

Universität Stuttgart

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle

– Zwischenbericht Modul 1 –

im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Klima, und Energiewirtschaft
Baden-Württemberg

M.Sc. Amir Riyahi

Dr.-Ing. Marie Launay

Oktober 2021

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis.....	6
Hintergrund und Zielsetzung	7
1 Aufbau der Ozonlaboranlage.....	10
1.1 Aufbau der Anlage mit Überdruck	10
1.2 Aufbau der Anlage in Unterdruck	12
2 Entwicklung der Methode zur Ozonung.....	15
2.1 Messung der Restozonkonzentration in Reinstwasser.....	15
2.2 Messung der Restozonkonzentration in Abwasser.....	17
3 Spurenstoffelimination mittels Ozon.....	21
4 Entwicklung der Methode des Kombinationsverfahrens.....	25
4.1 PAK-Methodik	25
4.1.1 PAK-Suspension.....	26
4.1.2 PAK Bottle-Point-Methode	29
4.2 GAK-Methodik.....	30
4.2.1 GAK-Dosisbereich.....	32
4.2.2 GAK-Misch- und Kontaktzeit.....	33
4.2.3 GAK Partikelgröße und Dosisbereich.....	34
4.2.4 GAK gewaschen und Dosisbereich angepasst	37
5 Mathematische Berechnungen des Kombinationsverfahrens	39
5.1 PAK-Isothermen und Kinetik	39
5.2 GAK-Isothermen und Kinetik.....	42
5.3 Schlussfolgerung und Ausblick der mathematischen Berechnungen	46
6 Spurenstoffelimination mittels Kombinationsverfahren.....	48
7 Zusammenfassung	54
Literaturverzeichnis.....	57
Anhang	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 0-1:	Vorgehensweise und Zielsetzungen	8
Abbildung 0-2:	Schematische Vorgehensweise für Modul 1	9
Abbildung 1-1:	BR&I-Fließschema der Laboranlage mit Überdruck	11
Abbildung 1-2:	Verbindungsstück zwischen Schläuchen mit verschiedenen Durchmessern; Abgedichtet mit Teflonband und mit einer Metallschelle befestigt	12
Abbildung 1-3:	Endgültiges Fließschema der Ozonlaboranlage	13
Abbildung 1-4:	Starkwasserentnahme mit Luer-Lock	14
Abbildung 1-5:	Endgültige Ozonlaboranlage	14
Abbildung 2-1:	Einfluss der Temperatur: Vergleich 30°C und 10°C mit einem Füllvolumen von 150 ml	16
Abbildung 2-2:	Einfluss des Füllvolumens auf die Ozonverdrängung (150 ml), (200 ml) und (270 ml) bei 10°C	17
Abbildung 2-3:	Restozonkonzentration, LFKW, Vergleich der Temperatur	19
Abbildung 2-4:	Restozonkonzentration, KA Donaueschingen, Vergleich der Temperatur	19
Abbildung 2-5:	Restozonkonzentration, 10°C, Vergleich LFKW und KA Donaueschingen	20
Abbildung 3-1:	Versuchsplan zur Untersuchung der kombinierten Anwendung von Ozon und Aktivkohle	21
Abbildung 3-2:	Resultierende Eliminationsleistung der Proben des LFKW	22
Abbildung 3-3:	Resultierende Eliminationsleistung der Proben der Kläranlage Donaueschingen	

		22
Abbildung 3-4:	Entfernung verschiedener Spurenstoffe mit drei verschiedenen Ozondosen des Abwassers LFKW	
		23
Abbildung 3-5:	Entfernung verschiedener Spurenstoffe mit drei verschiedenen Ozondosen des Abwassers Donaueschingen	
		23
Abbildung 4-1:	SAK ₂₅₄ nach Ozonierung und Adsorption mit 8,34 mg PAK/l.	
		27
Abbildung 4-2:	SAK ₂₅₄ nach Ozonierung und Adsorption.	
		28
Abbildung 4-3:	SAK ₂₅₄ C/C0 nach Adsorption unter Verwendung einer PAK-Dosis zwischen 100 bis 1000 mg PAK/l.	
		30
Abbildung 4-4:	Partikelgrößenverteilung der drei verschiedenen GAK-Produkte	
		31
Abbildung 4-5:	SAK ₂₅₄ C/C0 nach 48 h mit einer GAK-Dosis zwischen 50 und 400 mg GAK/l.	
		32
Abbildung 4-6:	Rotator	
		33
Abbildung 4-7:	SAK ₂₅₄ nach Adsorption unter Verwendung einer GAK-Dosis von 200 mg GAK/l über die Zeit.	
		34
Abbildung 4-8:	SAK ₂₅₄ C/C0 nach 48 Stunden unter Verwendung von GAK im Partikelgrößenbereich von 1,4 bis 1,6 mm.	
		35
Abbildung 4-9:	GAK in Pulverform auf die Wände (Bilder oben) und eine öl-ähnliche Schicht in den Proben (Bild unten).	
		36
Abbildung 4-10:	SAK ₂₅₄ C/C0 nach Adsorption unter Verwendung von GAK-A und GAK-B in verschiedenen Partikelgrößenbereichen. L bedeutet großer Bereich (1,4 bis 1,6 mm) und S kleiner Bereich (0,56 bis 0,63 mm).	
		37
Abbildung 4-11:	Vergleich von SAK ₂₅₄ C/C0 nach Adsorption unter Verwendung von gewaschener und ungewaschener GAK. UW bedeutet ungewaschen und W gewaschen.	
		38

Abbildung 5-1:	PAK-Isothermen mit nicht ozoniertem Abwasser	39
Abbildung 5-2:	PAK-Isothermen mit ozoniertem Abwasser	40
Abbildung 5-3:	Kinetische Kurve pseudo-zweiter Ordnung für PAK.	41
Abbildung 5-4:	GAK-Isothermen mit nicht ozoniertem Abwasser	42
Abbildung 5-5:	GAK-Isothermen mit ozoniertem Abwasser	43
Abbildung 5-6:	Vergleich der GAK-B-Isothermen im großem Bereich (1,4 bis 1,6 mm) und kleinem Bereich (0,56 bis 0,63 mm).	44
Abbildung 5-7:	Kinetische Kurve pseudo-erster Ordnung für GAK.	45
Abbildung 5-8:	Berechnete SAK_{254} -Elimination für das Kombinationsverfahren in Abhängigkeit von Ozon und PAK-Dosis	46
Abbildung 6-1:	DOC- und SAK-Rückgang des LFKW	50
Abbildung 6-2:	Spurenstoffelimination mit dem Kombinationsverfahren	51
Abbildung 6-3:	Spurenstoffelimination mit dem Kombinationsverfahren	51
Abbildung 6-4:	Anfangskonzentrationen und Eliminationsvergleich von LFKW und Donaueschingen	52
Abbildung 6-5:	Anfangskonzentrationen und Eliminationsvergleich von LFKW und Donaueschingen	52

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Vergleich der Abwasserproben

