Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen

Ein Überblick über halb- und großtechnische Untersuchungen -Teil 2: Methoden, Ergebnisse und Ausblick*)

Frank Benstöm (Aachen), Andreas Nahrstedt (Mülheim a. d. Ruhr), Marc Böhler (Dübendorf/Schweiz), Gregor Knopp (Darmstadt), David Montag (Aachen), Hansruedi Siegrist (Dübendorf/Schweiz) und Johannes Pinnekamp (Aachen)

Zusammenfassung

Abläufe kommunaler Kläranlagen sind ein wesentlicher Eintragspfad organischer Spurenstoffe in die Gewässer. Im vorliegenden Übersichtsbeitrag wurden 34 Studien aus Deutschland, der Schweiz und den Niederlanden ausgewertet, die die Elimination von Spurenstoffen mittels granulierter Aktivkohle (GAK) untersuchten. Es konnte gezeigt werden, dass für die betrachteten Spurenstoffe die Leerbettkontaktzeit und insbesondere die organische Hintergrundmatrix, gemessen als DOC, entscheidend für die erzielbaren Bettvolumina und damit für den kostenrelevanten Verbrauch von GAK zur Spurenstoffelimination sind. Die vorherige Abtrennung von Feststoffen aus dem zu behandelndem Wasser und die Herstellungsart der GAK (frische GAK oder Reaktivat) scheinen hingegen keinen eindeutigen Effekt auf die erzielbaren Bettvolumina zu haben. Hier sind jedoch weitere Einzeluntersuchungen durchzuführen, die diese Effekte bei sonst identischen Versuchsbedingungen ergründen. Zur Ermittlung der Wirtschaftlichkeit des GAK-Verfahrens sind für den spezifischen Fall die praxisnahe Parallelschaltung von Adsorbern, die Spülintervalle aufgrund der Feststofffracht, die gegebenenfalls veränderte Adsorptionsleistung durch Reaktivierung und die durch Handling bei Einund Ausbau, Transport und Abbrand bei der Reaktivierung entstehenden Massenverluste in die Betrachtung mit einzubeziehen. Von besonderer Bedeutung für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Spurenstoffelimination sind die Definition des Abbruchkriteriums für die GAK-Standzeit und die Wahl der Spurenstoffe zur Beurteilung der Eliminationsleistung.

Schlagwörter: Abwasserreinigung, kommunal, Granulierte Aktivkohle, Filtration, Spurenstoff, Adsorption

DOI: 10.3242/kae2016.04.002

Abstract

Efficiency of Granular Activated Carbon for the Removal of Organic Micropollutants from Discharges from Municipal Wastewater Treatment Plants An Overview of Semi-Industrial and Industrial Investigations – Part 2: Methods, Results and Outlook

Discharges from municipal wastewater treatment plants are a significant input path for organic micropollutants into bodies of water. In this overview article, 34 studies from Germany, Switzerland and the Netherlands, which investigated the removal of micropollutants by means of granular activated carbon (GAC), have been analysed. It could be shown that, for the micropollutants considered, the empty bed contact time and in particular the organic background matrix, measured as DOC, are decisive for the achievable bed volumes treated and thus for the cost-relevant consumption of GAC for micropollutant removal. The previous separation of solid matter from the water to be treated and the method of manufacture of the GAC (fresh GAC or reactivated product) on the other hand appear to have no clear cut effect on the achievable bed volume. Here, however, further individual investigations are to be carried out, which explore these effects with otherwise identical test conditions. For the determination of the economic efficiency of the GAC process, the near practical parallel switching of adsorbers, the flushing interval due to the solid matter load, the possibly modified adsorption performance through reactivation and the mass losses resulting with reactivation through handling with emplacement and removal, transport and combustion, are to be included in the examination. Of particular significance for the calculation of the economic efficiency of the process for micropollutant removal are the definition of the break-off criterion for the GAC life and the selection of the micropollutants for the assessment of the removal performance.

Key words: wastewater treatment, municipal, granular activated carbon, filtration, micropollutant, adsorption

^{*)} Teil 1 ist erschienen in KA 3/2016, 187-192

1 Methoden

1.1 Auswahl der eingeschlossenen Studien

Zur Aufnahme in die Auswertung wurden folgende Forderungen an die eingeschlossenen Studien gestellt:

- Beschickung der GAK-Adsorber mit Ablauf Nachklärung oder mit Ablauf Flockungsfiltration oder mit Ablauf einer Festbett-Denitrifikation oder Ablauf eines Membranbiorektors/einer Membranfiltration [Mikrofiltration (MF) oder Ultrafiltration (UF), jedoch keine "dichten Membranen" wie Nanofiltration oder Umkehrosmose] aus der kommunalen Abwasserreinigung
- nur GAK-Festbettadsorber, in denen eine diskontinuierliche Spülung erfolgt, kein Wirbelbett, Fließbett oder ähnlich
- keine Ozonung oder AOP (Advanced Oxidation Processes) vor dem GAK-Adsorber
- nur großtechnische oder halbtechnische GAK-Adsorber (Q_{min} = 100 l/h), insbesondere keine Schnelltests (sogenannte Rapid Small Scale Column Tests = RSSCT) mit aufgemahlener GAK
- keine wesentliche Änderung der mittleren Leerbettkontaktzeit EBCT während der Versuchslaufzeit
- reale Spurenstoffkonzentrationen in der Abwassermatrix, insbesondere keine (hoch)dotierten Spurenstoffkonzentrationen
- Bezug der Eliminationen auf den Zulauf der GAK-Adsorber, nicht auf eine andere Stufe des Reinigungsprozesses wie zum Beispiel den Zulauf der Kläranlage

1.2 Auswahl der betrachteten Spurenstoffe

Ein weiteres Kriterium für den Einbezug einer Studie in den vorliegenden Review sind die gemessenen organischen Spurenstoffe. Zur Messung der Leistung von Verfahren zur Spurenstoffelimination haben sich Spurenstoffe bewährt, die seit Beginn der Betrachtung und Diskussion der Gewässerbelastung durch Spurenstoffe in vielen Studien gemessen wurden und die auch mit gängigen analytischen Methoden in messbaren Konzentrationen ($> \mu g/L$) in den Abläufen der Behandlungsstufen nachweisbar sind. Sie finden sich in der Regel in jedem kommunalem Abwasser und werden in der biologischen Stufe nur ungenügend abgebaut. Ausgewählt wurden die Spurenstoffe Carbamazepin (CBZ, Antiepileptikum), Diclofenac (DCF, Analgetikum), Metoprolol (MET, Betablocker) und Sulfamethoxazol (SMX, Antibiotikum), die in verschiedenen Publikationen unter anderem als Leitparameter diskutiert und/oder empfohlen werden [1–3]. Die drei Erstgenannten sind gut bis sehr gut adsorbierbare Spurenstoffe, Sulfamethoxazol ist mittel bis schlecht adsorbierbar [4]. Sehr schlecht adsorbierende Spurenstoffe wie zum Beispiel das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure werden an dieser Stelle nicht betrachtet, da hier keine Durchbruchskurven im üblichen Messraster darstellbar sind und sie sich damit zur Quantifizierung der Adsorptionsleistung von GAK-Adsorbern auf Kläranlagen nicht bewährt haben. Ebenfalls nicht betrachtet wurden Spurenstoffe wie Candesartan, Irbesatan, die sich zwar in der aktuellen Änderung der Schweizer Gewässerschutzverordnung als Leitsubstanzen zur Überwachung der Spurenstoffelimination [5] befinden, jedoch in den meisten der hier betrachteten Studien nicht untersucht wurden.

1.3 Datenextraktion und gewählte Grenzkriterien

Probenumfang und Probenahmeintervall sind bei den Studien sehr unterschiedlich. Der Bezugsmaßstab der normierten Ablaufkonzentration c/c₀ (Konzentration Ablauf Adsorber zu Zulauf Adsorber) ist immer erzielte Bettvolumina BV [m³ behandeltes Wasser/m³ GAK]. Für die Spurenstoffe wurde ein Grenzkriterium von 80 % Restelimination im Adsorber definiert. Somit sind die BV zum Zeitpunkt $c/c_0 = 0,2$ des betrachteten Spurenstoffs maßgebend. Das gewählte Grenzkriterium stellt kein von den Autoren favorisiertes Qualitätsziel dar, sondern orientiert sich vielmehr an verschiedenen aktuellen Vorschlägen für eine mögliche Zielvorgabe einer zukünftigen Spurenstoffelimination in Deutschland und der Schweiz.

