beim Einsatz die Donau Carbon PAK etwa 50 % erreicht werden konnten. Die Polymerzugabe bewirkt Abscheideraten von bis zu 75 %.

Der Lamellenabscheider zeigt eine leicht bessere Leistung als die konventionelle Sedimentation. Auch hier zeigen sich geringfügig bessere Abscheideleistungen von etwa 10 % mit einem Rückhalt von ca. 55 % während der Betriebsphase mit der Donau Carbon Carbopal AP. Beim Polymereinsatz zeigen sich mit ca. 70 % Rückhalt sehr ähnliche Werte wie bei der Sedimentation. Von Zeit zu Zeit musste die Testanlage gründlich gereinigt werden, da das Lamellenpaket von Biofouling betroffen war.

Das Mikrosieb zeigt mit Ablaufwerten von etwa 80 % den besten Rückhalt und die längsten Filterstandzeiten von bis zu 5 min im Betrieb ohne Eisenzugabe. Auch hierbei zeigt der Betrieb mit der Donau Carbon Carbopal AP eine bessere AFS-Abscheidung von ca. 10 %. Die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid verschlechtert die relativen Abscheideraten um ca. 10 % und führt zu sehr kurzen Filterstandzeiten von unter 1 min. Ein Polymerbetrieb ist nicht möglich gewesen, da sich die Siebfolie schnell und stark zugesetzt hatte, so dass das Gerät in Dauerspülung ging.

Der Tuchfilter zeigte bei allen Testphasen die besten Abscheideleistungen. Ohne PAK lag diese bei ca. 60 % und mit PAK bei über 90 %, im Falle der Eisenzugabe stieg sie sogar bis an die Nachweisgrenze der AFS-Bestimmung. Die Filterstandzeiten lagen stets auf niedrigem Niveau. Ohne PAK lag diese bei über 3 h, während mit PAK- aber ohne Eisenzugabe immer noch Zeiten größer 1 h erreicht wurden. Die Eisenzugabe bewirkte eine starke Verkürzung der Filterstandzeiten auf 15-30 min. Die Polymerzugabe führte zu wenigen Minuten Filtrationsbetrieb, bis die automatische Rückspülung eingreifen musste. Das Tuch zeigte nach selbst einem Jahr Dauerbetrieb keinerlei Abnutzung oder Leistungsminderung.

Die erste Flotationsanlage zeigte sich eher als ein Sedimentationsbecken. Grund hierfür war die Art der Luftfeinmischung und die zu hohe Lage des Entspannungspunkts. Es konnten keine feinen Blasen gebildet werden, so dass die Feststoffe in dem großen Becken gut sedimentieren konnten. Die Ablaufwerte lagen dabei sogar leicht niedriger als bei dem kleineren Sedimentationsbecken. Daher wurde entschieden, die Anlage gegen eine leistungsfähigere auszutauschen. Die neue Anlage zeigte ein ausgereifteres Konzept und als

Folge wesentlich feinere Blasen. Dennoch lagen die Abscheideleistungen nur bei knapp 30 % im Falle der Eisenzugabe und bei knapp unter 50 % im Polymerbetrieb. Optimierungen an der Recyclingeinstellung und der Luftmenge führte zu keiner erkennbaren Verbesserung.

Als letzte Testphase folgte der PAK-Rückführbetrieb. Hierfür mussten die Testanlagen Mikrosieb und Tuchfilter außer Betrieb genommen werden, da beide nicht für den Betrieb mit Polymer vorgesehen sind, wie bereits gezeigt werden konnte. Wegen der nur wenig verbliebenen Zeit ist es bis Projektabschluss nicht gelungen eine gewünschte Feststoffkonzentration von über 1-2 g/l im Kontaktreaktor einzustellen.

Abschließend betrachtet zeigt die Tuchfiltration eine der interessantesten Alternativen auf, um PAK effektiv aus Abwasser zu entfernen, welche zudem nicht mal eine nachfolgende Restabscheidung, wie einen Flockungsfilter benötigt. Auch der Einsatz von Mikrosieben zeigt ohne den Einsatz von Fällmitteln gute Ergebnisse, die eine erhebliche Entlastung von Flockungsfiltern darstellen könnten. Im Hinblick auf die Abtrennbarkeit ist die PAK Donau Carbon Carbopal AP dem bekannten Produkt Norit SAE Super zu bevorzugen.

7 Wirtschaftlichkeit und Übertragbarkeit

Ausgehend von den Ergebnissen der in den vorstehenden Kapiteln beschriebenen Versuche im technischen Maßstab auf den Kläranlagen Wuppertal-Buchenhofen und Düren erfolgt eine Abschätzung der Übertragbarkeit auf weitere bestehende Filtrationsanlagen in NRW und es werden Empfehlungen für eine mögliche Umsetzung gegeben. Des Weiteren wird für die beiden untersuchten Standorte eine Kostenbetrachtung durchgeführt und diese zum Vergleich auf einen zuvor definierten Referenzstandort übertragen, um die Kosten beider Verfahrensvarianten miteinander vergleichen zu können.

Die Kostenbetrachtung für ein alternatives Ersatzsystem zur Verfahrenskombination im AFSF-Verfahren (Pulveraktivkohledosiereinheit, Ausgleichs- und Kontaktbecken, Sedimentationsbecken, Filtration) erfolgt basierend auf den halbtechnischen Versuchen, die im Technikum der Universität Stuttgart durchgeführt wurden, in einem separaten Kapitel (siehe Kapitel 7.4).

7.1 Übertragbarkeit der Verfahren auf andere Anlagen in NRW

7.1.1 Referenzstandort für NRW

Laut dem Kläranlagenkataster für NRW (NIKLAS KOM) existieren in NRW 100 Kläranlagen mit vorhandener Flockungsfiltration (LANUV-NRW, 2012). In Summe entspricht dies einer Ausbaugröße von 13,6 Mio Einwohnerwerten. Eine Darstellung als Summenhäufigkeit zeigt, dass die großen Kläranlagen (GK 5) durch die beiden Pilotstandorte sehr gut repräsentiert sind (siehe Bild 7.1). Um den mit 59 % mengenmäßig größten Anteil an Filteranlagen der Größenklasse 4 ausreichend zu berücksichtigen, wurde als Beispielanlage die Kläranlage Dülmen ausgewählt. Mit einer Ausbaugröße von 55.000 EW entspricht diese in etwa dem Median aller NRW-Flockungsfilteranlagen und wird daher in den folgenden Kapiteln als Referenzstandort zur Veranschaulichung der Übertragbarkeit der erzielten Versuchsergebnisse verwendet.

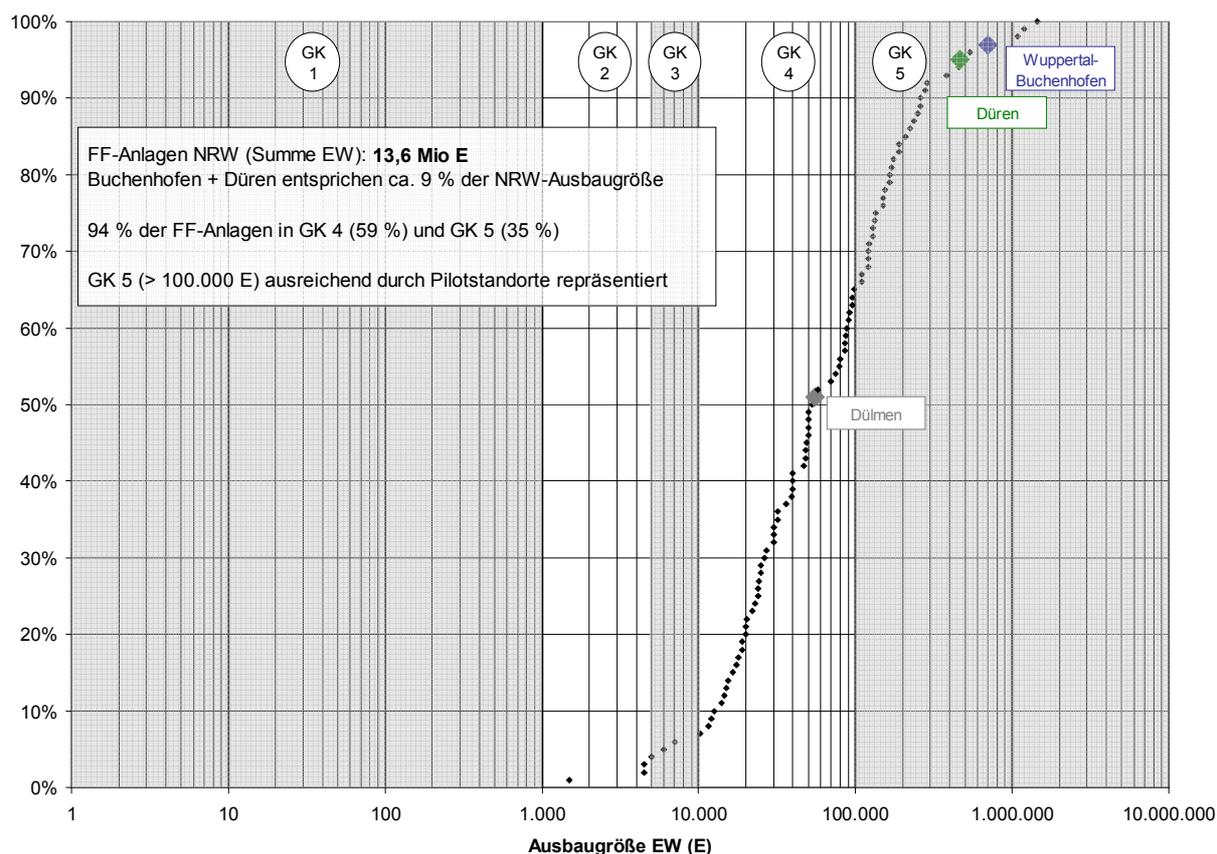


Bild 7.1: Übersicht der Flockungsfiltrationsanlagen in NRW (LANUV-NRW, 2012)

7.1.2 PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration

Bei dem auf der Kläranlage Buchenhofen untersuchten Verfahren wird PAK direkt in den Überstand der Flockungsfiltration, der als Flockungsraum dient, dosiert. Dadurch wird der bei allen Flockungsfiltrationen vorhandene Flockungsraum als Kontaktraum für die adsorptive PAK-Behandlung genutzt. Im untersuchten Fall betrug die Kontaktzeit des Abwassers mit der PAK im Kontaktraum bei mittlerem Trockenwetterzufluss ca. 50 Minuten (vgl. Kapitel 5.1.1). Es wird davon ausgegangen, dass für die Adsorption der Spurenstoffe an der Aktivkohle eine Kontaktzeit von 30 Minuten bei Trockenwetterzufluss ausreichend ist (vgl. METZGER, 2010). Bietet der zur Verfügung stehende Kontaktraum nur eine kürzere hydraulische Aufenthaltszeit, ist im Hinblick auf eine effektive Ausnutzung der eingesetzten PAK der Kontaktraum z.B. durch ein zusätzlich vorgeschaltetes Kontaktbecken zu erweitern.

Sofern die genannte Aufenthaltszeit im Kontaktraum ausreicht, muss weiterhin überprüft werden, ob die bestehende Filtration den zusätzlichen Partikeleintrag infolge der PAK-Dosierung ohne Verlust der Raumfilterwirkung aufnehmen kann. Der Feststoffeintrag in die Filtration wird, abgesehen von einer möglichen PAK-Dosierung, durch den Feststoffabtrieb aus der Nachklärung verursacht. Zusammen mit dem Partikeleintrag durch die PAK-Dosierung sollte der Feststoffeintrag während eines Filtrationszyklus die maximale Feststoff-

beladung der Filtration (B_{\max}) nicht überschreiten. Die Feststoffbeladung ergibt sich nach folgender Formel:

$$B_{\max} = \frac{C_{\text{AFS,FFzu,mögl.}} * Q_F * t_F}{V_F * 1000} = \frac{(C_{\text{AFS,NKBab,mögl.}} + C_{\text{PAK}}) * v_F * A_F * t_F}{A_F * d_F * 1000}$$

mit:	A_F =	Filterfläche [m ²]
	B_{\max} =	maximale Feststoffbeladung der Filtration [kg/m ³]
	$C_{\text{AFS,FFzu,mögl.}}$ =	mögliche Feststoffkonzentration im Zulauf zum Filter [mg/l]
	$C_{\text{AFS,NKBab,mögl.}}$ =	mögliche Feststoffkonzentration im Ablauf der Nachklärung [mg/l]
	C_{PAK} =	PAK-Dosiermenge [mg/l]
	d_F =	Filterhöhe (Summe der Filterschichthöhen) [m]
	Q_F =	Filterzulauf [m ³ /h]
	t_F =	Filtrationszyklus [h]
	V_F =	Filtervolumen [m ³]
	v_F =	Filtergeschwindigkeit [m/h]

Durch Umformung lässt sich die maximal mögliche AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung nach folgender Formel berechnen:

$$C_{\text{AFS,NKBab,mögl.}} = \frac{B_{\max} * d_F * 1000}{v_F * t_F} - C_{\text{PAK}}$$

Die Untersuchungen am Pilotstandort Buchenhofen haben gezeigt, dass bis zu einer Feststoffbeladung von $B_{\max} = 2 \text{ kg/m}^3$ pro Filtrationszyklus ein durchgängig stabiler Filterbetrieb gewährleistet und ein Ablaufwert von unter 5 mg AFS/l sicher eingehalten werden kann (vgl. Kapitel 5.4.5). Bei einer PAK-Dosierung von 20 mg PAK/l und einem angestrebten Filtrationszyklus von 24 h, d.h. einer Filterspülung pro Tag, lässt sich die mögliche AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung anhand der oben aufgeführten Formel in Abhängigkeit der Filterhöhe und der Filtergeschwindigkeit auftragen, wie es in Bild 7.2 dargestellt ist.

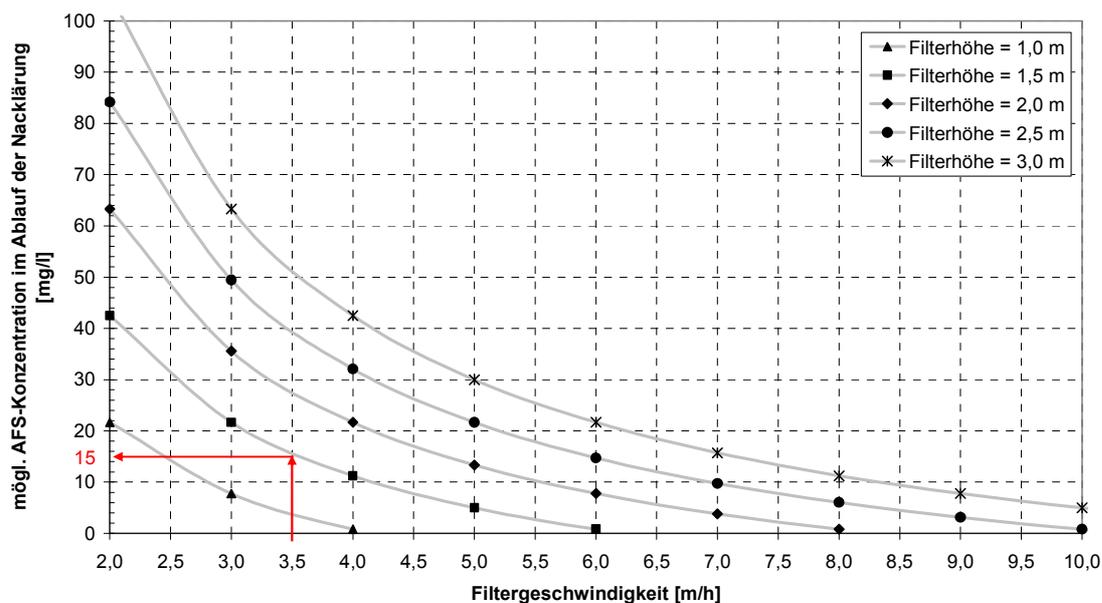


Bild 7.2: Mögliche AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung für eine PAK-Dosierung von 20 mg/l und einen Filtrationszyklus von 24 h

Für den Referenzstandort KA Dülmen (mittlere Filtergeschwindigkeit 3,5 m/h und Filterhöhe 1,5 m) ergibt sich aus Bild 7.2 eine mögliche AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung von 15 mg/l.

Liegt die AFS-Konzentration im Ablauf der Nachklärung niedriger als die mögliche AFS-Konzentration nach Bild 7.2, so ist eine PAK-Dosierung von 20 mg/l direkt in den Flockungsraum der Filtration möglich. Ist dies nicht der Fall, müsste entweder die PAK-Dosierung reduziert werden oder ein kürzerer Filtrationszyklus als 24 h akzeptiert werden.

Zusammenfassend kann mit dem nachfolgend abgebildeten Flussdiagramm überprüft werden, ob eine PAK-Dosierung in den Flockungsraum der Filtration („Verfahren Buchenhofen“) anwendbar ist.

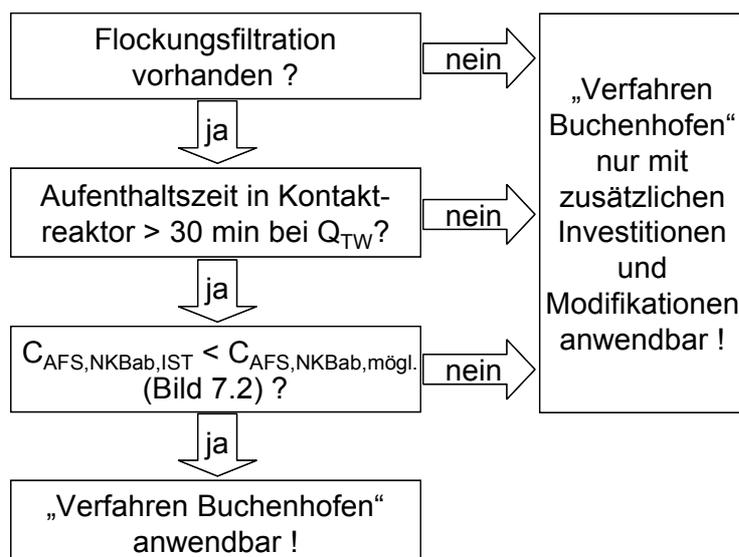


Bild 7.3: Flussdiagramm zur technischen Umsetzbarkeit einer PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration

7.1.3 Einsatz von GAK im Filterbett

Die Untersuchungen auf der Kläranlage Düren-Merken haben gezeigt, dass durch eine Festbettfiltration über granuliert Aktivkohle (Verfahren „Düren“) Spurenstoffe aus dem Abwasser entfernt werden können. Inwieweit diese Ergebnisse auf andere Kläranlage übertragbar und welche betrieblichen Auswirkungen dort zu erwarten sind, wird in diesem Kapitel beschrieben.

Bei der Festbettfiltration über GAK nimmt die Eliminationsleistung der Spurenstoffe über die Standzeit des GAK-Filters kontinuierlich ab. Zur Aufrechterhaltung einer gewünschten Eliminationsleistung muss daher in regelmäßigen Abständen das Filtermaterial erneuert bzw. regeneriert werden. Hierfür ist das alte Filtermaterial aus- und anschließend das neue bzw. regenerierte Filtermaterial einzubauen. In dieser Zeit steht der Filter nicht zur Filtration zur Verfügung und das gesamte Abwasser muss über die übrigen Filterkammern abgeführt werden. Für den Einsatz von GAK im Filterbett muss daher die hydraulische Kapazität der Filtration bei regelmäßiger Außerbetriebnahme einer Filterzelle allen erforderlichen Wassermengen genügen. Die Standzeit eines GAK-Filters und damit die Häufigkeit des Filterbettaustausches hängen wesentlich von den möglichen Bettvolumina ab. Sie kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$t_{\text{GAK}} = \frac{BV * V_F}{Q_F * 24 * 30} = \frac{BV * A_F * d_F}{A_F * v_F * 720} = \frac{BV * d_F}{v_F * 720}$$

mit:

A_F	=	Filterfläche [m ²]
BV	=	Bettvolumina [-]
d_F	=	Filterhöhe (Summe der Filterschichthöhen) [m]
Q_F	=	Filterzulauf [m ³ /h]
t_{GAK}	=	Standzeit des GAK-Filters [monat]
V_F	=	Filtervolumen [m ³]
v_F	=	Filtergeschwindigkeit [m/h]

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden die durchgesetzten Bettvolumina für eine vorgegebene 80%ige-Elimination von Carbamazepin mit 4.200 BV ermittelt (vgl. Kapitel 4.8.1). Trägt man nun unter Verwendung dieses Wertes die Standzeit in Abhängigkeit der Filterhöhe und der Filtergeschwindigkeit auf, ergibt sich der in Bild 7.4 dargestellte Zusammenhang.

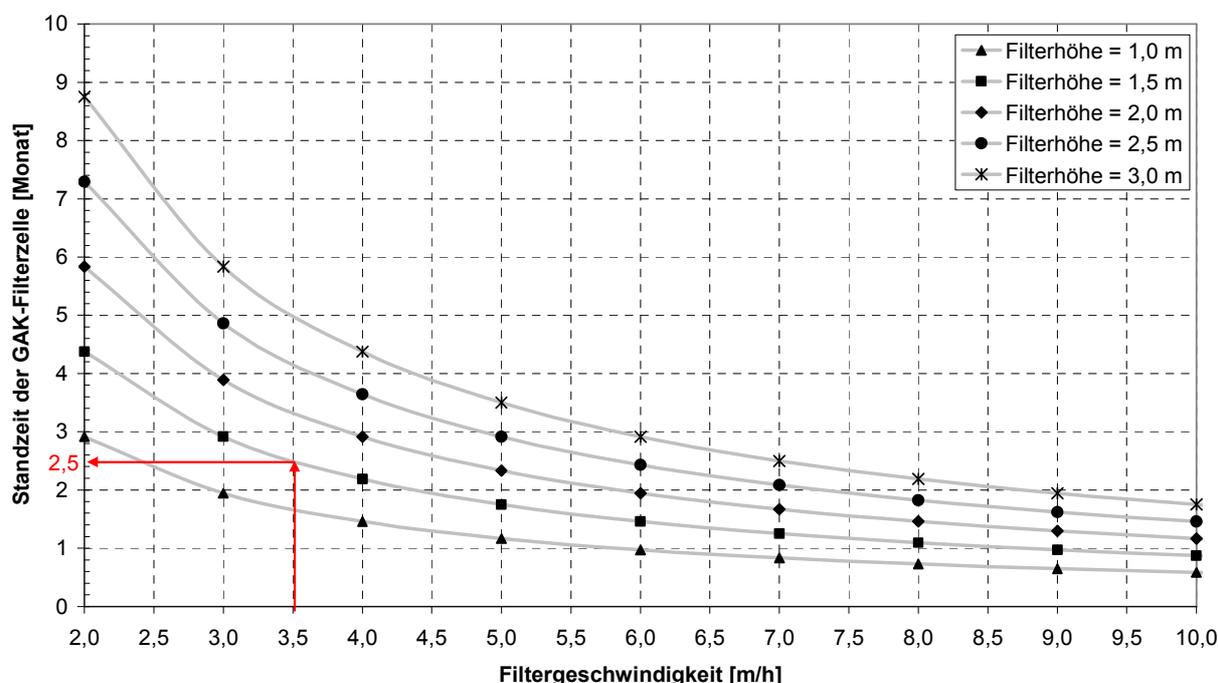


Bild 7.4: Standzeiten der GAK-Filterzelle bei 4.200 durchgesetzten Bettvolumina

Für den Referenzstandort KA Dülmen (mittlere Filtergeschwindigkeit 3,5 m/h und Filterhöhe 1,5 m) ergibt sich aus Bild 7.4 eine Standzeit der GAK-Filterzelle von 2,5 Monaten. D.h. jede Filterzelle müsste rund fünfmal pro Jahr ausgetauscht werden.

Am Pilotstandort Düren wurden über den Versuchszeitraum zwei unterschiedliche GAK, die sich vor allem durch ihre Körnung unterschieden, für den Einsatz im Filterbett getestet. Bei der 1. GAK, die in der Körnung dem ursprünglichen Filtermaterial entsprach, war ein

reibungsloser Filterbetrieb möglich, jedoch war die Standzeit der GAK bis zum Durchbruch sehr niedrig. Bei der 2. GAK, die eine deutlich feinere Körnung aufwies, wurde dagegen eine wesentlich längere Standzeit erzielt. Allerdings führte die feinere Körnung zu einer erheblichen Verkürzung des Filtrationszyklus, so dass der Filter deutlich öfter rückgespült werden musste. Die Ergebnisse zeigen, dass eine an die jeweiligen Randbedingungen (Abwasserzusammensetzung, Filtergeschwindigkeit, Filteraufbau) angepasste, geeignete GAK zu wählen ist, die auf dem Markt zu einem vertretbaren Preis verfügbar sein muss.

Zusammenfassend kann mit dem nachfolgend abgebildeten Flussdiagramm überprüft werden, ob der Einsatz von GAK im Filterbett („Verfahren Düren“) umsetzbar ist.

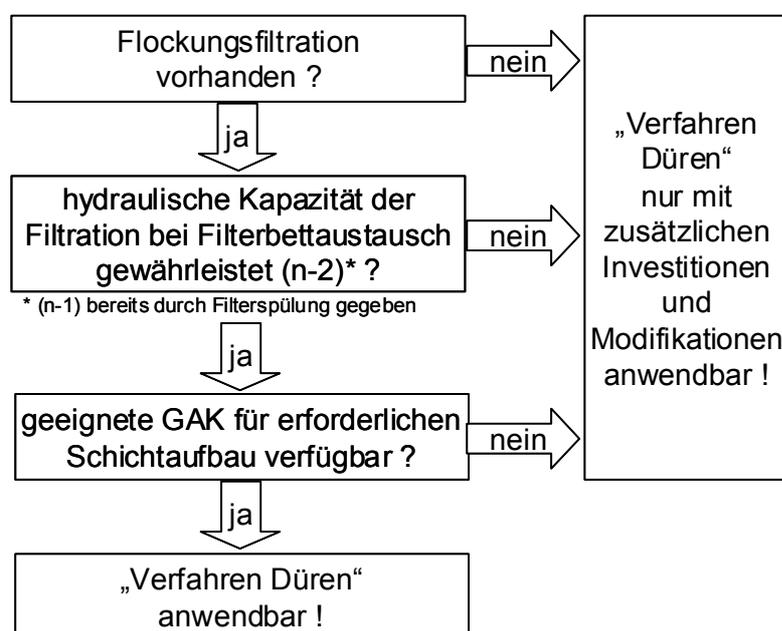


Bild 7.5: Flussdiagramm zur technischen Umsetzbarkeit des Einsatzes von GAK im Filterbett

7.2 Hinweise für die Umsetzung

7.2.1 PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration

Für die großtechnische Umsetzung einer PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer bestehenden Filtration ist im Wesentlichen eine Dosieranlage mit einem entsprechenden Lagerbehälter für die PAK zu errichten. Es sind keine zusätzlichen Kontaktreaktoren und Abscheideeinrichtungen erforderlich. Für die Dimensionierung und den Betrieb der Anlage können die folgenden Empfehlungen und Hinweise aus den Erfahrungen des Versuchsbetriebes auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen abgeleitet werden:

PAK-Dosieranlage

- Die Dosieranlage sollte so dimensioniert werden, dass von minimalem Nachtzufluss (Q_{\min}) bis ungefähr dem Zweifachen des Trockenwetterzuflusses ($2 \times Q_t$) eine durchflussproportionale PAK-Dosierung möglich ist.
- Als Dosierort sollte eine möglichst turbulente Stelle (z.B. Zulaufgerinne zur Filtration) gewählt werden, damit eine gute Vermischung zwischen PAK und Abwasser sicher gestellt ist.
- Für die PAK-Dosierung ist eine volumetrische Dosierschnecke geeignet. Diese sollte mit Seele ausgeführt sein, damit eine ausreichende Widerstandsfähigkeit gegen Versagen bei kleineren Verblockungen gewährleistet ist.
- Im Ansetzbehälter (in Buchenhofen Vortexgefäß) ist darauf zu achten, dass es zu keiner Sprühnebelbildung durch Wasserdüsen kommt, da ansonsten die Gefahr einer schnellen Verblockung der Dosieranlage durch die PAK besteht.
- Bei der Planung der Dosieranlage und des Lagersilos sollte frühzeitig eine Rücksprache mit den zuständigen Stellen (z.B. TÜV) erfolgen, um alle Anforderungen insbesondere hinsichtlich des Explosionsschutzes abzuklären und bereits bei der Planung zu berücksichtigen.
- Es ist für ausreichend Frostschutz der Dosieranlage und der Dosierleitungen zu sorgen, da besonders im Falle eines vorübergehenden Stillstandes der Anlage (z.B. bei Befüllung des Lagersilos) bei niedrigen Temperaturen die Gefahr besteht, dass Leitungen zufrieren.

Messungen

- Zur Kontrolle der PAK-Dosierung wird empfohlen, eine Trübungssonde in die Kontaktzone (Überstau) der PAK mit dem Abwasser zu installieren und in das PLS einzubinden. Mit dieser können frühzeitig mögliche Störungen der Dosierung erkannt werden.
- Eine weitere Trübungssonde sollte in den Ablauf der Filtration eingebunden werden, um ein mögliches Durchbrechen der PAK, z.B. bei Ausfall der Fällmitteldosierung, zu erkennen und damit einen Austrag von beladener PAK in den Vorfluter zu vermeiden.
- Es ist sinnvoll, das PAK-Lagersilo mit einer Füllstandsmessung auszurüsten, um den Verbrauch und den Vorrat der PAK zu kontrollieren und so auch eine rechtzeitige Bestellung einer neuen PAK-Charge zur Nachfüllung zu ermöglichen.
- Um die Dosiermenge kontinuierlich zu überprüfen, könnte eine gravimetrische Messung eingesetzt werden. So kann eine Unter- bzw. Überdosierung von PAK vermieden und eine händische Kontrolle, die mit entsprechendem Aufwand verbunden ist, entfallen.

- Die Notwendigkeit der Installation einer online CO-Messung im Lagersilo sollte mit den zuständigen Stellen (z.B. TÜV) abgestimmt werden, da diese mit relativ hohen Investitionskosten verbunden ist.
- Um die Spurenstoffelimination zu kontrollieren ist ein entsprechendes Probenahme- und Analytikprogramm erforderlich. Die Aufnahme und Aufbewahrung der Proben sollte ausschließlich über Glasgefäße erfolgen, da ansonsten Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden können. Die Analytik sollte zudem zeitnah erfolgen, da keine dauerhafte Konservierung möglich ist. Es werden mindestens zeitproportionale 24h-Mischproben empfohlen, um die Schwankungen der Zu- und Ablaufkonzentrationen auszugleichen.

Hilfsmittel

- Für einen möglichst vollständigen Rückhalt der PAK im Filter eignet sich die Dosierung von Fällmitteln (in Buchenhofen Eisen(III)-Chlorid-Sulfat).
- Es ist sinnvoll, dasselbe Fällmittel für die PAK-Dosierung wie für die Nachfällung einzusetzen, da so keine zusätzlichen Lagerbehälter benötigt werden. Eventuell können sogar dieselben Dosierpumpen verwendet werden, wobei allerdings die Dosierleistung und die Dosierstelle zu überprüfen sind.
- Falls dennoch eine Dosierung von Flockungshilfsmitteln favorisiert wird, sollte die Eignung des Produktes vorab intensiv getestet werden, da die Gefahr einer vollständigen Filterverblockung bei Überdosierung besteht.

Betrieb

- Die PAK-Dosierung sollte nur bis zum Erreichen der maximalen Feststoffbeladung (für Buchenhofen $B_{\max} = 2 \text{ kg AFS/m}^3$) betrieben werden, da ansonsten kein stabiler Filterbetrieb gewährleistet werden kann.
- Da die PAK-Partikel zum Anhaften an Oberflächen neigen, sollten die Trübungssonden wöchentlich gereinigt werden, um Fehlmessungen vorzubeugen.
- Die Umwälzung der Kontaktzone mit einem Rührwerk ist nach den Erfahrungen in Buchenhofen nicht zwingend erforderlich. Evtl. sollte im Rahmen der Planung durch eine hydrodynamische Simulation überprüft werden, ob die Investitions- und Stromkosten für ein Rührwerk eingespart werden können.
- Sofern keine gravimetrische Messung an der Dosieranlage vorhanden ist, wird besonders für die Inbetriebnahme eine Überprüfung der Dosiermenge (z.B. durch Auslitern) empfohlen. Auch im weiteren Betrieb, besonders bei einer möglichen Umstellung auf eine andere PAK sollte dies regelmäßig wiederholt werden.