.....
18

Tabelle 4-1: Massenanteil pro Bereich für verschiedene GAK-Produkte

.....
31

Tabelle 5-1: PAK-Isothermenparameter

.....
40

Tabelle 5-2: PAK-C-Parameter pseudo-zweiter Ordnung

.....
41

Tabelle 5-3: GAK-Isothermenparameter

.....
43

Tabelle 5-4: GAK-B-Parameter pseudo-erster Ordnung

.....
45

Tabelle 6-1: Geplante Ozon- und Aktivkohle-Dosen aller Proben

.....
48

Tabelle 6-2: Standardparameter für LFKW und Donaueschingen

.....
49

Hintergrund und Zielsetzung

Im Rahmen des Projekts „Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle“ wurden folgende Ziele geplant:

a) Mit dem Vorhaben sollen beim KomS die notwendigen Laborgerätschaften als auch ein Versuchsstand zur Untersuchung der Reinigungsleistung durch die Einzelanwendung als auch durch die kombinierte Anwendung von Ozon und Aktivkohle in einem Abwasser beschafft und installiert werden. Zugleich soll unter Nutzung dieser Geräte eine geeignete Vorgehensweise zur Durchführung von Laboruntersuchungen entwickelt werden, um zukünftig interessierten Kläranlagenbetreibern in Baden-Württemberg entsprechende Untersuchungen anbieten zu können. Diese Untersuchungen können beispielsweise Teil einer Machbarkeitsstudie sein.

b) Mit der Errichtung einer transportablen Versuchsanlage soll die Möglichkeit geschaffen werden

- die Behandelbarkeit eines Abwassers mit Ozon in einem mehrmonatigen Versuchsbetrieb untersuchen zu können. Diese Vorgehensweise ist insbesondere dann notwendig, wenn im Rahmen des Testverfahrens zur Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon Untersuchungen mittels biologischer Tests durchzuführen sind.

- für eine Kläranlage spezifische Auslegungsparameter für eine Ozonung als auch für ein Kombinationsverfahren zur Anwendung von Ozon und Aktivkohle erarbeiten zu können.

- Untersuchungen zur Eignung eines Verfahrens für die Nachbehandlung des Abwassers nach einer Ozonung durchführen zu können.

- interessierten Kläranlagenbetreibern in Baden-Württemberg einen Versuchsbetrieb zur Ozonung auf deren Anlage anbieten zu können.

c) Es soll untersucht werden, welche Vorteile sich hinsichtlich der Reinigungsleistung durch die kombinierte Anwendung von Ozon und Aktivkohle ergeben. Hierzu sollen Untersuchungen mit ozoniertem Abwasser sowohl mit granulierter als auch pulverförmiger Aktivkohle durchgeführt werden, um Erkenntnisse zur Auswirkung auf die verfahrenstechnische Anwendung zu eruieren.

d) Es soll geprüft werden, inwieweit die Dosiermengen der beiden Hilfsstoffe Ozon und Aktivkohle aufeinander abzustimmen sind, um ein, unter Einbezug von ökonomischen Aspekten, bestmögliches Reinigungsergebnis hinsichtlich der Spurenstoffelimination zu erzielen.

e) Im Rahmen des Vorhabens soll die kombinierte Anwendung von Ozon und granulierter Aktivkohle im Durchlaufbetrieb untersucht werden und es sollen Auslegungsparameter für diese Verfahrenskombination erarbeitet werden.

Insgesamt wurden 2 Module mit jeweils 2 Unterabschnitten im Projektplan definiert. Abbildung 0-1 zeigt den figurativen Plan aller für dieses Projekt geplanten Module.

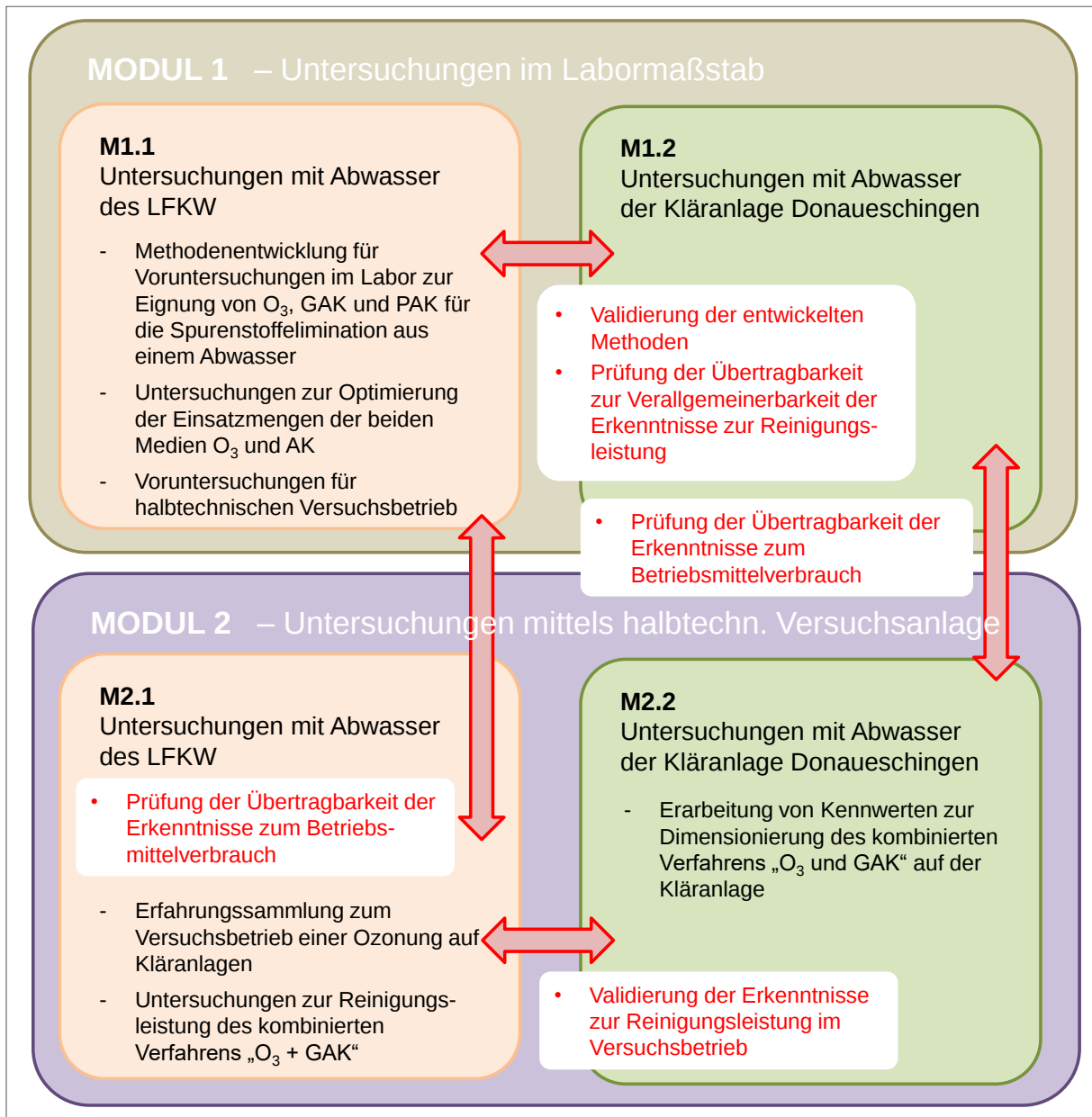


Abbildung 0-1: Vorgehensweise und Zielsetzungen

Um die gewünschten Ziele für das Modul 1 zu erreichen, muss eine Laborozonungsanlage beschafft, eine Methodik für die Ozonierung und der Kombinationsprozess mit Ozon und PAK sowie Ozon und GAK entwickelt und bewertet werden. Auf dieser Grundlage konnte die Eliminierung von Mikroverunreinigungen unter Verwendung von Ozon und der Kombinationsprozess im Labormaßstab getestet werden. Abbildung 0-2 zeigt die schematische Vorgehensweise.