Neben der Elimination von Spurenstoffen ist die konkurrierende, stets parallel stattfindende Adsorption des gelösten organischen Kohlenstoffs (gemessen als DOC) ebenfalls von großer Bedeutung zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der GAK-Filtration, da eine Reduzierung gegebenenfalls zu einer Reduzierung oder Befreiung von der Abwasserabgabe in Deutschland führt [6]. Der für die Bemessung der Abwasserabgabe relevante homogenisierte CSB ist jedoch zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von Adsorbern ungeeignet, da er neben den gelösten Anteilen (CSB filtriert) auch partikuläre Anteile enthält, deren Abscheidung nicht adsorptiv erfolgt. Die Auswertung des filtrierten CSB ist aus Ermangelung an Messwerten in den Studien nicht möglich, weshalb der DOC





Tuchfilter zur Abtrennung von **Pulveraktivkohle**

Auf der Kläranlage Lahr wird nach der Adsorptionsstufe erfolgreich eine Polstofffiltration eingesetzt.









Mecana Polstofffiltration effizient, wirtschaftlich und robust!

			Prozess-	-Kennz	ahlen	GAK-Kennzahl			$\begin{aligned} & \text{Matrix-Kennzahlen} = \\ & \text{mittlere Zulaufkonzentration } c_0 \end{aligned}$							
			Vorbe- hand- lung	EBCT	Q	Korn- größe min–max	d _p	Schütt- dichte	Rohstoff	Herstellung	AFS	DOC	CBZ	DCF	MET	SMX
Studie	Quelle	Kläranlage		min	m³/h	mm	mm	kg/m³			mg/l	mg/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
1	[9]	Düren	NK	11	250,0	1,4–2,5	2,0	500	Steinkohle	Reaktivat	20	14,4	880	1623	949	447
2	[9]	Düren	NK	14	250,0	0,5–2,5	1,5	419	Steinkohle	Reaktivat	30	15,2	749	2612	1451	426
3	[9]	Düren	NK	14	250,0	1,0-2,4	1,7	450	Steinkohle	Reaktivat	30	16,6				312
4	[9]	Düren	NK + FF	16	0,5	0,5–2,5	1,5	419	Steinkohle	Reaktivat	< 4	14,3	942	2284	1629	604
5	[9]	Düren	NK + FF	33	0,5	0,5–2,5	1,5	419	Steinkohle	Reaktivat	< 4	14,3	942	2284	1629	604
6	[10]	Versuchs-Klär- anlage EAWAG	NK	15	0,4	1,4–2,36	1,9	480	Kokos	frisch	8	7,0	252	1218	254	395
7	[11, 12]	Versuchs-Klär- anlage Neuss	MBR	0,7	0,1	1,5	1,5	430	Steinkohle	frisch	0	10,9	5173	k. A.	k. A.	k. A.
8	[11, 12]	Versuchs-Klär- anlage Neuss	MBR	1,2	0,1	1,5	1,5	430	Steinkohle	frisch	0	10,9	5173	k. A.	k. A.	k. A.
9	[11, 12]	Versuchs-Klär- anlage Neuss	MBR	5,2	0,1	1,5	1,5	430	Steinkohle	frisch	0		5173		k. A.	k. A.
10	[13]	Aachen Soers	NK + FF	2	0,1	0,5–2,5	1,5	430	Steinkohle	Reaktivat	k. A.	5,2	1024		k. A.	479
11	[13]	Aachen Soers	NK + FF	11	0,1	0,5–2,5	1,5	430	Steinkohle	Reaktivat	k. A.	5,2	1024		k. A.	479
12	[13]	Aachen Soers	NK + FF	14	0,1	0,5–2,5	1,5	430	Steinkohle	Reaktivat	k. A.	5,2	1024		k. A.	479
13	[13]	Aachen Soers	NK + FF	15	0,1	0,5–2,5	1,5	430	Steinkohle	Reaktivat	k. A.	5,2	1024		k. A.	479
14	[14]	Langen	NK	25	0,1	1–2,36	1,7	459	Steinkohle	frisch	k. A.	6,7	1142	715	1234	452
15	[14]	Langen	NK + UF	25	0,1	1–2,36	1,7	459	Steinkohle	frisch	0	6,7	1142	715	1234	452
16	[14]	Langen	NK + UF	13	0,1	1–2,50	1,8	485	Steinkohle	Reaktivat	0	6,7	1142	715	1234	452
17	[14]	Langen	NK + UF	8	0,2	1–2,50	1,8	485	Steinkohle	Reaktivat	0	6,7	1142	715	1234	452
18	[8]	Obere Lutter	NK + FD	75	80,0	0,6–2,36	1,5	300	Braunkohle	frisch	< 4			2200		<100
19	[8]	Obere Lutter	NK + FD	15	0,3	0,6–2,36	1,5	300	Braunkohle	frisch	< 4	15,0	1730	2200	1450	<100
20	[8]	Obere Lutter	NK + FD	75	80,0	0,6–2,36	1,5	300	Braunkohle	frisch	< 4			2640		293
21	[8]	Obere Lutter	NK + FD	75	80,0	0,6–2,36	1,5	346	Braunkohle	Reaktivat	< 4	15,9	3252	2640	2160	293
22	[8]	Obere Lutter	NK + FD	42	144	0,6–2,36	1,5	300	Braunkohle	frisch	< 4	15,9	3252	2640	2160	190
23	[15]	Gütersloh Putzhagen	NK	32	210,0	0,6–2,36	1,5	300	Braunkohle	frisch	8	14,7	1013	2425	985	230
24	[15]	Gütersloh Putzhagen	NK	32	210,0	0,6–2,36	1,5	400	Braun-/ Steinkohle	frisch	8	14,7	1013	2425	985	230
25	[16]	Harsewinkel	NK + FF	40	23	0,6-2,36	1,5	300	Braunkohle	frisch	< 4	6,3	490	2490	1700	590
26	[16]	Harsewinkel	NK + FF	20	0,2	0,6-2,36		300	Braunkohle	frisch	< 4	6,3	490	2490	1700	590
27	[17]	Maasbommel	NK	20	1,1	0,6-2,36	1,5	k. A.	Steinkohle	frisch	7	k. A.	649	370	1950	75
28	[18]	Horstermeer	NK	11	10	1,70– 3,35	2,5	k. A.	k. A.	k. A.	11	k. A.	300	400	1300	170
29	[19]	Oijen	NK	20	24,0	0,6-2,36	1,5	k. A.	k. A.	Reaktivat	5	k. A.	400	350	1800	200
30	[19]	Nieuwe Waterweg	NK	20	24,0	0,6–2,36	1,5	k. A.	k. A.	Reaktivat	3	k. A.	300	k. A.	1800	k. A.
31	[19]	Biest- Houtakker	NK	20	24,0	0,6–2,36		k. A.	k. A.	Reaktivat	3	k. A.	500	400	1500	400
32	[19]	Nijmegen	NK	20	24,0	0,6–2,36		k. A.	k. A.	Reaktivat	3	k. A.	400	k. A.	3300	
33	[19]	Nijmegen	NK + FF	20	1,1	0,6–2,36	1,5	k. A.	k. A.	Reaktivat	k. A.	k. A.	500	k. A.	400	k. A.
34	[20]	Horstermeer	NK	25	1154,0	1,70– 3,35	2,5	k. A.	k. A.	k. A.	10	k. A.	130	1000	250	k. A.

MBR: Membranbioreaktor; UF: Ultrafiltration, NK: Belebungsbecken mit Nachklärbecken, FF: Flockungsfilter, FD: Festbett-Denitrifikation; k. A.: keine Angabe

d_P ist das arithmetische Mittel der Korngröße min-max in mm, CBZ = Carbamazepin, DCF = Diclofenac, MET = Metoprolol, SMX = Sulfamethoxazol, AFS wurde bei den Verfahren MBR und UF auf 0 mg/l festgesetzt (Messungen wurden hierbei nicht durchgeführt), da hier naturgemäß von Feststofffreiheit ausgegangen werden kann.

Tabelle 1: Kennzahlen der Einzeladsorber

gewählt wurde. Als Abbruchkriterium für den DOC wurde das Unterschreiten von 20 % Restelimination (entspricht c/ $c_0 = 0.8$) im GAK-Adsorber definiert. In der Regel verbleibt nach Erschöpfung der Adsorptionskapazität der GAK eine konstante Elimination von rund 10 bis 20 % der zulaufenden DOC Konzentration, sodass mit dem gewählten Grenzkriteri-

um von 80 % bei den meisten Studien eine Erschöpfung des Adsorbers in Bezug auf den DOC erwartet werden kann. Man geht bisher davon aus, dass diese verbleibende Elimination durch biologische Aktivität in der GAK-Schüttung sowie Flockung und Anlagerung von kolloidalem CSB an Biofilmen generiert wird [7, 8].