7.2.2 Einsatz von GAK im Filterbett

Im Folgenden werden die Empfehlungen dargestellt, die sich aus den Erfahrungen des großtechnischen Versuchs auf der Kläranlage Düren ergeben haben. Diese sind in die Kategorien GAK-Auswahl, GAK-Handling, GAK-Spülungen und Messungen unterteilt:

GAK-Auswahl

- *Körnung:* Anders als bei den Körnungen für klassische Filtermaterialien, die für Flockungsfilter zur Anwendung kommen (typisch: 0,71 bis 1,25 mm und 1,4 bis 2,5 mm u. a.), werden GAK üblicherweise in amerikanischen Maßen vertrieben (Einheit nicht mm sondern „mesh“). Marktgängige Körnungen, die praktisch jeder Aktivkohlelieferant für die Wasseraufbereitung anbietet sind 8 x 30 mesh (ca. 0,60 mm bis 2,36 mm) oder die noch feinere Körnung 12 x 40 mesh (ca. 0,43 mm bis 1,70 mm). Diese und andere typische GAK-Körnungen umfassen ein vergleichsweise breites Kornspektrum, was sich in einem hohen Ungleichförmigkeitsfaktor dieser Körnungen widerspiegelt, so dass sich diese für eine Tiefenfiltration im abwärtsdurchströmten Filter bei hohen Feststofffrachten nicht sehr gut eignen und zu häufigen Rückspülungen führen können. Auf Anfrage können jedoch ggf. andere Körnungen seitens der Lieferanten abgeseibt werden. Für jeden Einzelfall ist abzuwägen, ob eine GAK mit grober Körnung und besserem Tiefenfiltrationsvermögen oder eine GAK mit feinerer Körnung und besserem Adsorptionsvermögen (Kohlenstoff- und Spurenstoffelimination) einzusetzen ist.
- *Schichthöhe:* Die Schichthöhe der GAK im Filter bestimmt zusammen mit der Filtrationsgeschwindigkeit die Kontaktzeit (EBCT), die dem Wasser zur Verfügung steht und ist damit eine der wichtigsten Auslegungsgrößen. Hinsichtlich der Adsorption ist diese unter den gegebenen Randbedingungen zu maximieren. Idealerweise sollten halbtechnische Vorversuche durchgeführt werden, um die optimale Kontaktzeit für die gegebene Abwassermatrix zu ermitteln. Die EBCT betrug am Standort Düren aufgrund der baulichen Gegebenheiten im Mittel 11 min bei der 1. GAK und 14 min bei der 2. GAK und ist damit als relativ kurz zu bewerten.

GAK-Handling

- *Ausbau:* Der Ausbau der alten Filterschicht (Blähschiefer und Sand vor Einbau der 1. GAK, GAK und Sand vor Einbau der 2. GAK) wurde händisch mittels Saugfahrzeug und Saugschlauch durchgeführt. Diese Arbeiten dauerten etwa einen Tag bei Einsatz von zwei Arbeitskräften. Werden im Rahmen eines Versuchsprogramms neben der GAK im Filter weitere Filtermaterialien verwendet die nicht aus Aktivkohle bestehen (z. B. Stüttschicht aus Kies oder Filtrationsschicht aus Sand), so fällt beim Ausbau der GAK eine Übergangsschicht an, die vom Aktivkohlelieferanten nicht zur Reaktivierung

verwendet werden kann. Sie verbleibt deshalb im Filter oder muss entsorgt werden. Die Höhe der Übergangsschicht betrug etwa 10 bis 20 cm.

- *Einbau:* Prinzipiell können zwei Verfahren angewandt werden, um die GAK in den Filter einzubringen. Neben der Anlieferung in Big-Bags (2 m³) und Einfüllen unter zu Hilfenahme eines Autokranes mit anschließender Wässerung im Filterbett durch Überstau für 2 – 3 Tage kommt auch die Einspülung der GAK mit einem Saugfahrzeug mit Treibwasserstrom in Betracht. Beide Verfahren sind praktisch durchführbar, bei der großtechnischen Umsetzung im Vollstrom sollte einer Einspülung über Treibwasser der Vorzug gegeben werden, wobei die Nachrüstung eines Einspül- und Absaugstutzens in den Filterkammern in Erwägung gezogen werden sollte, um den Vorgang noch weiter zu vereinfachen. In Düren wurde die GAK mit Big-Bags eingebracht.
- *Toleranzen:* Weder Ausbau noch Einbau der GAK oder des alten Filtermaterials kann aus praktischer Erwägung zentimetergenau erfolgen. Die Höhe der GAK-Schicht kann nur repräsentativ gemessen werden, nachdem eine Rückspülung erfolgte und so die Stratifizierung (Anordnung der Filterkörner entsprechend ihres Durchmessers und ihrer Dichte) des Bettes erfolgte und die Betthöhe an jeder Stelle gleich ist. Bestellt werden kann beim Aktivkohlelieferanten prinzipiell nach Masse oder Volumen. Die Kontrolle der gelieferten Menge erfolgt entweder aufgrund des Wiegescheins oder der Messung der Filterbetthöhe nach erfolgter Rückspülung. In Düren wurde bei beiden GAK die gleiche Masse eingebaut.
- *Rückstellproben:* Zur späteren Überprüfung des gelieferten Aktivkohleprodukts ist die Entnahme von Rückstellproben anzuraten.

GAK-Spülungen

- *Luftspülung:* Bei Spülung der GAK ist bei hoher Feststofffracht eine Luftspülung unumgänglich, um das Filterbett vor der Wasserspülung aufzubrechen. Da diese aber im Gegensatz zur reinen Wasserspülung im weitaus höheren Maße zu GAK-Abrasion führen kann, ist sie auf ein Mindestmaß zu begrenzen. Der Luftdurchsatz muss mindestens so hoch sein, dass ein gleichmäßiges Blasenbild gegeben ist. Die Spülzeiten sind so anzupassen, dass die ursprüngliche Filterleistung wieder hergestellt werden kann.
- *Wasserspülung:* Bei der Wasserspülung ist eine Filterbettausdehnung von ca. 25 % anzustreben, um einen ausreichenden Austrag der Feststoffe zu ermöglichen. Dazu gibt es in vielen Fällen Datenblätter der Aktivkohlelieferanten, die die Bettausdehnung als Funktion der Rückspülgeschwindigkeit darstellen. Im Zweifel oder bei fehlenden Angaben sollten halbtechnische Spülversuche durchgeführt werden. Die erforderliche Rückspülgeschwindigkeit ist temperaturabhängig (Änderung der Viskosität), so dass bei

geringen Wassertemperaturen im Winter bereits niedrigere Spülgeschwindigkeiten ausreichen, um die erforderliche Bettausdehnung zu erreichen. Bei der 2. GAK (Betriebszeitraum 09/2011 bis 02/2012) wurde dazu die Spülgeschwindigkeit von 30 m/h auf 25 m/h reduziert.

- *Inbetriebnahmespülung*: Nach Einbau und nach erfolgter Wässerung der GAK muss eine Inbetriebnahmespülung durchgeführt werden, um die Feinfraktion aus dem Bett zu entfernen und damit ein vorzeitiges Verblocken des Filters zu verhindern. Dazu ist eine reine Wasserspülung ausreichend, deren Geschwindigkeit sukzessive zu steigern ist, bis eine Bettausdehnung von > 25 % erreicht wird, ohne die GAK über die Rückspülkante auszutragen.

Messungen

- *Online-Messtechnik*: Die verwendeten Multispektrometersonden zeigten i. A. gute Übereinstimmungen mit den Laborwerten und wurden einmal je Woche kontrolliert und gereinigt. Höhere Abweichungen von den parallel durchgeführten Labortests ergaben sich in den ersten Tagen nach Inbetriebnahme einer neuen GAK-Füllung im Ablauf in Bezug auf die Summenparameter CSB und DOC, da in diesem unteren Messbereich keine hinreichende Kalibrierung möglich war.
- *Laboranalysen*: Die Messung von CSB ist unter 5 mg/l mit Küvettentests praktisch nicht durchführbar. In den ersten Tagen nach Inbetriebnahme einer GAK-Füllung sind deshalb keine verwertbaren Messungen zu erwarten, da die CSB-Konzentrationen im Ablauf zu niedrig sein werden. Bei der DOC-Analyse mittels TOC-Analyzer sollte in diesem niedrigen Wertebereich (kleiner 10 mg/l) ein separater „Trinkwasserkanal“ verwendet werden, da die Messwertstreuung sonst bei Verwendung des regulären „Abwasserkanals“ aufgrund von Verunreinigungen zu hoch ist.
- *Auswertung der Analyseergebnisse*: Bei Ermittlung der Eliminationsleistungen von Spurenstoffen sowie DOC und CSB mit GAK ergeben sich Durchbruchkurven, die zum Vergleich unterschiedlicher Projekte immer auf Bettvolumina [m^3 Wasser/ m^3 GAK] oder spezifische Beladung [kg Wasser/ kg GAK] unter Angabe der Kontaktzeit [EBCT in min] zu beziehen sind. Durch Parallelschaltung mehrerer GAK-Filterzellen, wie es in der Praxis sinnvoll ist, muss immer eine Umrechnung der Durchbruchkurve, die an einer Filterzelle ermittelt wurde auf die gesamte Filteranlage durch Mischungsrechnung erfolgen. Dadurch ergeben sich erheblich längere Laufzeiten (Bettvolumina) der einzelnen Filterzelle und damit signifikant niedrigere Betriebskosten.

7.3 Kostenbetrachtung für den Vollausbau PAK und GAK

7.3.1 Annahmen und Randbedingungen

Folgende Randbedingungen wurden als Ausgangssituation für die zusammenfassende Kostenbetrachtung festgelegt:

- Filteranlagen bestehen bereits und sind funktionstüchtig
- PAK: Berechnung für 80% des Mischwasserzuflusses
- GAK: Berechnung für 100% des Mischwasserzuflusses
- Übertragung der Versuchsergebnisse der Standorte Wuppertal-Buchenhofen und Düren ohne Berücksichtigung des Einflusses der Abwassermatrix
- Zielgröße für Bemessung der Aktivkohlestufe waren 80% Elimination von Carbamazepin
- Kläranlagendaten (z.B. Jahreswassermenge 2010) aus ELWAS-IMS
- Reduzierung der Abwasserabgabe wird nicht angesetzt
- Mögliche Kostenreduzierung durch GAK-Reaktivierung wird nicht angesetzt
- Kostenbetrachtung gemäß LAWA-Leitlinie zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen

Die wesentlichste Einflussgröße stellt die Abwasserzusammensetzung sowie deren Schwankung dar. Diese ist anlagenspezifisch sehr unterschiedlich, was insbesondere beim Vergleich der Abwässer der KA Düren-Merken und KA Wuppertal-Buchenhofen auffällt (vgl. Kapitel 4 und Kapitel 5). Demnach ist die Übertragung der Versuchsergebnisse auf andere Kläranlagenstandorte mit Vorbehalt zu betrachten, da beispielsweise Einflüsse wie eine unterschiedliche Abwasserzusammensetzung nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund werden für jeden potentiellen Erweiterungsstandort vorlaufende, orientierende, halbtechnische Pilotversuche empfohlen, um die in diesem Bericht angegebenen Bemessungsgrößen für den jeweils betrachteten Standort abzusichern.

Während eine Teilstrombehandlung (z.B. Trockenwetterfluss) bei weitergehenden Anlagen zur Spurenstoffelimination mit PAK durchaus üblich ist (vgl. SCHWENTNER & SCHRÖDER (2010), ALT & MAURITZ (2010), KAPP 2012), ist dies bei einem Ausbau als GAK nicht bei jeder Kläranlage möglich. Insbesondere im Mischwasserfall ist das Risiko von Feststoffabtrieb aus der Nachklärung und eines daraus resultierenden Ausfalls der Filtration erhöht, was durch einen Bypass um eine bestehende Filteranlage möglicherweise verhindert werden könnte. Eine Überschreitung der erklärten Einleitungswerte sollte aber in jedem Fall vermieden werden.

Tabelle 7.1 fasst die Bemessungsgrößen bei der Kostenbetrachtung zusammen. Für beide Verfahrensvarianten ist die notwendige, eingesetzte Menge an Aktivkohle entscheidend. Für die Pulveraktivkohleanwendung wird dies über die PAK-Dosis ausgedrückt. Für die GAK-Anwendung entspricht dies der Filterstandzeit, bzw. den durchgesetzten Bettvolumina (BV) bis zum Austausch des Filtermaterials (BV). Beide Größen sind abhängig vom gewünschten Reinigungsziel, wobei pauschale Angaben aufgrund fehlender Erfahrungen derzeit noch nicht möglich sind.

Die Wahl eines Behandlungsziels von 80% Eliminationsleistung für Carbamazepin entspricht weitgehend dem Ansatz des BAFU (Schweizer Bundesamt für Umwelt), welches für GAK-Anwendungen eine Elimination von Diclofenac in Höhe von 70% als Grenze setzt und annimmt, dass besser adsorbierende Stoffe zu über 80% entfernt werden (ABEGGLEN & SIEGRIST, 2012). Zudem wurde Carbamazepin als entsprechende Leitsubstanz ausgewählt, da für diese Substanz sowohl in Düren als auch in Wuppertal die geringsten Messwertschwankungen im Zulauf der Kläranlagen ermittelt wurden.

Für den vergleichsweise stark im Hinblick auf Suspensa und DOC belasteten Zulauf der Filtration auf der KA Düren, wurden in der zweiten Versuchsreihe mit einer deutlich feineren GAK und mit einer erhöhten Aufenthaltszeit (ca. 14 statt 11 min) im Festbett bessere Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe erzielt als bei der 1. GAK. Mit der 2. GAK lässt sich eine 80%ige Elimination von Carbamazepin mit 4.200 Bettvolumina sicherstellen. Auch wenn diese feinere GAK zu nicht akzeptablen Filterrückspülfrequenzen auf der KA Düren führte und damit aus betrieblicher Sicht für diese Anlage nicht empfohlen werden kann, wurden die sich ergebenden spezifischen Kosten der Vollständigkeit halber analog ermittelt.

Tabelle 7.1: Bemessungsgrößen für Kostenbetrachtung

	PAK	GAK	
Investition (Lager- und Dosiertechnik, Umbau Filterkammer, Baunebenkosten)			
- Dosieranlage + Silo	Investitionskostenannahme basierend auf Ausschreibungs- ergebnissen vergleichbarer Projekte (Preisstand: 2011); E/MSR-Technik: 15 % Investkosten Maschinetechnik	-	
- FM-Lager + Silo			
- FHM-Dosierstation			
- Installationen + Dosierstelle	pauschale Abschätzung	-	
- Baunebenkosten	20%	-	
Laufende Kosten			
- Nutzungsdauer M-technik	15	-	
- Nutzungsdauer B-technik	30	-	
- Nutzungsdauer EMSR-technik	10	-	
- Zinssatz	3%	-	
- Wartung/Instandhaltung	1,0%/a der Baukosten 4,0%/a der techn. Installationen 2,0%/a der EMSR	-	
- Personal	0,2 MA/a für die KA Buchenhofen, 0,1 MA/a für die KA Dülmen	8 h KA-Mitarbeiter pro Filtermaterialwechsel	
- PAK bzw. GAK	1,5 EUR/kg	450 EUR/m ³ + Kosten Einbau und Ausbau (Kosten aus Auftrag)	1,1 EUR/kg + Kosten Einbau und Ausbau (Kosten aus Auftrag)
Bemessungsgrößen (Versuchsergebnisse)	Versuch D3	GAK 1 (HCR 700)	GAK 2 (GA 0,5-2-5)
- Zusätzliche Rückspülungen/d	0,5	0,0	6,0 ¹
- Fällmittel	4,0 g Fe/m ³	-	
- FHM	0,0 g/m ³	-	
- PAK	20 g/m ³	-	
- GAK (ausgetauschte Bettvolumina ²)	-	900	4200
¹ Rückspülintervall für technische Nutzung auf der KA Düren mit überdurchschnittlich hoher Feststoffkonzentration zu gering ² Zur Ermittlung der Bettvolumina vgl. Kapitel 4.8			

7.3.2 Ergebnisse der Kostenbetrachtung

Die ausführlichen Kostenberechnungstabellen finden sich im Anhang. An dieser Stelle werden lediglich die spezifischen Kosten miteinander verglichen.

Tabelle 7.2: Vergleich der Kosten bei PAK-Ausbau bestehender Filteranlagen (EUR; Bezugsgröße Jahresabwassermenge aus ELWAS-IMS)

		PAK (Versuch D3)	
		Wuppertal-Buchenhofen	Dülmen
kapitalgebundene Kosten	EUR/a, netto	169.621	76.390
betriebsgebundene Kosten	EUR/a, netto	80.836	36.860
verbrauchsgebundene Kosten	EUR/a, netto	1.611.859	163.657
Jahreskosten	EUR/a, netto	1.862.316	276.908
	EUR/a, brutto	2.216.156	329.520
spez. Kosten	EUR/m³, brutto	0,059	0,098

Tabelle 7.3: Vergleich der Kosten bei GAK-Ausbau bestehender Filteranlagen (EUR; Bezugsgröße Jahresabwassermenge aus ELWAS-IMS)

		1. GAK		2. GAK	
		Düren	Dülmen	Düren	Dülmen
kapitalgebundene Kosten	EUR/a, netto	0	0	0	0
betriebsgebundene Kosten	EUR/a, netto	175.644	44.495	30.110	7.628
verbrauchsgebundene Kosten	EUR/a, netto	17.290.000	3.270.370	2.771.669	539.950
Jahreskosten	EUR/a, netto	17.465.644	3.314.864	2.801.780	547.578
	EUR/a, brutto	20.784.117	3.944.689	3.334.118	651.618
spez. Kosten	EUR/m³, brutto	0,935	0,938	0,150	0,155

Deutlich zu erkennen sind die Hauptkostenpunkte. In beiden Verfahrensvarianten dominieren die Kosten für den Aktivkohleverbrauch die Betriebskosten und diese wiederum die Jahreskosten. Ebenfalls eindeutig sind die deutlich höheren Jahreskosten bei Verwendung der GAK, die auf die niedrigen Standzeiten der GAK-Filter zurückzuführen sind. So konnten

mit der 1. GAK gerade einmal 900 Bettvolumina durchgesetzt werden. Mit der 2. GAK konnten dagegen schon 4.200 Bettvolumina durchgesetzt werden, was jedoch immer noch nur einer Standzeit von 1,5 Monaten entspricht und somit 7,8 Austausche pro Jahr und Filterkammer bedeuten würde. Zwar liegen die spezifischen Kosten für die 2. GAK mit 0,150 EUR/m³ im Vergleich zur 1. GAK um 85 % niedriger, sind damit jedoch immer noch deutlich über den spezifischen Kosten der PAK-Dosierung in Buchenhofen mit 0,059 EUR/m³.

Um hier zu ähnlichen spezifischen Kosten wie beim PAK-Einsatz zu gelangen, müsste die Standzeit der GAK um den Faktor 2,5 erhöht werden, so dass 10.700 BV mit einer GAK-Füllung durchgesetzt werden können.

Zur Plausibilitätsprüfung der Kostenbetrachtung im Rahmen dieses F&E-Vorhabens erfolgt ein Vergleich mit aktuellen Literaturdaten. Beim Schweizer Ansatz zur Erweiterung bestehender Kläranlagen (ABEGGLEN & SIEGRIST, 2012) wurde mit einer Filterstandzeit von 7500 BV kalkuliert. Gleiches gilt für eine Kostenschätzung der KA Lage (ALT, K. und BARNSCHIEDT, I. (2012) zit. in ABEGGLEN & SIEGRIST, 2012). Dabei wurden spezifische Kosten von 0,08 EUR/m³ ermittelt, wobei nicht geklärt werden kann, ob diese Kosten die Mehrwertsteuer bereits enthalten. Wird in der Kostenbetrachtung dieses F&E-Vorhabens (Tabelle A 7.1 bis Tabelle A 7.4) mit einer vergleichbaren Filterstandzeit von 7.500 BV gerechnet, lassen sich für die KA Düren vergleichbare spezifische Kosten von 0,11 EUR/m³ brutto (Preisbasis 1. GAK) ermitteln. Derartig hohe Filterstandzeiten lassen sich allerdings aus den technischen Pilotversuchen mit den bisher verwendeten Aktivkohlen auf der KA Düren nicht ableiten (vgl. Kapitel 4.8). Die zugrunde liegende Kostentabelle (Tabelle A 7.1 bis Tabelle A 7.4) kann als plausibel eingeschätzt werden.

Der Anstieg der spezifischen Kosten bei kleineren Kläranlagen (KA Dülmen im Vergleich zu KA Buchenhofen bzw. KA Düren) ist plausibel und deckt sich mit Literaturangaben (ABEGGLEN & SIEGRIST, 2012).

7.4 Kosten der Ersatzsysteme im Vergleich zum AFSF-Verfahren

7.4.1 Verfahrenstechnische Rahmenbedingungen

Die Elimination von Spurenstoffen mit Pulveraktivkohle kann – in dem in diesem Forschungsvorhaben betrachteten Ertüchtigungsfall von bereits mit Flockungsfiltration ausgestatteten kommunalen Kläranlagen – mittels verschiedener Verfahrensansätze erfolgen. Neben der klassischen Anordnung eines monetär aufwändigen klassischen Aktivkohle-Flockungs-Sedimentations-Filtrations-Verfahrens (AFSF-Verfahrens) sind alternative Verfahren denkbar, die, bei zu unterstellendem gleichem Nutzen hinsichtlich der Elimination von Spurenstoffen, finanziell günstiger und somit insgesamt vorteilhafter hinsichtlich der zu erwartenden Jahreskosten sein könnten. Unter diesen Verfahren zu verstehen ist die Anordnung von verfahrenstechnischen Einheiten im Zulauf der Flockungsfilters, mit deren Hilfe der Flockungsfilters hinsichtlich der Feststoff-Raumbelastung entlastet und somit ein wirtschaftlicher Betrieb desselbigen trotz zusätzlicher Feststoffbelastung aus der Dosierung von Pulveraktivkohle weiter ermöglicht werden soll.

Ziel beim Betrieb der Abscheideeinheiten muss eine maximale Entnahmerate der Feststoffe bei maximaler Entnahme der Spurenstoffe sein. Daher ist im Rahmen des Wirtschaftlichkeitsvergleichs, je nach eingesetzter Verfahrenstechnik, der Abscheideeinheit ggf. ein Kontaktreaktor vorzuschalten, um die bemessungstechnisch angestrebte hydraulische Kontaktzeit von 30 Minuten zwischen der Aktivkohle und den zu adsorbierenden Spurenstoffen im betrachteten Trockenwetterfall zu gewährleisten.

Eine Betrachtung des Mischwasserfalls war in diesem Forschungsvorhaben nicht angestrebt, obgleich z.B. im Einzugsgebiet des Bodensees der Mischwasserfall bei der Bemessung von AFSF-Verfahren maßgeblich ist.

Aus dem zuvor Diskutierten ergibt sich folgende verfahrenstechnische Prozesskette, die zwischen Ablauf Nachklärbecken und Zulauf Flockungsfilters zu installieren ist und in Abhängigkeit der gewählten Abscheideeinheit einem Wirtschaftlichkeitsvergleich unterworfen wurde:

1. Ausleitungsbauwerk (Anbindung Zulauf Abscheideeinheiten)
2. Einmischstelle Pulveraktivkohle
3. hochturbulente Einmischstelle für Fäll- und Flockungsmittel
4. ggf. Kontaktreaktor zur Gewährleistung der erforderlichen Mindestkontaktzeit
5. Abscheideeinheiten (je nach betrachteter Variante)
6. Einleitungsbauwerk (Anbindung Ablauf)

Hinsichtlich der hydraulischen Randbedingungen wurde davon ausgegangen, dass nur im Fall der Abscheidetechnik mittels Flotationsanlagen ein Beschickungspumpwerk erforderlich wird. In allen anderen Fällen ist der zu erwartende hydraulische Verlust so gering, dass eine Beschickung der Abscheideeinheiten zwischen Ablauf Nachklärbecken und Zulaufpumpwerk Flockungsfiltration im Freispiegel möglich ist (Gesamtkosten mit Pumpwerk wurden jedoch für alle Varianten angegeben).

Hinsichtlich der Aktivkohledosierung wurde im Rahmen des Wirtschaftlichkeitsvergleichs von einer spezifischen PAK-Dosiermenge in Höhe von 20 g/m^3 Abwasser ausgegangen. Eine Rückführung der Aktivkohle in einen Kontaktreaktor und somit Aufkonzentration der PAK mit dem Effekt einer erhöhten Kontaktzeit zwischen Spurenstoff und PAK – wie dies im klassischen AFSF-Verfahren der Fall ist – wurde nicht berücksichtigt. Das heißt zum einen, dass eine PAK-Dosiermenge von 10 g/m^3 Abwasser im Fall der Abscheideeinheiten nicht betrachtet wurde und zum anderen, bezogen auf den Zulauf der Abscheideeinheiten einheitlich von einer Feststofffracht von 20 g PAK/m^3 Abwasser ausgegangen wurde, zuzüglich der im Ablauf von Nachklärbecken vorhandenen Feststofffracht sowie den aus der Fällmitteldosierung resultierenden Fällungsprodukten, die bei der Aktivkohledosierung entsteht.

Um einen Vergleich zum klassischen AFSF-Verfahren durchführen zu können, wurden die berechneten Jahreskosten der Abscheideeinheiten denen eines derzeit im Bau befindlichen AFSF-Projektes gegenübergestellt. Hinsichtlich der betrachteten hydraulischen Leistungsfähigkeit ist dieses Projekt vergleichbar, allerdings wurde aufgrund der garantierten Aufenthaltszeit von mindestens 30 Minuten in der Adsorptionsstufe eine spezifische PAK-Dosiermenge von 10 g/m^3 Abwasser angesetzt, wie dies großtechnisch im Mittel üblich ist. Da die Kosten nicht auf den Bau einer Filtrationsstufe bezogen sind, wird dieses Projekt in den nachfolgenden Grafiken als Adsorptions-Sedimentations-Verfahren (AS-Verfahren) bezeichnet.

An dieser Stelle sei zudem darauf hingewiesen, dass die untersuchten Abscheideeinheiten aufgrund des erzielten Wirkungsgrades hinsichtlich der AFS-Abscheidung auch im Neubaufall als alternative Technologien zum Bau eines Flockungsfilters angesehen werden können. Dies zeigt die Auswertung der Betriebsergebnisse der halbtechnischen Versuche insbesondere für den eingesetzten Tuchfilter.

7.4.2 Finanzmathematische Grundlagen

Der Kostenvergleich wurde basierend auf den Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser durchgeführt.

Grundlage der Kostenberechnung bildet die Ertüchtigung einer fiktiven kommunalen Kläranlage mit 300.000 angeschlossenen natürlichen Einwohnern bzw. 700.000 EW. Es wurde davon ausgegangen, dass rd. 80 % der Jahresabwassermenge einer Behandlung mittels Pulveraktivkohle unterzogen wird, was rd. 37,7 Mio. m³/a oder einem angenommenen mittleren hydraulischem Zufluss von 4.500 m³/h mechanisch biologisch vorgereinigtem Abwasser entspricht. Auf diesen Wert wurden die untersuchten Abscheideeinheiten ausgelegt.

In dem Kostenvergleich berücksichtigt wurden neben den Investitionskosten für Bau-, Maschinen-, und E-MSR-Technik, die je nach Abscheideeinheit zu erwartenden Betriebskosten wie Strom-, Personal- und Sachkosten (z.B. Pulveraktivkohle, Fällmittel, Flockungsmittel). Wartungs- und Reparaturkosten wurden je nach Abscheideeinheit pauschal mit einem Prozentsatz der Investitionssumme beaufschlagt und/oder ggf. über Einzelpositionen wie z.B. für den Ersatz der Tuchfilter alle vier Jahre berücksichtigt. Ebenso berücksichtigt wurden Kosten, die für die thermische Entsorgung der ausgeschleusten Pulveraktivkohle zusammen mit dem Überschussschlamm anfallen.

Die angesetzten Investitionskosten basieren auf Preisen vergleichbarer, aktueller Baumaßnahmen, Preisbasis 2010 oder aufgrund eingeholter Richtpreisangebote diverser Anlagenbauer.

Nachfolgende Einzelabschreibungszeiträume wurden angesetzt (vgl. Tabelle 7.1):

- Bauwerke 30 Jahre
- Maschinen- und Klärtechnik 15 Jahre
- E-MSR-Technik 10 Jahre

Die jeweiligen Einzelkostenberechnungen der Optimierungsvarianten und die für deren Realisierung und Betrieb notwendigen Investitions- und Betriebskosten sind im Anhang zu Kapitel 7 zu finden.

7.4.3 Ergebnisse des Wirtschaftlichkeitsvergleichs

Bild 7.6 zeigt die Ergebnisse des Jahreskostenvergleichs der untersuchten Abscheideeinheiten und deren Zusammensetzung aus den Kostenblöcken Investitions- und Betriebskosten.

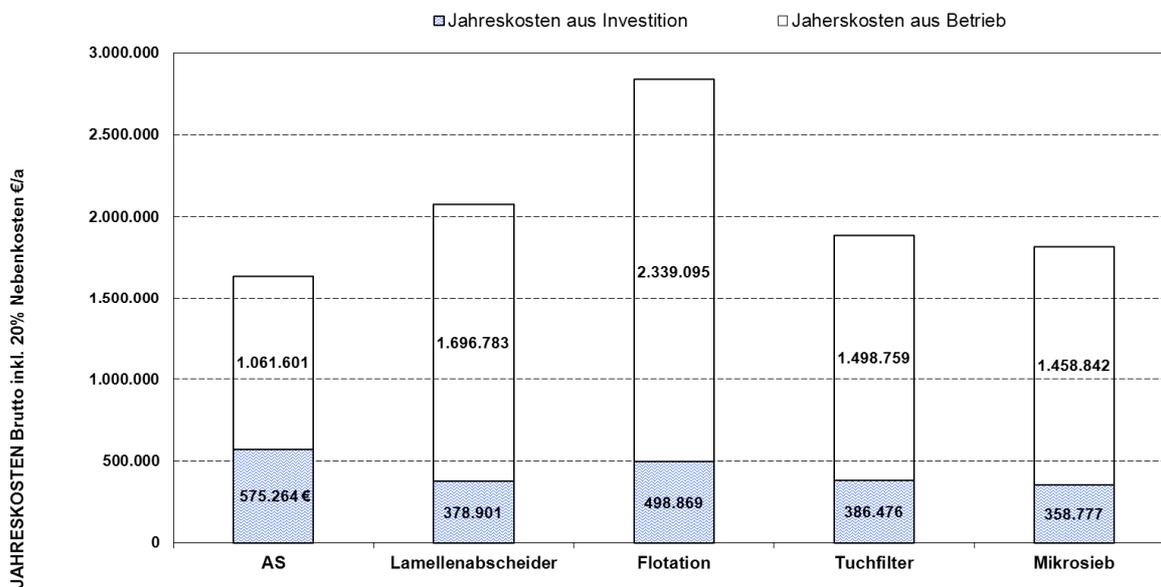


Bild 7.6: Jahreskosten der getesteten Abscheideeinheiten bei 20 gPAK/m³ im Vergleich zum AS-Verfahren mit 10 g PAK/m³

Bezogen auf eine Dosierung von 20 g PAK/m³ Abwasser verursachen Tuchfiltration und Mikrosiebung demnach die geringsten Jahreskosten auf einem annähernd gleichen Niveau. Dominiert werden die Jahreskosten aller Abscheideeinheiten deutlich durch die Betriebskosten, die bis zu 70% der Jahreskosten betragen. Die prozentuale Aufteilung der Betriebskosten der Abscheideeinheiten ist in Bild 7.7 bis Bild 7.10 dargestellt.

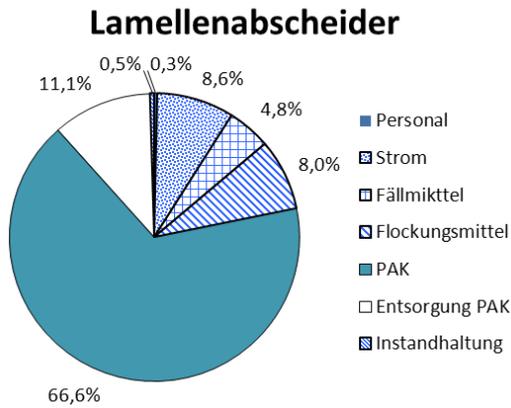


Bild 7.7: Zusammensetzung Betriebskosten der Lamellenabscheidung bei 20 g PAK/m³

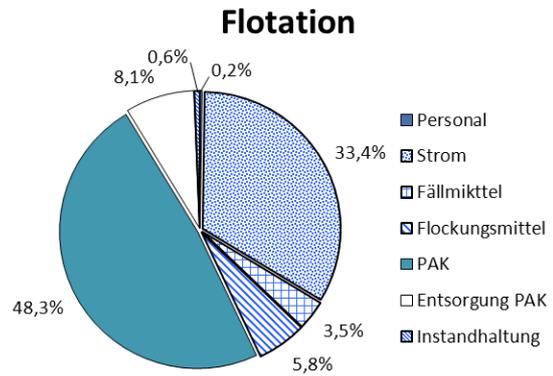


Bild 7.8: Zusammensetzung Betriebskosten der Flotation bei 20 g PAK/m³

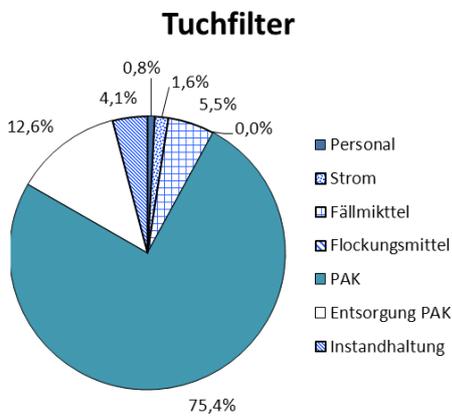


Bild 7.9: Zusammensetzung Betriebskosten der Tuchfiltration bei 20 g PAK/m³

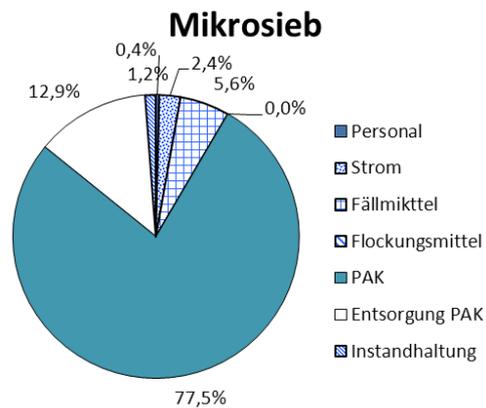


Bild 7.10: Zusammensetzung Betriebskosten des Mikrosiebs bei 20 g PAK/m³

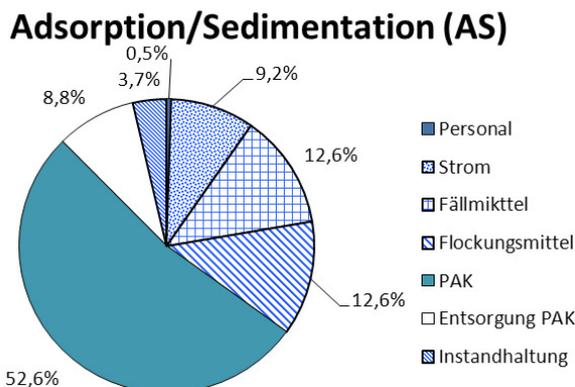


Bild 7.11: Zusammensetzung Betriebskosten AS-Verfahren bei 10 g PAK/m³

Die Betriebskosten werden maßgeblich durch aus der Summe der Kosten für PAK, Fäll- und Flockungsmittel dominiert (Lamellenabscheidung 79%, Tuchfiltration 81% und Mikrosiebung 83%; in allen Fällen bei einer PAK-Dosierung von 20 g/m³). Lediglich bei der Flotation fällt dieser Wert mit rd. 57% bedingt durch die hohen Stromkosten für den Betrieb des Beschickungspumpwerks und der Sättigungseinheiten, die rd. 33% der Betriebskosten verursachen, prozentual geringer aus. Die Strom und Betriebskosten der anderen Abscheideeinheiten liegen mit Ausnahme der Lamellenabscheider unter 2,5%.