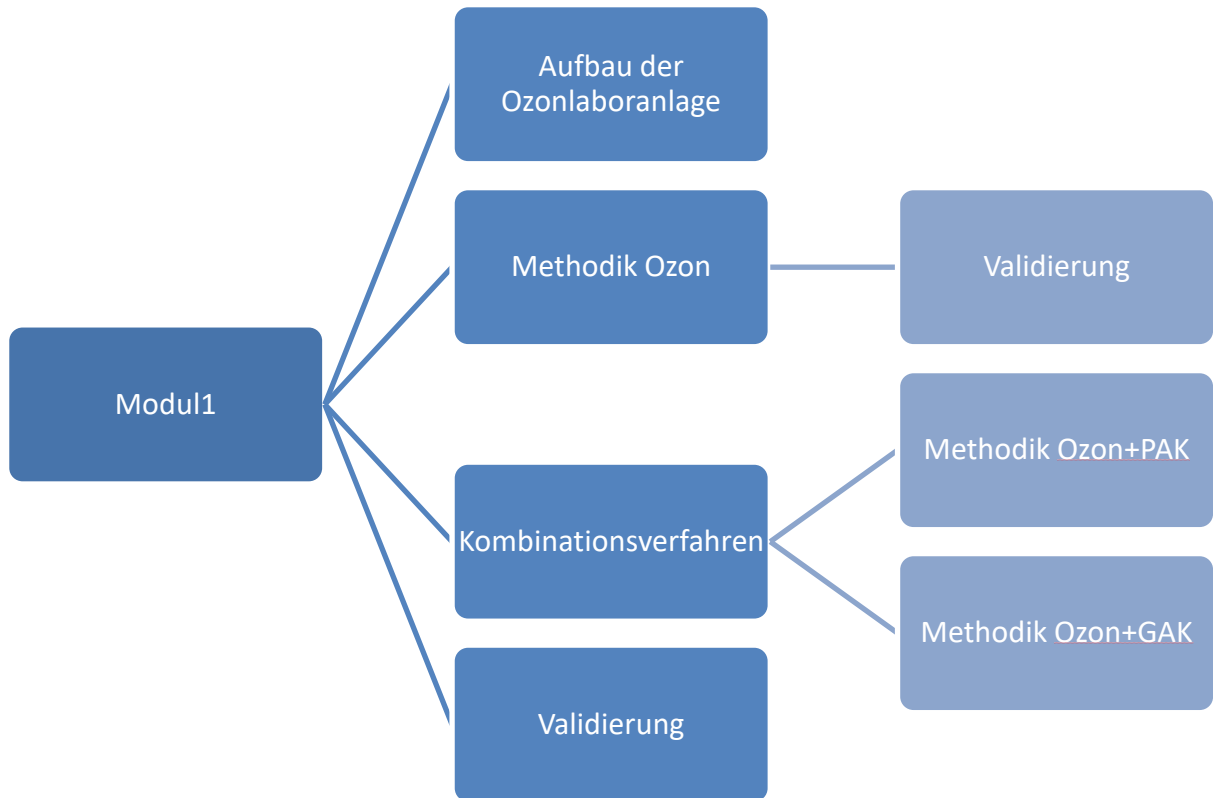


Abbildung 0-2: Schematische Vorgehensweise für Modul 1

Für Modul 2 des Projekts soll eine halbtechnische Ozonanlage für einen Zeitraum von 7 Monaten auf der Kläranlage LFKW beschafft und betrieben werden. Danach muss die Anlage für einen Zeitraum von 5 Monaten auf der Kläranlage Donaueschingen transportiert und betrieben werden.

1 Aufbau der Ozonlaboranlage

Für das Konzept der Ozonung im Labormaßstab gibt es zwei Möglichkeiten: eine Durchflussozonierung oder Batch-Experimente. Entsprechend dem Aufbau der Laboranlage wurde ein Durchflusssystem aus zwei Hauptgründen als ungünstig angesehen. Erstens erfordert ein Durchflusssystem eine größere Menge an Abwasserproben, was zu logistischen Problemen für die interessierten Kläranlagen beim Versand ihrer Proben führen kann. Zweitens wäre es schwierig, die Wirkung von OH-Radikalen auf die Proben zurück zu berechnen, da das Durchflusssystem eine bestimmte Laufzeit benötigt, um eine gewünschte Ozonkonzentration zu erreichen. Daher wurde beschlossen, die Ozonierung als Batch-Experimente durchzuführen. Zu diesem Zweck musste eine reichhaltige gelöste Ozon-Stammlösung hergestellt und in die Proben injiziert werden. Der Versuchsaufbau ist an die Veröffentlichung "Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon" von Frau A. Zappatini und Herrn C. Götz (ENVILAB AG) im Auftrag der VSA angelehnt.

Der Ozongenerator und zwei Ozongasmessgeräte wurden aus einer bestehenden Laboranlage bei KomS entnommen. Das Lüftungssystem des Raums, in dem die vorhandene Anlage gelagert worden war, war defekt, und die Anlage hatte einige technische Probleme, einschließlich Leckagen. Daher wurden der Generator und die Messgeräte unter einem Laborabzug installiert.

Ein Sauerstofftank, der als Zuführung verwendet wird, würde den Ozongenerator versorgen. Von dort würde das erzeugte Ozongas eine physikalische Umwandlung erfahren, um in destilliertem Wasser gelöst zu werden. Dieses destillierte Wasser hat hauptsächlich eine Ozonkonzentration zwischen 20 und 50 mg/l O_3 , abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Betriebszeit des Systems. Dieses sogenannte „Starkwasser“ würde dann herausgenommen und für eine bestimmte Dosis in die Abwasserproben zugegeben.

Im Folgenden werden verschiedene Modifikationen erläutert, die vorgenommen werden mussten, um ein stabiles, sicheres und zuverlässiges System zu erreichen.

1.1 Aufbau der Anlage mit Überdruck

Wie im R&I-Fließschema Abbildung 1-1 zu sehen ist, speist der Sauerstofftank den Ozongenerator. Anschließend wandert das ozonhaltige Gas durch eine leere Flasche, die als Rückschlagventil für den Generator dient. Es folgt ein Phosphatpuffer, um die Abwesenheit von Stickoxiden sicherzustellen. Als nächstes wandert das Gas durch ein Ozonmessgerät, so dass die Ozonkonzentration im Gas definiert werden kann. Das erzeugte Gas würde im Allgemeinen ungefähr 9-11% Ozon enthalten, und die Ozonkonzentration würde im Bereich von 40-160 g O_3 /Nm³ liegen. Der Strom wird durch eine weitere leere Flasche geleitet, bevor er den Reaktor erreicht, wo er mit Hilfe von Glasdiffusoren in destilliertem Wasser gelöst wird. Der Abfluss des Reaktors wird dann in einem zweiten Ozonmessgerät erneut gemessen. Dieses Gerät wird auch mit Hilfe einer leeren Flasche geschützt, bevor sich das Gas in eine

Ozonzerstörungslösung auflöst. Eine definierte Lösung von Natriumthiosulfonat wird verwendet, um das Abgasozon zu zerstören. Schließlich wird eine leichte Indigothrisulfonatlösung als Indikator für einen Fall verwendet, in dem der Ozonvernichter ausgehen würde. Der Auspuff sollte frei von Ozon sein und wird für zusätzliche Sicherheit am Abzug der Laborhaube freigesetzt.