Bundestagung

Stadt, Land, Fluss – Deutsche Wasserwirtschaft – Garantin für Lebensqualität

mit 69. DWA-Mitgliederversammlung

27. – 28. September 2016, Bonn



Foto: Michael Sondermann/Bundesstadt Bonn

Das Vortragsprogramm hat die Schwerpunkte

- Intakte Infrastruktur Voraussetzung für Lebensqualität
- Wasserrahmenrichtlinie Herausforderungen des 2. Bewirtschaftungszyklusses
- Überflutungsvorsorge in der Praxis
- Sichere Klärschlammentsorgung und Phosphorrückaewinnung
- Personalentwicklung im Zeichen des Wandels
- Wissensmanagement in der betrieblichen Praxis

Forum Betriebspersonal

- Kanalbetrieb
- Kläranlagenbetrieb

Kurzübersicht des Programms

Dienstag, 27.9.2016

12:30 Uhr Registrierung und Willkommenskaffee

13:30 Uhr Ausstellungseröffnung

14:00 Uhr Tagungsbeginn

17:30 Uhr Happy Hour in der Ausstellung 19:00 Uhr Rahmenprogramm (in Vorbereitung)

Mittwoch. 28.9.2016

8.30 Uhr Einlass

9:00 Uhr Tagungsbeginn

14:30 Uhr 69. DWA-Mitgliederversammlung

ca. 16:00 Uhr Ende der Bundestagung

www.bundestagung.dwa.de

390€

Weitere Informationen

Frau Barbara Sundermeyer-Kirstein: +49 2242 872-181 · sundermeyer-kirstein@dwa.de

F	ax-An	twort	: +49	2242	872-	-135

Hiermit melde ich mich verbindlich zur **Bundestagung** an.

Vortragsprogramm

- □ Nichtmitglieder□ DWA-Mitglieder
- DWA-Mitglieder 320 €Pensionäre 100 €Studenten/Azubis 50 €
- einschl. Tagungsverpflegung und Happy Hour

Rahmenprogramm (in Vorbereitung)

- ☐ Bitte informieren Sie mich über das Rahmenprogramm
- Ich nehme auch teil an der
- ☐ Happy Hour in der Ausstellung 27.9.2016, ab 17:30 Uhr
- □ Ich nehme an der 69. Mitgliederversammlung am 28.09.2016 teil
- Sonderkondition 3 zu 2 für Mitglieder: 640 €
- 2. Teilnehmer, Vor- und Zuname, Titel
- 3. Teilnehmer, Vor- und Zuname, Titel

 $Mitglieder\ der\ DACH-Kooperationspartner\ [\"{O}WAV,\ SWV\ und\ VSA]\ und\ BWK\ erhalten\ Mitgliedspreise$

1. Teilnehmer: Vor- und Zuname, Titel

Firma/Behörde

Straße

PLZ/0rt

Telefon

E-Mail

Datum/Unterschrift

DWA-Mitgliedsnummer

Die Allgemeinen Geschäftsbedingungen der DWA sind unter **www.dwa.de/veranstaltungen/agb** hinterlegt. Bei Bedarf schicken wir Ihnen die AGB gerne zu.

☐ Ja, ich willige ein, künftig Informationen der DWA/GFA per E-Mail zu erhalten.

		durchgesetzte BV	erzielbare BV bis zum Erreichen des Grenzkriteriums c/c ₀ bei Betrieb eines Einzeladsorbers						
C4 1! -	011-	zum Zeitpunkt der Datenextraktion	c/c ₀ DOC	c/c ₀ CBZ	c/c ₀ DCF	c/c ₀ MET	c/c ₀ SMX		
Studie	Quelle	Datellextraktion	= 0,8	= 0,2	= 0,2	= 0,2	= 0,2		
1	[9]	11500	800	500	700	3700	k. A.		
2	[9]	13300	3700	4100	2300	9000	k. A.		
3	[9]	12 200	2900	2400	2500	1200	k. A.		
4	[9]	12600	3800	4300	3800	6300	k. A.		
5	[9]	8300	5200	7200	7700	13 100	k. A.		
6	[10]	9000	3300	5000	1000	5300	600		
7	[11, 12]	49 600	k. A.	2900	k. A.	k. A.	k. A.		
8	[11, 12]	26 000	k. A.	6300	k. A.	k. A.	k. A.		
9	[11, 12]	11700	k. A.	10500	k. A.	k. A.	k. A.		
10	[13]	52800	11000	12000	k. A.	k. A.	< 9600		
11	[13]	10400	> 10400	> 10400	k. A.	k. A.	8900		
12	[13]	8200	> 8200	> 8200	k. A.	k. A.	> 8200		
13	[13]	7400	> 7400	> 7400	k. A.	k. A.	> 7400		
14	[14]	10400	7400	>10400	> 10 400	> 10 400	7900		
15	[14]	30500	6600	13600	9300	> 30 500	7500		
16	[14]	31400	14300	23 200	> 31 400	> 31 400	9100		
17	[14]	47 000	13 000	24000	16300	34500	5800		
18	[8]	8200	8200	8000	> 8200	8000	k. A.		
19	[8]	9100	9100	> 9100	4000	8.000	k. A.		
20	[8]	7600	6610	> 7600	> 7600	> 7600	4600		
21	[8]	7300	5360	7200	5500	7200	2200		
22	[8]	12300	9740	10600	10500	9800	2400		
23	[15]	8100	8100	> 8100	> 8100	> 8100	2100		
24	[15]	6800	6800	> 6800	> 6800	6800	1960		
25	[16]	9300	9300	8200	7800	> 9300	k. A.		
26	[16]	20 000	9200	4700	4100	13800	k. A.		
27	[17]	7200	k. A.	4600	2900	6300	3000		
28	[18]	32 000	k. A.	< 4500	< 4500	6500	< 4500		
29	[19]	11 200	k. A.	6000	2700	9200	3000		
30	[19]	14000	k. A.	6200	k. A.	12000	k. A.		
31	[19]	10200	k. A.	6000	2700	> 10 200	2200		
32	[19]	13400	k. A.	7500	k. A.	> 13 400	k. A.		
33	[19]	9000	k. A.	4000	k. A.	4000	k. A.		
34	[20]	43 600	k. A.	< 1000	< 1000	< 1000	k. A.		

Studie zum Zeitpunkt der Datenextraktion (1. Quartal 2015) noch nicht abgeschlossen

Tabelle 2: Erzielte Bettvolumina der Einzeladsorber bis zum Erreichen der gewählten Grenzkriterien

Die Datenpunkte der Durchbruchskurven (c/c₀ des betrachteten Stoffs gegen BV) mussten zum Teil aufgrund fehlender Messwerttabellen in den Veröffentlichungen aus den Diagrammen abgelesen und interpoliert werden. Dort, wo Daten als tatsächliche Werte vorlagen, wurden diese von den jeweiligen Autoren als diskrete Werte übernommen. Zur Berechnung der erzielten Bettvolumina bis zum Erreichen eines gewählten Grenzkriteriums wurde zwischen den beiden nächstliegenden Werten unter- und oberhalb linear interpoliert. Sofern bereits bei der ersten Probenahme der Studie der Grenzwert überschritten wurde, wurde dies mit einem < x BV in Tabelle 2 gekennzeichnet, da nicht interpoliert werden konnte. Sofern der Grenzwert auch bei Versuchsende noch nicht erreicht wurde, wurde dies mit einem > x BV gekennzeichnet (Tabelle 2).

2 Ergebnisse

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse der Datenextraktion aus 34 Studien zusammengestellt. Tabelle 1 enthält die jeweiligen Randbedingungen der Studien in Form der Prozess-, GAK- und Matrixkennzahlen. Tabelle 2 enthält die Bettvolumina, die bis zum Erreichen des jeweiligen Grenzkriteriums für die Einzeladsorber erzielt werden konnten.

2.1 Datenbasis der betrachteten Studien

Als Datenbasis wurden insgesamt 34 Studien ausgewertet, die auf 14 verschiedenen Kläranlagen in Deutschland, der Schweiz und den Niederlanden durchgeführt wurden (Tabelle 1). Der Maßstab der einzelnen Adsorber variierte vom halb-

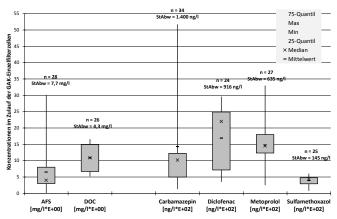


Abb. 1: Zulaufkonzentrationen der Einzeladsorber (Daten nach Verfügbarkeit aus n = 34 Studien extrahiert)

technischen (Nennvolumenstrom: 0,1 m³/h) bis zum großtechnischen Maßstab (Nennvolumenstrom > 1000 m³/h). Die größte Anlage konnte in den Niederlanden lokalisiert werden, wohingegen in Deutschland die größte Pilotanlage mit einem Nennvolumenstrom von 250 m³/h ermittelt wurde. Der Hauptteil der in den Studien betrachteten Einzeladsorber lagen mit dem Nennvolumenstrom deutlich unter 25 m³/h zwischen 0,1–1,0 m³/h. Für die Studien wurden die Einzeladsorber von 7000-49 600 BV betrieben, wobei einige Studien zum Zeitpunkt der Datenextraktion noch nicht beendet waren (Tabelle 2).