Gemäß dem Wirtschaftlichkeitsvergleich sind Tuchfiltration und Mikrosiebung als die kostengünstigsten Verfahren zur Abscheidung von Pulveraktivkohle zu identifizieren, gefolgt von Lamellenabscheidung und mit großem Abstand der Flotation.

Die spezifischen Kosten pro Kubikmeter Abwasser bei der Dosierung von 20 g PAK/m³ sind in Bild 7.12 und pro Einwohnerwert in Bild 7.13 dargestellt.

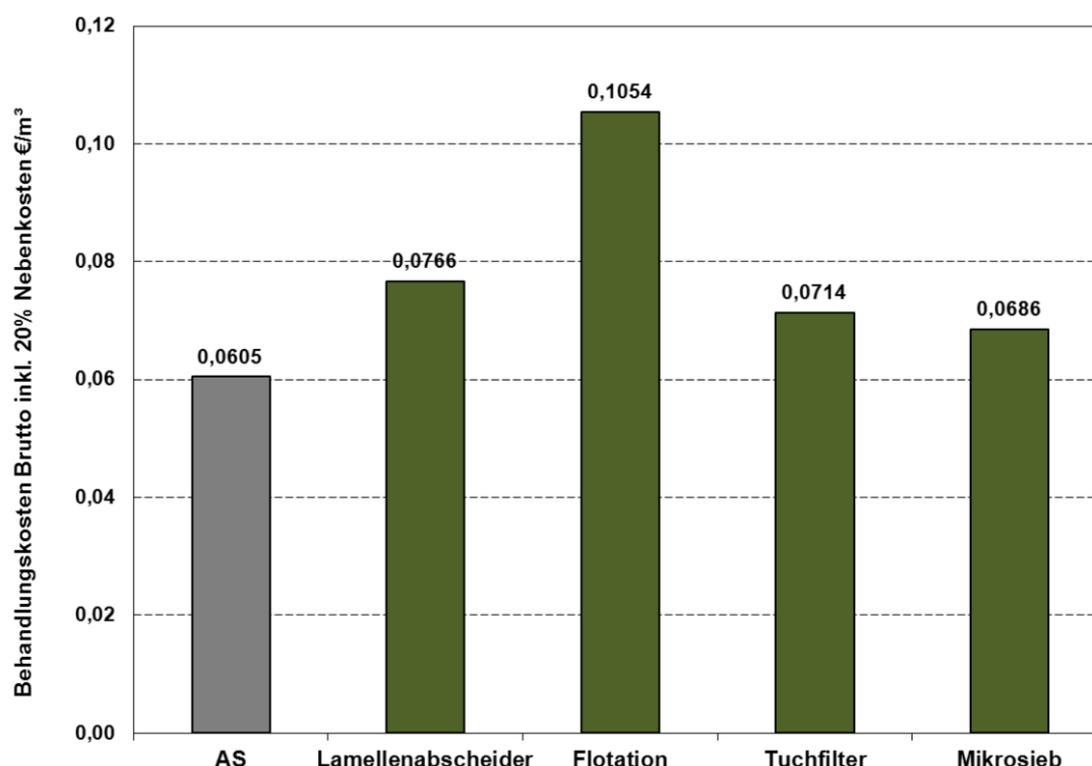


Bild 7.12: Spezifische Behandlungskosten pro Kubikmeter behandeltem Abwasser bei 20 gPAK/m³ im Vergleich zum AS-Verfahren mit 10 g PAK/m³

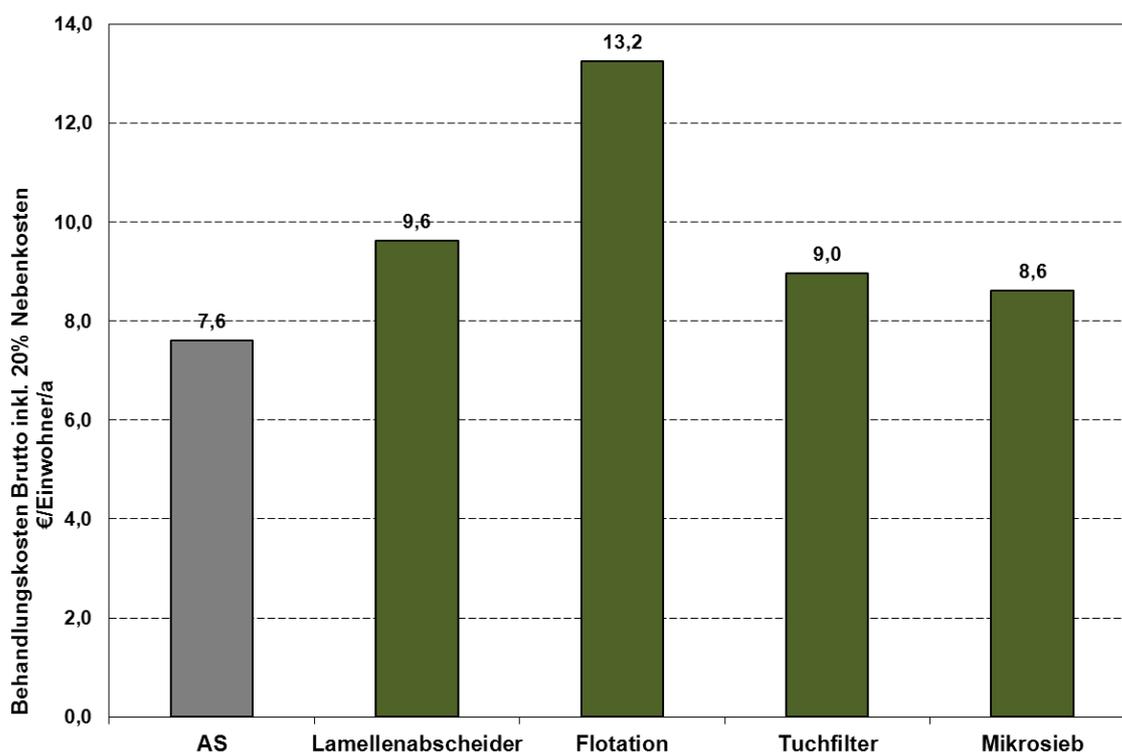


Bild 7.13: Spezifische Behandlungskosten pro angeschlossenem Einwohner bei 20 gPAK/m³ im Vergleich zum AS-Verfahren mit 10 g PAK/m³

Für den Fall, dass wie bei der Flotationsanlage ein Beschickungspumpwerk auch für die anderen Abscheidetechniken erforderlich ist, erhöhen sich deren spezifische Kosten um rd. 0,006 EUR/m³ bzw. 0,7 EUR/E/a.

Hervorzuheben ist, dass die Jahreskosten der Abscheideeinheiten mit einer Dosierung von 20 g PAK/m³ Abwasser gerechnet wurden, obwohl eine Kontaktzeit von 30 Minuten verfahrenstechnisch vorgesehen wurde. Somit könnte eigentlich mit einer Dosierung von z.B. 15 g PAK/m³ Abwasser gerechnet werden – was im Rahmen von Versuchen zu belegen ist. Dies würde bei allen Abscheideeinheiten zu einer Reduktion der spezifischen Jahreskosten um 0,0104 EUR/m³ oder 1,3 EUR/E/a führen. Die Abscheideeinheiten wären somit auf einem vergleichbaren Niveau der Jahreskosten des klassischen Adsorptions- und Sedimentationsverfahren mit PAK-Rückführung und einer PAK-Dosierung von 10 g PAK/m³. Die Dosierung von 10 g PAK/m³ Abwasser im Zulauf der Abscheideeinheiten erscheint hinsichtlich der zu erzielenden Elimination von Spurenstoffen nur im Fall der Lamellenabscheider und Flotationsanlage möglich, da nur bei diesen Verfahren eine PAK-Rückführung und Aufkonzentrierung betrieben werden könnte. Bei Tuchfiltration und Mikrosieb ist die PAK-Rückführung – wenn überhaupt – nur sehr begrenzt möglich, da die verfahrenstechnisch maximal tolerierbare AFS-Konzentration im Zulauf dieser Abscheideeinheiten sehr schnell erreicht würde.

8 Zusammenfassung und Gesamtbetrachtung

In dem Projekt Mikroflock wurde die Eignung von granulierter und pulverisierter Aktivkohle (GAK und PAK) für den großtechnischen Einsatz auf Kläranlagen mit Flockungsfiltration untersucht.

In Düren-Merken wurde das Filtermaterial einer der vorhandenen Filterkammern durch GAK ersetzt. Vor dem Hintergrund der veränderten Dichteverhältnisse und Korngrößenverteilungen des Filtermaterials wurden zunächst betriebliche Aspekte wie die notwendige Anpassung der Rückspülungen untersucht. Im Anschluss lag der Fokus auf dem Durchbruchverhalten der betrachteten Parameter und den erreichbaren Bettvolumina (BV).

Auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen wurde PAK in den Überstand einer Filterzelle der Flockungsfiltrationsanlage dosiert. Den Kern der Untersuchungen bildete nicht nur die erreichbare Eliminationsleistung in Bezug auf die relevanten Spurenstoffe, sondern auch Aspekte der betrieblichen Umsetzbarkeit. Hierzu gehören der Kohlerückhalt im Filter, die Filterstandzeiten, der Verbleib der Kohle und die Auswirkungen auf das Gesamtsystem.

Verschiedene alternative Abscheidesysteme für PAK, die bei bestehenden AFSF-Verfahren (Adsorption-Flockung-Sedimentation-Filtration) die Flockungsfiltration entlasten können, wurden auf dem Forschungsklärwerk Stuttgart untersucht.

Aktivkohleauswahl

Die grundsätzliche Eignung von Aktivkohle zur Entfernung organischer Stoffe aus Wasser und Abwasser ist seit langem bekannt. Es existieren Aktivkohlen aus diversen Ausgangsstoffen am Markt, die unterschiedliche Adsorptionseigenschaften aufweisen. Nachdem, analog zu weiteren Projekten im MKULNV-Förderschwerpunkt „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen“, für das Projekt Mikroflock eine Liste mit elf Leitparametern in Abstimmung mit dem LANUV festgelegt wurde, konnten in Laborversuchen die für die Elimination dieser Stoffe geeigneten Kohlen definiert werden. Dabei wurden elf verschiedene granulierten und fünf pulverförmige Aktivkohlen wissenschaftlich untersucht.

Während die Adsorbierbarkeitsreihenfolge bei den leicht adsorbierbaren Substanzen je nach Abwasser und Aktivkohle stärker variiert, zeigt sich für die schlechter adsorbierbaren Spurenstoffe und organischen Summenparameter in der Regel die Reihenfolge Sulfamethoxazol > SAK₂₅₄ > Amidotrizoesäure = DOC > CSB_{fit}. Somit scheinen die einfach messbaren Parameter SAK₂₅₄ und DOC gut geeignet zu sein, um die Adsorptionsleistung für schlecht adsorbierbare organische Spurenstoffe abzuschätzen.

Die Auswahl der Kohlen für die großtechnischen Versuche folgte zum einen der Eliminationsleistung und zum anderen der zur Verfügung stehenden Körnung. Für die erste Füllung des Filters auf der KA Düren fiel die Wahl auf die GAK HCR 700, ein Reaktivat, das aufgrund der Korngrößenverteilung dem zuvor eingebauten Filtermaterial am ähnlichsten war. Für die zweite Filterfüllung wurde aufgrund der Korngrößenverteilung und sehr guter Ergebnisse in den Laborversuchen die GAK NRS GA gewählt.

Bei den PAK erzielen die auf dem Rohstoff Braunkohle basierenden Aktivkohlen bei allen Parametern die besten Ergebnisse. Obwohl sie nicht die beste, aber eine sehr gute Adsorptionsleistung zeigte, fiel die Wahl für die Versuche in Wuppertal-Buchenhofen auf die PAK SAE Super, ein Produkt, das aus unterschiedlichen Rohstoffen gewonnen wird. Diese Kohle wurde bereits vielfach in anderen Projekten zur Entfernung organischer Substanzen aus Abwässern eingesetzt.

GAK-Versuche in Düren-Merken

Die GAK-Filterzelle in Düren wurde analog zu den weiteren elf Filterzellen unter realen Betriebsbedingungen gefahren. Der Betrieb der GAK-Filterzelle erfolgte mit maximal mit Q_m . Daraus resultierten Kontaktzeiten von ca. 11 min für die 1. GAK und ca. 14 min für die 2. GAK. Die 1. GAK wurde über einen Zeitraum von 3 Monaten, die 2. GAK über einen Zeitraum von 5 Monaten betrieben.

Trotz eines vergleichsweise hohen mittleren AFS von ca. 20 bis 30 mg/l konnte sowohl mit der groben 1. GAK als auch mit der feinen 2. GAK eine gute Elimination von AFS bis zur Bestimmungsgrenze von 3 – 4 mg/l erzielt werden. Die AFS-Elimination der GAK-Filterzelle deckt sich dabei mit der Elimination der Referenz-Filterzelle. Der Vergleich der CSB_{hom} -Ablaufwerte der 1. und 2. GAK zeigt, dass diese bei der 2. GAK langsamer ansteigen, die 2. GAK also den CSB über einen längeren Zeitraum zurückhält. Bei etwa 7.000 BV ist auch bei der 2. GAK die Adsorptionskapazität in Bezug auf den CSB_{hom} erschöpft.

Die Betrachtung der Elimination von ausgewählten organischen Spurenstoffen ergibt für Carbamazepin, Benzotriazol, Diclofenac, und Metoprolol in beiden Betriebszeiträumen für GAK-Filter typische Durchbruchkurven. Die erzielten Eliminationsraten zeigen dabei eine ausgeprägte Abhängigkeit von den durchgesetzten BV und weisen einen fast stetig abfallenden Verlauf auf. Sulfamethoxazol und N4-Acetyl-Sulfamethoxazol weisen einen ebenfalls nahezu stetigen Verlauf auf, der sich jedoch nach einiger Zeit im negativen Bereich fortsetzt, was auf Biotransformationsprozesse zurückgeführt wird. Die Stoffe Bisphenol-A,

Amidotrizoesäure, EDTA, Ritalinsäure und TCPP zeigen dagegen stark schwankende, un stetige Durchbruchkurven. Bei der Parallelschaltung von Filterzellen kann gegenüber dem Einsatz einer einzelnen Zelle eine verlängerte Betriebszeit bei gleichbleibender Ablaufqualität vorgesehen werden. Am Beispiel der Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol wurde dieser Effekt durch vereinfachte Annäherung von linearen Trendlinien an die ermittelten Spurenstoffkonzentrationen der GAK-Filterzelle mit anschließender Mischungsrechnung abgeschätzt. Hieraus ergab sich eine um etwa 40 % verlängerte Laufzeit durch Parallelschaltung der zwölf Filterzellen in Zweiergruppen gegenüber dem Betrieb einer einzelnen GAK-Filterzelle. Bezogen auf die gewählte 80 %ige Carbamazepin Elimination ergibt sich somit eine Laufzeit von 4.200 BV.

Die 1. GAK zeigte im Vergleich zur Referenz-Filterzelle verlängerte Filtrationsintervalle durch eine bessere Raumfiltrationswirkung. Die 2. GAK zeigte dagegen ein deutlich reduziertes Filtrationsintervall, von im Median 6 h. Damit wäre die Filteranlage aufgrund der häufigen Rückspülung bei Umrüstung aller Filterzellen auf die feine GAK bei weiterhin überdurchschnittlich hohen AFS-Konzentrationen im Filterzulauf hydraulisch nicht mehr zu betreiben. Die Optimierung der Nachklärung wäre daher auf der KA Düren sinnvoll. Dadurch könnten auch GAK feinerer Körnung Verwendung finden, die in der Regel in der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit (EBCT) eine bessere adsorptive Elimination und Betriebszeit bis zum Überschreiten eines definierten Grenzwerts erreichen.

PAK-Versuche in Wuppertal-Buchenhofen

Für die Versuche in Wuppertal-Buchenhofen mit PAK-Dosierung in den Überstau einer Filterkammer und Nutzung dieses Überstaus als Kontaktreaktor wurde ausgehend von halbtechnischen Vorversuchen eine Dosierung von 20 mg/l PAK als favorisierte Dosiermenge gewählt. Bei dieser KohleKonzentration, in Verbindung mit einer Fällmitteldosierung von 0,1-0,2 mgFe/mgPAK, war die spezifische Beladung der Kohle am höchsten. Die Filterstandzeiten erwiesen sich als vergleichbar mit denen des Referenzfilters ohne PAK-Dosierung. Sie lagen im Mittel bei 24 Stunden, was dem betrieblich vorgegebenen Spülintervall entspricht. Der normale Filterbetrieb ist unter diesen Voraussetzungen auch mit PAK-Dosierung gewährleistet. Die PAK wird im Filterbett im Mittel zu 96 % zurückgehalten, anschließend mit der Rückspülung vollständig wieder aus dem Filterbett ausgetragen und gelangt mit den Filterspülwässern in den Zulauf der Kläranlage.

Bei einer Ausrüstung aller Filterzellen mit einer PAK-Dosierung würde sich über diese Rückführung ein maximaler Feststoffanteil von 13 % PAK am belebtem Schlamm einstellen und ein max. PAK-Anteil von 9 % im ausgefaulten Schlamm. Im belebten Schlamm könnte

die Aktivkohle über die längere Kontaktzeit zu einer höheren Elimination schwer adsorbierbarer Substanzen wie Amidotrizoesäure oder EDTA beitragen. Die Nachteile der zusätzlichen Feststofffracht im System lassen sich durch verbesserte Absetzeigenschaften des Schlammes in der Nachklärung und ein deutlich verbessertes Entwässerungsverhalten gegebenenfalls kompensieren.

Die Eliminationsleistungen bezogen auf die Parameter CSB, DOC und TOC liegen bei dem mit PAK beaufschlagten VersuchsfILTER deutlich höher als im Referenzfilter. Bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l und einer Fällmittelzugabe von 0,2 mg Fe/mg PAK scheint eine dauerhafte Unterschreitung des Schwellenwertes der Abwasserabgabe von 20 mg/l für den CSB erreichbar.

Bei den Spurenstoffen ergibt sich durch die PAK-Zugabe für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol eine gute Elimination von ca. 80 % bezogen auf den Zulauf zur Filtration. Bereinigt man diese Werte um den Einfluss des unbehandelten Rückspülwassers, das der Mischprobe im Versuchsbetrieb zu einem Anteil von ca. 8 % zufließt, so ergeben sich Eliminationsraten von fast 90 %. Bei schlechter adsorbierbaren Substanzen wie Amidotrizoesäure oder EDTA kann die Elimination durch die PAK-Dosierung kaum gesteigert werden. Betrachtet man die Gesamtelimination bezogen auf den Zulauf zur Kläranlage, so wird deutlich, dass Bisphenol-A bereits in der biologischen Stufe bis auf das Niveau der Nachweisgrenze abgebaut wird. Weitere Stoffe wie Sulfamethoxazol, Diclofenac oder Metoprolol werden ebenfalls zu einem gewissen Grad in der Biologie eliminiert, so dass sich zuzüglich der Elimination durch PAK-Zugabe eine Gesamtelimination für diese Stoffe von 80 bis 90 % ergibt.

Abscheideversuche in Stuttgart

Um die Flockungsfiltrationen im Falle einer vorgeschalteten Adsorptionsstufe (AFSF-Verfahren) zu entlasten oder um die Standzeiten einer GAK-Filtration auf Anlagen mit erhöhter Feststofffracht im Zulauf zur Filtration zu erhöhen, können der Filtration zusätzliche Abscheideeinrichtungen vorangestellt werden.

Es wurden fünf entsprechende Testanlagen zur Abscheidung von Pulveraktivkohle aus Abwasser im halb-technischen Maßstab erprobt. Neben dem Referenzsystem, einer statischen Sedimentation, wurden ein Lamellenabscheider, ein Mikrosieb, eine Tuchfiltrationsanlage und eine Druck-Entspannung-Flotation untersucht.

Insgesamt wurden die Abscheidesysteme in vier Einstellungen getestet. Zuerst wurden sie nur mit Ablauf aus der Nachklärung beschickt. Es folgten Testreihen mit 10 mg/l und 20 mg/l

PAK, ohne und mit Zugabe von 2 mg/l bzw. 2,5 mg/l Eisen(III)-Chlorid. Diese Untersuchungen wurden sowohl mit der PAK Norit SAE Super als auch der PAK Donau Carbon Carbopal AP durchgeführt. Anschließend wurde unter Verwendung der Donau Carbon der Einfluss von Polymer auf die Abscheideleistung getestet.

Der Lamellenabscheider zeigt eine etwa 10 %-Punkte bessere Leistung als die konventionelle Sedimentation. Der Feststoffrückhalt beträgt ca. 55 % während der Betriebsphase mit der Donau Carbon Carbopal AP. Beim Polymereinsatz zeigen sich mit ca. 70 % Rückhalt ähnliche Werte wie bei der Sedimentation. Das Mikrosieb zeigt den besten Rückhalt mit Werten um die 80 % und die längsten Filterstandzeiten von bis zu 5 min im Betrieb ohne Eisenzugabe. Auch bei diesem Aggregat zeigt der Betrieb mit der Donau Carbon Carbopal AP eine bessere AFS-Abscheidung von ca. 10 %. Die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid verschlechtert die relativen Abscheideraten bei beiden PAK um ca. 10 % und führt zu sehr kurzen Filterstandzeiten von unter 1 min. Der Tuchfilter zeigte bei allen Testphasen die besten Abscheideleistungen. Ohne PAK lag diese bei ca. 60 % und mit PAK bei über 90 %. Das Tuch zeigte selbst nach einem Jahr Dauerbetrieb keinerlei Abnutzung oder Leistungsminderung. Die Flotationsanlage zeigte Abscheideleistungen von nur knapp 30 % bei Eisenzugabe und von knapp unter 50 % beim Betrieb mit Polymer.

Zusammenfassend betrachtet zeigt die Tuchfiltration die interessanteste Alternative auf, um PAK effektiv aus Abwasser zu entfernen. Sie kann vermutlich als Abscheideeinheit ohne nachfolgende Flockungsfiltration betrieben werden. Auch der Einsatz von Mikrosieben zeigt ohne den Einsatz von Fällmitteln gute Ergebnisse, die eine erhebliche Entlastung von Flockungsfiltren darstellen könnten. In Hinblick auf die Abtrennbarkeit ist die PAK Donau Carbon Carbopal AP dem Produkt Norit SAE Super zu bevorzugen.

Übertragbarkeit und Kostenbetrachtung

Die Ergebnisse der großtechnischen Versuche auf den Kläranlagen Düren und Wuppertal Buchenhofen wurden unter Verwendung der ermittelten Kenngrößen, Bettvolumina für GAK und maximale Feststoffbeladung für PAK, auf den Referenzstandort KA Dülmen, die dem Median der Filtrationsanlagen in NRW entspricht, übertragen. Es zeigt sich, dass die Umsetzbarkeit einer PAK-Dosierung in den Flockungsraum einer Filtration maßgeblich von der vorliegenden Feststoffbelastung im Ablauf der Nachklärung und dem Filteraufbau abhängt. Die Realisierbarkeit des Einsatzes von GAK in das Filterbett wird wesentlich von den hydraulischen Verhältnissen und der Verfügbarkeit einer geeigneten GAK beeinflusst.

Neben den genannten Randbedingungen, die bei einer Übertragung auf andere Anlagen zu beachten sind, können auf Basis des Versuchsbetriebes weitere Empfehlungen bezüglich

einer Umsetzung gegeben werden. Hierzu gehören die Auswahl und das Handling der GAK, die Dosiertechnik der PAK, notwendige Anpassungen der Rückspülungen und begleitende Messprogramme (vgl. Kapitel 7.2). Da die Eignung der Verfahren zur Spurenstoffelimination sehr von der vorliegenden Abwasserbeschaffenheit abhängt, werden bei einer Übertragung der vorliegenden Versuchsergebnisse auf andere Kläranlagenstandorte zusätzlich vorlaufende, orientierende, halbtechnische Pilotversuche empfohlen, um die in diesem Bericht angegebenen Bemessungsgrößen für den jeweils betrachteten Standort abzusichern.

Für einen wirtschaftlichen Betrieb einer GAK-Filtration sind die Durchbruchkurven der zu eliminierenden Stoffe und damit die erreichbaren Bettvolumina bzw. die Standzeiten von entscheidender Bedeutung. Bei der PAK-Dosierung ist die gewählte Dosierkonzentration die entscheidende Größe für die Kosten. In beiden Verfahrensvarianten dominieren die Kosten für den Aktivkohleverbrauch die Betriebskosten und diese wiederum die Jahreskosten. Dabei ergeben sich im Rahmen dieser Betrachtungen deutlich höhere Jahreskosten beim Einsatz der GAK als für PAK, was auf die niedrigen Standzeiten der GAK-Filter zurückzuführen ist.

Mikrosiebung und Tuchfiltration verursachen von den betrachteten technischen Optionen zur Entlastung der Filtration die geringsten Jahreskosten auf einem annähernd gleichen Niveau gefolgt von Lamellenabscheidung und mit großem Abstand der Flotation. Dominiert werden die Jahreskosten aller Abscheideeinheiten ebenfalls durch die Betriebskosten, die rund 85% der Jahreskosten betragen. Die Kosten für PAK, Fäll- und Flockungsmittel wiederum machen bei einer PAK-Dosierung von 20 g/m³ rund 80 % der Betriebskosten aus.

Fazit

Im Verlauf des Projektes wurde die grundsätzliche technische Realisierbarkeit sowohl einer Filtration von Abwasser über GAK als auch einer Dosierung von PAK in den Überstau einer Flockungsfiltration gezeigt. Ein Einsatz von aktivierter Kohle erscheint vor allem bei Anlagen mit geringer Filtergeschwindigkeit sinnvoll, damit eine Mindestkontaktzeit im Überstand bzw. im Filterbett zur Adsorption der Spurenstoffe gewährleistet wird. Außerdem sollte die Belastung an suspendierten Stoffen aus dem Ablauf der Nachklärung gering sein, damit die maximale Aufnahmekapazität des Filterbettes, im Falle von Buchenhofen ca. 2 kg AFS/m³, nicht schon durch diese Stoffe erschöpft wird.

Für alle untersuchten Verfahren ist die Frage der Zielkonzentration der hier stellvertretend untersuchten Spurenstoffe zu stellen. Je nach gewünschtem Reinigungsziel schwanken die Kosten der betrachteten Verfahren, da die eingesetzte Kohle – sowohl PAK als auch GAK – den entscheidenden Kostenparameter aller untersuchten Verfahren darstellt. Beim Ziel einer

80 %-igen Carbamazepin-Elimination könnten im Falle einer PAK-Dosierung möglicherweise Kosten durch eine etwas geringere PAK-Dosierung eingespart werden. Dies ist im Einzelfall durch weitergehende Versuche zu überprüfen.

Eine wesentliche Einflussgröße auf den Erfolg von Maßnahmen zur Spurenstoffelimination auf Aktivkohlebasis stellt die Abwasserzusammensetzung sowie deren Schwankung dar. Diese ist anlagenspezifisch sehr unterschiedlich, was insbesondere beim Vergleich der Abwässer der Kläranlagen Wuppertal-Buchenhofen und Düren-Merken auffällt. Für einen direkten Vergleich des Einsatzes von PAK und GAK zur Spurenstoffelimination wäre es daher sinnvoll, die Verfahren parallel auf einer Kläranlage mit einer niedrigen AFS-Belastung im Zulauf zur Filtration zu testen.

Literaturverzeichnis

ABEGGLEN, C. (2010): Kosten der Elimination organischer Spurenstoffe – Umwelt Magazin, Ausgabe 9/2010

ABEGGLEN, C. und SIEGRIST, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S.

ALT, K. und BARNSCHEIDT, I. (2012): Kosten des Einsatzes von Aktivkohle in bestehenden Flockungsfiltrationsanlagen, Korrespondenz Abwasser – Abfall, Nr. 1, Januar 2012, Hrsg. GFA, Hennef

ALT, K. und MAURITZ, A. (2010): Projekt zur Teilstrombehandlung mit Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim, Korrespondenz Abwasser-Abfall 2/2010

ATV (1995): ATV-A 203: Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung. ATV-DVWK Regelwerk Abwasser – Abfall

BÄCKER, C. (2010): Spülbedingungen für Tiefenfilter und deren Auswirkungen auf die Erstfiltratqualität, Dissertation, Universität Duisburg-Essen

BENSTÖM, F.; ROLFS, T.; STEPKES, H.; MONTAG, D. und PINNEKAMP, J. (2012): Einsatz von granulierter Aktivkohle auf der Kläranlage Düren, 45 Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 14.3 – 16.3.12 in Essen, in Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Band 230, ISSN: 0342-6068, Hrsg.: Johannes Pinnekamp, Aachen

BILELLO, L. J. und BEAUDET, B. A. (1983): Evaluation of activated carbon by the dynamic minicolumn adsorption technique, In: Treatment of Water by Granular Activated Carbon, Advances in Chemistry Series 202, American Chemical Society, Washington D. C.

BRENDEL, U. (1997): Einsatz von Aktivkohle in der kommunalen Abwasserreinigung, Dissertation an der RWTH Aachen.

CORWIN, C. J. und SUMMERS, R. S. (2011): Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles, Water Research, Volume 45, Issue 2, January 2011, Pages 417–426, Elsevier

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSEL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J. und

TCHOBANOGLIOUS, G. (2005): Water Treatment: Principles and Design, 2. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, ISBN: 0-471-11018-3.

- DVGW (2005a): Arbeitsblattreihe W 213: Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung, Teil 2: Filtermaterialien, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn
- DVGW (2005b): Arbeitsblattreihe W 213: Filtrationsverfahren zur Partikelentfernung, Teil 3: Schnellfiltration, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn
- DWA (1997): Biologische und weitergehende Abwasserreinigung, ATV-Handbuch 4. Auflage, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Ernst & Sohn 1997
- EAWAG (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser (Abschlussbericht zum MicroPoll), Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
- EAWAG (2011): Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon (ergänzende Untersuchungen zum Projekt Strategie MicroPoll), Abschlussbericht, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
- ERBE, V. (2010): 20 Jahre Flockungsfiltration beim Wupperverband - Auf dem Weg von der Phosphor- zur Mikroschadstoffelimination, Schriftenreihe GWA des ISA der RWTH Aachen, Heft 220
- FAHLENKAMP, H.; NÖTHE, T.; NOWOTNY, N. und LAUNER, M. (2008): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Phase 3, Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Lehrstuhl Umwelttechnik, Technische Universität Dortmund
- FUKUHARA, T.; IWASAKI, S.; KAWASHIMA, M.; SHINOHARA, O. und ABE, I. (2006) Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon. Water Research 40, S. 241-248.
- GLOCKE (2011): Die Glocke, Gütersloher Lokalnachrichten, Abruf: 28.12.2011, 17.46 Uhr (<http://www.die-glocke.de/lokalnachrichten/kreisguetersloh/guetersloh/Klaerwerk-experimentiert-mit-Aktivkohle-49901dc7-a247-44d6-9cf1-a81ad29ab18e-ds>)
- GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C. S.; JOSS, A. und GIGER, W. (2005): Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment, Environ. Sci. Technol., vol. 39, no.11, pp. 3981 – 3989
- GRÜNEBAUM, T. et al (2011): Abschlussbericht Phase 1 Teilprojekt 6 Elimination von Arzneimitteln in kommunalen Kläranlagen, online verfügbar unter http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Arzneimittelr_Abschlussbericht.pdf

HAIST-GULDE, B. (2006): Backwash Characteristics of Granular Activated Carbons (GAC) from Asia,

<http://www.techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D5.3.10.pdf>,

Abruf: 22.07.2011, 14.04 Uhr

HERZIG, J. P.; LEDERC, D. M. und Le GOFF, P. (1970): Flow of Suspension of Porous Media – Application for deep Filtration. Industrial and Chemical Engineering, Vol. 62 Nr.5 S. 8-35

HOBBY, R. (2004): Berechnung von Laufzeiten von Aktivkohlefiltern bei der Trinkwasseraufbereitung, Vortrag DVGW Technisches Komitee Wasseraufbereitungsverfahren, Forum Wasseraufbereitung, 28.10.2004, Karlsruhe

HUYENG, P.; WEIGELT, R.; MERKL, G. und BISCHOFBERGER, W. (1991): Entfernung organischer Schadstoffe aus Abwasser mit pulverförmiger Aktivkohle und nachfolgender Flockungsfiltration. Wassergütewirtschaft und Abfallwirtschaft, TU München

IUPAC (1972): Manual of Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972.