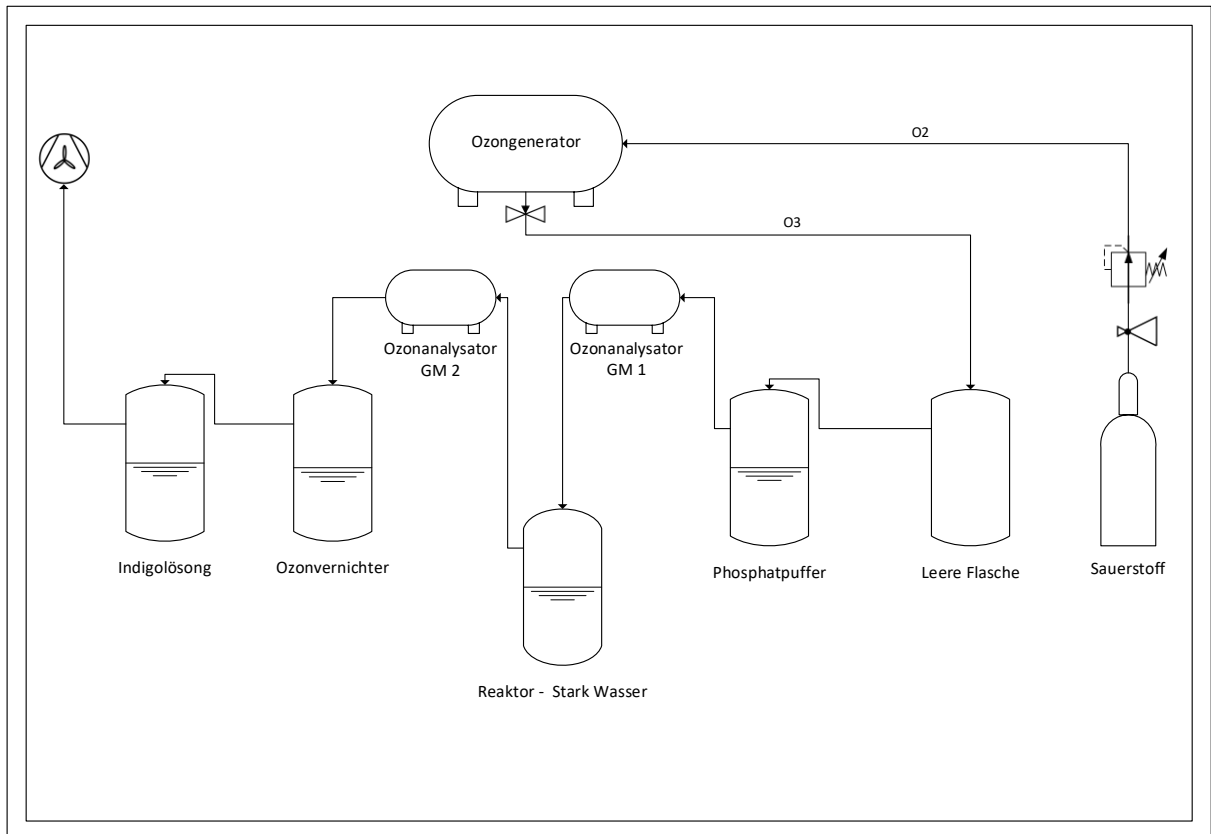


Abbildung 1-1: BR&I-Fließschema der Laboranlage mit Überdruck

Vorsorglich wurden zwei Atemschutzmasken an zwei verschiedenen Stellen des Labors angebracht, und die Ozonkonzentration in der Umgebungsluft wurde immer kontinuierlich gemessen. Bei Konzentrationen über 0,125 ppm würde ein Alarm ausgelöst. Da der Ozongenerator im Betrieb hohe Töne absondert, ist ein Gehörschutz empfehlenswert. Zum Hautschutz müssen Handschuhe getragen werden. Es eignen sich Handschuhe mit einem langen Schaft, die über die Ärmel des Labormantels gezogen werden können.

Alle Materialien und Verbindungen, die mit Ozon in Kontakt kommen könnten, sollten speziell aus ozonbeständigen Materialien (wie Edelstahl, PTFE, FEP usw.) bestehen. In den ersten Versuchen wurde die Anlage mit Schottflaschen gebaut, was zu einer unerwünschten Leckage aus dem laufenden System führte. Diese Flaschen wurden dann auf Schliffflaschen umgestellt. Das System konnte problemlos über einen Zeitraum von einer Woche betrieben werden. Jedoch trat schließlich Ozon aus den Verbindungsstellen des Schlauchs mit den Glasflaschen aus (Abbildung 1-2).



Abbildung 1-2: Verbindungsstück zwischen Schläuchen mit verschiedenen Durchmessern; Abgedichtet mit Teflonband und mit einer Metallschelle befestigt

Es wurden viele verschiedene Versuche durchgeführt, um die Leckage zu verringern, aber jede Verbesserung hielt nur einige Tage an und die Anlage würde eine höhere Leckage als gewünscht aufweisen. Es wurde daher beschlossen, die Anzahl der Verbindungen so weit wie möglich zu verringern. Dies führte zum Ausschluss der beiden Ozonmessgeräte und des Phosphatpuffers. Da die Sauerstoffzufuhr von sehr hoher Reinheit war (99,995% Sauerstoff), war der Ausschluss des Phosphatpuffers möglich. Die Ozonmessung in der Gasphase war nicht unbedingt erforderlich, da die gelöste Ozonkonzentration im Reaktor die entscheidende Variable darstellt. Vor allem wurde beschlossen, den Betriebsdruck des Systems von Überdruck auf Unterdruck zu ändern. Es wurde eine ozonbeständige Vakuumpumpe gekauft und am Auspuff eingesetzt. Im nächsten Abschnitt wird der endgültige Aufbau des Ozonlaborplans erläutert.

1.2 Aufbau der Anlage in Unterdruck

Wie im letzten Abschnitt erläutert, würde ein Überdruck zu einem wiederkehrenden Leck an den Verbindungsstellen führen. Daher wurde am Ende des Flussdiagramms eine ozonbeständige Vakuumpumpe installiert. Da die Löslichkeit von Ozon mit abnehmendem Druck direkt abnimmt, wurde versucht, den Unterdruck im Reaktor so gering wie möglich zu halten. Das neue Flusschema ist in Abbildung 1-3 dargestellt.