Aus den Studien wurden insgesamt 14 Prozess-, GAK- und Matrix-Kennzahlen extrahiert (Tabelle 1). Die vollständige Anzahl der Kennzahlen lag nur in wenigen Fällen vor, wobei in allen Studien zu allen drei Prozess-Kennzahlen Angaben vorlagen. Bei den GAK-Kennzahlen wurde hingegen nur bei der Kennzahl Korngröße und bei den Matrix-Kennzahlen beim Spurenstoff Carbamazepin in allen Studien Angaben gemacht. Die fehlenden Angaben sind mit den zum Teil unterschiedlichen Untersuchungszielen begründet. So lag bei einigen Studien ein Schwerpunkt auf der Reduzierung des CSB (Studien 27 bis 34), sodass nicht parallel der DOC bestimmt wurde, in anderen liegen keine Angaben zum AFS vor, da dieser nicht im Fokus der Betrachtungen lag (unter anderem Studien 10 bis 13). Bei den GAK-Kennzahlen handelt es sich in der Regel um Angaben der GAK-Lieferanten.

2.2 Matrix-Kennzahlen der Einzeladsorber

In Abbildung 1 sind die Matrix-Kennzahlen (= mittlere Zulaufkonzentrationen) der Studien als Boxplot dargestellt. Dabei wurden alle Studien nach Datenverfügbarkeit eingeschlossen. Um die AFS und den DOC mit den Spurenstoffen gemeinsam abbilden zu können, sind die Einheiten mit Faktoren auf der Abszisse aufgeführt.

In den Adsorberzuläufen lag die AFS-Konzentration im Mittel bei 8 mg/l, wobei in den Studien 2 und 3 AFS-Konzentrationen im Mittel von 30 mg/l beobachtet wurden. Zu bemerken ist, dass die Werte auch Adsorber mit vorgeschalteter Feststoffabscheidung abbilden. Der DOC lag im Mittel bei ca. 11 mg/l mit einer Spannweite von minimal 5,2 mg/l bis maximal 16,6 mg/l. Insbesondere vor dem Hintergrund der zu erwartenden konkurrierenden Adsorption zwischen DOC und Spurenstoffen ist diese Gegebenheit zu berücksichtigen. Die beob-



Höhenvariable Einlaufbauwerke für Nachklärbecken

hydrograv adapt

Ablaufwerte wie ein Sandfilter!

- In der Praxis getestet mit beeindruckenden Erfolgen
- Wartungsarm, langlebig und bewährt
- Mittlere AFS von 3 mg/l
- $P_{aes} < 0.5 \text{ mg/l}$
- Gleichzeitig deutlich erhöhte hydraulische **Belastbarkeit**
- Eine patentierte Technologie der hydrograv GmbH
- www.hydrograv.com/adapt

hydrograv

hydraulik • gravitatives trennen

Messung · Simulation · Begutachtung · Lösung



hydrograv - Ihr kompetenter Nachklärbecken-Kontakt auf der IFAT 2016 Besuchen Sie uns in Halle A3, Stand 443

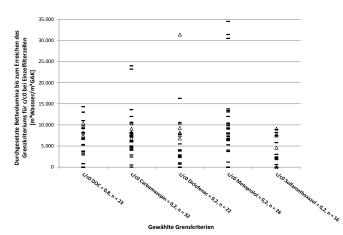


Abb. 2: Erzielte Bettvolumina der Einzeladsorber bis zum Erreichen der gewählten Grenzkriterien (Balken = Grenzkriterium wurde erreicht, Dreiecke = Grenzwert wurde bis Versuchsende noch nicht erreicht, entspricht minimalen BV)

achteten DOC-Konzentrationen liegen in einem für kommunales Abwasser üblichen Bereich [21, 22].

Für die ausgewählten Spurenstoffe konnte zwischen den einzelnen Substanzen und innerhalb der Studien eine starke Heterogenität beobachtet werden. Für Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol konnten im Mittel Konzentrationen von 1429 ng/l, 1688 ng/l, 1481 ng/l und 391 ng/L ermittelt werden. Die Konzentrationen und die Konzentrationsschwankungen liegen in einem für Abläufe kommunaler Kläranlagen üblichen Bereich [23, 24].

2.3 Erzielte Bettvolumina der Einzeladsorber bis zum Erreichen der Grenzkriterien

In Abbildung 2 sind die erzielten Bettvolumina bis zum Erreichen der fünf gewählten Grenzkriterien (Tabelle 2) dargestellt. Studien, bei denen die Grenzkriterien bei Versuchsende oder zum Zeitpunkt der Datenextraktion noch nicht erreicht wurden, sind als Dreiecke dargestellt. Es handelt sich bei diesen Werten entsprechend um minimale Bettvolumina.

Für den Parameter DOC wurde ein Grenzkriterium von c/c₀ = 0,8 gewählt, entsprechend einer verbleibenden Elimination im Einzeladsorber von 20 %. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass nahezu keine weitere Elimination hinsichtlich des DOC durch reine Adsorption mehr zu erwarten ist (siehe Kapitel 1). Für die Spurenstoffe wurde das Grenzkriterium auf ein c/ $c_0 = 0.2$, entsprechend einer Elimination von 80 %, festgesetzt. Aus der Verschiedenheit der Studien hinsichtlich der Prozess-, GAK- und Matrixkennzahlen (Tabelle 2) ergibt sich für die dargestellten Bettvolumina erwartungsgemäß ein sehr breites Spektrum. So wird beispielsweise das Grenzkriterium für das Analgetikum Diclofenac in Studie 1 bereits nach 800 BV in Studie 17 erst nach rund 16000 BV der Einzeladsorber erreicht.

Im Folgenden wird das Eliminationsverhalten der Kennzahlen DOC, Carbamazepin und Diclofenac detailliert betrachtet, um Abhängigkeiten zu ermitteln. Das Antiepileptikum Carbamazepin wird in der konventionellen Abwasserreinigung schlecht, das heißt unter 10 % abgebaut und zeigt ebenso wie das Analgetikum Diclofenac eine gute bis sehr gute Affinität zur Adsorption an Aktivkohle [4]. Die detaillierte Betrachtung des nur mittel bis schlecht adsorbierbaren Sulfamethoxazols ist

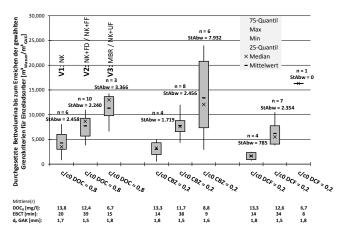


Abb. 3: Einfluss der Vorreinigung (V1: Nachklärung, V2: Nachklärung + Festbettdenitrifikation oder Nachklärung + Flockungsfilter und V3: Membranbioreaktor oder Nachklärung + Ultrafiltration) und des mittleren DOCo, der Kontaktzeit EBCT und des GAK-Korndurchmessers auf die erzielbaren Bettvolumina der Einzeladsorber für die Grenzkriterien DOC ($c/c_0 = 0.8$) sowie Carbamazepin und Diclofenac ($c/c_0 = 0,2$)

aufgrund der erforderlichen in den meisten Studien jedoch nicht verfügbaren Sekundärdaten (Angaben zu Herstellungsart der GAK und Hintergrund DOC) nicht möglich. Zudem liegen die Zulaufkonzentrationen von Sulfamethoxazol im Mittel auf dem geringsten Niveau im Vergleich zu den anderen Spurenstoffen (Abbildung 1), was zu einem größeren Fehler bei einer Darstellung von c/c₀ Werten führt. Metoprolol ist vergleichsweise gut biologisch abbaubar, sodass es im Folgenden nicht weiter betrachtet wird, um den Einfluss eines gleichzeitig stattfindenden biologischen Abbaus im Adsorber auf die erzielten Bettvolumina auszuschließen.

2.4 Einfluss der Vorbehandlung auf die erzielten Bettvolumina

In Abbildung 3 ist der Einfluss der Vorbehandlung auf die erzielten Bettvolumina der Einzeladsorber bis zum Erreichen der Grenzkriterien als Boxplot dargestellt. Dabei wurden die Studien, wie in Teil 1 beschrieben, in die Vorreinigungsvarianten V1, V2 und V3 eingruppiert. Es wurden alle Studien berücksichtigt, die für mindestens einen der Parameter (DOC, CBZ oder DCF) das gewählte Grenzkriterium bis zum Versuchsende erreichten (vgl. Abbildung 2). Die für die einzelnen Parameter berücksichtige Anzahl der Studien ist unterschiedlich, woraus die Berücksichtigung von einer bis zehn Studien für die einzelnen Verfahrensvarianten/Grenzkriterien resultiert. Weiterhin wurden nur Studien betrachtet, die für jede Verfahrensvariante und jedes Grenzkriterium die Leerbettkontaktzeit EBCT, den GAK-Korndurchmesser d_P und den DOC₀ angaben.