KAPP, H. (2007): Vortrag 82. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, Schriftenreihe WAR 190, Herausgeber: Verein zur Förderung des Institutes WAR

KAPP, H. (2012): Beispiele für den Einsatz von Aktivkohle bei der kommunalen Abwasserbehandlung in Baden-Württemberg, 45 Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 14.3 – 16.3.12 in Essen, in Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Band 230, ISSN: 0342-6068, Hrsg.: Johannes Pinnekamp, Aachen

KIENLE, H. v. und BÄDER, E (1980): Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Enke Verlag, ISBN: 3-432-90881-4, Stuttgart.

KNAPPE, D. R. U.; SNOEYINK, V. L.; ROCHE, P.; PRADOS, M. J. und BOURBIGOT, M.-M. (1997): The Effect of preloading on RSSCT predictions of atrazine removal by GAC adsorbers, Wat. Res., vol. 31, no. 11, pp. 2899 – 2909, Elsevier.

KNOPP, G. (2012): Persönliche Mitteilung, Herr Gregor Knopp, 11.01.2012, Institut IWAR, TU Darmstadt

KRAUME, M. (2004): Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Springer-Verlag Berlin

LANUV-NRW (2012): Kläranlagenkataster für Nordrhein-Westfalen (NIKLAS-KOM), Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Datenstand 2012, Düsseldorf

- LEHDE, M. (2010): Einsatz von granulierter Aktivkohle in Flockungsfiltren, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungsabfallwirtschaft, RWTH Aachen
- LENS, G. (2011): Aktivkohle-Management – neue Ansätze vom Einkauf bis zur Reaktivierung, Gewässerschutz – Wasser – Abfall, Band 223, Tagungsband zur 44. Essener Tagung, Hrsg. Pinnekamp, J., Aachen 2011
- MARCUS, P. (2005): Entwicklung und Validierung eines Laborschnelltests zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von organischen Einzelstoffen an Aktivkohle, Dissertation an der Fakultät für Forst-, Geo und Hydrowissenschaften, Technische Universität Dresden.
- MENZEL U. (1997): Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 143, Kommissionsverlag R. Oldenbourg GmbH, München, ISBN: 3-486-26389-7
- MESENHOLL (2011): Untersuchungen zur Ausbildung einer Mischzone zwischen Untersuchungen zur Ausbildung einer Mischzone zwischen granulierter Aktivkohle und Sand in einem Mehrschichtfilter, Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungsabfallwirtschaft, RWTH Aachen
- MERKL, G. (2008): Technik der Wasserversorgung: Praxisgrundlagen für Führungskräfte, Kap. 4.6.1, Oldenbourg-Verlag, München
- METZGER, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser, Dissertation, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München
- METZGER, S. und KAPP, H. (2007): Adsorptive Abwasserreinigung zur Verbesserung der Gewässerqualität, Hochschule Biberach, Institut für Geo und Umwelt, Lehrgebiet und Labor für Siedlungswasserwirtschaft, 15 S.
- MEYER, H. (1979): Untersuchungen zur weitergehenden Reinigung Biologisch Gereinigten Abwassers – Die praktische Anwendung der Abwasserfiltration und ihre Bedeutung in der Abwassertechnologie, Dissertation am Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen, In: Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Band 35, ISSN: 0342-6068, Hrsg.: Botho Böhnke, Aachen
- MEYER, H. (2008): Abwasserreinigung – quo vadis? GWF Wasser Abwasser 149 (2008) Nr. 4
- MIEHE, U. (2010): Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen – Kläranlagen und Raumfilter, Dissertation an der TU Berlin
- NAFO, I.; Frehmann, T.; Pfeiffer, E.; Fock, T. und Stemplewski, J. (2009): Der Umgang mit Spurenstoffen aus Sicht eines Wasserverbandes, KA Korrespondenz Abwasser, 485-490

NAHRSTEDT, A.; BURBAUM, H.; BARNSCHEIDT, I.; ALT, K. und FRITZSCHE, J (2012): Spurenstoffelimination mit granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“, 45 Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 14.3 – 16.3.12 in Essen, in Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Band 230, ISSN: 0342-6068, Hrsg.: Johannes Pinnekamp, Aachen

NAHRSTEDT, A.; ALT, K.; BARNSCHEIDT, I.; FRITZSCHE, J.; SÜRDER, T.; BURBAUM, H. und KLAK, A. (2011): CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett, Abschlussbericht des Abwasserverbands Obere Lutter, http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_AOL.pdf, abgerufen am 16.04.2012, 17.37 Uhr

NOWOTNY (2008): Zur Bestimmung und Berechnung des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen an Aktivkohle in biologisch gereinigten Abwässern, Dissertation, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen.

PÖPEL, H. J.; SCHMIDT-BREGAS, M. und WAGNER, M. (1988): Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung. Korrespondenz Abwasser., Bd. 35, Heft 3, S. 247-255

ROBERTS, P. V.; SUMMERS, R. S. (1982): Performance of granular activated carbon for total organic carbon removal, Journal American Water Works Association, vol. 74, no. 2, pp. 113 – 118

ROTH, M (1982): Untersuchung zur Mikrosiebung nach aerober biologischer Abwasserreinigung. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 75, Kommissions-verlag R. Oldenbourg GmbH, München

SCHRÖDER, R.; AUGUSTTINOVÁ, E. und WOTRUBEZ H. (2001): Einsatz von Lamellenabscheidern. Acta Montanistica Slovaca, Ročník 6, Seite 195-200

SCHWENTNER, G. und SCHRÖDER, M. (2010): Ergänzung der Flockungsfiltration durch Vorschaltung einer Aktivkohleanlage am Beispiel der Kläranlage Böblingen-Sindelfingen, 45 Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 17.3 – 19.3.12 in Essen, in Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Band 220, ISSN: 0342-6068, Hrsg.: Johannes Pinnekamp, Aachen

SCHWERTE, M. (2009): Einsatzmöglichkeiten von Pulverkohle in Flockungsfiltrationsanlagen kommunaler Kläranlagen, Diplomarbeit, Technische Fachhochschule Georg Agricola, Bochum

SONTHEIMER, H.; FRICK, B. R.; FETTIG, J., HÖRNER, G.; HUBELE, C. und ZIMMER, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), ISBN: 3-922671-11-X

SPENS, W. (2001): Hinweise zur Durchführung der Trübungsmessung, Fachvortrag Berufliche Bildung der ATV-DVWK, Stuttgart, Download von URL: http://www.dwa-bw.de/download/fachdatenbank/21_kl_b_t3.pdf am 12.4.2012

STATISTISCHES BUNDESAMT (2009): Umwelt - Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Fachserie 19 Reihe 2.1, erschienen 2009, Datenstand 2007

STIEß, M. (1993): Mechanische Verfahrenstechnik 2, Kap. 8, Springer-Verlag Berlin, ISBN: 3-540-55852-7

STOWA (2009a): Nageschakelde zuiveringstechnieken op de AWZI Leiden Zuid-West – Verkenning actief-kooladsorptie en geavanceerde oxidatietechnieken, Rapport 33, ISBN: 978.90.5773.453.3, Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, Amersfoort, Niederlande

STOWA (2009b): 1-step® filter als effluentpolishingstechniek, Rapport 34, ISBN: 978.90.5773.456.4, Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, Amersfoort, Niederlande

TAUDIEN, Y. (2011): Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von CSB und Mikroschadstoffen in der Flockungsfiltration einer kommunalen Kläranlage, Diplomarbeit, Bergische Universität, Wuppertal

WARDEN, A. (1983): Qualitätskriterien für die Beurteilung und Auswahl von Filtermaterialien für die Mehrschichtfiltration. In: BBR Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau 34 (1983) Nr.1, Köln.

WICHMANN, K. (1979): Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung durch Aktivkohle-Adsorption unter Berücksichtigung der biochemischen Prozesse, Dissertation am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover

Autorenverzeichnis

Autor	Bearbeitete(s) Kapitel inkl. der entsprechenden Anhänge
Bornemann, C. Kolisch, G. Hachenberg, M. Osthoff, T. Taudien, Y.	1.1 / 1.2 / 2.1 / 5.1 / 5.2 / 5.3 / 5.4 / 7.1.2 / 7.1.3 / 8
Benstöm, F.:	2.2.1 / 2.2.2 / 4.1 / 4.2 / 4.3 / 4.4.1 / 4.4.2 / 4.6 / 4.7 / 4.8 / 0 / 4.10
Herr, J.:	3.1 / 3.2 / 3.3
Kaub, M.:	7.1.1 / 7.3.1 / 7.3.2
Lyko, S.:	7.1.1 / 7.3.1 / 7.3.2
Platz, S.:	2.2.3 / 6.1 / 6.2 / 6.3 / 6.4 / 6.5 / 6.6 / 6.7
Stepkes, H.:	4.4.3 / 4.5 / 4.10
Wett, B.:	7.4

Anhang

Anhang zu Kapitel 3

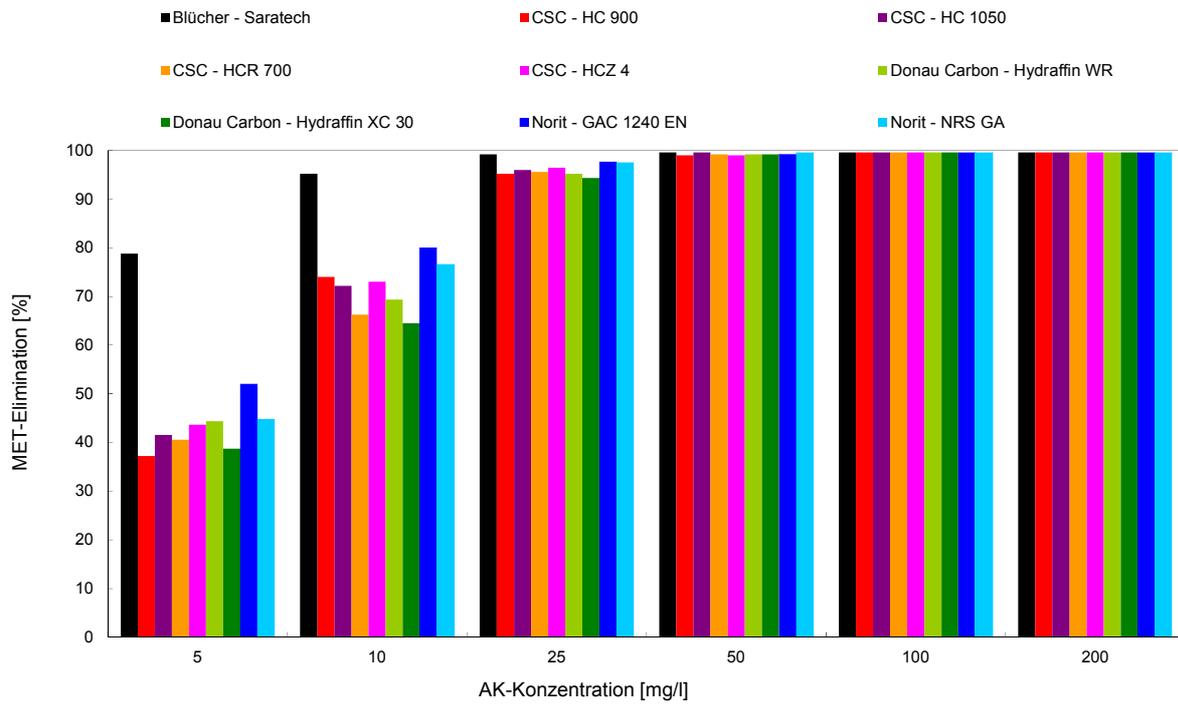


Bild A 3.1: MET-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=249 \mu\text{g/l}$)

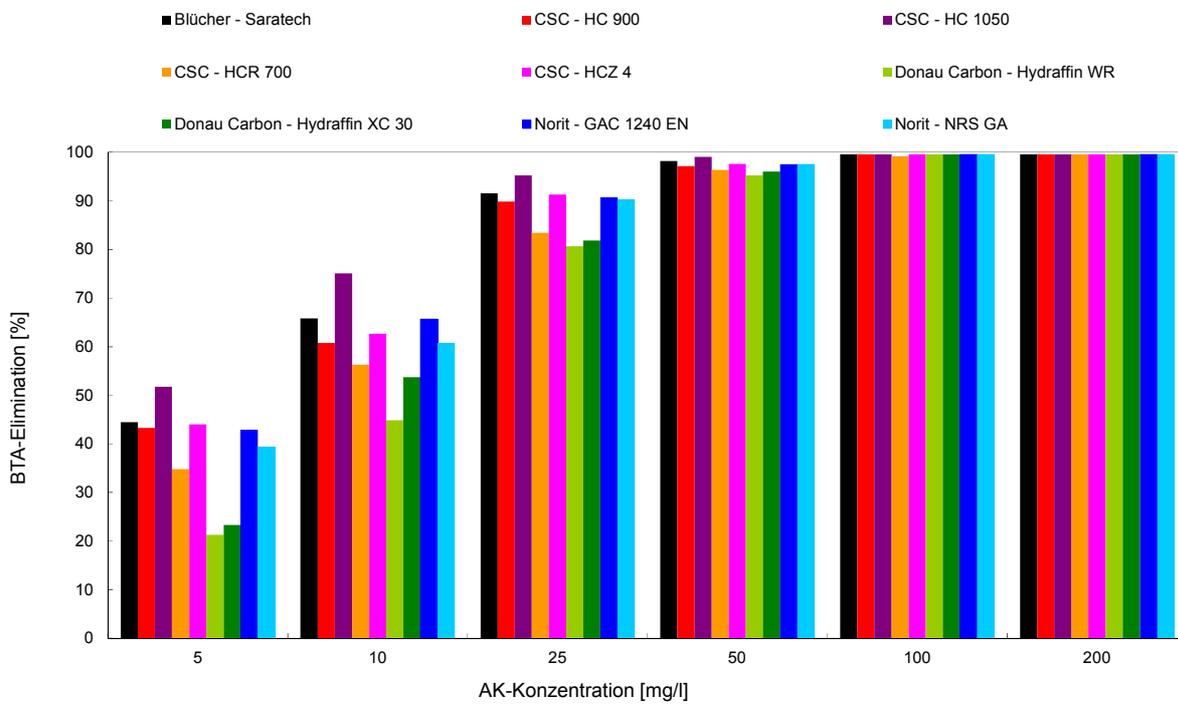


Bild A 3.2: BTA-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=249 \mu\text{g/l}$)

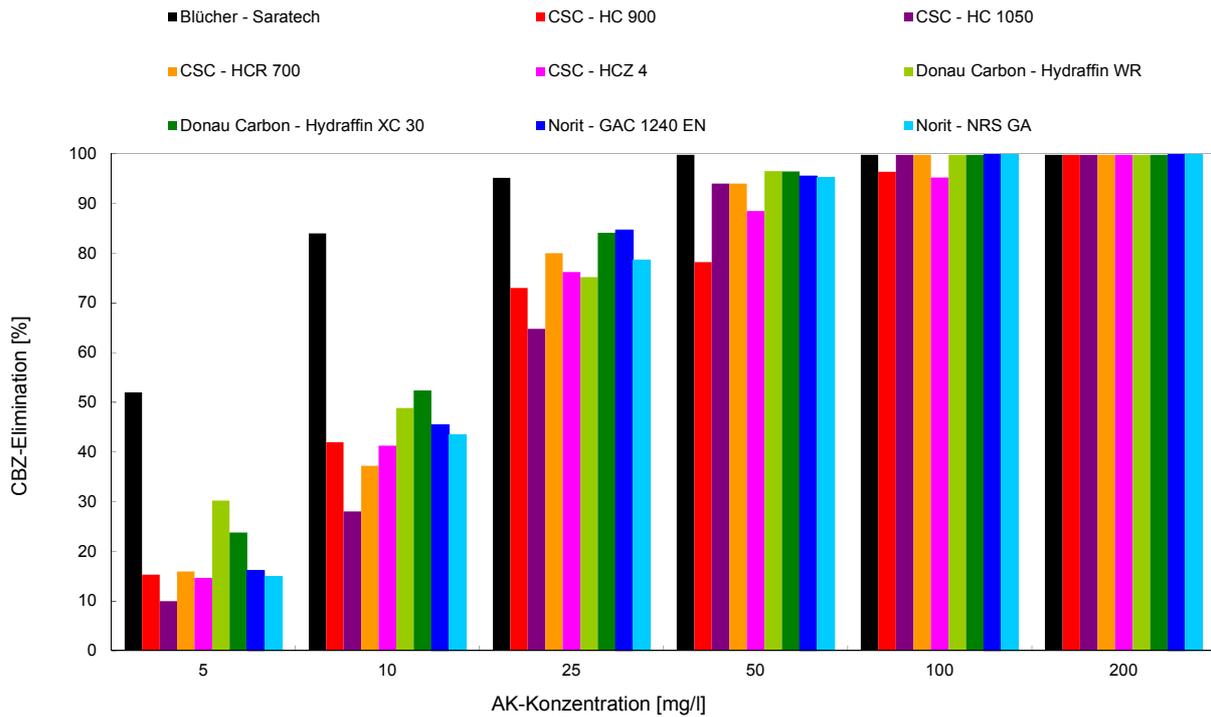


Bild A 3.3: CBZ-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=250 \mu\text{g/l}$)

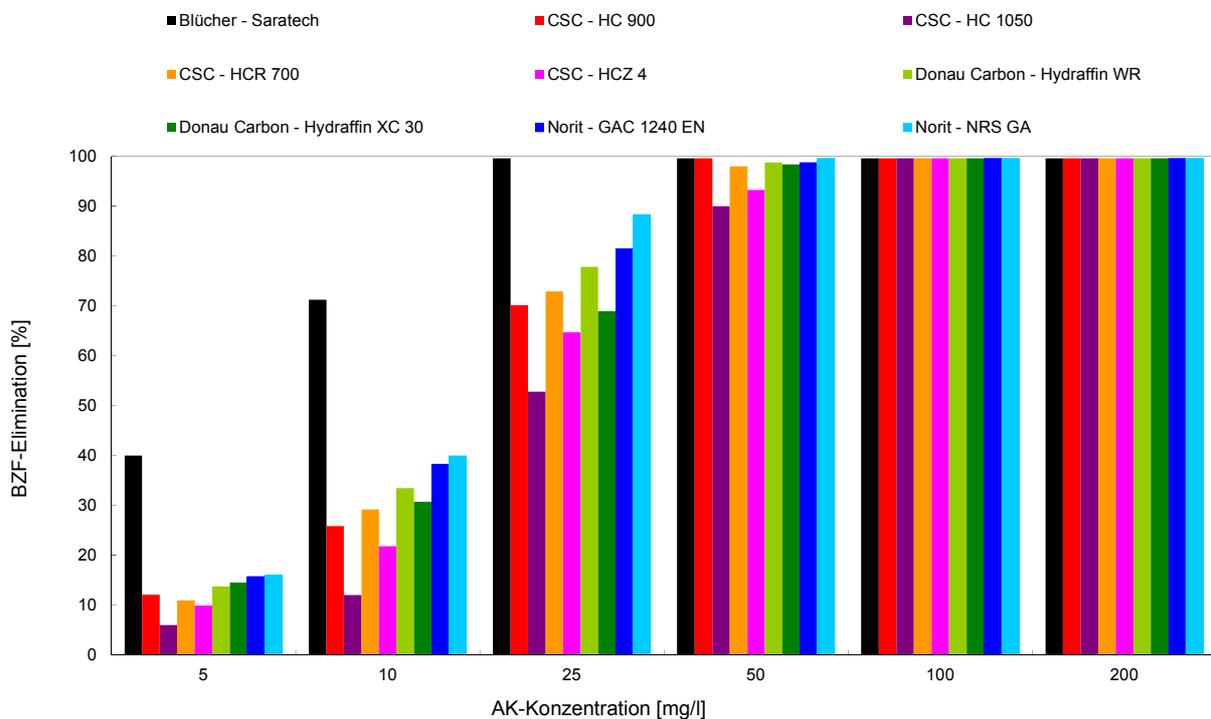


Bild A 3.4: BZF-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=248 \mu\text{g/l}$)

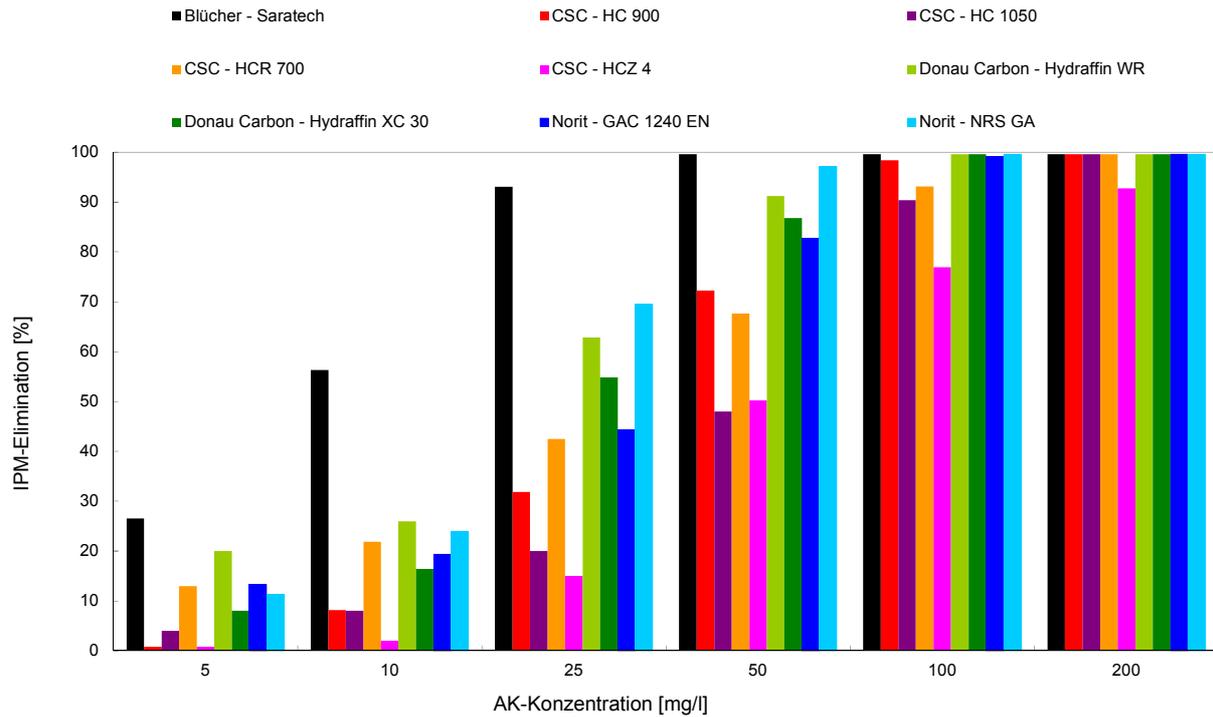


Bild A 3.5: Iopromid -Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=248 \mu\text{g/l}$)

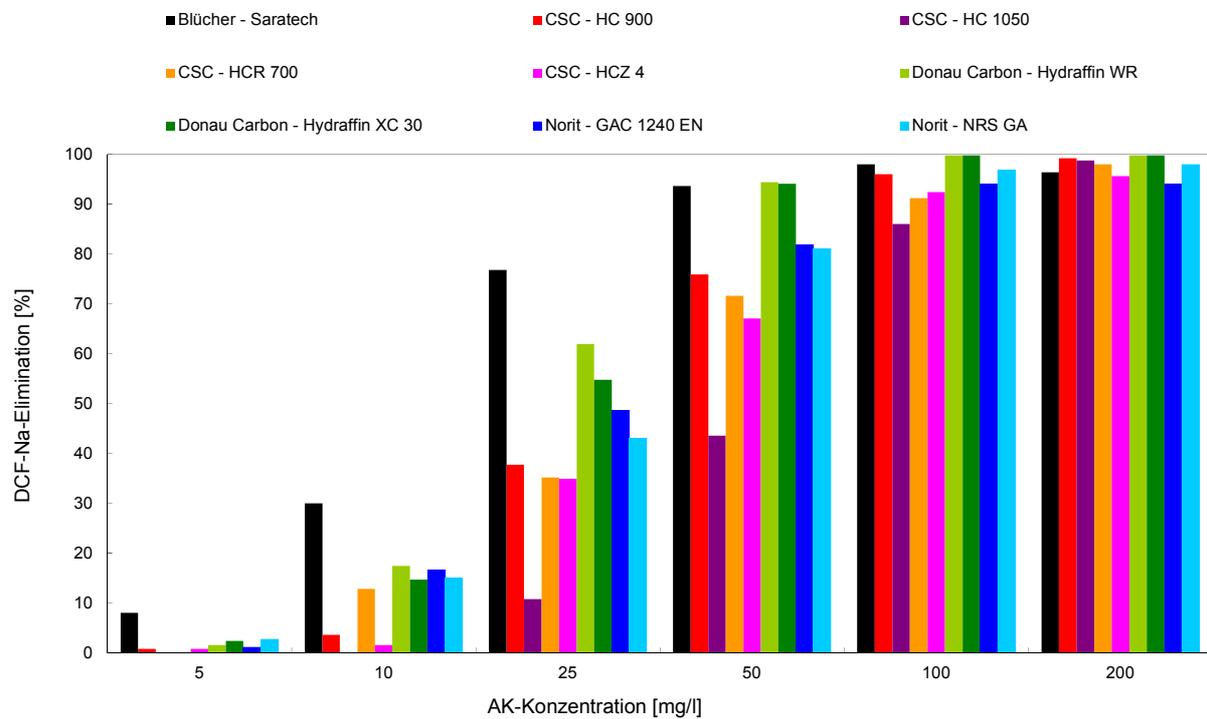


Bild A 3.6: DCF-Na-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=252 \mu\text{g/l}$)

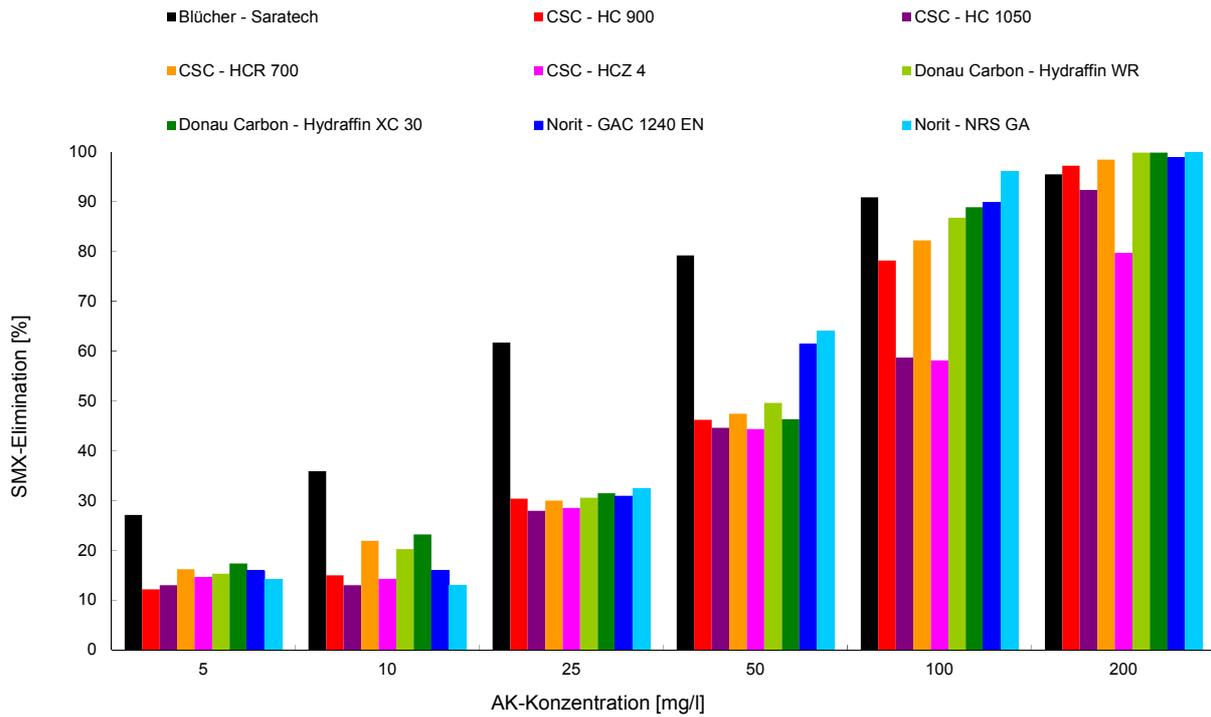


Bild A 3.7: Sulfamethoxazol -Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=246 \mu\text{g/l}$)

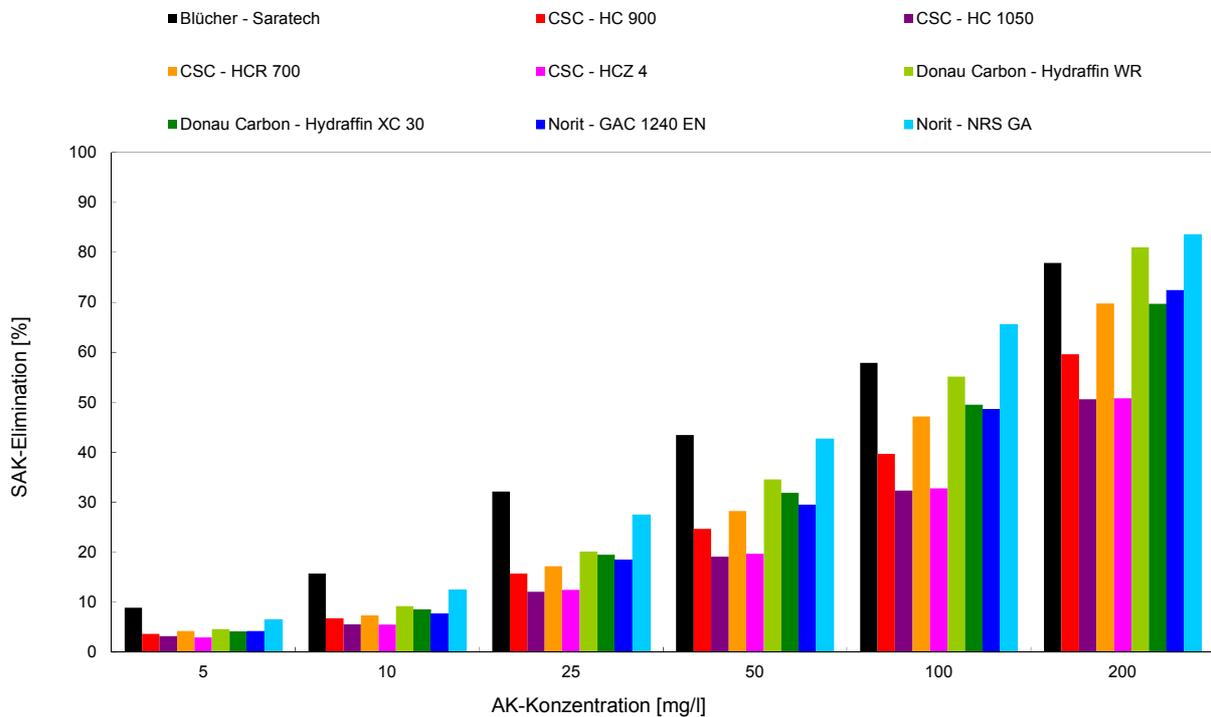


Bild A 3.8: SAK₂₅₄-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($SAK_0=25,8 \text{ m}^{-1}$)