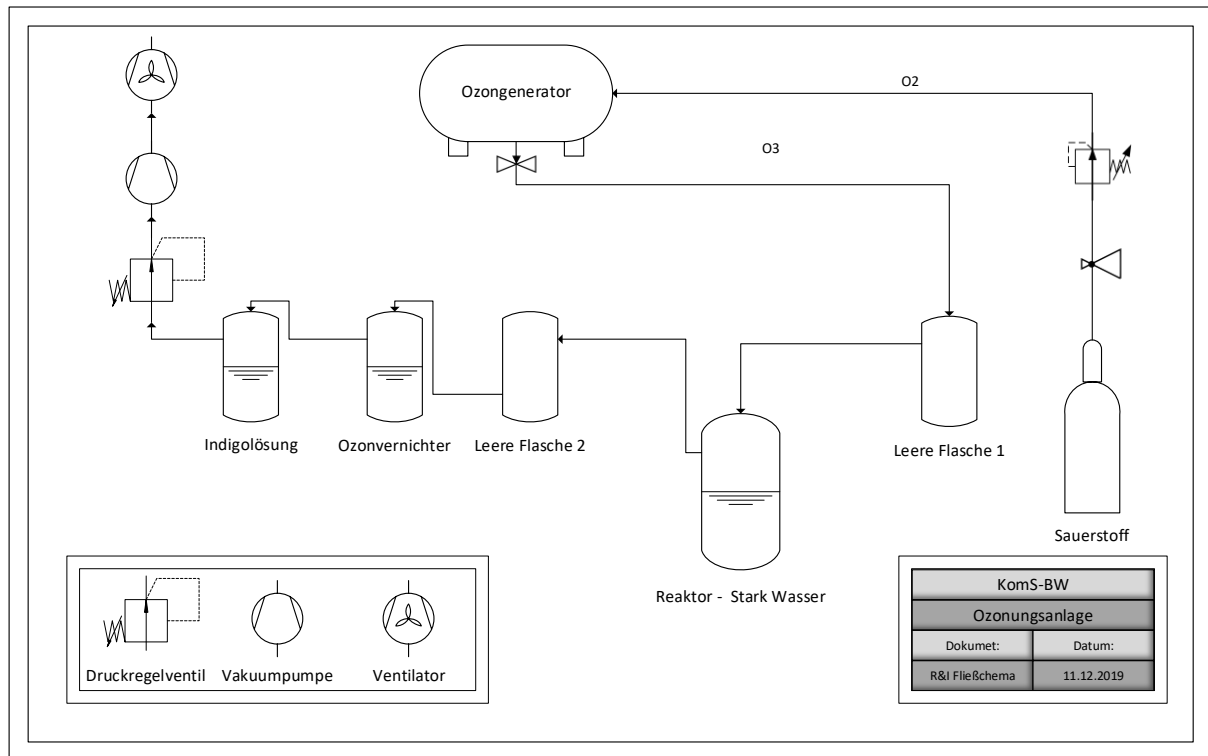


Abbildung 1-3: Endgültiges Fließschema der Ozonlaboranlage

Um das Starkwasser aus dem Reaktor zu entnehmen, wurde eine Metallnadel mit einem Luer-Lock mit einer ozonbeständigen Spritze gekoppelt (Abbildung 1-4). Abbildung 1-5 zeigt die endgültige Ozonlaboranlage. Mit dieser Einstellung konnte die Anlage zuverlässig und sicher betrieben werden und war bereit, vom KomS für Ozonvoruntersuchungen verwendet zu werden.



Abbildung 1-4: Starkwasserentnahme mit Luer-Lock



Abbildung 1-5: Endgültige Ozonlaboranlage

2 Entwicklung der Methode zur Ozonung

Um das Starkwasser verwenden zu können, muss zunächst die gelöste Ozonkonzentration bestimmt werden. Dies erfolgte nach DIN 38408-3: 2011-04 (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammprüfung - Gruppe 3: Bestimmung von Ozon). Ozon konnte entweder direkt am Photometer oder indirekt mit Hilfe seiner stöchiometrischen Reaktion mit Indigotrisulfonat gemessen werden [Bader & Hoigne et al., 1980]. Wie für ein flüchtiges Gas wie Ozon zu erwarten ist, muss die Messung mindestens dreimal durchgeführt werden, um die gelöste Konzentration zuverlässig zu berechnen.

Vor der Ozonierung des Abwassers, die zu sehr schnellen Reaktionen führen konnte, war eine Reihe von Empfindlichkeitsexperimenten mit ultrareinem Wasser geplant. Dies sollte die Zuverlässigkeit der Methodik gewährleisten, da das hochreine Wasser nicht mit Ozon reagiert.

2.1 Messung der Restozonkonzentration in Reinstwasser

Spurenstoffen konnten nur mit dem gelösten Ozon reagieren. Aus diesem Grund ist es wichtig, die in eine Batchprobe verfügbare Konzentration an gelöstem Ozon korrekt abzuschätzen. In diesem Abschnitt wurden Batchprobe mit hochreinem Wasser unter vielen verschiedenen Faktoren untersucht, die sich auf die Konzentration des gelösten Ozons auswirken könnten. Der zeitliche Verlauf der Konzentration an gelöstem Ozon wurde aufgezeichnet, was im Allgemeinen zu einer Abnahme oder konstanten Konzentration führte. Da eine Reaktion von Ozon mit hochreinem Wasser nicht in Frage kommt, wird das verbleibende Ozon entweder zerstört oder verdrängt. Es ist sehr wichtig, zwischen den beiden Begriffen zu unterscheiden und beide zu berücksichtigen. Bei der Ozonzerstörung reagiert das Molekül O_3 zu einem Molekül O_2 . Ozonverdrängung bedeutet jedoch eine umgekehrte physikalische Umwandlung, bei der das gelöste Ozon wieder in ein Gasmolekül O_3 umgewandelt wird. Wie zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, kann dieses Ozon in der Gasphase nicht mehr mit Spurenstoffen reagieren und muss daher von der für die Entfernung von Spurenstoffen verfügbaren Ozonmenge abgezogen werden.

Verschiedene in diesen Experimenten enthaltene Faktoren waren: Temperatur, O_3 -Anfangskonzentration, Verhältnis von Gasphase zu Wasserphase in jeder Flasche, Druck in der Flasche, Tempo der Ozoninjektion, Durchmesser der Spritze für die Ozoninjektion, Menge des entnommenen Wassers, Bestimmung des gelösten Ozons und Anzahl der Wiederholungen der Probenextraktion. Alle genannten Faktoren wurden berücksichtigt und gegen die Zeit aufgetragen, um zu bewerten, welche von ihnen eine signifikante Verringerung der Konzentration an gelöstem Ozon verursachen könnten. Im Folgenden werden die wichtigsten Faktoren erörtert.

Es wurden drei verschiedene Temperaturen von 10, 20 und 30 °C eingestellt. Wie in Abbildung 2-1 zu sehen ist, hat die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die verfügbare Konzentration an gelöstem Ozon. Durch die thermische Zerstörung von Ozon könnte eine Abnahme und eine kürzere Verfügbarkeit des Ozons bei höheren Temperaturen auftreten,

was wiederum die Reaktion der Mikroverunreinigungen mit Ozon beeinflussen könnte. Es ist erwähnenswert, dass dieser Effekt möglicherweise nicht sichtbar ist, wenn Mikroverunreinigungen mit hohen KO_3 -Werten betrachtet werden oder wenn in Matrizen aufgrund der Temperatur die Ozonverbrauchsrate schneller ist als die Ozonzerstörung.

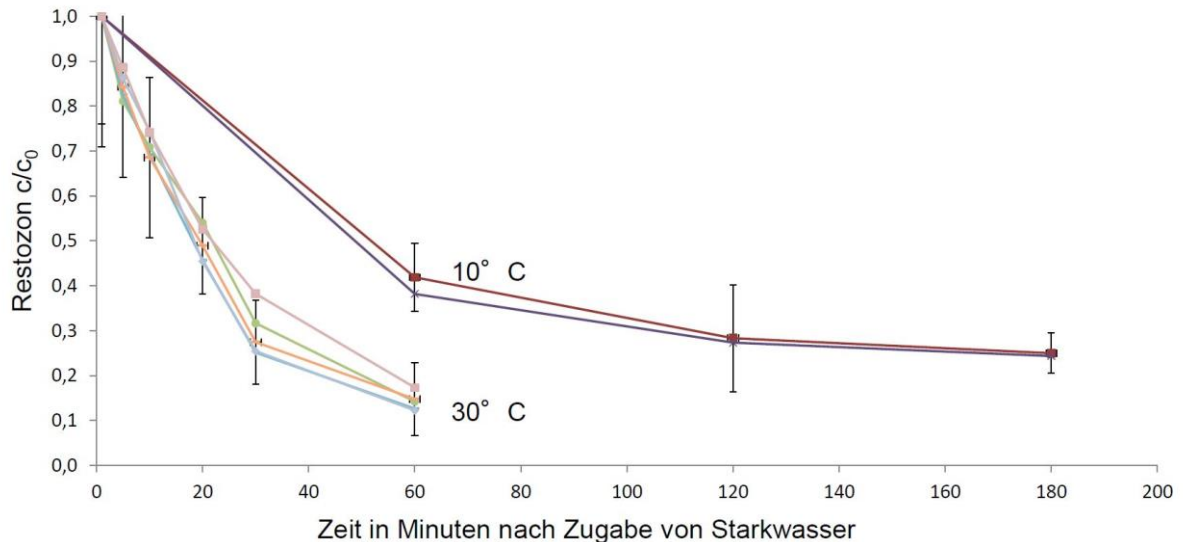


Abbildung 2-1 Einfluss der Temperatur: Vergleich 30°C und 10°C mit einem Füllvolumen von 150 ml

Es ist zudem anzunehmen, dass die verbleibende Ozonkonzentration einen Gleichgewichtszustand erreichte, in dem keine Ozonverdrängung auftreten konnte (vgl. Abbildung 2-1).