Der mittlere Korndurchmesser liegt bei allen Verfahrensvarianten/Grenzkriterien zwischen 1,5 und 1,8 mm und zeigt damit im Mittel nur geringe Unterschiede (einzelne Studien mit $d_p >= 1.9$ mm sind in den Abbildungen 4 bis 6 explizit gekennzeichnet). Die Leerbettkontaktzeit EBCT liegt bei V1 im Mittel zwischen 14 und 20 min, bei V2 zwischen 34 und 39 min und bei V3 zwischen 8 und 15 min. Der DOC₀ ist bei allen Grenzkriterien im Mittel bei V1 stets am größten (13,3-13,8 mg/l), bei V3 stets am kleinsten (6,7-6,8 mg/l) und damit nur etwa halb so groß.

Bei Betrachtung des Mittelwertes und des Medians der erzielbaren BV wird deutlich, dass die erzielten Bettvolumina bei den drei betrachteten Grenzkriterien (DOC, CBZ und DCF) jeweils von V1 bis V3 zunehmen, somit Adsorber ohne Vorbehandlung (V1: Ablauf Nachklärung) die geringsten Bettvolumina erzielen. Die bei V2 im Vergleich zu V1 jeweils erhöhten Bettvolumina lassen sich wahrscheinlich auf die erhöhte Leerbettkontaktzeit EBCT zurückführen, die bei V2 etwa doppelt so hoch liegt (39, 38 und 34 min) wie bei V1 (20, 14 und 14 min). Bei V3 wurden jedoch trotz kurzer Leerbettkontaktzeit EBCT die höchsten Bettvolumina erzielt.

Die aus Abbildung 3 erkennbare Steigerung der erzielten Bettvolumina von V3 gegenüber V2 kann nicht auf die vorherige Entfernung von Feststoffen zurückgeführt werden. Vielmehr handelt es sich um Sekundäreffekte wie ein gleichzeitig geringer DOC₀ bei V3, der zu einer verringerten konkurrierenden Adsorption und damit zu höheren BV führt. Weiterhin gibt es bedingt durch die hohe Heterogenität der betrachteten Studien weitere Einflussfaktoren, die hier nicht vollumfänglich betrachtet werden können.

[9] konnten bei gleicher GAK, gleichem DOC₀ und gleicher Leerbettkontaktzeit auf der Kläranlage Düren keine signifikant höheren Bettvolumina bei vorheriger Feststoffabtrennung nachweisen. [25], die auf der Kläranlage Buchenhofen derzeit parallel einen GAK-Adsorber mit und ohne Feststoffabtrennung durch einen Flockungsfilter untersuchen, konnten nach bishe-

rigem Stand ebenso keine signifikant höheren Bettvolumina durch vorherige Feststoffabtrennung feststellen. [26] untersuchten parallel Adsorber mit und ohne vorherige Feststoffabscheidung durch eine Mikrofiltrationsmembran. Ein signifikanter Unterschied in Bezug auf die Restelimination der Stoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Metoprolol konnte nach 10000 BV nicht festgestellt werden.

2.5 Einfluss der potenziell wichtigsten Verfahrensgrößen auf die erzielbaren Bettvolumina

In den Abbildungen 4, 5 und 6 sind der Einfluss der potenziell relevantesten Prozess-, GAK- und der Matrix-Kennzahl auf die erzielbaren Bettvolumina separat für die drei Grenzkriterien DOC $(c/c_0 = 0.8)$, Carbamazepin und Diclofenac (je $c/c_0 = 0,2$) als Blasendiagramme dargestellt. Betrachtet wurden ausschließlich Studien, die Angaben zu EBCT, DOCo, GAK-Herstellungsart und erzielte Bettvolumina bis zum Erreichen des jeweiligen Grenzkriteriums machten. Der gezeigte Blasendurchmesser verhält sich dabei proportional zur Höhe des DOC₀, die Färbung der Kreise gibt Auskunft über die Herstellungsart der GAK, die Lage der Mittelpunkte der Kreise zeigt die erzielten Bettvolumina der betrachteten Einzeladsorber in Abhängigkeit von der Leerbettkontaktzeit EBCT.

Folgende Aussagen lassen sich aus den drei Bildern ableiten:



- Bei hohen DOC₀ (etwa 14 bis 17 mg/l) scheint eine EBCT zwischen etwa 20 und 40 min hinreichend zu sein, um die Adsorptionskapazität der GAK unter den verfahrenstechnischen Randbedingungen auszunutzen. Bis zum Grenzkriterium für Carbamazepin und Diclofenac ($c/c_0 = 0.2$) konnten Bettvolumina in der Größenordnung von 10000 durchgesetzt werden. Bis zum Grenzkriterium für den DOC $(c/c_0 = 0.8)$ konnten Bettvolumina in der Größenordnung von etwa 5000 bis 10000 BV durchgesetzt werden. Leerbettkontaktzeiten von deutlich größer 40 min führen offenbar zu keiner weiteren Erhöhung der erzielten Bettvolumina.
- Bei niedrigem und mittleren DOC₀ (etwa 5 bis 11 mg/l) könnten bereits Leerbettkontaktzeiten kleiner etwa 20 min hinreichend sein, um die Leistung der GAK unter den verfahrenstechnischen Randbedingungen auszunutzen. Hier ergeben sich sehr große Streuungen der erhobenen Daten, sodass zum Beispiel bis zum Grenzkriterium für Carbamazepin ($c/c_0 = 0,2$) zwischen 4700 bis 24000 Bettvolumina

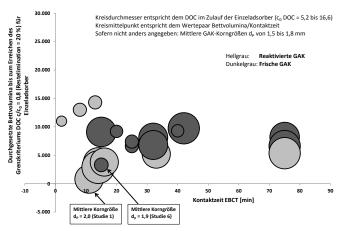


Abb. 4: Einfluss der Prozesskennzahl Leerbettkontaktzeit EBCT, der Matrixkennzahl DOC im Zulauf der GAK-Einzeladsorber und der GAK-Kennzahl Herstellungsart (Reaktivierte / Frische GAK) auf die durchsetzbaren Bettvolumina bis zum Erreichen des Grenzkriteriums $c/c_0 = 0.8$ für DOC (Entspricht Restelimination von 20 %) für GAK-EinzeIadSorDer (n = 20)

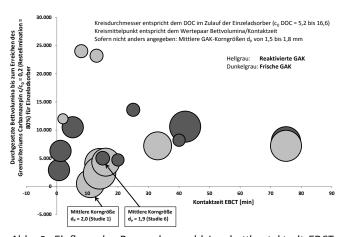


Abb. 5: Einfluss der Prozesskennzahl Leerbettkontaktzeit EBCT, der Matrixkennzahl DOC im Zulauf der GAK-Einzeladsorber und der GAK-Kennzahl Herstellungsart (Reaktivierte / Frische GAK) auf die durchsetzbaren Bettvolumina bis zum Erreichen des Grenzkriteriums $c/c_0 = 0.2$ (entspricht Restelimination von 80 %) für Carbamazepin bei GAK-Einzeladsorbern (n = 18)

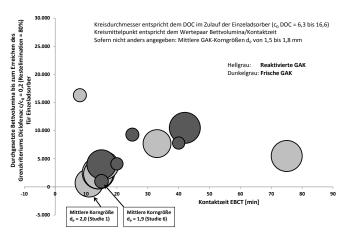


Abb. 6: Einfluss der Prozesskennzahl Leerbettkontaktzeit EBCT, der Matrixkennzahl DOC im Zulauf der GAK-Einzeladsorber und der GAK-Kennzahl Herstellungsart (Reaktivierte / Frische GAK) auf die durchsetzbaren Bettvolumina bis zum Erreichen des Grenzkriteriums $c/c_0 = 0.2$ (entspricht Restelimination von 80 %) für Dic $lofenac\ bei\ GAK ext{-}Einzeladsorbern\ (n=13)$

- durchgesetzt wurden. Für Leerbettkontaktzeiten deutlich größer 20 min fehlen bislang Daten, um gegebenenfalls eine weitere Steigerung der erzielbaren Bettvolumina nachzuweisen/zu widerlegen.
- Bei hohen DOC₀ (etwa 14 bis 17 mg/l) konnten Einzeladsorber mit frischer GAK zwar insgesamt höhere Bettvolumina erzielen als Einzeladsorber mit reaktivierter GAK; gleichzeitig wurden jedoch die höchsten Bettvolumina (bis zu 24000, beim Grenzkriterium Carbamazepin bis 24000) bei geringen DOC₀ (etwa 5 bis 11 mg/l) mit reaktivierten GAK erzielt. Es lässt sich damit bislang keine eindeutige Präferenz für eine Herstellungsart (frische oder reaktivierte GAK) geben. Das ist insofern von besonderer Bedeutung, da Reaktivatpreise (einschließlich Ein- und Ausbau) bei der Hälfte der Frischkohlepreise liegen können [27] und die Menge der eingesetzten GAK der mit Abstand bedeutendste Kostenanteil bei ihrer Verwendung zur gezielten Spurenstoffelimination darstellt [8, 28].
- Die Studien 1 und 6 mit den größten mittleren GAK-Korndurchmessern in den auswertbaren Studien von $d_p = 1,9$ bzw. 2,0 mm erzielten bei allen drei Grenzkriterien sehr geringe Bettvolumina, was sich wahrscheinlich auf die folgenden Einflussfaktoren zurückführen lässt: schlechte Adsorptionskinetik aufgrund einer kleineren Kornoberfläche und längere Transportwege ins Korninnere sowie potenziell schlechtere Aktivierung von größeren Körnern beim Herstellungsprozess.