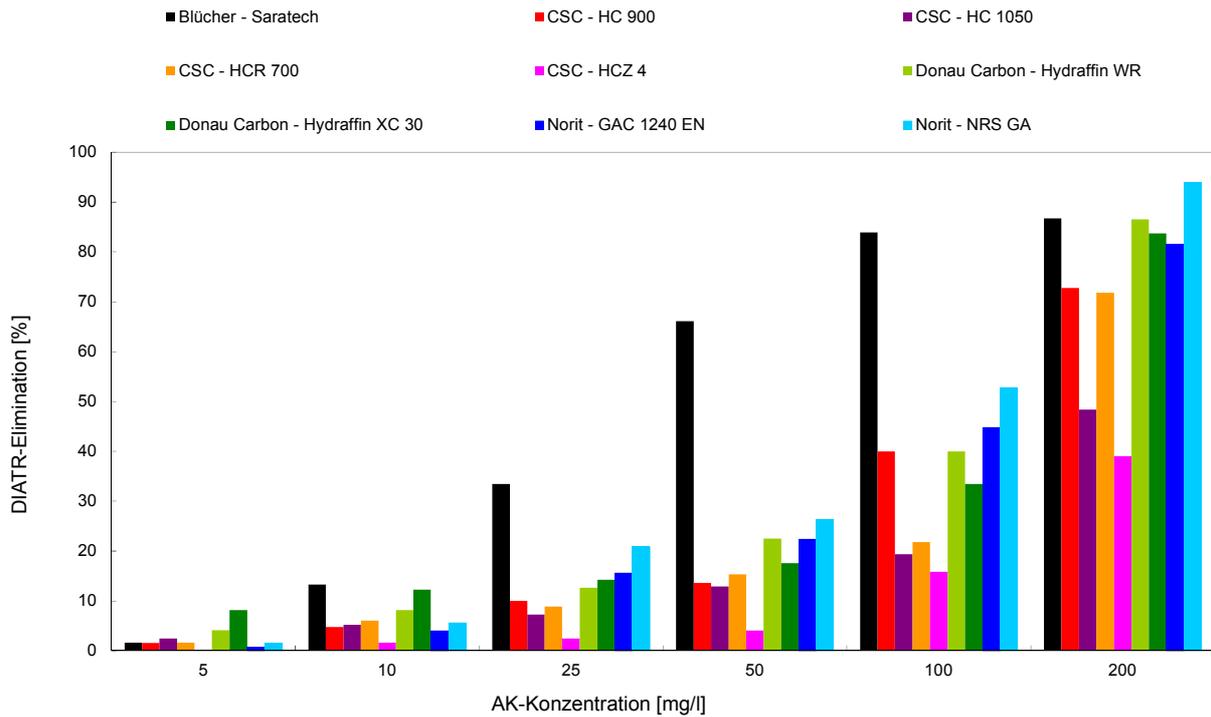


Bild A 3.9: Amidotrizoesäure -Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($c_0=248 \mu\text{g/l}$)

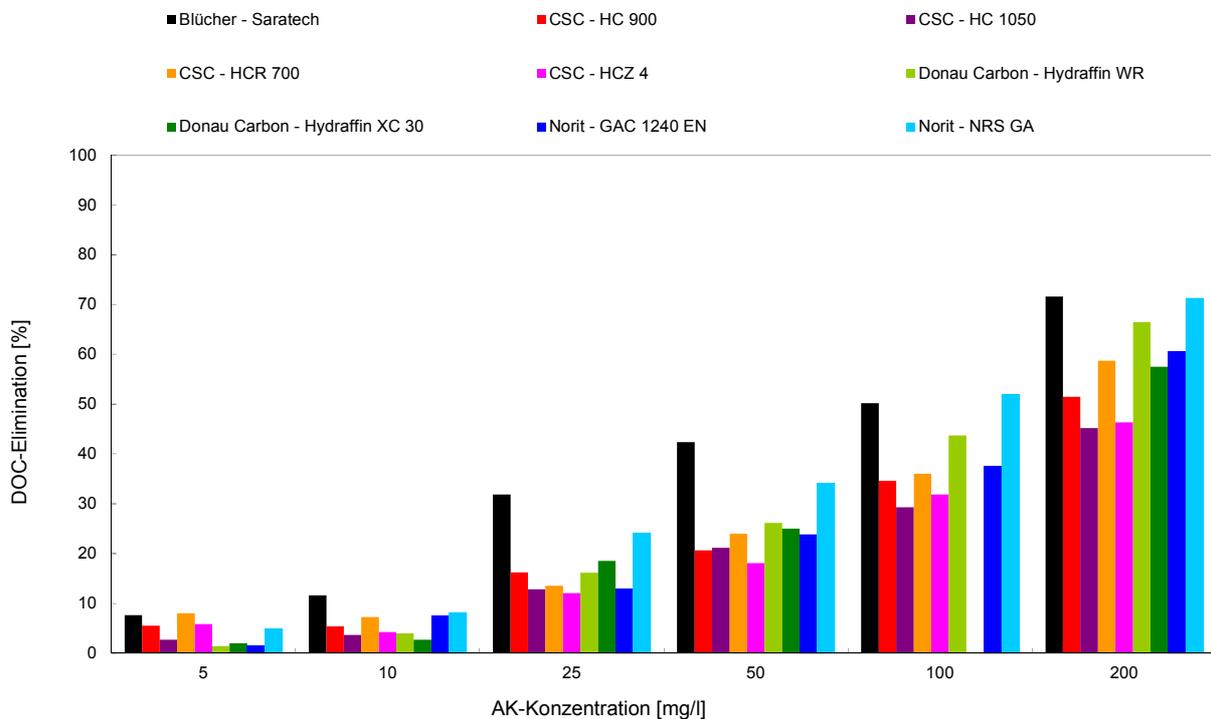


Bild A 3.10: DOC-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren ($\text{DOC}_0=12,3 \text{ mg/l}$)

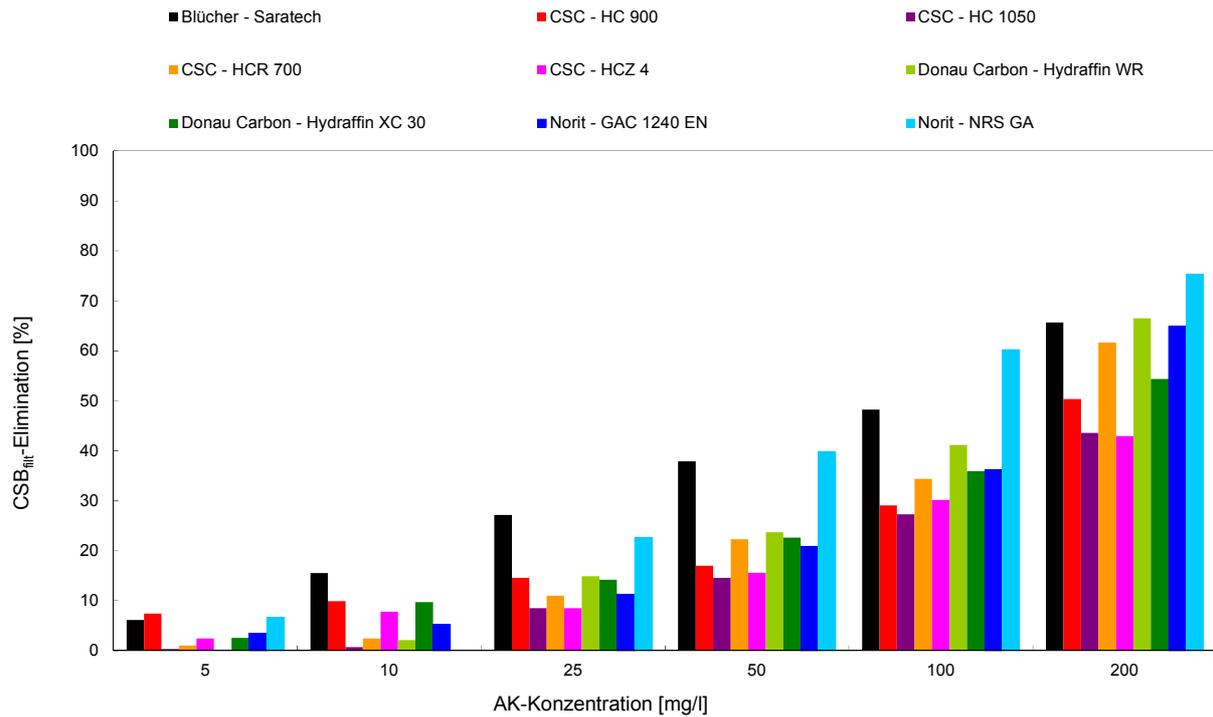


Bild A 3.11: CSB_{fit}-Eliminationsraten der GAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Düren (CSB₀=29 mg/l)

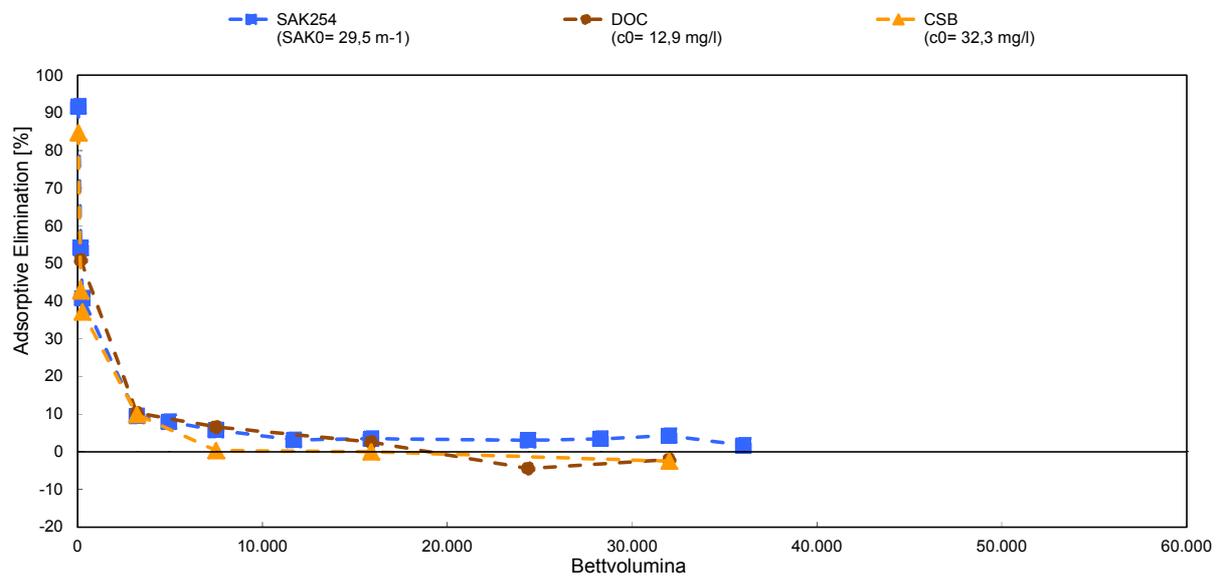


Bild A 3.12: Verlauf der adsorptiven Elimination organischer Summenparameter während RSSCT mit HCR 700 (VR3a)

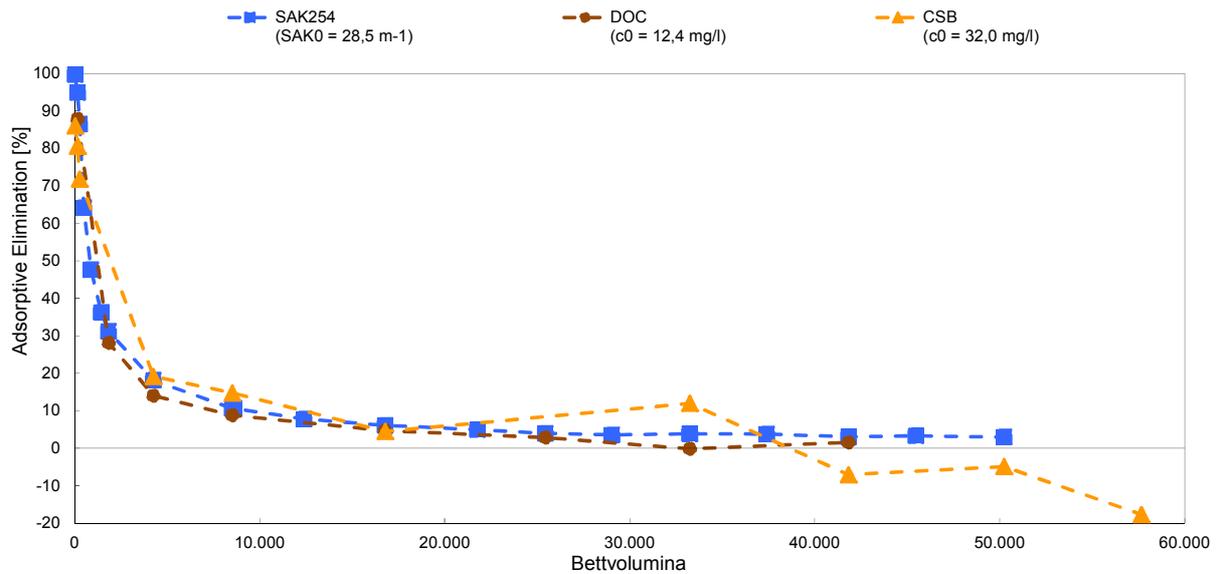


Bild A 3.13: Verlauf der adsorptiven Elimination organischer Summenparameter während RSSCT mit NRS GA (VR3b)

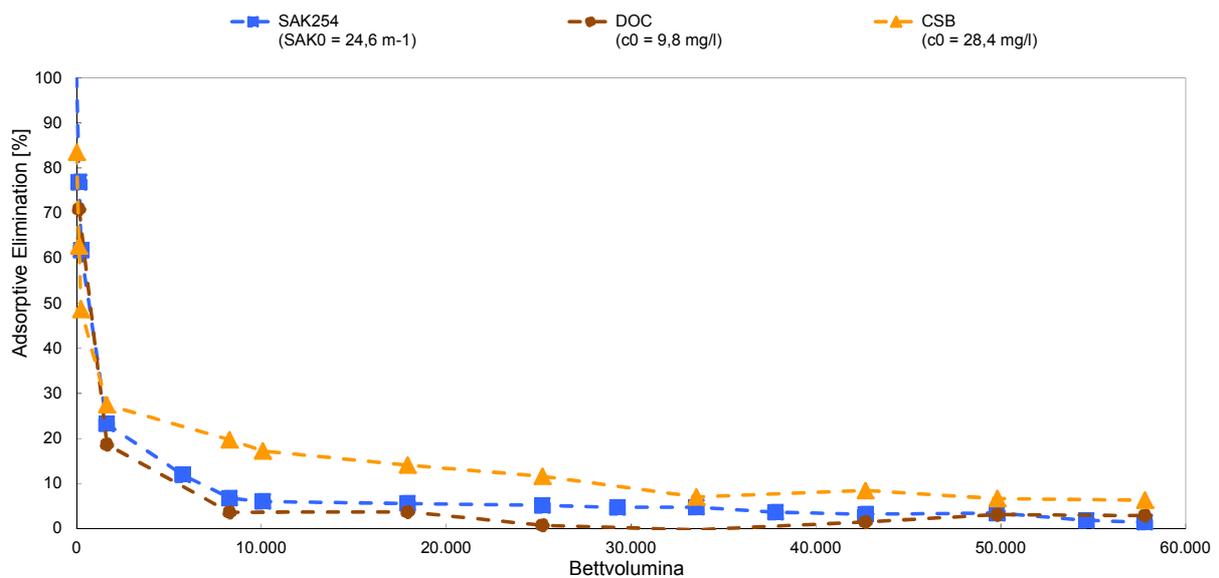


Bild A 3.14: Verlauf der adsorptiven Elimination organischer Summenparameter während RSSCT mit Resorb HC (VR3c)

Tabelle A 3.1: Parameter der Anfangsgeraden der Sulfamethoxazol - Eliminationskurven der RSSCT

GAK	Versuchsreihe	BV	Steigung	Y-Achsenabschnitt
Saratech	VR2b	88-2737	-0,018	100,0
HC 900	VR1	90-2333	-0,028	98,8
HC 900	VR2a	86-2618	-0,024	100,2
HC 1050	VR2b	86-2175	-0,039	101,8
HCR 700	VR1	90-2008	-0,031	99,1
HCR 700	VR2a	86-2967	-0,020	99,9
HCR 700	VR3a	174-3207	-0,025	100,7
Hydraffin WR	VR1	90-2335	-0,021	98,2
Hydraffin WR	VR2a	86-3055	-0,020	99,9
Hydraffin XC30	VR2b	86-2772	-0,021	100,2
Resorb HC	VR3	57-1709	-0,014	100,8
Resorb HC	VR3c	57-5726	-0,016	100,9
GAC 1240 EN	VR2b	87-2736	-0,026	100,7
NRS GA	VR1	90-3335	-0,019	98,0
NRS GA	VR2a	86-2967	-0,015	99,4
NRS GA	VR3b	114-4216	-0,017	98,6

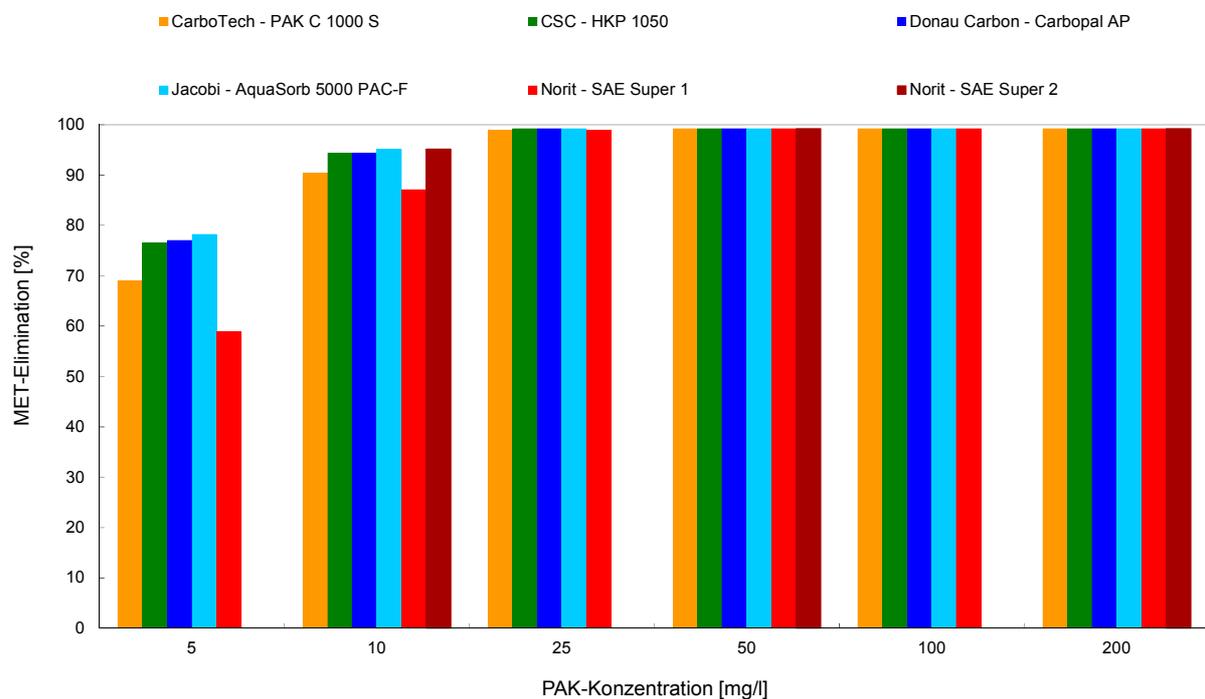


Bild A 3.15: MET-Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=248 \mu\text{g/l}$)

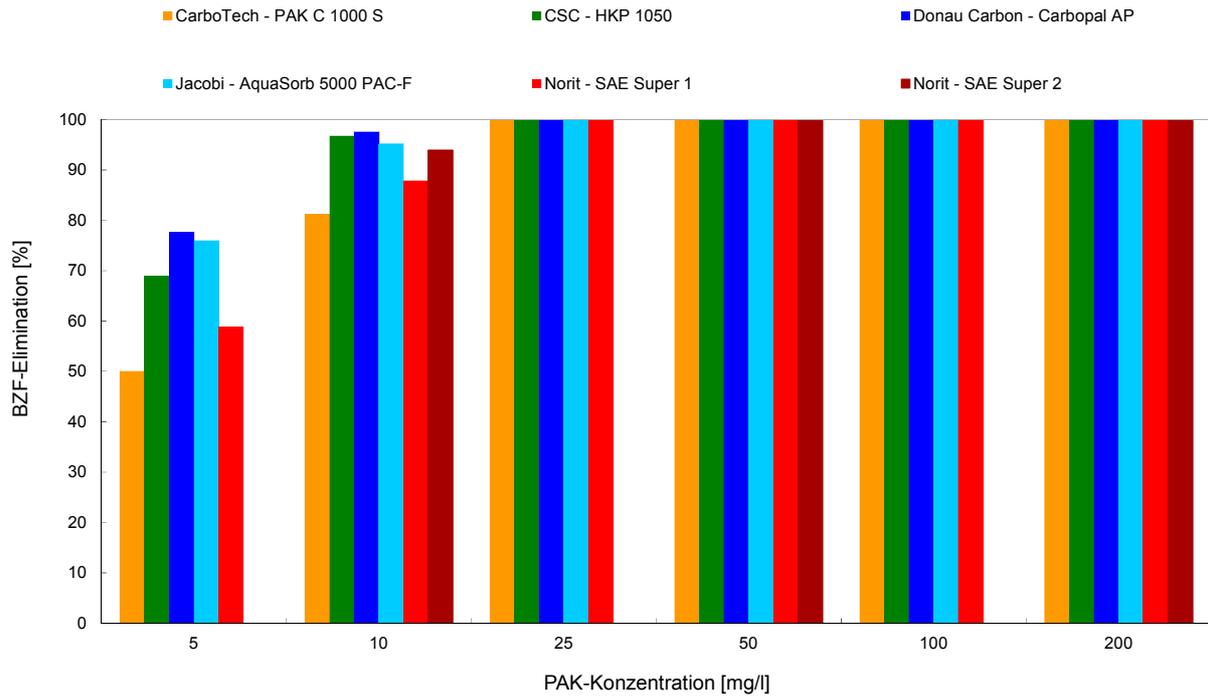


Bild A 3.16: BZF-Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=249 \mu\text{g/l}$)

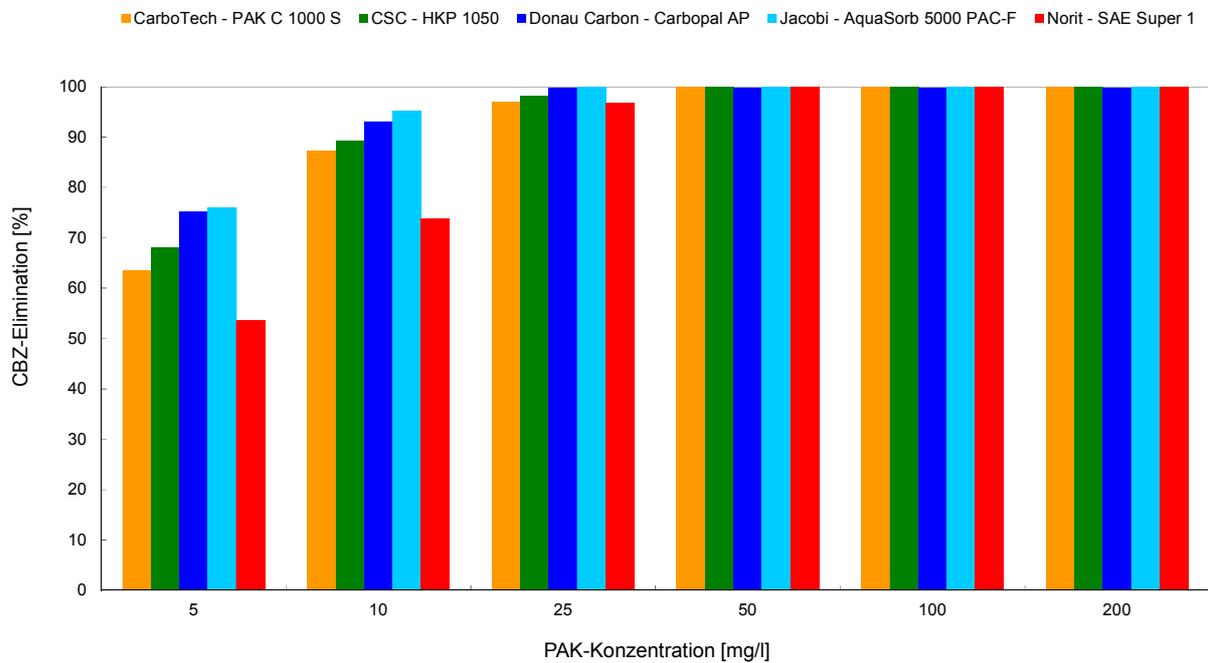


Bild A 3.17: CBZ-Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=250 \mu\text{g/l}$)

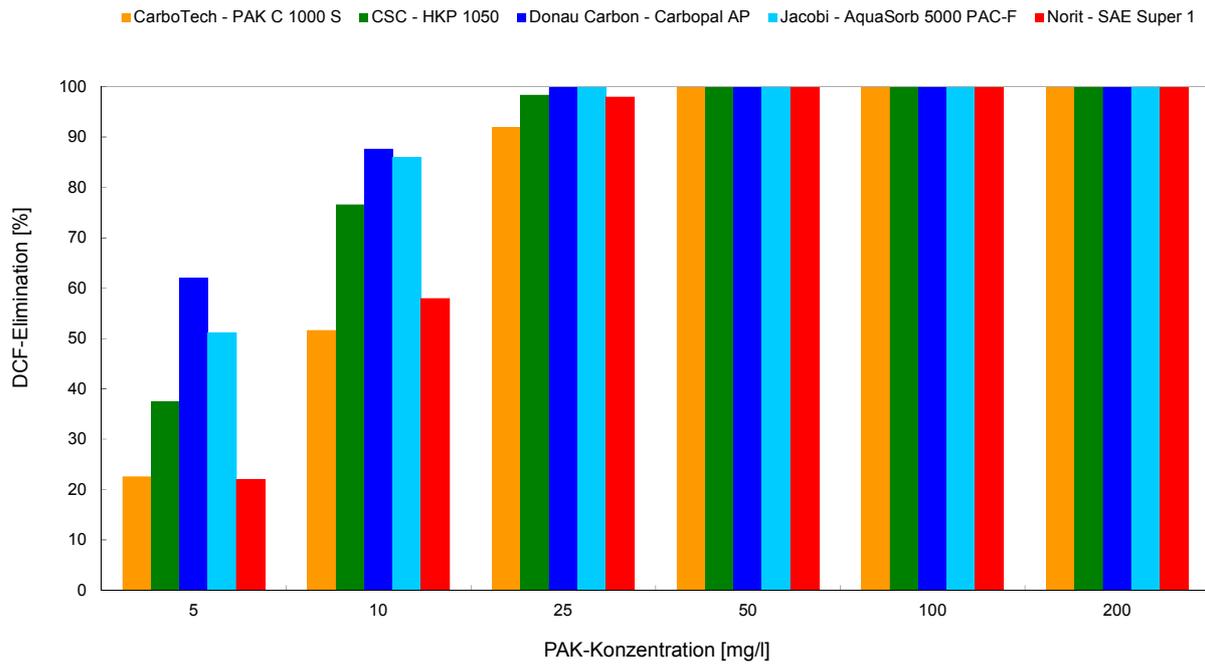


Bild A 3.18: DCF-Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=250 \mu\text{g/l}$)

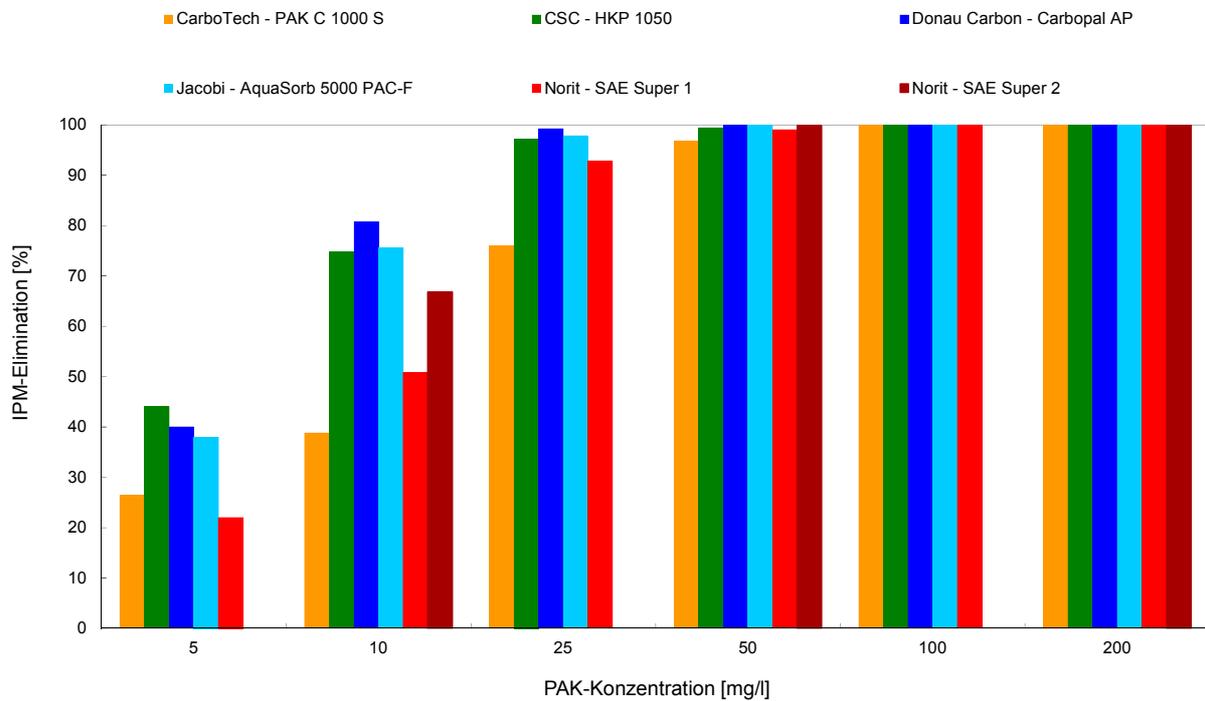


Bild A 3.19: Iopromid Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=250 \mu\text{g/l}$)

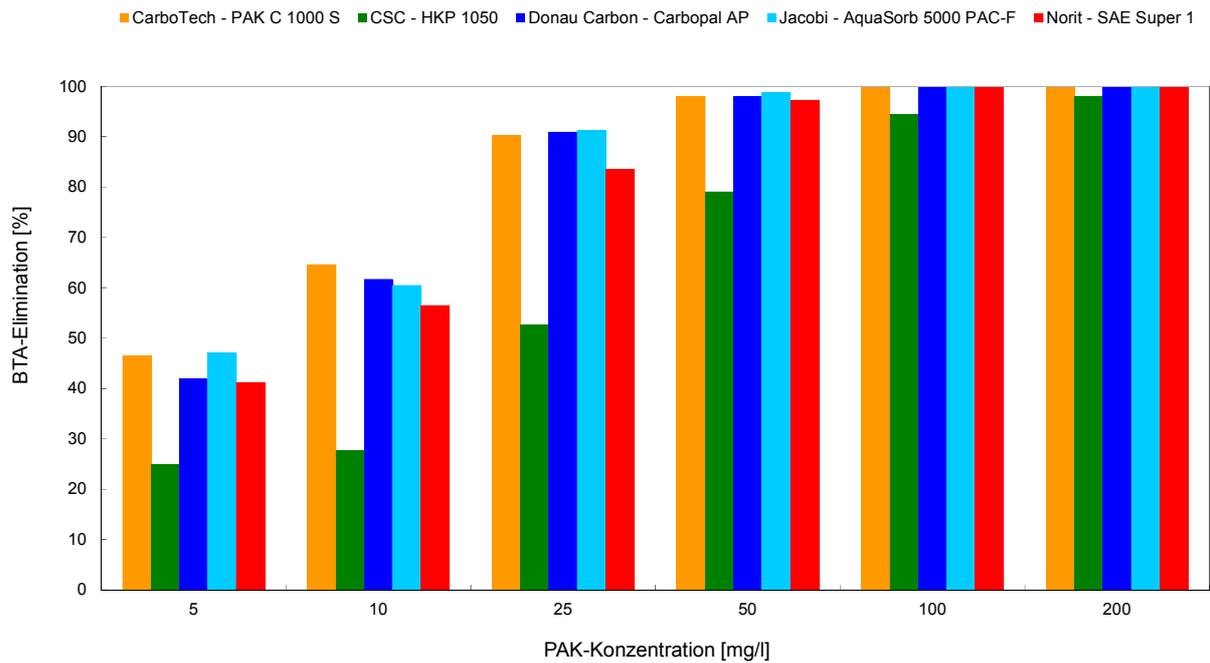


Bild A 3.20: BTA-Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=253 \mu\text{g/l}$)