Das Verhältnis von Wasseranteil zu Gasanteil im Batchprobe ist ein weiterer sehr wichtiger Faktor. Abbildung 2-2 zeigt einen wesentlichen Effekt dieses Verhältnisses. Ein höheres Verhältnis führt zu einer höheren verfügbaren Konzentration an gelöstem Ozon. Dies entspricht den durch das Henry-Gesetz zu erwartenden Ergebnissen. Innerhalb dieses geschlossenen Systems würden durch Erhöhen des Gasraums (d. H. Verringern des Volumens der Wasserprobe) mehr Ozonmoleküle von der flüssigen Phase in die Gasphase verdrängt.

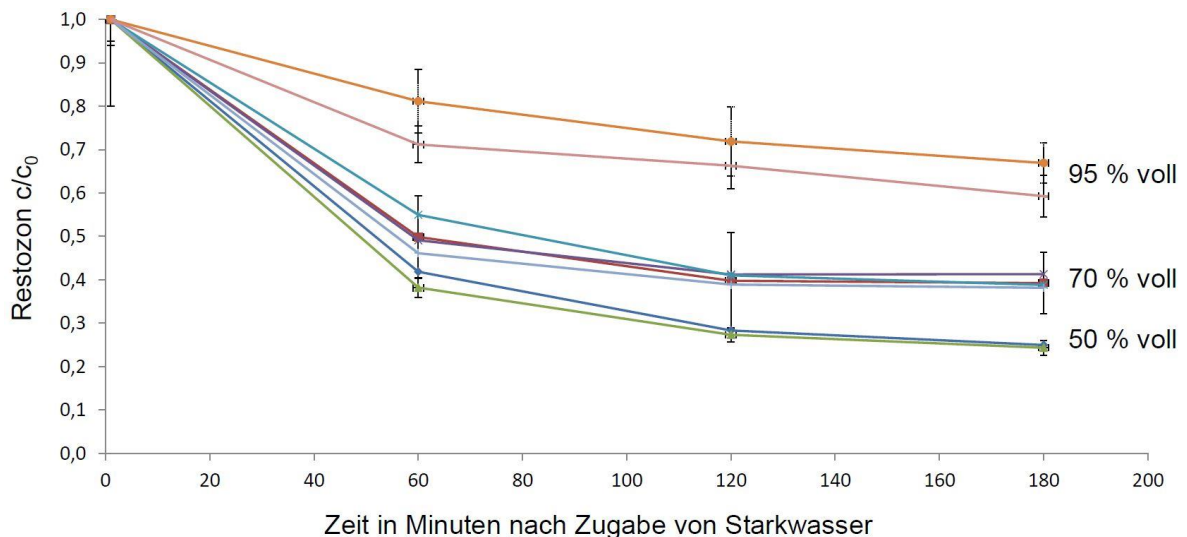


Abbildung 2-2 Einfluss des Füllvolumens auf die Ozonverdrängung (150 ml), (200 ml) und (270 ml) bei 10°C

Dieser Aspekt rückt stärker in den Fokus, wenn man bedenkt, dass die unterschiedliche Ozondosis einfach durch Zugabe von mehr oder weniger Starkwasser in die Probe angepasst wird. Befindet sich beispielsweise in jeder Flasche das gleiche Abwasservolumen und wird in jede Probe eine zunehmende Menge Starkwasser injiziert, steigt das Gesamtvolumen mit der Ozondosis allmählich an, was zu einem ungünstigen Zustand für die Proben mit weniger Gesamtvolumen führen kann. Aus diesem Grund muss das Abwasservolumen der Batchproben angepasst werden. Das kombinierte Abwasser- und Starkwasservolumen ($WW + SW = \text{Gesamtvolumen}$) sollte für alle Proben gleichbleiben.

Der Effekt des Extraktionsvolumens und der Anzahl der Wiederholung hat einen relativ geringen Einfluss auf die Konzentration. Eine sehr wahrscheinliche Erklärung ist, dass durch jede Extraktion das Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase gestört wird. Zusätzlich führt das höhere Extraktionsvolumen zu einem größeren Gasvolumen, wodurch sich das Verhältnis von Wasseranteil zu Gasanteil ändert.

Andere Faktoren schienen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die gemessene gelöste Ozonkonzentration zu haben.

2.2 Messung der Restozonkonzentration in Abwasser

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, können Ozonzerstörung und –verdrängung in Reinstwasserproben auftreten. Durch Zugabe des Ozons zu den Abwasserproben kann eine Ozonreaktion zu einem sehr schnellen Ozonverbrauch führen. Diese Reaktion löst eine Reaktionskette zwischen Ozon und den organischen Verbindungen mit möglichen Sauerstoffradikalen und OH-Radikalen als Zwischenprodukten aus (U. von Gunten, 2012).

In diesem Kapitel wird die Ozonierung von Abwasser durchgeführt, um die Versuche der Ozon Methodik abzuschließen. Das Abwasser der Kläranlagen LFKW und Donaueschingen wurde ozoniert, und die Ozonabbauraten für beide Abwässer wurden gegen die Zeit aufgetragen. Die Auswirkung von Abwassermatrizen auf den Ozonverbrauch ist dabei zu berücksichtigen.

Ein wichtiger Faktor für die Ozonierung von Abwasser ist die Kontaktzeit. Ob in einem Flow-Through- oder in einem Batch-System, die Kontaktzeit ist eines der Schlüsselemente der Ozonung. Durchflusssysteme und Batchproben sind hinsichtlich der Kontaktzeit vergleichbar, solange in der Batchprobe kein Ozonüberschuss mehr vorhanden ist. In einem Durchflusssystem definiert die hydraulische Retention die Kontaktzeit eines einzelnen Elements mit einer bestimmten konstanten Ozondosis. Dies ist jedoch dem Batchsystem nicht ähnlich, da im Falle eines Ozonüberschusses die Reaktion über die gewünschte Kontaktzeit hinaus fortgesetzt werden könnte. Um eine bestimmte Kontaktzeit mit Ozon im Batchsystem sicherzustellen, werden die Proben zum Zeitpunkt der gewünschten Kontaktzeit mit Chemikalien gequencht. Jede Chemikalie, die sehr schnell mit Ozonmolekülen reagiert, könnte verwendet werden, um das überschüssige Ozon in der Probe zu vernichten. Es ist jedoch erforderlich, dass die Chemikalie nicht weiter mit der Abwassermatrix reagiert und die chemische Analyse der Proben nicht beeinträchtigt.