3 Fazit

Im vorliegenden Review wurden erstmalig Kennzahlen aus 34 Studien, die sich mit der Elimination organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen mittels granulierter Aktivkohle (GAK) beschäftigten, zusammengetragen und ausgewertet. Die Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammen-

Der Nennvolumenstrom als Kennzeichen der Anlagengröße betrug 0,1 m³/h bis > 1000 m³/h, wobei 16 der 34 Anlagen einen Volumenstrom < 1,0 m^3/h aufwiesen. Aus den Studien wurden bis zu je 14 verschiedene Prozess-, GAK- und Matrixkennzahlen extrahiert, wobei nur zu den Prozesskennzahlen (Art der Vorbehandlung, Durchfluss und Leerbettkontaktzeit EBCT) vollständige und bei den Matrixkennzahlen nur zum Spurenstoff Carbamazepin bei allen Studien Angaben vorlagen. Bei den GAK-Kennzahlen (zumeist Angaben der Lieferanten) und bei allen verbleibenden Matrixkennzahlen fanden sich hingegen nur in einem Teil der Studien Angaben.

Hinsichtlich der Adsorberzulaufkonzentrationen für die Parameter AFS (0 bis 30 mg/l) und DOC (5,2 bis 16,6 mg/l) zeigten die Studien erhebliche Unterschiede, wobei die AFS entscheidend für den Betrieb der Adsorber hinsichtlich erforderlicher Spülintervalle und der DOC entscheidend für die zu erwartende konkurrierende Adsorption und damit die potenzielle Standzeit der GAK ist. Für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol konnten im Mittel Konzentrationen von 1429 ng/l, 1688 ng/l, 1481 ng/l und 391 ng/l im Zulauf der Adsorber ermittelt wer-

In den meisten Studien wurden für die betrachteten Spurenstoffe (Grenzkriterium $c/c_0 = 0,2$, das heißt 80 % Restelimination im Einzeladsorber) eine Häufung im Bereich von 5000-15000 Bettvolumina erzielt. Beim DOC lagen trotz anderem Grenzkriterium ($c/c_0 = 0.8$, das heißt 20 % Restelimination im Einzeladsorber) die durchgesetzten Bettvolumina in einer ähnlichen Größenordnung. Daraus folgt, dass obwohl für den DOC keine adsorptive Elimination mehr im Filter erfolgt, eine weitergehende Elimination der ausgewählten Spurenstoffe weiterhin stattfindet. Damit ist der DOC nach bisherigen Erkenntnissen alleine nicht geeignet, um für das GAK-Verfahren

die aktuelle Spurenstoffelimination durch Korrelation - so wie bei der PAK-Dosierung oder der Ozonung bislang geschehen zu bestimmen.

Die erzielten Bettvolumina bis zum Erreichen der definierten Grenzkriterien von Einzeladsorbern unterscheiden sich in Abhängigkeit von den Randbedingungen der Studien erheblich. Im Falle von Diclofenac mit einem gewählten Grenzkriterium von $c/c_0 = 0.2$ (= 80 % Restelimination im Adsorber) wurden zum Beispiel Bettvolumina von 800 bis 16000 erzielt, was einem Faktor von 20 entspricht. Dies ist das Resultat des Vergleichs einer Vielzahl von Studien mit sehr inhomogenen Randbedingungen (Prozess-, GAK- und Matrixkennzahlen).

Es konnte gezeigt werden, dass GAK-Adsorber, die eine vorgeschaltete Feststoffabscheidung durch MBR oder UF (Verfahrensvariante V3) aufweisen, scheinbar höhere BV erzielen als GAK-Adsorber mit konventioneller Feststoffabscheidung durch Flockungsfilter / Festbettdenitrifikation (V2) oder ohne gesonderte Feststoffabscheidung (V1). Dieser Effekt kann jedoch auf die in V1 und V2 höheren DOC₀ zurückgeführt werden, die zur stärkeren konkurrierenden Adsorption führen und damit eine überproportionalen Reduktion der erzielten Bettvolumina durch den jeweiligen DOC₀ bedingen.

Der Feststoffgehalt im Zulauf zum Adsorber hat damit keinen Einfluss auf die erzielbaren Bettvolumina bei den hier gewählten Grenzkriterien. Die vorherige Feststoffabscheidung hat jedoch maßgeblichen Einfluss auf die zu erwartenden Spülintervalle des GAK-Adsorbers [9], die hier jedoch nicht betrachtet wurden.

Bei hohen DOC₀ (etwa 14 bis 17 mg/l) scheint eine Leerbettkontaktzeit in der Größenordnung von etwa 30 min hinrei-



chend zu sein, um die Adsorptionskapazität der GAK unter den verfahrenstechnischen Randbedingungen auszunutzen, was bei GAK-Betthöhen von 1,5 bis 3 m zu mittleren Filtergeschwindigkeiten von 3 bis 6 m/h führt. Bei niedrigem und mittleren DOC₀ (etwa 5 bis 11 mg/l) scheinen bereits Leerbettkontaktzeiten kleiner etwa 20 min hinreichend zu sein, um die Adsorptionskapazität der GAK unter den verfahrenstechnischen Randbedingungen auszunutzen. Für Leerbettkontaktzeiten deutlich größer 20 min bei niedrigem bis mittlerem DOC₀ fehlen bislang Daten, um gegebenenfalls eine weitere Steigerung der erzielbaren Bettvolumina nachzuweisen/zu widerlegen.

Bislang lässt sich keine eindeutige Präferenz für eine Herstellungsart (frische oder reaktivierte GAK) geben.

Die Studien 1 und 6 mit den größten mittleren GAK-Korndurchmessern von $d_p = 1.9$ bzw. 2,0 mm in den auswertbaren Studien erzielten bei allen drei Grenzkriterien sehr geringe

Zu den Vorteilen der Adsorption an GAK zählen insbesondere ein aktivkohlefreier Schlammpfad auf der Kläranlage, ein aktivkohlefreies Filtrat, eine mögliche Reaktivierung und dadurch Rezyklierung des Adsorbens mit daraus resultierenden vermindertem Einfluss auf den Treibhauseffekt [29, 30], eine mögliche Umrüstung von bestehenden Filterzellen oftmals ohne Baumaßnahmen durch Austausch des Filtermaterials und Anpassung des Spülprogramms und eine tatsächliche Entfernung statt Transformation von Spurenstoffen.

Als wesentliche Anwendungsbegrenzung der Adsorption an GAK sind die Feststoffe (gemessen als AFS) im Zulauf der Adsorber zu nennen. Diese führen unter sonst identischen Bedingungen und gut abgestimmten Spülprogrammen nach bisherigem Kenntnisstand zwar nicht zu einer Verringerung der erzielbaren Bettvolumina [9, 25, 26], jedoch kann bei zu hohen AFS-Frachten ein sicherer Filterbetrieb durch zu häufiges Rückspülen nicht mehr gewährleistet werden. Die Adsorption an GAK zur gezielten Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser ist damit bei vorheriger Feststoffabtrennung grundsätzlich besser anwendbar. Bei direkter Beschickung von GAK-Adsorbern aus dem Ablauf der Nachklärung ist eine Einzelfallbetrachtung erforderlich, um die Umsetzbarkeit zu verifizieren, wobei zumindest halbtechnische Versuche anzuraten sind. Es kann sich jedoch auch - sofern ein Flockungsfilter auf der Kläranlage vorhanden ist – anbieten, eine von in der Regel mindestens sechs großtechnischen (Flockungs-)Filterzellen auf GAK umzurüsten, um die Eignung für den spezifischen Fall insbesondere hinsichtlich der Spülintervalle im Praxisbetrieb zu prü-

Die erzielten Bettvolumina von Einzeladsorbern sind nicht hinreichend geeignet zur Betrachtung der Wirtschaftlichkeit. Erst die berechneten Bettvolumina von parallelgeschalteten Adsorbern können zur Ermittlung von Kosten herangezogen werden, da sie eine wesentlich bessere Ausnutzung der GAK und damit Laufzeitverlängerung ermöglichen. So beträgt beispielsweise die aus der quasi-linearen Durchbruchskurve auf der Kläranlage Düren ermittelte Laufzeitverlängerung durch Parallelschaltung von sechs Adsorbern für den Spurenstoff Carbamazepin mit dem Reinigungsziel 80 % Restelimination im Adsorber im Gegensatz zum Einzeladsorber mehr als 70 % [9]. Demnach würde zum Beispiel ein Einzeladsorber, der nach 7500 BV ein definiertes Grenzkriterium erreicht, durch Parallelbetrieb von sechs Adsorbern 12750 BV erzielen können. Die Tatsache, dass GAK mehrfach reaktiviert werden kann, was üblicherweise deutlich günstiger ist, als frische GAK zu kaufen, muss dabei ebenso bedacht werden, wie die dabei auftretenden Masseverluste durch Handling bei Ein- und Ausbau, Transport und Abbrand bei der Reaktivierung, die durch frische GAK ersetzt werden müssen ("Make-up" Kohle). Weiterhin müssen die sich gegebenenfalls ändernden Adsorptionseigenschaften durch (insbesondere wiederholte) Reaktivierung beachtet werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine GAK, die vergleichsweise geringe Bettvolumina erzielt bei gleichzeitig geringen Kosten (Euro je m³ GAK inkl. Ein- und Ausbau) die wirtschaftlichste Variante sein kann, wobei dann der häufigere Austausch der GAK aus logistischer/betrieblicher Sicht bei der Bewertung mit betrachtet werden sollte.