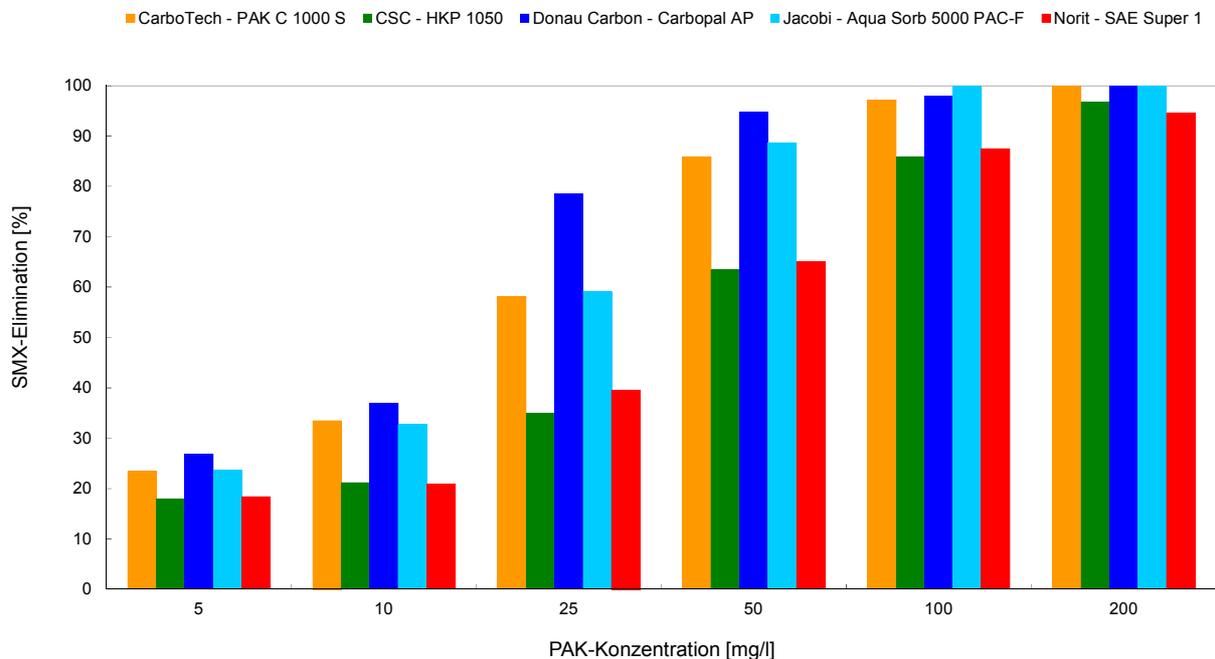


Bild A 3.21: Sulfamethoxazol -Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=246 \mu\text{g/l}$)

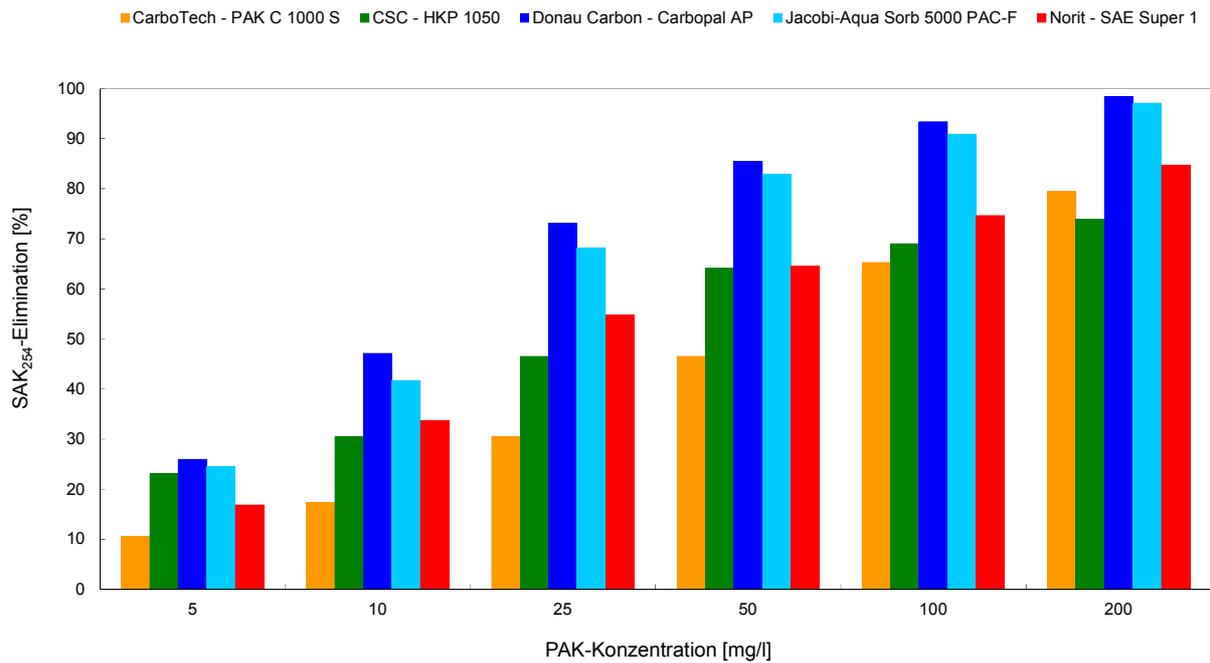


Bild A 3.22: SAK₂₅₄-Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte (SAK₀= 9,5 m⁻¹)

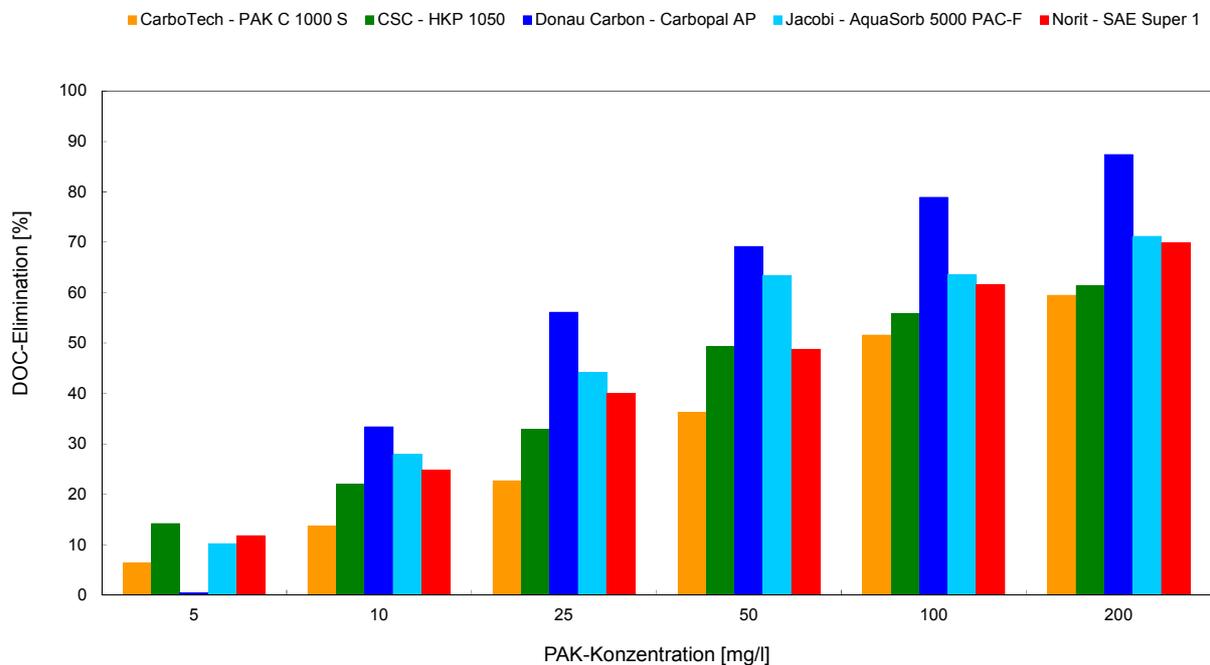


Bild A 3.23: DOC-Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte (DOC₀= 4,2 mg/l)

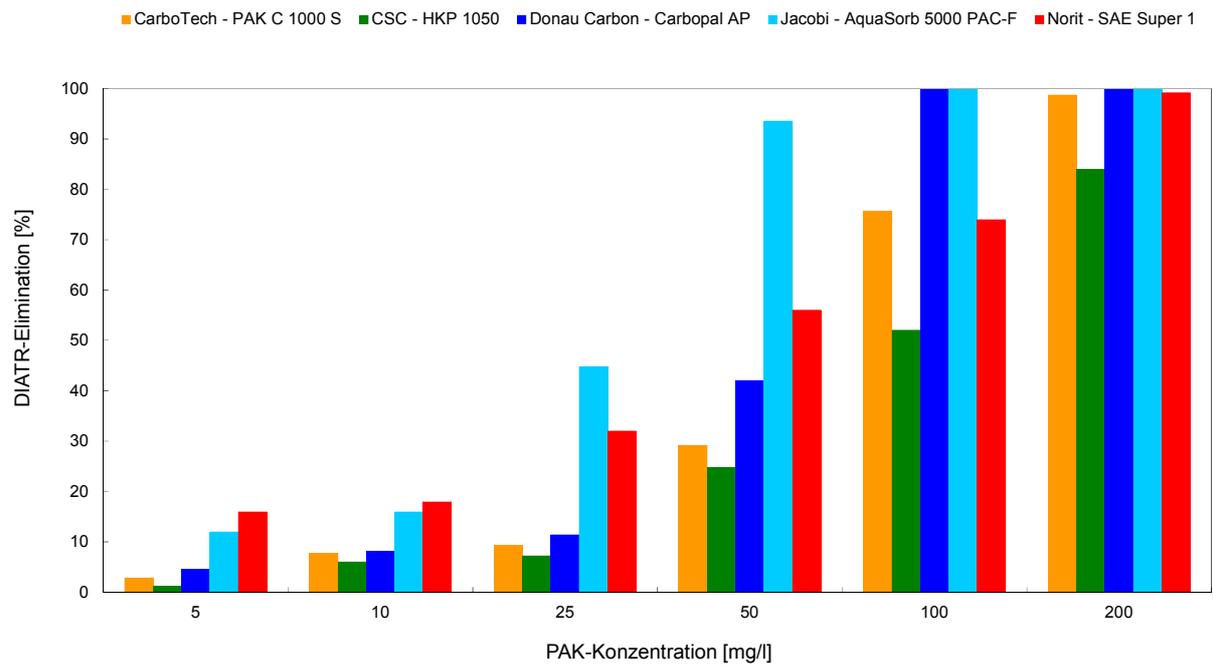


Bild A 3.24: Amidotrizoesäure -Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($c_0=250 \mu\text{g/l}$)

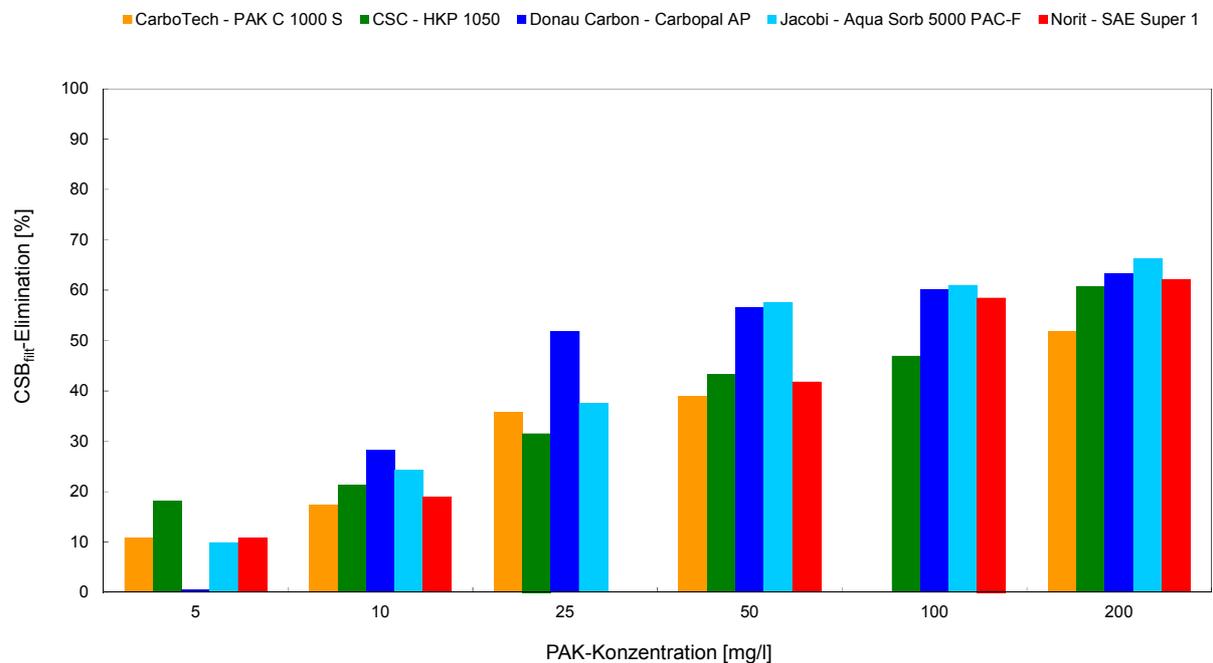


Bild A 3.25: CSB_{fit} -Eliminationsraten der PAK-Adsorptionsversuche in Ablauf der KA Schwerte ($CSB_0=12,5 \text{ mg/l}$)

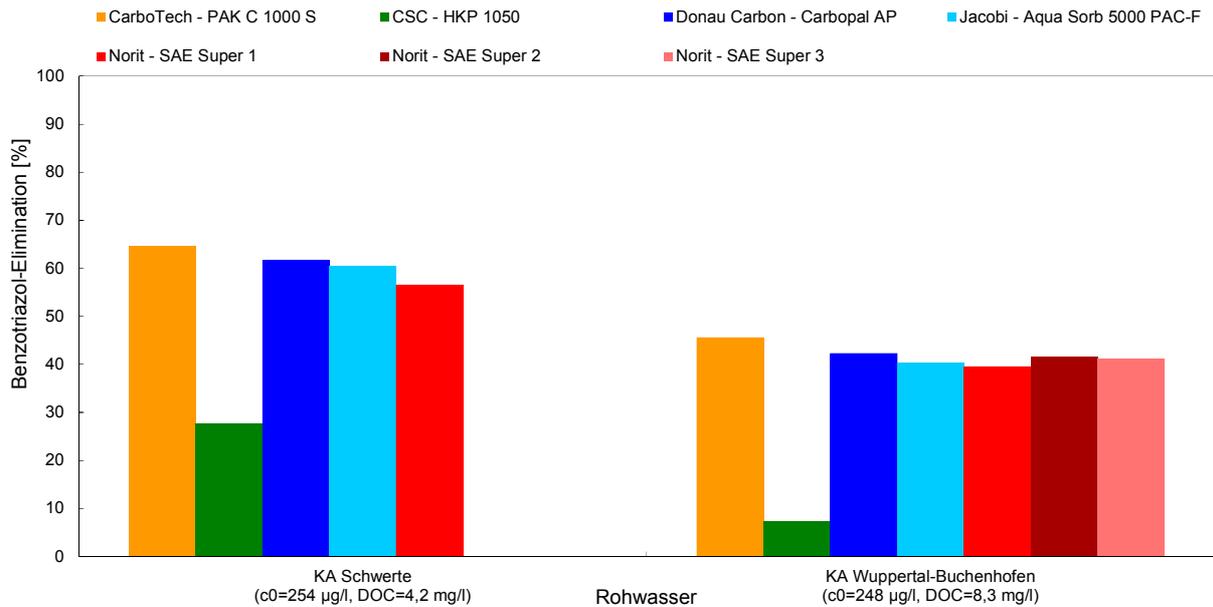


Bild A 3.26: BTA-Eliminationsraten bei einer PAK-Konzentration von 10 mg/l in Abläufen der KA Schwerte und KA Wuppertal-Buchenhofen

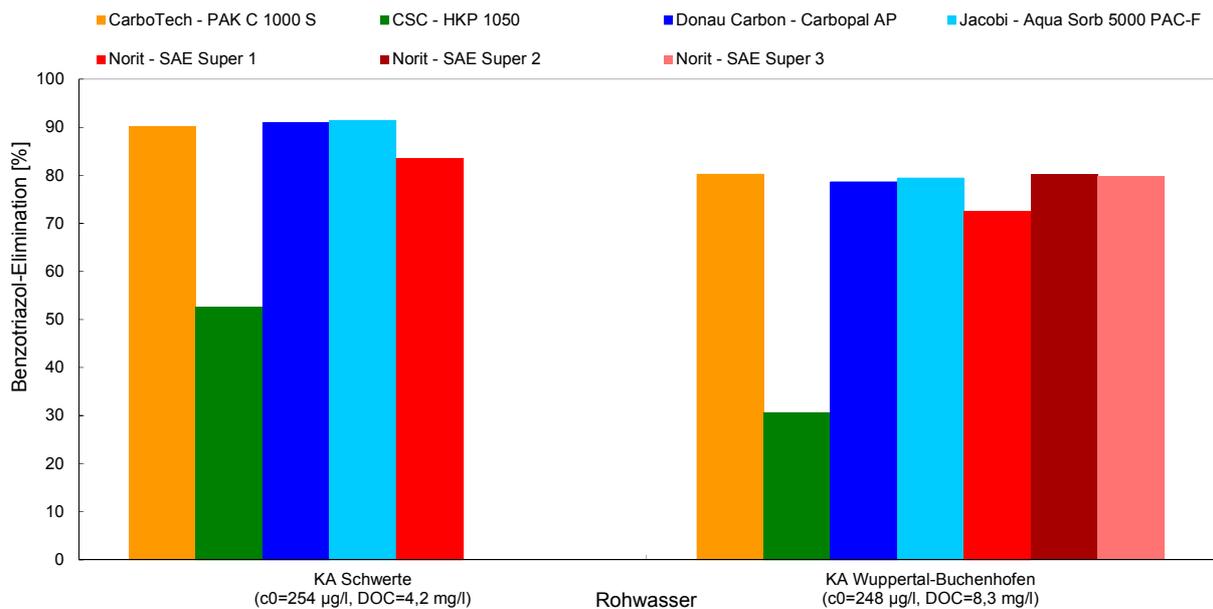


Bild A 3.27: BTA-Eliminationsraten bei einer PAK-Konzentration von 25 mg/l in Abläufen der KA Schwerte und KA Wuppertal-Buchenhofen

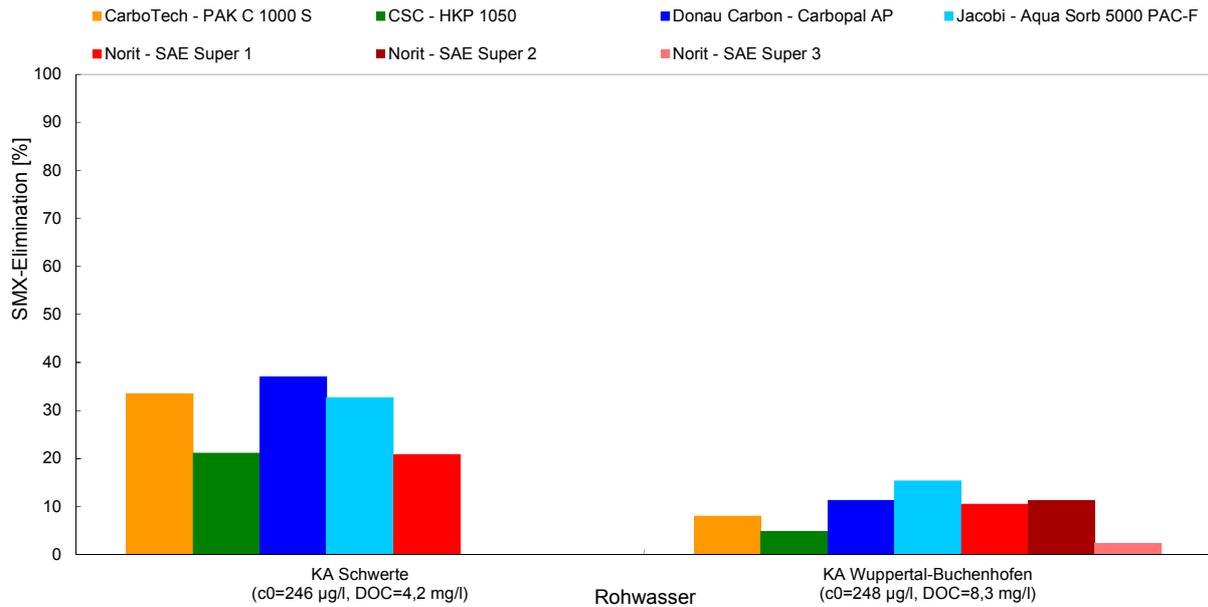


Bild A 3.28: Sulfamethoxazol -Eliminationsraten bei einer PAK-Konzentration von 10 mg/l in Abläufen der KA Schwerte und KA Wuppertal-Buchenhofen

Anhang zu Kapitel 4

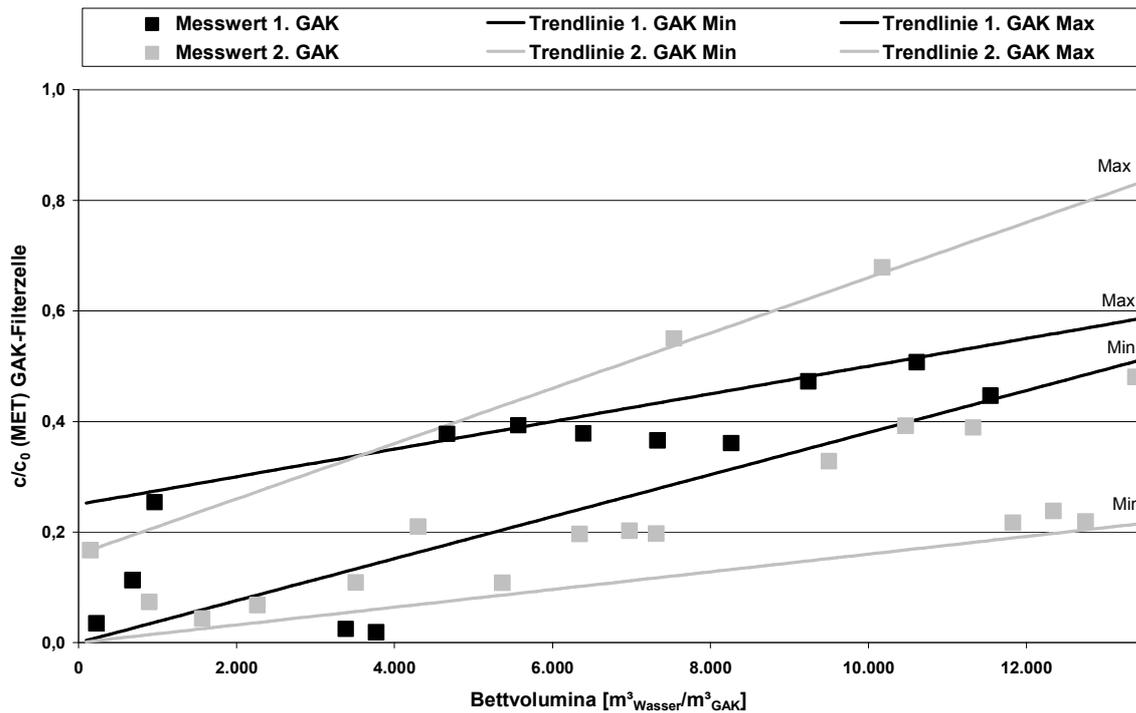


Bild A 4.1: Messwerte und Trendlinien Min und Max als Einhüllende der Messwerte 1. GAK und 2. GAK für Metoprolol

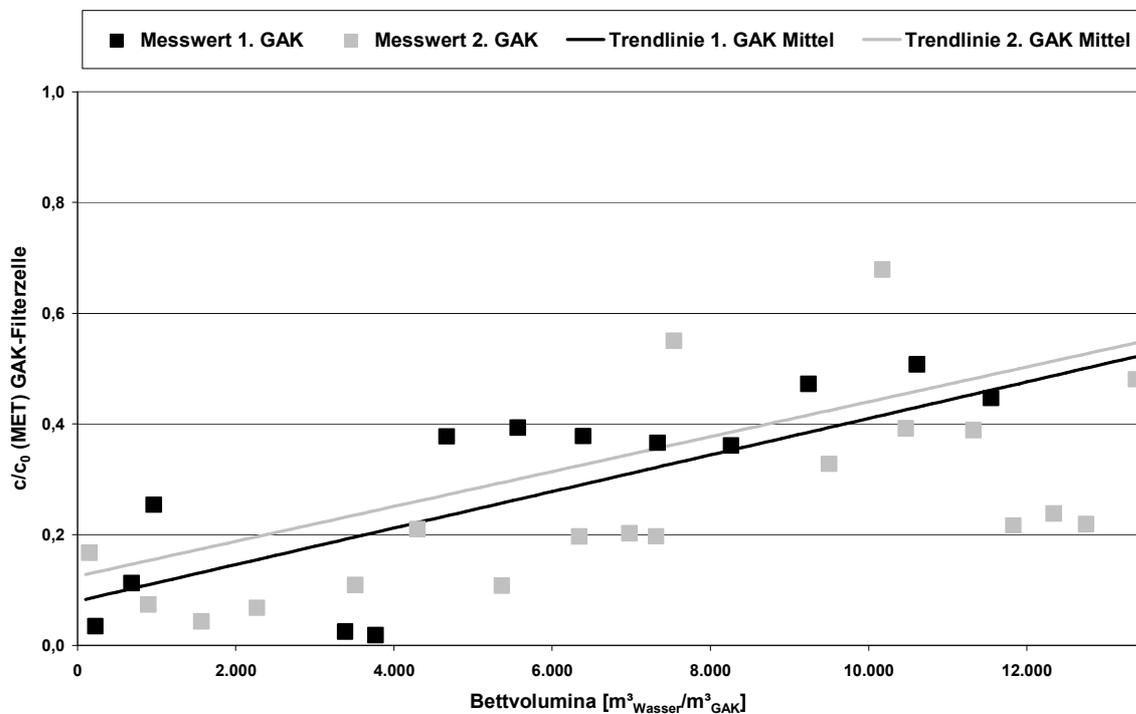


Bild A 4.2: Messwerte und Trendlinien Mittel der 1. und 2. GAK für Metoprolol

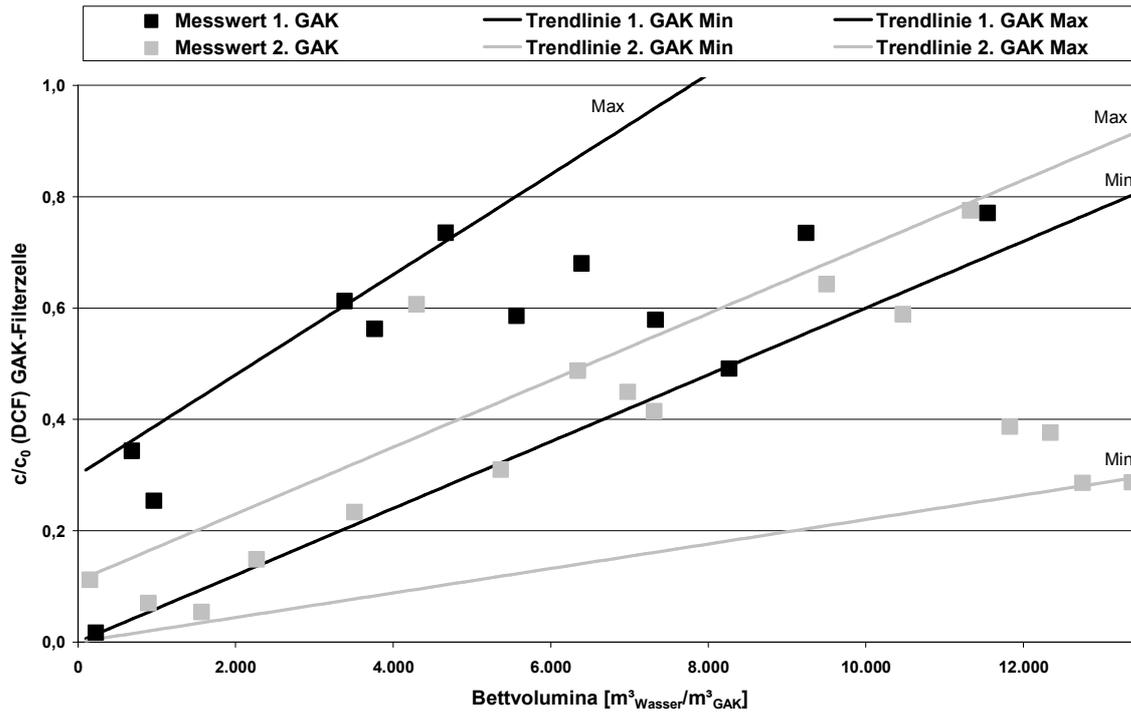


Bild A 4.3: Messwerte und Trendlinien Min und Max als Einhüllende der Messwerte 1. GAK und 2. GAK für Diclofenac

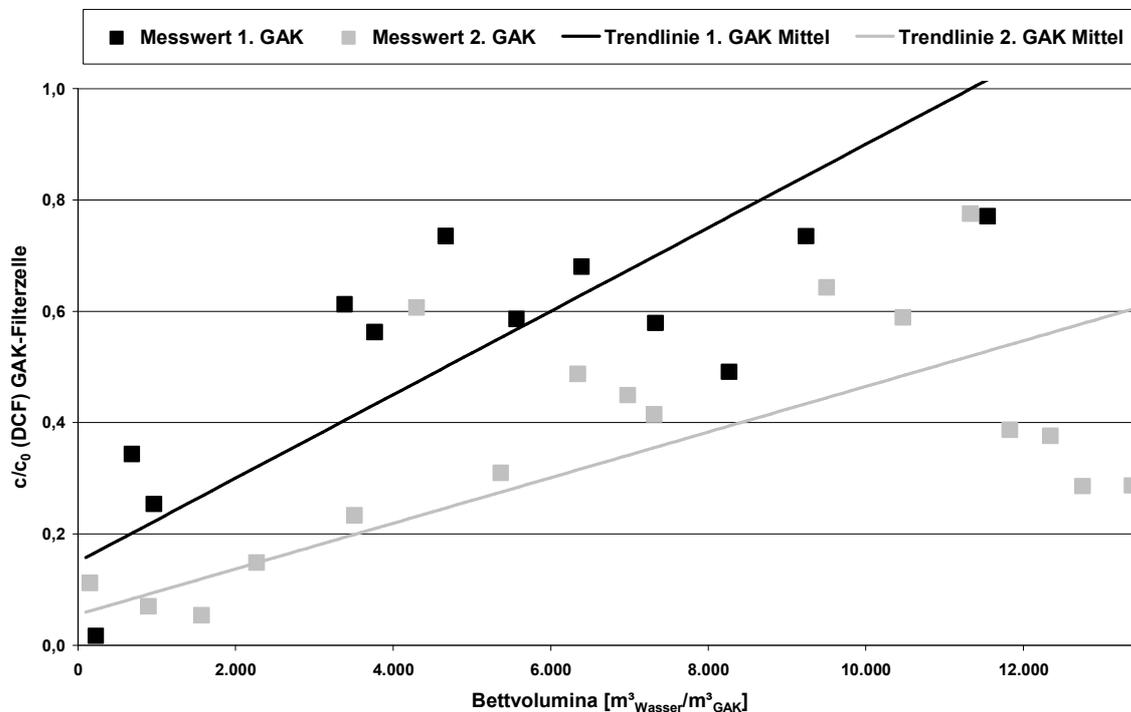


Bild A 4.4: Messwerte und Trendlinien Mittel der 1. und 2. GAK für Diclofenac

Anhang zu Kapitel 5

Die Analyseergebnisse der Spurenstoffbeprobung auf dem Klärwerk Buchenhofen sind in den nachfolgenden Bildern zusammen mit den zugehörigen Eliminationsraten chronologisch dargestellt.