Um die Ergebnisse der Restozonkonzentration vergleichen zu können, wird die Abwassermatrix mittels den Parametern DOC, CSB_{mf} und SAK₂₅₄ ermittelt. Die abfiltrierbaren Stoffe (AFS) konnten aufgrund der geringen Konzentrationen nicht bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Vergleich der Abwasserproben

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>LFKW</i>	<i>23.01.2020</i>	<i>Donaueschingen</i> <i>27.01.2020</i>
<i>DOC</i>	<i>mg/l</i>		7,67	7,01
<i>CSB_{mf}</i>	<i>mg/l</i>		29	21
<i>SAK₂₅₄</i>	<i>m-1</i>		15,1	13,9
<i>Redoxpotential</i>	<i>mV</i>		220	290
<i>pH-Wert</i>	<i>-</i>		7,1	7,6
<i>Leitfähigkeit</i>	<i>μS/cm</i>		1209	1355

Die Abwasserproben weisen relativ ähnliche Spezifikationen auf, dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass sie auf ähnliche Weise mit Ozon reagieren. Summenparameter geben nur einen Überblick über die Abwassermatrix.

Die Abbildungen 2-3 und 2-4 zeigen die Ozonabbaukurven für unterschiedliche Temperaturen für die Kläranlage von LFKW und Donaueschingen. Wie erwartet ist Ozon bei niedrigeren Temperaturen am stabilsten.

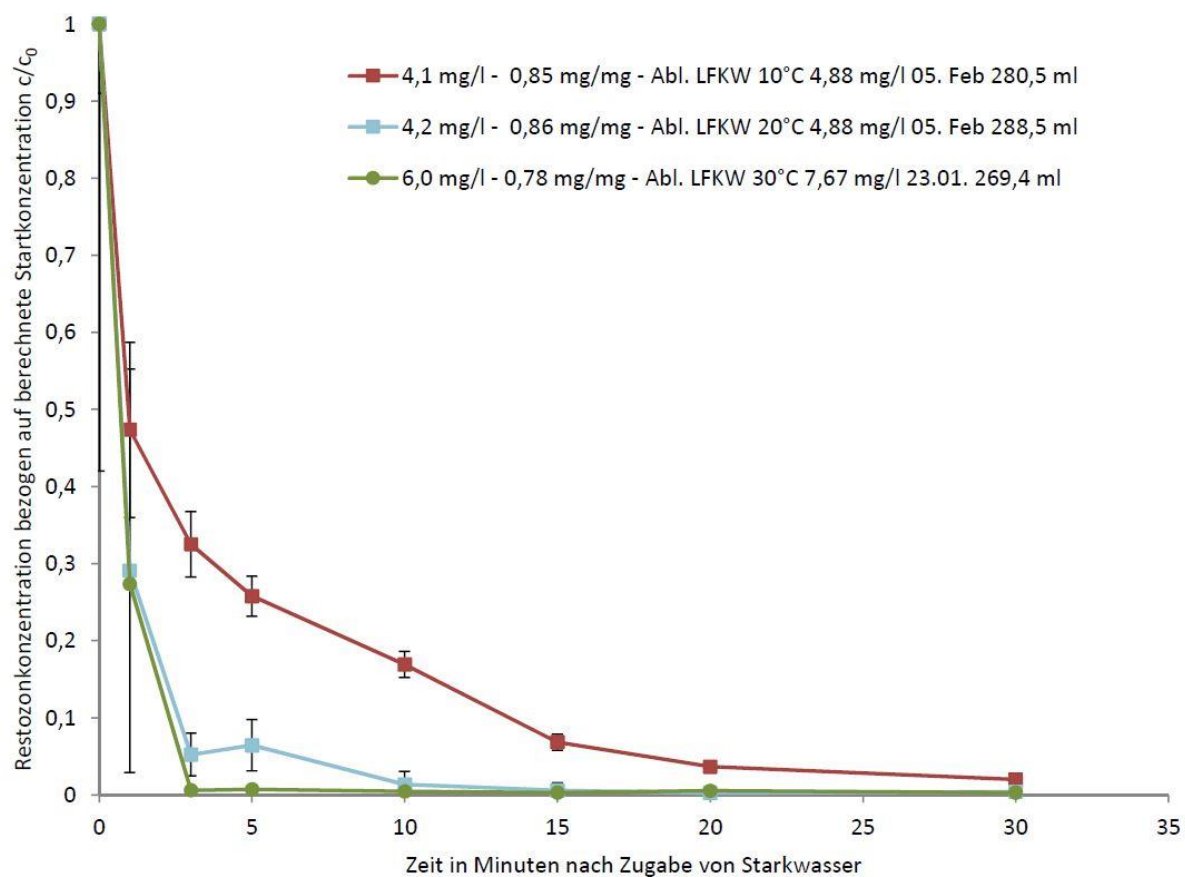


Abbildung 2-3: Restozonkonzentration, LFKW, Vergleich der Temperatur

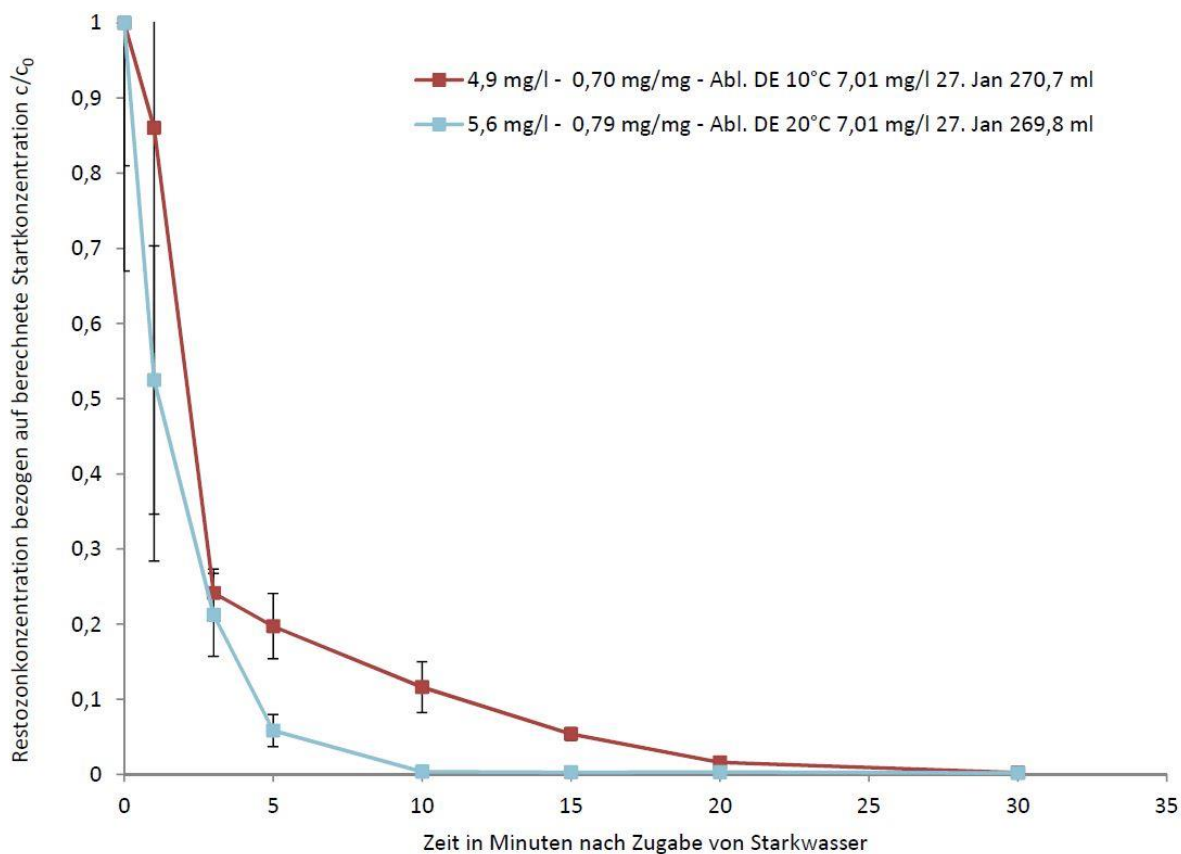


Abbildung 2-4: Restozonkonzentration, KA Donaueschingen, Vergleich der Temperatur