Bei den Kosten je behandeltem m³ Abwasser sind der GAK-Verbrauch und dessen Kosten je m³ GAK die wesentlichen Einflussfaktoren, sofern ein bestehender (Flockung-)Filter als Adsorber genutzt werden kann [8, 28]. Die Kosten je m3 GAK können dabei in Abhängigkeit vom gewählten Produkt um bis zum Faktor zwei schwanken [27]. Der GAK-Verbrauch lässt sich aus den erzielten Bettvolumina bei definiertem Grenzkriterium ableiten. Zudem ist maßgebend, welche organischen Spurenstoffe ausgewählt und welcher Eliminationsgrad definiert werden für eine derartige Betrachtung, da diese bei gleichen definierten Abbruchkriterium sehr unterschiedlich erreichbare Bettvolumina generieren. Bisher gibt es noch keine formulierten Qualitätsziele oder Kriterien für den Betrieb der 4. Reinigungsstufe mit Ausnahme der Schweiz, sodass noch ein großer Spielraum zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit besteht.

4 Empfehlungen und Ausblick

Aufgrund der Erkenntnisse während der Datenextraktion und den Ergebnissen des vorliegenden Reviews lassen sich folgende Empfehlungen geben/folgender Ausblick formulieren:

Es wurden die erzielten Bettvolumina bis zum Erreichen definierter Grenzkriterien verglichen. Hinsichtlich der Spurenstoffe wurden aber nur in einer sehr geringen Anzahl von Studien Durchbruchskurven gemessen, die weit über das hier mit $c/c_0 = 0.2$ sehr tief gewählte Grenzkriterium für Spurenstoffe hinausgingen. Hier sollten zukünftig die Adsorber länger betrieben und messtechnisch begleitet werden, um Durchbruchskurven bis im besten Fall $c/c_0 = 1$ für ausgewählte Spurenstoffe im praktischen Betrieb zu generieren, um zukünftig insbesondere die sehr vorteilhafte Parallelschaltung von GAK-Adsorbern exakter berechnen zu können.

unterschiedlich gute Adsorbierbarkeit verschiedenen Spurenstoffe führt bei der Planung des Messprogramms oftmals zu Zielkonflikten. Einerseits ist ein konstantes Probenahmenintervall mit gleichem analytischem Umfang (zum Beispiel nach jeweils 1000 BV) für die Abwicklung und das analysierende Labor wünschenswert. Andererseits muss auch dem unterschiedlichen Durchbruchsverhalten Rechnung getragen werden, sodass bei gut adsorbierbaren Stoffen nicht zu viele Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, die hinsichtlich der zu erstellenden Durchbruchskurve nicht verwertbar sind. Als vorteilhaft hat es sich dabei erwiesen, den DOC und andere sehr schlecht adsorbierbare Spurenstoffe beispielsweise exakt doppelt oder dreifach häufiger zu bestimmen als die gut adsorbierbaren Spurenstoffe und das Messprogramm im späteren Projektverlauf gegebenenfalls für einige Parameter





Besuchen Sie uns auf der IFAT!

30. Mai – 03. Juni 2016, München

Eingangshalle West

DWA-Gemeinschaftsstand

- Treffpunkt nationaler und internationaler Verbände
- Mitgliedsfirmen zeigen ihre Dienstleistungen und neuen Produkte, Delegationen von Hochschulen, Partnern und Institutionen finden hier ihre Ansprechpartner
- Informationen zur Branche
- DWA-Bookstore

Halle B0

Think Green - Think Future

Research and Education Area, IFAT-JOBCENTER, Session Areas 1 + 2

- EWA 18. Internationales Symposium
- Tag der Kommunen
- Innovationsforum Wasserwirtschaft
- Forschungsforum
- UN-Forum: Water and Jobs
- Personalforum: Karriere und Beruf
- Forum: Wissenschaft trifft Business und YWP Konferenz
- Forum: Frauen in der Wasserwirtschaft

- Internationales Forum
- Hochschulforum
- Biogasforum
- DWA-Forum: Zustand der Kanalisation
- Sonderflächen:
 - IFAT-JOBCENTER
 - Young Professionals' Lounge
 - 1st World University Challenge

Atrium

Aktionsfläche Berufswettbewerbe

3. Offene Deutsche Meisterschaft in der Abwassertechnik für Auszubildende, Kanal-Profis und Kläranlagen-Profis

Besuchen Sie uns online: www.ifat.dwa.de

Weitere Informationen erhalten Sie von Barbara Sundermeyer-Kirstein, sundermeyer-kirstein@dwa.de, Tel.: 02242 872-181.

Wir gratulieren zu 50 Jahren IFAT

Partner seit 1966













aufgrund des bereits vollständigen Durchbruchs ($c/c_0 = 1,0$ oder c/c_0 = konstant) auszusetzen.

Es konnte nur ein Teil der 34 Studien in die detaillierte Betrachtung einbezogen werden, da in einigen Studien wesentliche Angaben fehlten und/oder bestimmte Stoffe nicht gemessen wurden. Folgende Angaben sollten daher für zukünftige Studien mindestens gemacht werden: Art der Vorbehandlung vor Zulauf Adsorber, Leerbettkontaktzeit EBCT, Durchfluss Q, Verwendete GAK mit Korngröße, Schütt- und Rütteldichte, Rohstoff und Herstellung sowie die Matrixkennzahlen AFS, DOC, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol. Der SAK₂₅₄ hat sich ebenfalls als sinnvolle und kostengünstige Messgröße erwiesen und sollte daher zukünftig ebenso stets dokumentiert werden.

Einzelfragestellungen (zum Beispiel erforderliche Spülintervalle, Vergleich erzielbare Bettvolumina mit frischer GAK vs. GAK mit mehrfachen Reaktivierungszyklen, längere Leerbettkontaktzeiten bei geringem bis mittlerem DOC₀) sollten fallbezogen mit Änderung nur eines Parameters bei sonst identischen Randbedingungen im vorzugsweise großtechnischen Maßstab getestet werden.

Die Adsorption an GAK zur gezielten Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser ist noch vergleichsweise neu, sodass derzeit verstärkt Bestrebungen der Lieferanten/ der Reaktivierer erkennbar werden, die bestehenden GAK-Produkte/Reaktivierungslinien für den neuen Einsatzzweck/potenziellen Markt zu optimieren.

Bislang existieren ebenso wie bei der PAK noch keine Qualitätskriterien, die die Eignung eines Aktivkohleprodukts für den spezifischen Anwendungszweck schnell und kostengünstig erkennen lassen. Die historischen Kennzahlen wie zum Beispiel BET-Oberfläche oder Jodzahl haben sich hier als nicht hinreichend erwiesen [31]. An dieser Fragestellung wird derzeit verschiedentlich geforscht, um zukünftig Aktivkohleprodukte schnell und kostengünstig – abseits teurer Spurenstoffanalytik prüfen zu können.

Aktuell werden auf den Kläranlagen Wuppertal-Buchenhofen, Detmold, Köln-Rodenkirchen, Köln-Stammheim, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhausen und Furt (Bülach, Schweiz) weitere halb- und/oder großtechnische Untersuchungen zur Adsorption an GAK durchgeführt.

Zukünftig wird die Kombination der Verfahren Ozonung und GAK-Filtration (kurz: BAK = biologisch aktivierte Kohle) in die nähere Betrachtung rücken, da sich diese Kombination bereits seit vielen Jahrzehnten in der Trinkwassergewinnung als zielführend erwiesen hat. Dieses Verfahren wird in halbund/oder großtechnischen Versuchen auf den Kläranlagen Detmold, Paderborn, Weißenburg [32] und Furt (Bülach, Schweiz) in 2016 erprobt.