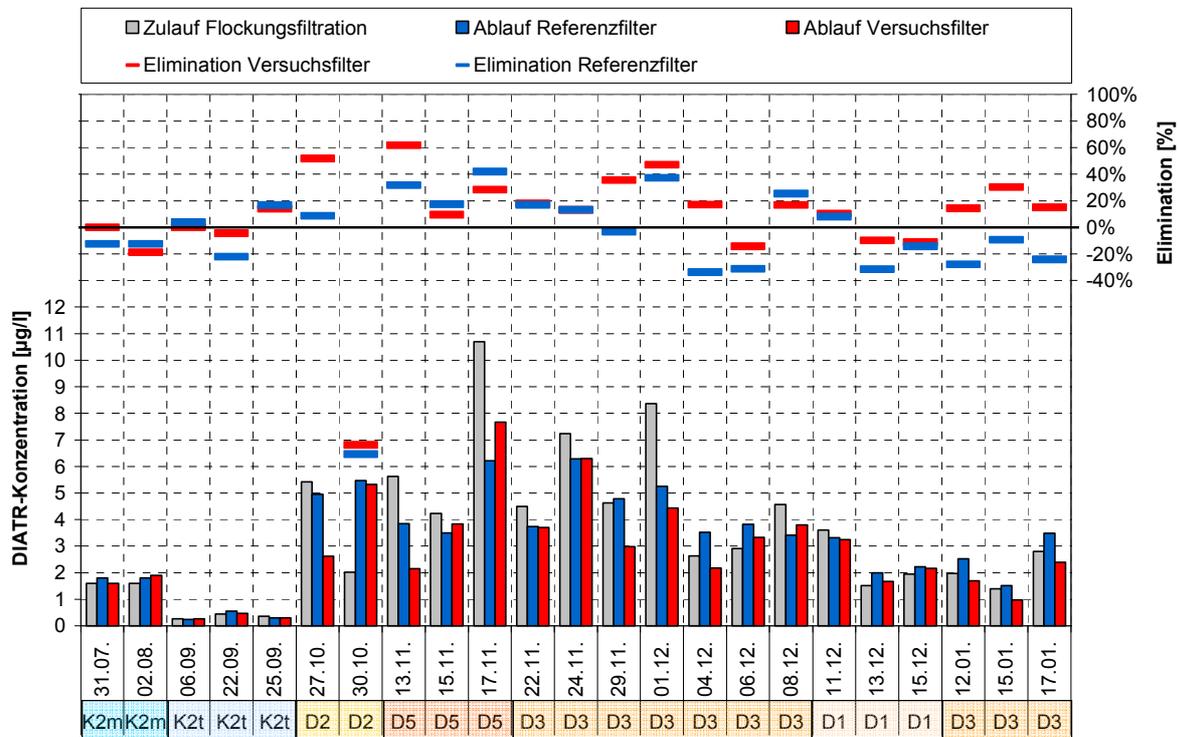


Bild A 5.1: Amidotrizoesäure-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

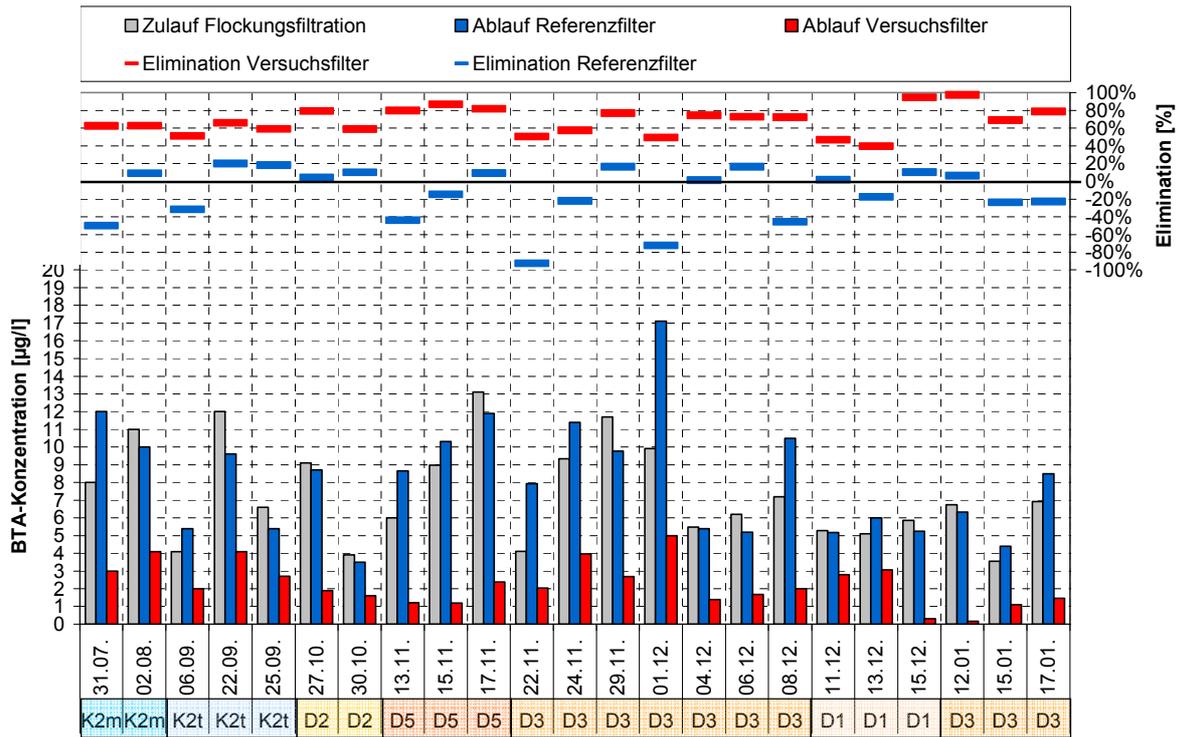


Bild A 5.2: Benzotriazol-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

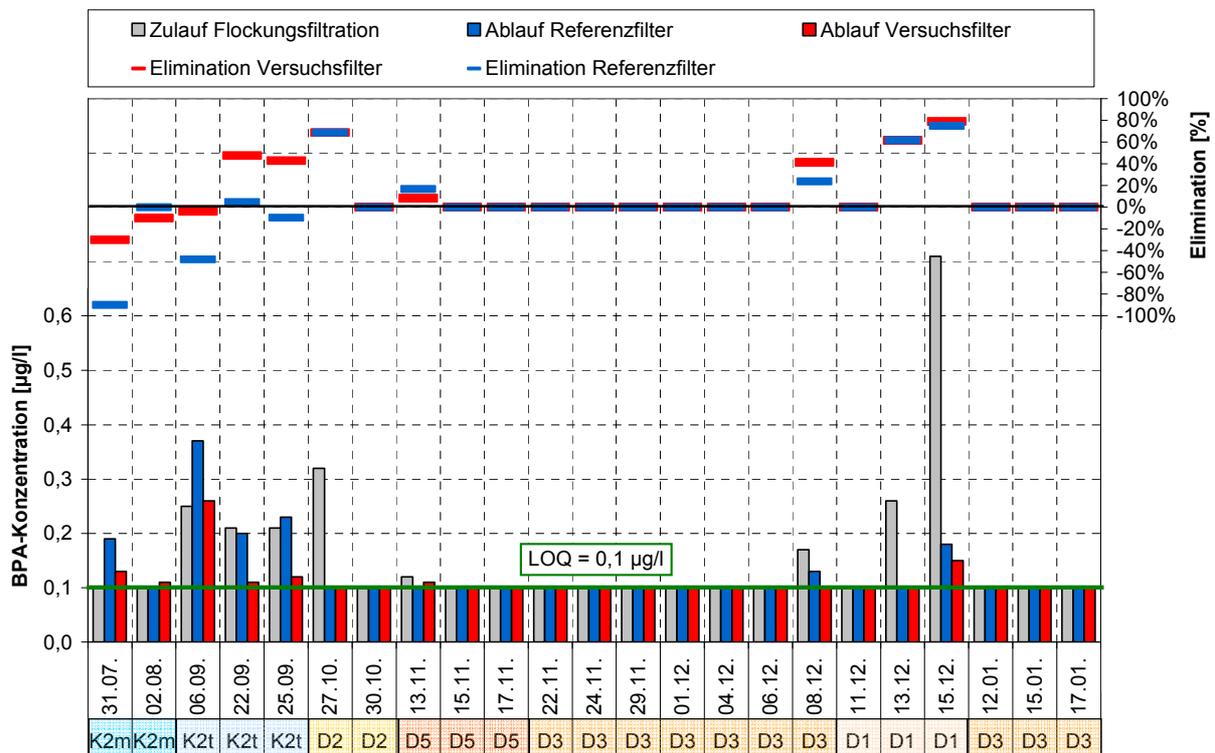


Bild A 5.3: Bisphenol-A -Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

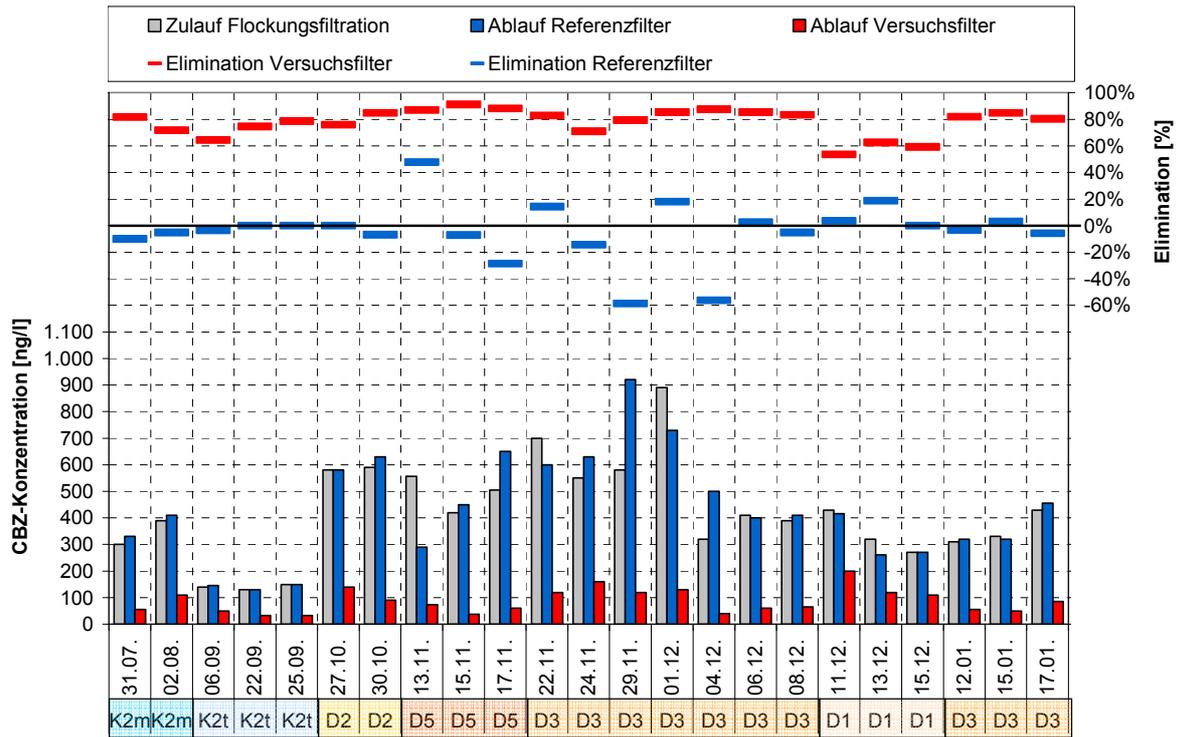


Bild A 5.4: Carbamazepin-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

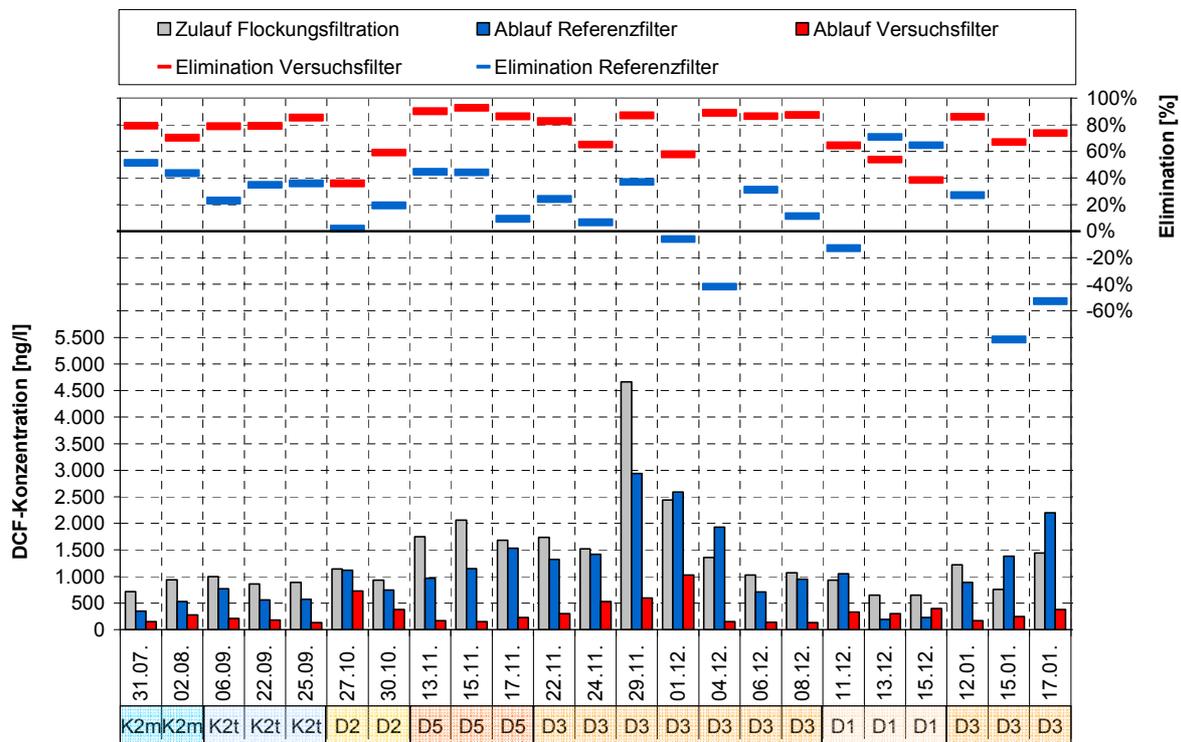


Bild A 5.5: Diclofenac-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

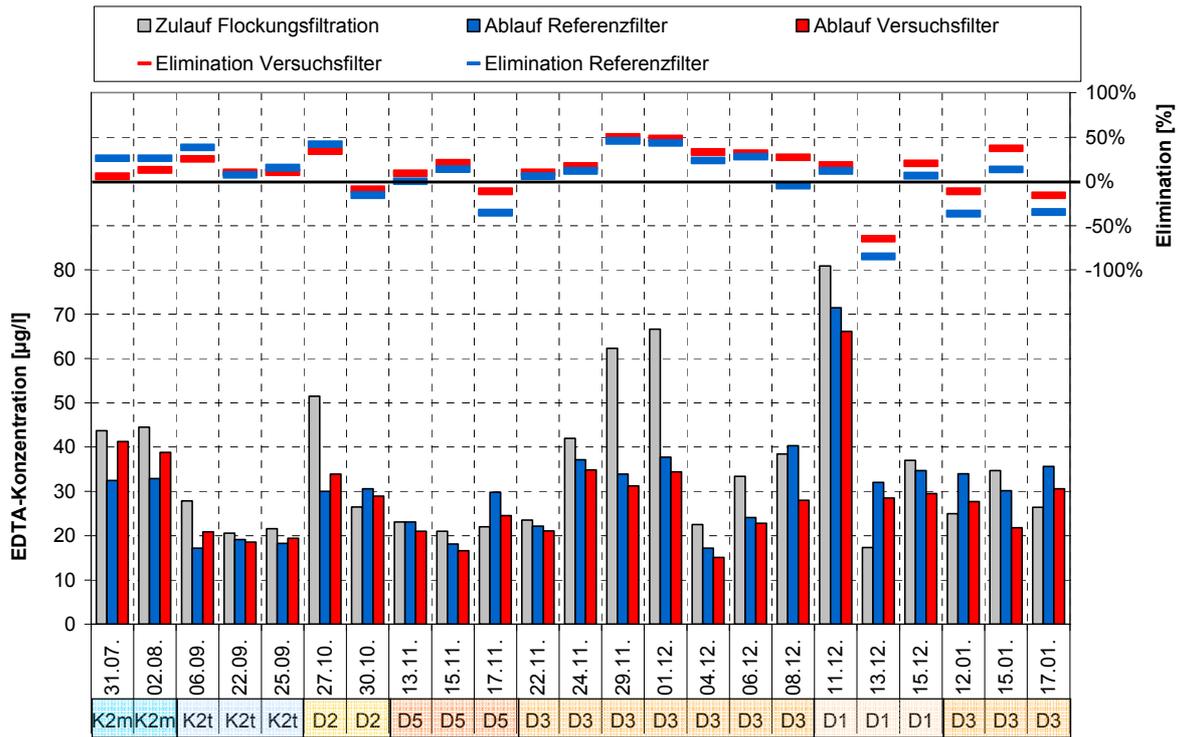


Bild A 5.6: EDTA-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

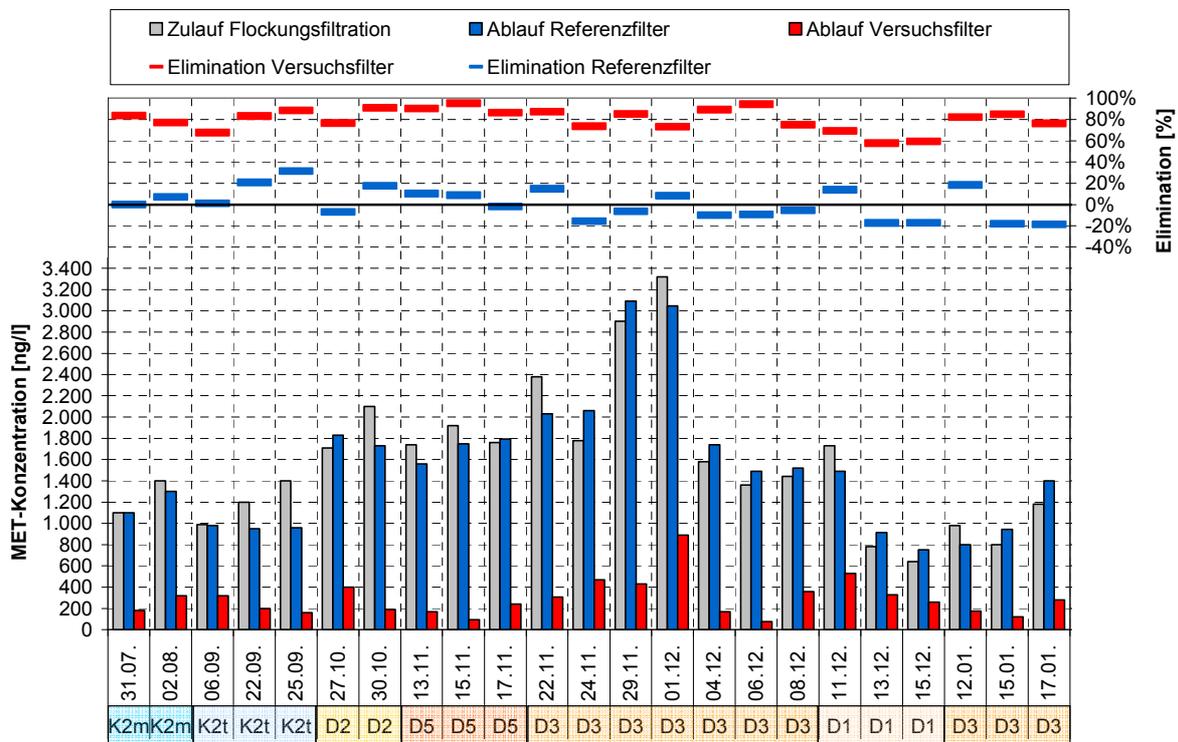


Bild A 5.7: Metoprolol-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

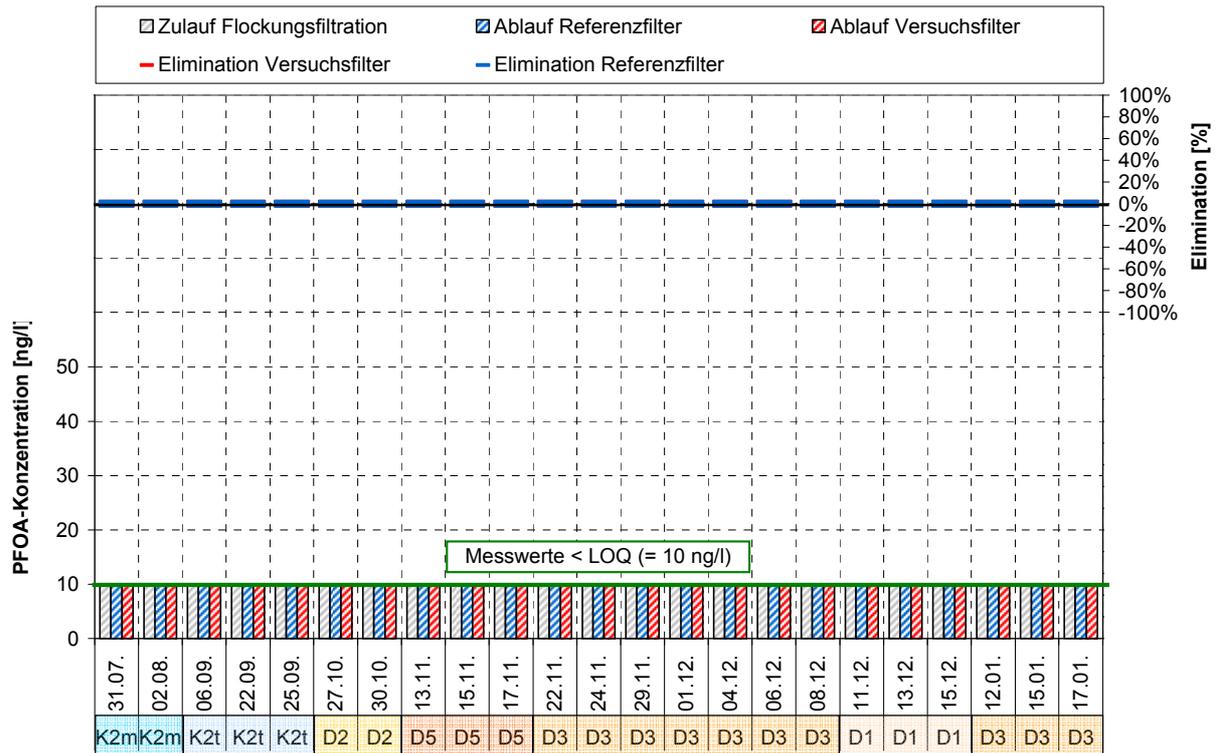


Bild A 5.8: PFOA-Konzentrationen im Jahresverlauf und zugehörige Eliminationsraten

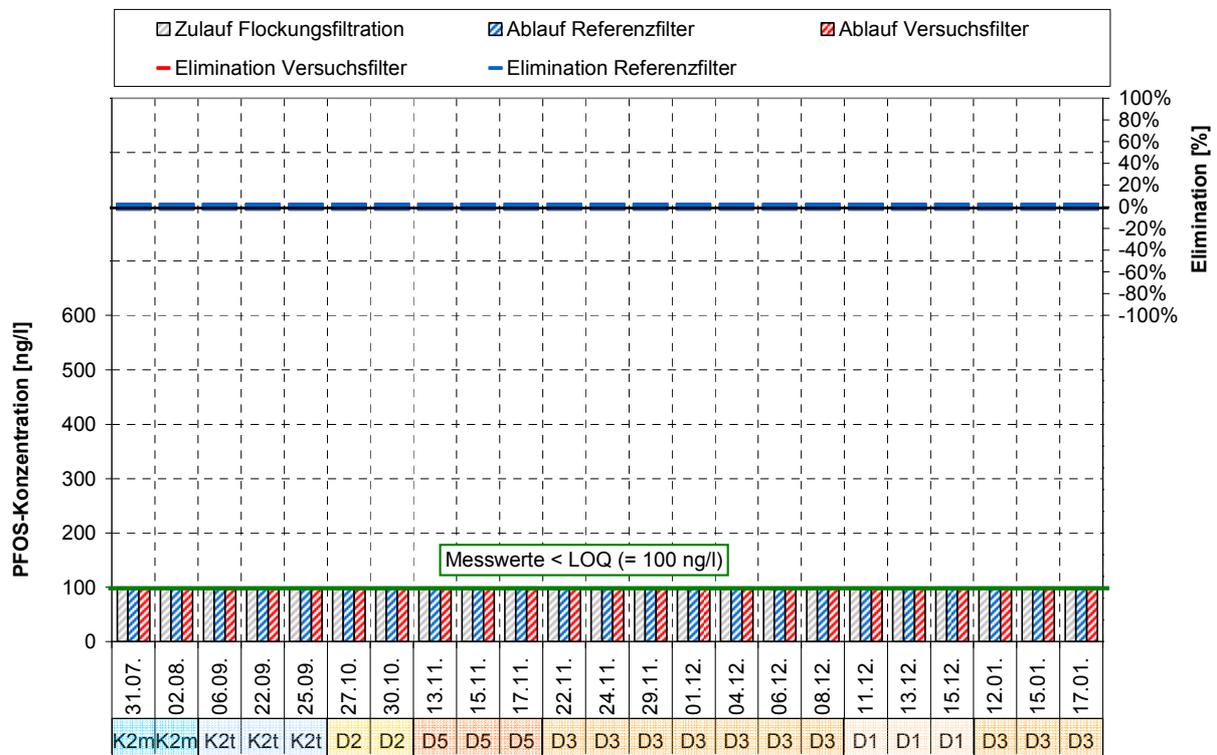


Bild A 5.9: PFOS-Konzentrationen im Jahresverlauf und zugehörige Eliminationsraten

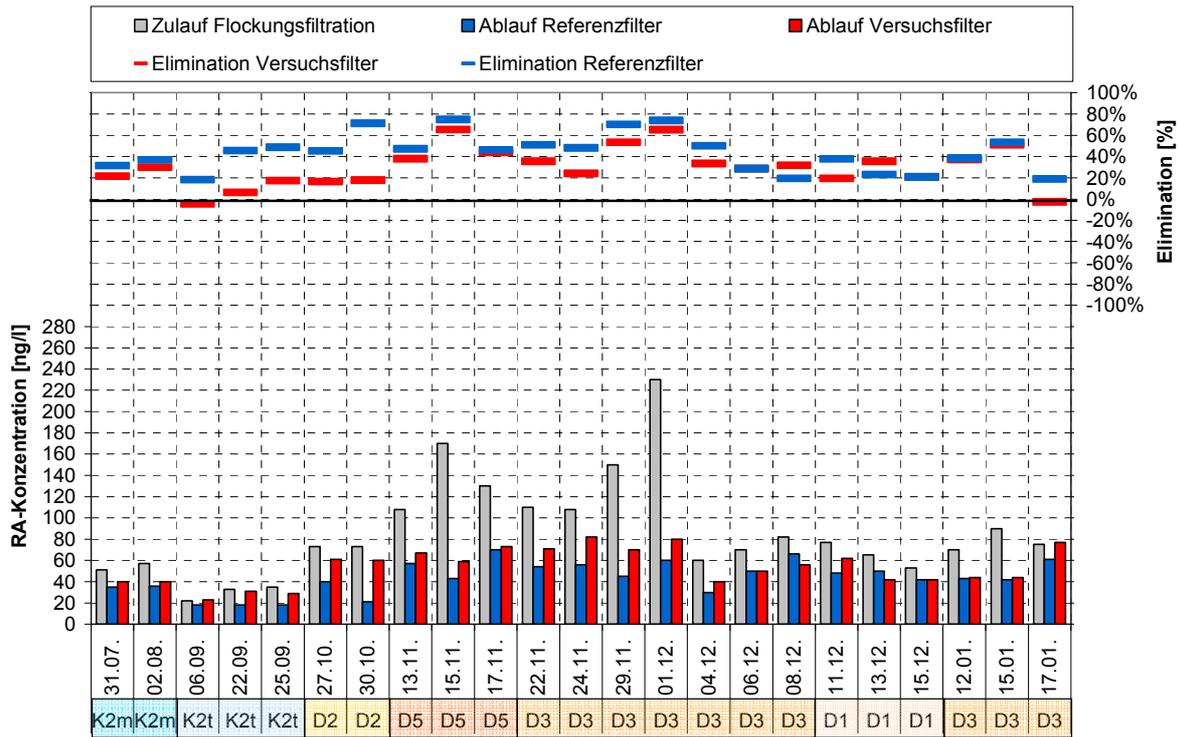


Bild A 5.10: Ritalinsäure-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

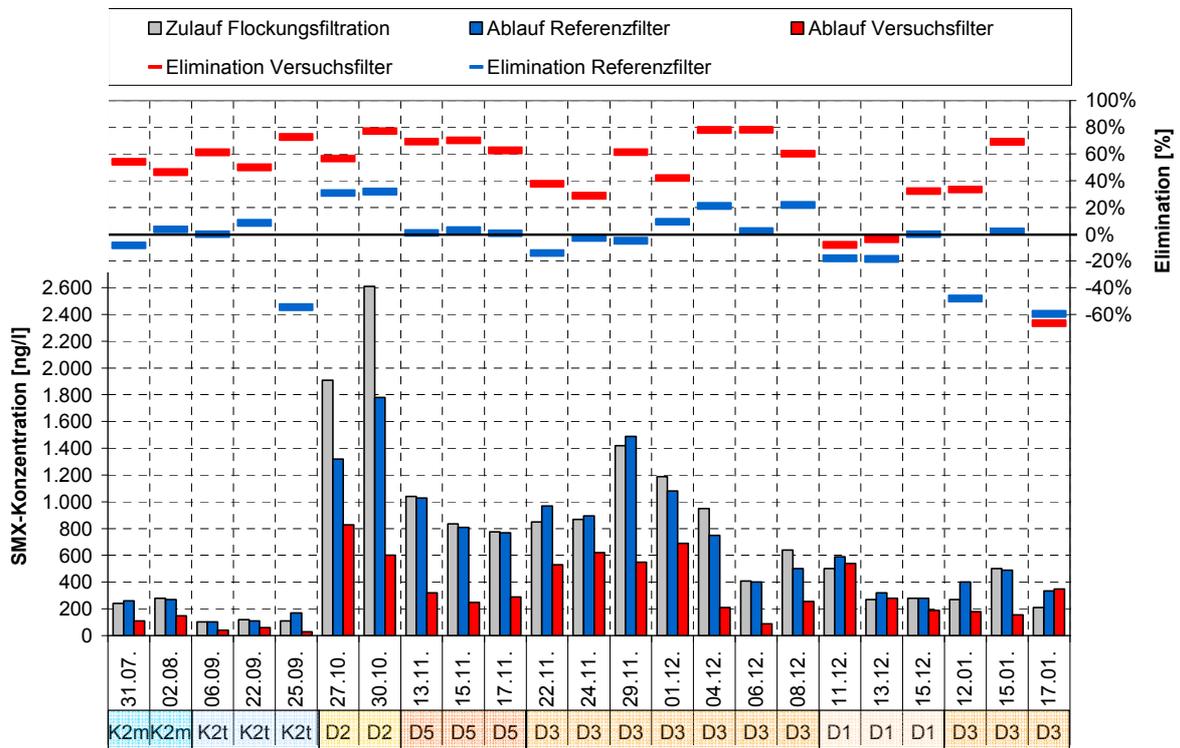


Bild A 5.11: Sulfamethoxazol -Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

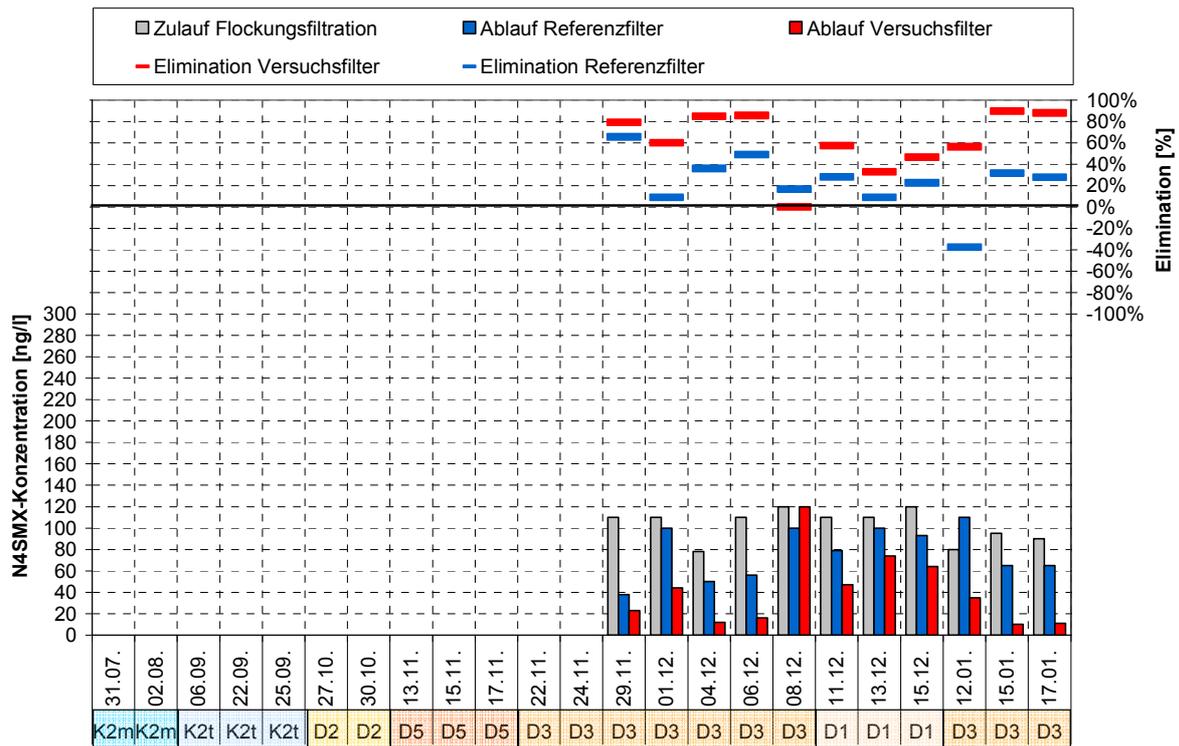


Bild A 5.12: N4-Acetylsulfamethoxazol-Konzentrationen im Jahresverlauf und zugehörige Eliminationsraten