Literatur

- Kompetenzzentrum Spurenstoffe, Baden-Württemberg (Hrsg.): Handlungsempfehlungen zur Vergleichskontrolle und zur Betriebsüberwachung der 4. Reinigungsstufe, Stuttgart, 2014, www.koms-bw.de
- Wittmer, I., Junghans, M., Singer, H., Stamm, C.: Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen, Studie im Auftrag des BAFU, Hrsg.: EAWAG, Düben-
- Götz, C., Otto, J., Singer, H.: Überprüfung des Reinigungseffekts. Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe, Aqua & Gas, 2015, 95 (2), 34–40

- Jekel, M., Dott, W.: Leitfaden Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf. Ergebnisse des Querschnittsthemas "Indikatorsubstanzen", BMBF-Fördermaßnahme, Hrsg.: DECHEMA, Frankfurt a. M., 2013
- UVEK, Eidgenössisches Department für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation des Bundesamtes für Umwelt (BAFU), Abteilung Wasser: Erläuternder Bericht zur Änderung der Gewässerschutzverordnung (GSchV), 2012
- Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV), BGBl. I, 2004, S. 1108, 2625, zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 2. September 2014 (BGBl. I, S. 1474)
- Böhler, M., Fleiner, J., Siegrist, H., Schachtler, M.: Übersicht zu den biologischen Nachbehandlungen – Projekt "ReTREAT" – Verfahrenstechnik und Betriebsresultate, VSA Peak Veranstaltung, Hrsg.: EA-WAG, 12, und 19, luni 2015
- Nahrstedt, A., Burbaum, H., Mauer, C., Alt, K., Sürder, T., Fritsche, J.: Der Einsatz von granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk Obere Lutter, KA Korrespondenz Abwasser Abfall 2014, 61 (5), 408-
- Benstöm, F., Stepkes, H., Rolfs, T., Montag, D., Pinnekamp, J.: Un-[9] tersuchung einer bestehenden Filterstufe mit dem Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Restverschmutzung auf der Kläranlage Düren-Merken, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 2014, www.lanuv. nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/20140131-Abschlussbe richt-WVER-GAK_end.pdf
- [10] Böhler, M., Wittmer, A., Heisele, A., Wohlhausser, A., Salhi, L., Gunten, U. von, Siegrist, H., Mc Ardell, C., Longrée, P., Beck, B.: Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut, Hrsg.: EAWAG, Zürich, 2012
- [11] Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Nowotny, N., Launer, M.: Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Phase 3 (Projekt-Nr.: IV-9-0421720030), Abschlussbericht, Hrsg.: Technische Universität Dortmund, gerichtet an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. 2008
- [12] Nowtony, N.: Zur Bestimmung und Berechnung des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen an Aktivkohle in biologisch gereinigten Abwässern, Dissertation, TU Dortmund, 2008, Shaker, Aachen
- Kazner, C.: Advanced Wastewater Treatment by Nanofiltration and Activated Carbon for High Quality Water Reuse, Dissertation, RWTH Aachen, 2011
- Knopp, G., Yang, F., Cornel, P.: Elimination von Mikroverunreinigungen aus biologisch gereinigtem Kommunalabwasser mittels kombinierter Membran- und Aktivkohleadsorption, gwf Wasser Abwasser 2016, 157 (1), 46-59
- Nahrstedt, A., Alt, K., Mauer, C., Schlösser, F., Schröder, K.-H., Schweinforth, R., Sürder, T.: Mikroschadstoffelimination mittels granulierter Aktivkohle im Ablauf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen, Zwischenbericht, Förderkennziffer Bez.-Reg. Detmold M-03/12 Gt, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), 2013
- [16] Nahrstedt, A., Alt, K., Schlösser, F., Austermann-Haun, U., Roderfeld, H., Sürder, T.: Großtechnische Versuche zur Elimination von Spurenstoffen auf der Kläranlage Harsewinkel – Einsatz granulierter Aktivkohle, Abschlussbericht, Förderkennziffer Bez.-Reg. Detmold 01/13-HA, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), 2015
- Piron, J. P. H., Kruit, J., Segers, J. G., Van Betuw, W.: Effluentnabehandeling op de RWZI Maasbommel, (Praktijkonderzoek Nabehandelingstechnieken), Utrecht, Niederlande, STOWA No. 17, 2007
- Menkveld, H. W. H., Neef, R., Scherrenberg, S. M., Zijlstra, W., Postma, P., Te Kloeze, A. M., De Danschutter, J., Van den Dikkenberg, J.: 1-Step Filter als Effluentpolishings-Techniek, (Pilotonderzoek RWZI Horstermeer), Utrecht, Niederlande, STOWA No. 34, 2009

- [19] Van Betuw, W., Ijpelaar, G. F., Hendriks, A. T. W. M.: Actievekoolfiltratie op afloop Nabezinktank, (Demonstratieonderzoek op vier RWZI's), Amersfoort, Niederlande, STOWA No. 27, 2010
- [20] Dekker, A., Zijlstra, W.: Monitoring 1-Step Filter Horstermeer, Amersfoort, Niederlande, STOWA No. 35, 2013
- [21] Krasner, S.W., Westerhoff, P., Chen, B., Rittmann, B.E., Nam, S.N., Amy, G.: Impact of Wastewater Treatment Process on Organic Carbon, Organic Nitrogen, and DBP Precursors in Effluent Organic Matter, Environmental Science & Technology 2009, 43 (8), 2911–2918
- [22] Katsoyiannis, A., Samara, C.: The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants, Environmental Science and Pollution Research 2007, 14 (5), 284-292
- [23] Daughton, C. G., Ternes, T. A.: Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?, Environmental Health Perspectives 1999, 107, 907-938
- [24] Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E.: Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review, Science of the Total Environment 2012, 429, 123-155
- [25] Kolisch, G., Taudien, Y., Bornemann, C.: Potenzial der Spurenstoffelimination mit Pulver- und Kornaktivkohle in bestehenden Filteranlagen, Hrsg.: Gesellschaft zur Förderung des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik an der Ruhr Universität Bochum, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, Nr. 67, 2014
- [26] Knopp, G., Cornel, P.: Membrantechnik in der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, 10. Aachener Tagung Wasser und Membranen, 29. bis 30. Oktober 2013, Aachen
- [27] Benstöm, F., Keysers, C., Linnemann, V., Montag, D., Pinnekamp, J., Hartenberger, M., Niehoff, H., Mauer, C., Armbruster, M.: AdOx Köln - Umrüstung der Kölner BIOFOR-Filter auf Spurenstoffelimination, in: 47. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Band 234, J. Pinnekamp (Hrsg.), Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 2014
- [28] Bornemann, C., Hachenberg, M., Kazner, C., Herr, J., Jagemann, P., Lyko, S., Benstöm, F., Montag, D., Platz, S., Wett, M., Kaub, J. M., Kolisch, G., Osthoff, T., Rolfs, T., Stepkes, H.: Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle. Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren, Abschlussbericht, Hrsg.: Arge "Forschung Spurenstoff NRW" – MIKROFlock, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 2012, www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/ forschung/pdf/Abschlussbericht_MikroFlock.pdf
- [29] Mousel, D., Krebber, K., Palmowski, L., Pinnekamp, J.: Energieverbrauch der Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen, 48. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Hrsg.: Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, April 2015, Aachen

- [30] ASKURIS: Verfahrensbewertung, Risikowahrnehmung, Risikoverhalten und Risikomanagement, Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf: Bewertung Barrieren und Risikokommunikation, Poster der TU Berlin und weiteren Partnern im Rahmen der Abschlussveranstaltung der BMBF-Fördermaßnahme RiSKWa, Berlin, 10. und 11. Februar 2015
- [31] Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M.: Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics, Water Research 2014, 56, 48-55
- telefonische Mitteilung von S. Rödel, Universität der Bundeswehr München, Institut für Wasserwesen, an F. Benstöm, 2. Oktober

Autoren

Univ.-Prof. Dr.-Ing Johannes Pinnekamp Dr.-Ing. David Montag Dipl.-Ing. Frank Benstöm (Korrespondenzautor) Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Mies-van-der-Rohe Straße 1, 52074 Aachen

E-Mail: benstoem@isa.rwth-aachen.de

Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gGmbH Moritzstraße 26, 45476 Mülheim an der Ruhr

E-Mail: a.nahrstedt@iww-online.de

Prof. Dr. Hansruedi Siegrist Dipl.-Ing. Marc Böhler Eidgenössische Anstalt für Abwasserreinigung, Wasserversorgung und Gewässerschutz, Eawag Überlandstrasse 133, Postfach 611, 8600 Dübendorf, Schweiz

E-Mail: marc.boehler@eawag.ch

M. Sc. Gregor Knopp Technische Universität Darmstadt Institut IWAR - Fachgebiet Abwassertechnik Franziska-Braun-Straße 7, 64287 Darmstadt

E-Mail: g.knopp@iwar.tu-darmstadt.de



www.dwa.de/bf

DWA-Branchenführer 2016

Finden Sie Dienstleister und Hersteller im Bereich Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall. Rund 1.000 Rubriken ermöglichen Ihnen eine detaillierte Suche.

Online auf www.dwa.de/bf Print-Exemplare kostenlos erhältlich über: E-Mail: theus@dwa.de