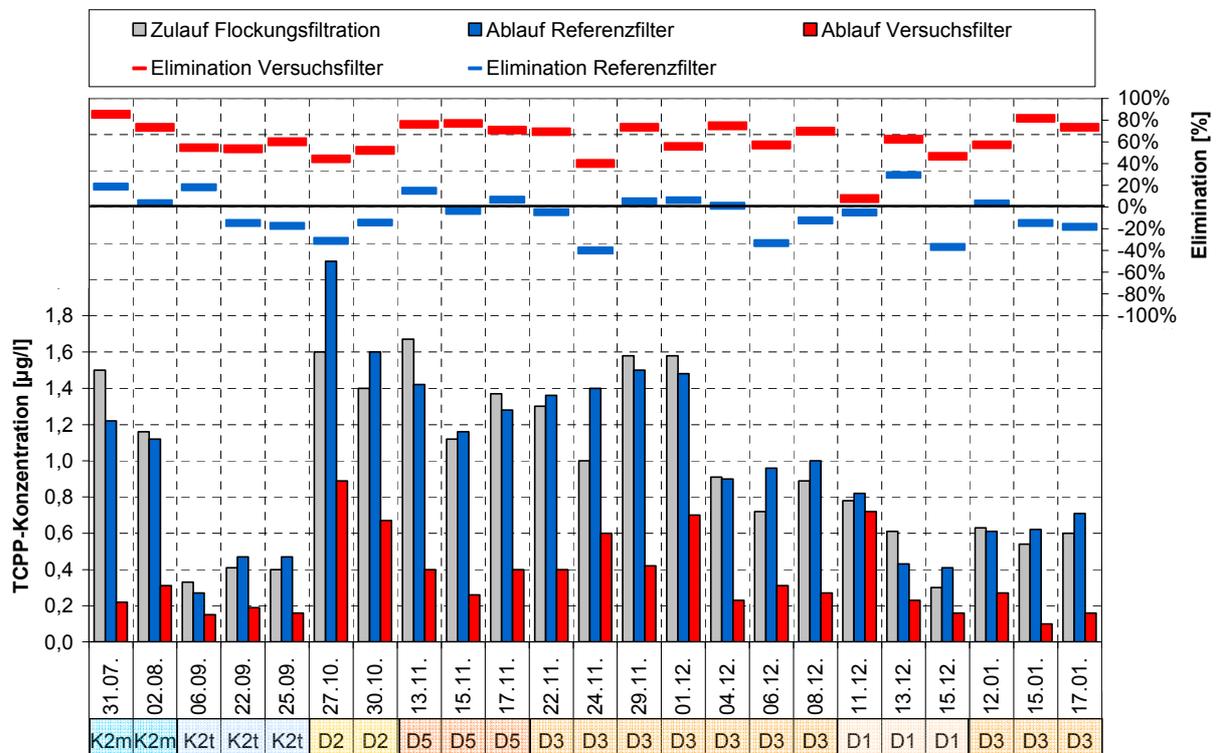


Bild A 5.13: TCPP-Konzentrationen und zugehörige Eliminationsraten

Anhang zu Kapitel 6

Anhang zu Kapitel 7

Tabelle A 7.1: Kostenbetrachtung PAK-Dosierung KA Wuppertal-Buchenhofen

Kosten der Pulveraktivkohlebehandlung				
Kläranlage W-Buchenhofen 700.000 EW				
A Technische Daten				
Anzahl Filterkammern		28		
Filterfläche		60,0 m ²		
	Maschinentechnik	Bautechnik	E/MSR-Technik	Summe
B Investitionskosten, netto				
B1 Grundausstattung Lager- und Dosiertechnik				
1 Dosieranlage einschl. A-Kohle Silo, V = 125 m ³ (n=2)	800.000,00 €	80.000,00 €	120.000,00 €	1.000.000,00 €
2 FM-Lager- und Dosierstation (2 Silo)	180.000,00 €	50.000,00 €	27.000,00 €	257.000,00 €
3 FHM-Dosierstation (2 Anlagen)	80.000,00 €	20.000,00 €	12.000,00 €	112.000,00 €
Zwischensumme B1 Lager- und Dosiertechnik	1.060.000,00 €	150.000,00 €	159.000,00 €	1.369.000,00 €
B2 *PAK-Anwendung im Überstau Filter*				
1 Installation Filterkammern (28 Stück)	140.000,00 €	35.000,00 €	40.000,00 €	215.000,00 €
2 Zentrale Dosierstelle	50.000,00 €	30.000,00 €	20.000,00 €	100.000,00 €
Zwischensumme B2 Umbau Filteranlage	190.000,00 €	65.000,00 €	60.000,00 €	315.000,00 €
B3 Baunebenkosten				
20 % der Kosten B1 und B2	250.000,00 €	43.000,00 €	43.800,00 €	336.800,00 €
Zwischensumme B3 Baunebenkosten	250.000,00 €	43.000,00 €	43.800,00 €	336.800,00 €
Summe	1.500.000,00 €	258.000,00 €	262.800,00 €	2.020.800,00 €
C Laufende Kosten				
1 Kapitalgebundene Kosten				
Kapitalkosten				
Nutzungsdauer Maschinentechnik in Jahren	15			
Nutzungsdauer Bautechnik 30 Jahre		30		
Nutzungsdauer EMSR-Technik 10 Jahre			10	
Zinssatz i	3%	3%	3%	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor KFAKR (i;n)				
Kapitalwiedergewinnungsfaktor Maschinentechnik	0,08377			
Kapitalwiedergewinnungsfaktor Bau		0,05102		
Kapitalwiedergewinnungsfaktor EMSR-Technik			0,11723	
Zwischensumme kapitalgebundene Kosten	125.649,87 €/a	13.162,97 €/a	30.808,18 €/a	169.621,02 €/a
2 Betriebsgebundene Kosten				
2.1 Wartungs-/Instandhaltungskosten				
1,0 %/a der Baukosten		2.580,00 €/a		
4,0 %/a der Kosten für technische Installationen	60.000,00 €/a			
2,0 %/a der Kosten für EMSR-Technik			5.256,00 €/a	
Summe Wartungs-/Instandhaltungskosten	60.000,00 €/a	2.580,00 €/a	5.256,00 €/a	67.836,00 €/a
2.2 Personalkosten				
Annahme: Kosten MA 65.000 €/a				65.000,00 €/a
Betreuungsaufwand Adsorption				0,20 MA
Summe Personalkosten				13.000,00 €/a
Zwischensumme betriebsgebundene Kosten				80.836,00 €/a
3 Verbrauchsgebundene Kosten				
3.1 Strombedarf				
3.1.1 Umwälzung Filterüberstand (2 kW/Filterkammer)				23,0 h/d
Annahme Strompreis				0,15 €/kWh
Energiekosten/d				193,20 €/d
3.1.2 Filterrückspülung				
Annahme zusätzliche Rückspülungen/d				0,5
Energiekosten pro Rückspülung und Filter				5,00 €/d
Energiekosten Rückspülung/d				70,00 €/d
3.1.3 Betriebswasser (Druckerhöhung)				
Energiekosten/d				90,00 €/d
3.1.4 Förderung Abwasser vor PAK-Stufe/Filtration				
				entfällt
3.2 Betriebswasserbedarf				
				nur Energiekosten
3.3 Fäll- und Flockungsmittel				
Fällmittel (g Fe/m ³)				4,00 g/m ³
Annahme: 0,15 €/kg FM (FeCl ₃)				0,15 €/kg
WS (kg Fe/kg FM)				0,138kg/kg
FM-Kosten pro 1.000 m ³ Abwasser				4,35 €/1.000 m ³
3.4 FHM				
Annahme: 6 €/kg FHM				0,00 g/m ³
FM-Kosten pro 1.000 m ³ Abwasser				6,00 €/kg
				0,00 €/1.000 m ³
3.5 PAK				
Annahme				20,00 g/m ³
PAK-Kosten pro 1.000 m ³ Abwasser				1,50 €/kg
				30,00 €/1.000 m ³
3.6 Entsorgung Kohle über Schlammweg				
Annahme 1g/m ³ PAK entspricht 1g TS/m ³				
Annahme Verbrennungskosten: 250 €/Mg TS				250,00 €/Mg
Entsorgungskosten pro 1.000 m ³ Abwasser				5,00 €/1.000 m ³
Summe				
kapital- und betriebsgebundene Kosten	netto			250.457,02 €/a
Verbrauchsgebundene Kosten abhängig von der Zeit (365d/a)	netto			128.918,00 €/a
Verbrauchsgebundene Kosten abhängig von der Abwassermenge	netto			39,35 €/1.000 m ³
Jahresabwassermenge 2010 (Quelle: ELWAS-IMS)				47.110.000 m ³ /a
Anteil behandelte Jahresabwassermenge mit PAK				80%
Behandelte Jahresabwassermenge mit PAK				37.688.000 m ³ /a
verbrauchsbundene Kosten	netto			1.611.858,87 €/a
Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	netto			1.862.315,89 €/a
Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	brutto (19 % MwSt)			2.216.155,90 €/a
Kosten bezogen auf behandelte Wassermenge	brutto (19 % MwSt)			0,0588 €/m³
Reduzierung Abwasserabgabe				wird nicht angesetzt

kursiv: Eingabezeilen

Versuchsergebnisse

Tabelle A 7.2: Kostenbetrachtung PAK-Dosierung KA Dülmen

Kosten der Pulveraktivkohlebehandlung				
Kläranlage Dülmen 55.000 EW				
fixe Kostenzusammenstellung: Versuchsergebnisse, Füllhöhen und Kostenstruktur werden von KA Dülmen übernommen				
A	Technische Daten			
	Anzahl Filterkammern	5		
	Filterfläche	28,0 m ²		
			Maschinentechnik	Bautechnik
			E/MSR-Technik	Summe
B	Investitionskosten netto			
B1	Grundausstattung Lager- und Dosiertechnik			
1	Dosieranlage einschl. A-Kohle Silo, V = 125 m ³ (n=1)	410.000,00 €	50.000,00 €	61.500,00 €
2	FM-Lager- und Dosierstation (1 Silo)	60.000,00 €	40.000,00 €	9.000,00 €
3	FHM-Dosierstation (1 Anlage)	30.000,00 €	17.000,00 €	4.500,00 €
	Zwischensumme B1 Lager- und Dosiertechnik	500.000,00 €	107.000,00 €	75.000,00 €
B2	"PAK-Anwendung im Überstau Filter"			
1	Installation Filterkammern (5 Stück)	30.000,00 €	10.000,00 €	9.000,00 €
2	Zentrale Dosierstelle	25.000,00 €	15.000,00 €	5.000,00 €
	Zwischensumme B2 Umbau Filteranlage	55.000,00 €	25.000,00 €	14.000,00 €
B3	Baunebenkosten			
	20 % der Kosten B1 und B2	111.000,00 €	26.400,00 €	17.800,00 €
	Zwischensumme B3 Baunebenkosten	111.000,00 €	26.400,00 €	17.800,00 €
	Summe	666.000,00 €	158.400,00 €	106.800,00 €
C	Laufende Kosten			
1	Kapitalgebundene Kosten			
	Kapitalkosten			
	Nutzungsdauer Maschinentechnik in Jahren	15		
	Nutzungsdauer Bautechnik 30 Jahre		30	
	Nutzungsdauer EMSR-Technik 10 Jahre			10
	Zinssatz i	3%	3%	3%
	Kapitalwiedergewinnungsfaktor KFAKR (i;n)			
	Kapitalwiedergewinnungsfaktor Maschinentechnik	0,08377		
	Kapitalwiedergewinnungsfaktor Bau		0,05102	
	Kapitalwiedergewinnungsfaktor EMSR-Technik			0,11723
	Zwischensumme Kapitalkosten	55.788,54 €/a	8.081,45 €/a	12.520,22 €/a
2	Betriebsgebundene Kosten			
2.1	Wartung-/Instandhaltungskosten			
	1,0 %/a der Baukosten		1.584,00 €/a	
	4,0 %/a der Kosten für technische Installationen	26.640,00 €/a		
	2,0 %/a der Kosten für EMSR-Technik			2.136,00 €/a
	Summe Wartung-/Instandhaltungskosten	26.640,00 €/a	1.584,00 €/a	2.136,00 €/a
2.2	Personalkosten			
	Annahme: Kosten MA 65.000 €/a			65.000,00 €/a
	Betreuungsaufwand Adsorption			0,10 MA
	Summe Personalkosten			6.500,00 €/a
	Zwischensumme betriebsgebundene Kosten			36.860,00 €/a
3	Verbrauchsgebundene Kosten			
3.1	Strombedarf			
3.1.1	Umwälzung Filterüberstand (2 kW/Filterkammer)			23,0 h/d
	Annahme Strompreis			0,15 €/kWh
	Energiekosten/d			34,50 €/d
3.1.2	Filterrückspülung			
	Annahme zusätzliche Rückspülungen/d			0,5
	Energiekosten pro Rückspülung und Filter			2,50 €
	Energiekosten Rückspülung/d			6,25 €/d
3.1.3	Betriebswasser (Druckerhöhung)			
	Energiekosten/d			45,00 €/d
3.1.4	Förderung Abwasser vor PAK-Stufe/Filtration			entfällt
3.2	Betriebswasserbedarf			
				nur Energiekosten
3.3	Fäll- und Flockungsmittel			
	Fällmittel (g Fe/m ³)			4,00 g/m ³
	Annahme: 0,15 €/kg FM (FeCl ₃)			0,15 €/kg
	WS (kg Fe/kg FM)			0,138 kg/kg
	FM-Kosten pro 1.000 m ³ Abwasser			4,35 €/1.000 m ³
3.4	FHM			
	Annahme: 6 €/kg FHM			6,00 €/kg
	FM-Kosten pro 1.000 m ³ Abwasser			0,00 €/1.000 m ³
3.5	PAK			
	Annahme			20,00 g/m ³
	PAK-Kosten pro 1.000 m ³ Abwasser			1,50 €/kg
				30,00 €/1.000 m ³
3.6	Entsorgung Kohle über Schlammbeweg			
	Annahme 1g/m ³ PAK entspricht 1 g TS/m ³			
	Annahme Verbrennungskosten: 250 €/Mg TS			250,00 €/Mg
	Entsorgungskosten pro 1.000 m ³ Abwasser			5,00 €/1.000 m ³
	Summe			
	kapital- und betriebsgebundene Kosten	netto		113.250,21 €/a
	Verbrauchsgebundene Kosten abhängig von der Zeit (365d/a)	netto		31.298,75 €/a
	Verbrauchsgebundene Kosten abhängig von der Abwassermenge	netto		39,35 €/1.000 m ³
	Jahresabwassermenge 2010 (Quelle: ELWAS-IMS)			4.204.761 m ³ /a
	Anteil behandelte Jahresabwassermenge mit PAK			80%
	Behandelte Jahresabwassermenge mit PAK			3.363.809 m ³ /a
	verbrauchsgebundene Kosten	netto		163.657,31 €/a
	Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	netto		276.907,53 €/a
	Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	brutto (19 % MwSt)		329.519,95 €/a
	Kosten bezogen auf behandelte Wassermenge	brutto (19 % MwSt)		0,0980 €/m³
	Reduzierung Abwasserabgabe			wird nicht angesetzt

kursiv: Eingabezeilen

Versuchsergebnisse

Tabelle A 7.3: Kostenbetrachtung GAK-Anwendung KA Düren-Merken

Kosten der Kornaktivkohlebehandlung		GAK 1	GAK 2
Kläranlage Düren 461.500 EW			
A Technische Daten			
Anzahl Filterkammern	12		
Filterfläche	37,5 m ²		
Daten Filtermaterial und -betrieb			
Kohle		CSC HRC 700	Norit GA 0,5-2,5
ausgetauschte Bettvolumen (BV)		900	4.200
Höhe Filterschicht Aktivkohle		1,2 m	1,5 m
behandelte Wassermenge je Filterfüllung		40.500,0 m ³	236.250,0 m ³
Austausch/Jahr und Filter		45,7	7,8
B Investitionskosten, netto			
entfällt			
C Laufende Kosten			
1 kapitalgebundene Kosten			
Kapitalkosten		entfällt	
2 betriebsgebundene Kosten			
Personalkosten			
Pro Filtermaterialwechsel MA Kläranlage		8,0 h	8,0 h
Stundenpreis MA		40,00 €/h	40,00 €/h
Personalkosten KA pro Filtermaterialwechsel		320,00 €	320,00 €
Personalkosten pro Jahr		175.644,44 €	30.110,48 €
Zwischensumme betriebsgebundene Kosten		175.644,44 €	30.110,48 €
3 verbrauchsgebundene Kosten			
Kosten Kohle + Wechsel			
3.1 Aktivkohle CSC (450 €/m ³)		450,00 €/m ³	1,10 €/kg
Masse pro Filter			22,960 kg
Volumen Filterfüllung		45,0 m ³	56,3 m ³
Kosten GAK/Filterfüllung		20.250,00 €	25.256,00 €
3.2 Einbau Kohle (Big-Bags mit Kran)		1.850,00 €	1.400,00 €
3.3 Ausbau Kohle (mit Saugfahrzeug) u. Entsorgung		9.400,00 €	2.800,00 €
Gesamtkosten Filterwechsel		31.500,00 €	29.456,00 €
Kosten pro 1.000 m³ Abwasser		777,78 €/1.000 m³	124,68 €/1.000 m³
3.4 Energiekosten Filterrückspülung			
Annahme zusätzliche Rückspülungen/d		0,0	3,0 1)
Energiekosten pro Rückspülung und Filter		3,20 €	3,20 €
Energiekosten Rückspülung/d		0,00 €/d	0,00 €/d
3.5 Kein Ansatz von Kostenreduzierung durch A-Kohlereaktivierung			
Summe			
kapital- und betriebsgebundene Kosten	netto	175.644,44 €/a	30.110,48 €/a
Verbrauchsdaten mit Abhängigkeit von Zeit (365d/a)	netto	0,00 €/a	0,00 €/a
Verbrauchsdaten mit Abhängigkeit von Abwassermenge	netto	777,78 €/1.000 m ³	124,68 €/1.000 m ³
Jahresabwassermenge 2010 (Quelle: ELWAS-IMS)		22.230.000 m ³ /a	22.230.000 m ³ /a
Verbrauchsgebundene Kosten	netto	17.290.000,00 €/a	2.771.669,33 €/a
Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	netto	17.465.644,44 €/a	2.801.779,81 €/a
Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	brutto (19 % MwSt)	20.784.116,89 €/a	3.334.117,97 €/a
Kosten bezogen auf behandelte Wassermenge	brutto (19 % MwSt)	0,9350 €/m³	0,1500 €/m³
Reduzierung Abwasserabgabe		wird nicht angesetzt	

kursiv: Eingabezeilen

Versuchsergebnisse

- 1) **theoretische Betrachtung:** bei Ausrüstung aller Filter mit GAK 2 ist die Anzahl der benötigten Rückspülungen mit der derzeitigen technischen Ausrüstung in Düren nicht möglich

Tabelle A 7.4: Kostenbetrachtung GAK-Anwendung KA Dülmen

Kosten der Kornaktivkohlebehandlung		GAK 1	GAK 2
Kläranlage Dülmen 55.000 EW			
<i>fiktive Kostenzusammenstellung: Versuchsergebnisse, Füllhöhen und Kostenstruktur werden von KA-Düren übernommen</i>			
Technische Daten			
Anzahl Filterkammern	5		
Filterfläche	28,0 m ²		
Daten Filtermaterial und -betrieb			
Kohle		CSC HRC 700	Norit GA 0,5-2,5
ausgetauschte Bettvolumen (BV)		900	4.200
Höhe Filterschicht Aktivkohle		1,2 m	1,5 m
behandelte Wassermenge je Filterfüllung		30.240,0 m ³	176.400,0 m ³
Austausch/(Jahr und Filter)		27,8	4,8
Investitionskosten, netto	entfällt		
Laufende Kosten			
kapitalgebundene Kosten			
Kapitalkosten	entfällt		
betriebsgebundene Kosten			
Personalkosten			
Pro Filtermaterialwechsel MA Kläranlage		8,0 h	8,0 h
Stundenpreis MA		40,00 €/h	40,00 €/h
Personalkosten KA pro Filtermaterialwechsel		320,00 €	320,00 €
Personalkosten pro Jahr		44.494,83 €	7.627,69 €
Zwischensumme betriebsgebundene Kosten		44.494,83 €	7.627,69 €
verbrauchsgebundene Kosten			
Kosten Kohle + Wechsel			
Aktivkohle CSC (450 €/m ³)		450,00 €/m ³	1,10 €/kg
Masse pro Filter			17.220 kg (1)
Volumen Filterfüllung		33,6 m ³	0,0 m ³
Kosten GAK/Filterfüllung		15.120,00 €	18.942,00 €
Einbau Kohle (Big-Bags mit Kran)		1.381,33 €	1.045,33 € (2)
Ausbau Kohle (mit Saugfahrzeug) u. Entsorgung		7.018,67 €	2.090,67 € (2)
Gesamtkosten Filterwechsel		23.520,00 €	22.078,00 €
Kosten pro 1.000 m³ Abwasser		777,78 €/1.000 m³	125,16 €/1.000 m³
Energiekosten Filterrückspülung			
<i>Annahme zusätzliche Rückspülungen/d</i>		0,0	3,0 (3)
Energiekosten pro Rückspülung und Filter		2,50 €	2,50 €
Energiekosten Rückspülung/d		0,00 €/d	37,50 €/d
Kein Ansatz von Kostenreduzierung durch A-Kohlereaktivierung			
Summe			
kapital- und betriebsgebundene Kosten	netto	44.494,83 €/a	7.627,69 €/a
Verbrauchskosten mit Abhängigkeit von Zeit (365d/a)	netto	0,00 €/a	13.687,50 €/a
Verbrauchskosten mit Abhängigkeit von Abwassermenge	netto	777,78 €/1.000 m ³	125,16 €/1.000 m ³
Jahresabwassermenge 2010 (Quelle: ELWAS-IMS)		4.204.761 m ³ /a	4.204.762 m ³ /a
Verbrauchskosten gebundene Kosten	netto	3.270.369,67 €/a	539.950,17 €/a
Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	netto	3.314.864,49 €/a	547.577,86 €/a
Jahreskosten (Kapital + Personal + Betrieb)	brutto (19 % MwSt)	3.944.688,75 €/a	651.617,65 €/a
Kosten bezogen auf behandelte Wassermenge	brutto (19 % MwSt)	0,9381 €/m³	0,1550 €/m³
Reduzierung Abwasserabgabe		wird nicht angesetzt	

kursiv: Eingabezeilen

Versuchsergebnisse

Berechnung Masse Aktivkohle Filterfüllung (Annahme Dichte GAK nach Rückspülung: 420 kg/m³)
 lineare Anpassungen über Filterfläche an Kosten Düren

theoretische Betrachtung: Rückspülintervall ist sehr gering, Umsetzbarkeit für den Standort Dülmen ist zu prüfen

Tabelle A 7.5: Technische Daten / Dimensionierung

MONETÄRER VARIANTEVERGLEICH					
AS= Adsorption und Sedimentation					
	Variante I AS	Variante I Lamellenabscheider	Variante II Flotation	Variante III Tuchfilter	Variante IV Mikrosieb
A TECHNISCHE DATEN / DIMENSIONIERUNG					
angeschlossene Einwohner		300.000	300.000	300.000	300.000
Anlagenzulauf	m ³ /a	47.100.000	47.100.000	47.100.000	47.100.000
behandelt über Abscheideeinheit	%	0,82	0,82	0,82	0,82
Jahresschmutzwassermenge behandelt	m ³ /a	37.688.000	37.688.000	37.688.000	37.688.000
Stundenwert Bemessung	m ³ /h	4.500	4.500	4.500	4.500
A1 Dimensionierung Abscheideeinheit					
Flächenbeschickung bei Stundenwert Bemessung	m ² /h	1,00	1,00	2,00	8,00
resultierende verfahrenstechnisch erf. Funktions-Oberfläche bei Stundenwert Bemessung	m ²	4.500	4.500	2.250	563
hydr. Durchsatzleistung pro Aggregat/Strasse	m ³ /h		200	900	500
Anzahl Aggregate bei Stundenwert Bemessung	Stck.		22,5	5,0	9,0
gewählte Anzahl Aggregate	Stck.		23,0	5,0	9,0
A2 Spülwasseranfall					
Wassermengen zur Rückführung AFS/PAK bei Stundenwert Bemessung	m ³ /h	225,0	0,0	24,0	37,0
	l/s		0,0	6,7	10,3
hydraulische Ausbeute Abscheideeinheit bei Stundenwert Bemessung	%	5,00%	0,00%	0,53%	0,82%
A3 erf. Kontaktreaktor					
eingestautes Reaktorvolumen Abscheideeinheiten	m ³		956	1180	314
rechnerische Aufenthaltszeit (Fließzeit von NKB/ABSE vernachlässigt)	min.		13	31	33
angestrebte Kontaktzeit PAK/Mikroschadstoff bei Qm= 4.500 m ³	min.		30	30	30
erf. Kontaktbecken	m ³		1294	0	0

Tabelle A 7.6: Investitionskosten der Optimierungsvarianten

	Variante I AS	Variante I Lamellenabscheider	Variante II Flotation	Variante III Tuchfilter	Variante IV Mikrosieb
B INVESTITIONSKOSTEN Netto					
B1 BAU					
1 Umbauter Raum Abscheidezellen + Anbindung	m ²		2.016	2.113	1.312
Kosten umbaute Raum (Abscheideeinheit + Anbindung)	€/m ²		350	350	350
spez. Kosten für umbauten Raum (Peripherie - Halle)	€/m ²		400	400	400
spez. Kosten für umbauten Raum (Pumpwerk/Speicher)	€/m ²		500	500	500
1.1 Abscheideeinheit	€		456.435 €	91.798 €	249.203 €
1.2 Anbindung Zulauf/Ablauf	€		249.244 €	210.000 €	210.000 €
1.3 Periferie (Hallenbau)	€		- €	240.000 €	- €
1.4 Kontaktreaktor	€		646.830 €	- €	- €
1.4 Pumpwerk inkl. Speicher	€		- €	325.375 €	- €
Zwischensumme B1-1 Umbauter Raum	€	4.846.000	1.352.509 €	867.173 €	459.203 €
2 Weitere Positionen BAU					
2.1 Dosieranlage einschl. A-Kohle Silo, V = 125 m ³ (n =2)	€	80.000,00 €	80.000 €	80.000 €	80.000 €
2.2 FM-Lager- und Dosierstation (2 Silo)	€	50.000,00 €	50.000 €	50.000 €	50.000 €
2.3 FHM-Dosierstation (2 Anlagen)	€	20.000,00 €	20.000 €	20.000 €	20.000 €
2.4 Zentrale Dosierstelle	€	30.000,00 €	30.000 €	30.000 €	30.000 €
Zwischensumme B1-2 Weitere Baumaßnahmen	€	180.000 €	180.000 €	180.000 €	180.000 €
Baunebenkosten aus B1	€	1.005.200 €	306.502 €	209.435 €	127.841 €
Summe B1 - Investitionskosten BAU	€	6.031.200 €	1.839.011 €	1.256.608 €	767.043 €
B2 MASCHINEN-/P+VERFAHRENSTECHNIK					
1 Kosten verfahrenstechnische Abscheideeinheit gemäß Angebot	€		1.254.804 €	2.160.000 €	1.551.960 €
Zwischensumme B2- Abscheideeinheiten	€		1.254.804 €	2.160.000 €	1.551.960 €
2 Pumpwerke					
2.1 Pumpwerk Zulauf (ggf. bei Aufstellvariante A + B)	€		- €	150.000 €	- €
2.2 Pumpwerk (Spülwässer/Schlämme)	€		50.000 €	50.000 €	- €
Zwischensumme B2-2 Pumpwerke	€		50.000 €	200.000 €	- €
3 Lager- und Dosiertechnik					
3.1 Dosieranlage einschl. A-Kohle Silo, V = 125 m ³ (n =2)	€		800.000 €	800.000 €	800.000 €
3.2 FM-Lager- und Dosierstation (2 Silo)	€		180.000 €	180.000 €	180.000 €
3.3 FHM-Dosierstation (2 Anlagen)	€		80.000 €	80.000 €	80.000 €
3.4 Zentrale Dosierstelle (Fällung/Folckung)	€		50.000 €	50.000 €	50.000 €
3.5 Rührtechnik Kontaktreaktor	€		25.000 €	- €	- €
Zwischensumme B1-3 Lager- und Dosiertechnik	€	1.920.000	1.135.000 €	1.110.000 €	1.110.000 €
Baunebenkosten aus B2	€	384.000	487.961	694.000	532.392
Summe B2 - Investitionskosten MASCHINEN-/P+VERFAHRENSTECHNIK	€	2.304.000	2.927.765	4.164.000	3.194.352
B3 E-MSR-TECHNIK					
1 Verfahrenstechnische Abscheideeinheit			94.110 €	432.000 €	387.990 €
Zwischensumme B2-3 Lager- und Dosiertechnik			94.110 €	432.000 €	387.990 €
2 Lager- und Dosiertechnik					
3.1 Dosieranlage einschl. A-Kohle Silo, V = 125 m ³ (n =2)	€		120.000 €	120.000 €	120.000 €
3.2 FM-Lager- und Dosierstation (2 Silo)	€		27.000 €	27.000 €	27.000 €
3.3 FHM-Dosierstation (2 Anlagen)	€		12.000 €	12.000 €	12.000 €
3.4 Zentrale Dosierstelle (Fällung/Folckung)	€		20.000 €	20.000 €	20.000 €
3.5 Rührtechnik Kontaktreaktor	€		10.000 €	- €	- €
Zwischensumme B2-3 Lager- und Dosiertechnik	€	530.000	189.000 €	179.000 €	179.000 €
Baunebenkosten aus B3	€	106.000	56.622	122.200	113.398
Summe B3 - E-MSR-Technik	€	636.000	339.732	733.200	680.388
Summe Investitionskosten (BAU+M.-P.-V.+E-MSR) Netto inkl. Nebenkosten	€	8.971.200	5.106.508	6.153.808	4.641.783

Tabelle A 7.7: Jahreskosten der Optimierungsvarianten

		Variante I AS	Variante I Lamellenabscheider	Variante II Flotation	Variante III Tuchfilter	Variante IV Mikrosieb	
C JAHRESKOSTEN							
1 KAPITALKOSTEN AUS INVESTITION							
Nutzungsdauer BAU		30	30	30	30	30	
Nutzungsdauer MASCHINEN-/P+VERFAHRENSTECHNIK		15	15	15	15	15	
Nutzungsdauer E-MSR-TECHNIK		10	10	10	10	10	
Zinssatz i		3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	
1.1 BAU	0,05102 KAFAKR(i,n)	307.707 €	93.825 €	64.111 €	39.134 €	43.829 €	
1.2 MASCHINEN-/P+VERFAHRENSTECHNIK	0,08377 KAFAKR(i,n)	192.998 €	245.249 €	348.804 €	267.580 €	242.866 €	
1.3 E-MSR-TECHNIK	0,11723 KAFAKR(i,n)	74.559 €	39.827 €	85.953 €	79.762 €	72.083 €	
Summe Jahreskosten aus INVESTITION	€/a	575.264 €	378.901 €	498.869 €	386.476 €	358.777 €	
2 JAHRESKOSTEN AUS BETRIEB							
2.1 Personal							
	h/d	0,5	0,5	0,5	1,2	0,5	
	€/h	30	30	30	30	30	
	€/a	5.475	5.475	5.475	12.690	5.475	
2.2 Strom							
	€/kWh	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	
* 2.2.1 Beschickung Abscheideeinheit (optional)	€/a	0	0	118.260	0	0	
* 2.2.2 Rückspülung Einheit (optional)	€/a	0	101.244	17.016	3.042	5.073	
* 2.2.3 Rückförderung akkumulierte AFS/PAK (optional)	€/a	in 2.2.5 enthalten	0	631	972	5.073	
* 2.2.4 Zentrale Dosierstelle (Fällung/Folckung)	€/a	in 2.2.5 enthalten	19.710	19.710	19.710	19.710	
* 2.2.5 weitere Antriebe	€/a	98.550	25.498	626.624	0	4.930	
Summe Stromkosten	€/a	98.550	146.452	782.241	23.725	34.786	
2.3 Betriebswasser							
	€/a	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
2.4 Fällmittel							
Dosiermenge Fällmittel (FeCl3)	gFeWS/m³	3	2	2	2	2	
Wirksubstanzanteil	kg FE/kg FM	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138	
Kosten Fällmittel (FeCl3)	€/kg FM (FeCl3)	0,150	0,15	0,15	0,15	0,15	
	€/a	122.896	81.930	81.930	81.930	81.930	
2.5 Flockungsmittel (Poly)							
Dosiermenge Poly	gWirks./m³	0,30	0,30	0,30	0,00	0,00	
Wirksubstanzanteil	kg Wirks./kg FM	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	
Kosten Fällmittel (Poly Stammlösung)	€/kg FM	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	
	€/a	135.677	135.677	135.677	0	0	
2.6 Pulveraktivkohle (PAK)							
Dosiermenge PAK	g/m³	10	20	20	20	20	
Kosten PAK	€/kg	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	
Dosiermenge PAK	t/a	377	754	754	754	754	
	€/a	565.320	1.130.640	1.130.640	1.130.640	1.130.640	
2.7 Entsorgungskosten PAK über Schlammweg (Annahme: 1 g/m³ PAK = 1 g TS/m³)							
Entsorgungskosten thermische Verwertung	€/t TS (PAK)	250	250	250	250	250	
	€/a	94.220	188.440	188.440	188.440	188.440	
2.8 Instandhaltung und Wartung							
Filtertücher alle 4a	€/a				47.334		
	€/a	39.463	8.169	14.692	14.000	17.571	
Summe Jahreskosten aus BETRIEB	€/a	1.061.601	1.696.783	2.339.095	1.498.759	1.458.842	
		Variante I AS	Variante I Lamellenabscheider	Variante II Flotation	Variante III Tuchfilter	Variante IV Mikrosieb	
Summe JAHRESKOSTEN Netto inkl. Nebenkosten		€/a	1.636.865	2.075.684	2.837.964	1.885.235	1.817.620
bezogen auf behandelte Abwassermenge		€/m³	0,0434	0,0551	0,0753	0,0500	0,0482
bezogen auf behandelte Einwohner		€/E/a	5,46	6,92	9,46	6,28	6,06
Summe JAHRESKOSTEN Brutto inkl. Nebenkosten		€/a	1.947.869	2.470.063	3.377.177	2.243.430	2.162.987
bezogen auf behandelte Abwassermenge		€/m³	0,0517	0,0655	0,0896	0,0595	0,0574
bezogen auf behandelte Einwohner		€/E/a	6,49	8,23	11,26	7,48	7,21