Die Restozonkonzentration in Reinstwasserproben zeigt deutlich einen Gleichgewichtszustand, während in Abwasserproben ein vollständiger Ozonverbrauch zu beobachten ist. Dies hängt natürlich auch von der anfänglichen Ozonkonzentration in der Probe ab. Ein Vergleich der Restozonkonzentration in Reinstwasser und Abwasser ist in Abbildung 2-5 dargestellt.

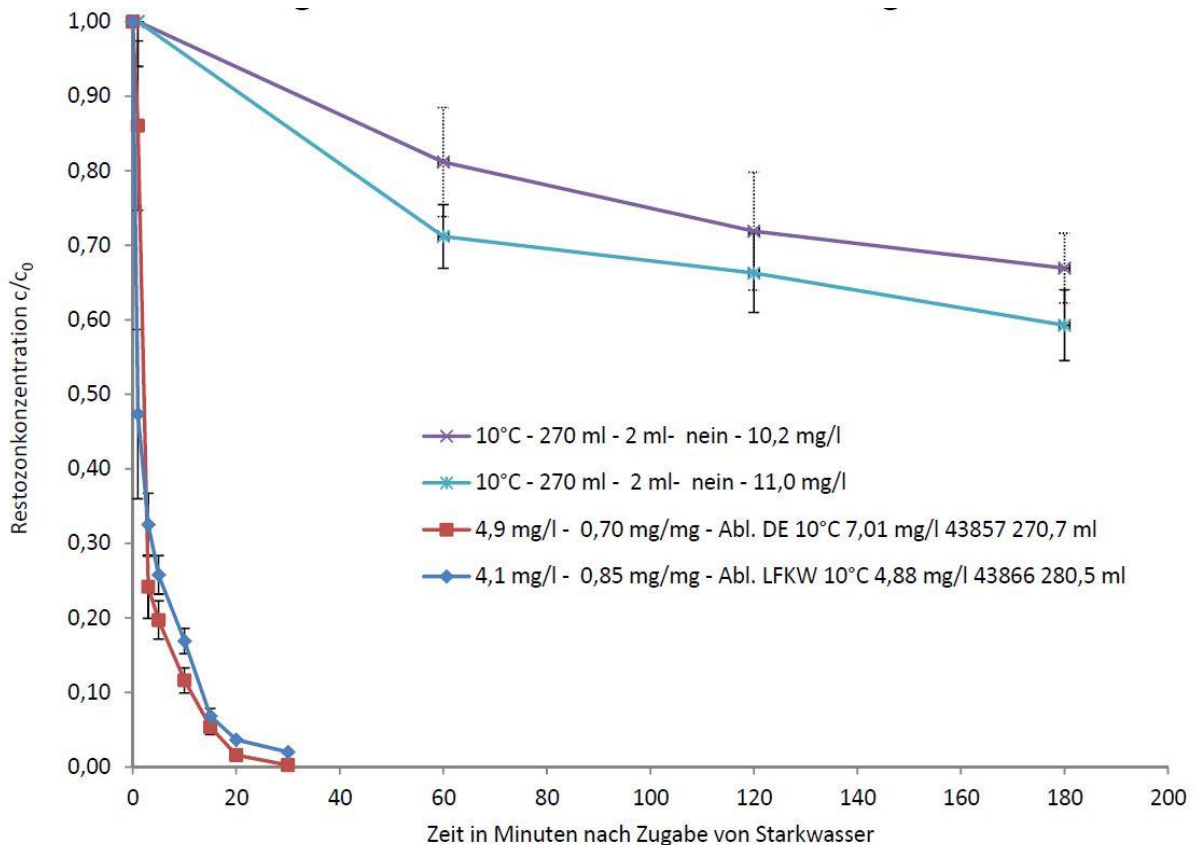


Abbildung 2-5: Restozonkonzentration, 10°C, Vergleich LFKW und KA Donaueschingen

Nach drei Stunden erreicht die gelöste Ozonkonzentration in hochreinem Wasser den Gleichgewichtszustand bei ihrer Anfangskonzentration von 60-70%, während das Ozon in Abwasserproben nach einer halben Stunde nicht mehr nachweisbar ist.

Nachdem eine zuverlässige Methodik entwickelt wurde und die Ergebnisse mit der Literatur vergleichbar sind, wird im nächsten Kapitel die Ozonierung von Abwasserproben zur Entfernung von Spurenstoffen untersucht.

3 Spurenstoffelimination mittels Ozon

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Ozonung auf die Entfernung von Mikroverunreinigungen untersucht. Die Ergebnisse dieses Kapitels beziehen sich ausschließlich auf Ozon. Die Kombination mit Aktivkohle wird separat untersucht. Abbildung 3-1 zeigt den vorgeschlagenen Versuchsplan.

Pulveraktivkohle	Ozon	granulierte Aktivkohle
Versuch 1 5, 10, 15, 20, 30 mg/L	Versuch 2 0,0 mg O ₃ /mg DOC	Versuch 3 500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV
5, 10, 15, 20, 30 mg/L	Versuch 11 0,1 mg O ₃ /mg DOC	500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV
5, 10, 15, 20, 30 mg/L	0,2 mg O ₃ /mg DOC	500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV
5, 10, 15, 20, 30 mg/L	0,3 mg O ₃ /mg DOC	500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV
5, 10, 15, 20, 30 mg/L	0,4 mg O ₃ /mg DOC	500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV
5, 10, 15, 20, 30 mg/L	0,6 mg O ₃ /mg DOC	500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV
5, 10, 15, 20, 30 mg/L	0,8 mg O ₃ /mg DOC	500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV
5, 10, 15, 20, 30 mg/L	Versuch 17 1,0 mg O ₃ /mg DOC	500 BV, 1.000 BV, 2.000 BV, 5000 BV, ..., 20.000 BV

Versuche mit einem Hilfsstoff
 Versuche mit Ozon und Pulveraktivkohle
 Versuche mit Ozon und granul. Aktivkohle

BV = Bettvolumen

Abbildung 3-1: Versuchsplan zur Untersuchung der kombinierten Anwendung von Ozon und Aktivkohle

Wie zu sehen ist, sind einige Faktoren wie Temperatur und Kontaktzeit in diesem Plan nicht definiert. Ein umfassendes Verständnis der verschiedenen Faktoren bei der Beseitigung von Mikroverunreinigungen mithilfe von Ozon ist von entscheidender Bedeutung. Die Ozonierung ist die Basis der geplanten Experimente und die Vorstufe bevor für den Kombinationsprozess entweder PAK oder GAK hinzugefügt werden. Um eine gute Einschätzung dieser Faktoren bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen zu erhalten, wurden jeweils drei unterschiedliche Ozondosen, Temperaturen und Kontaktzeiten ausgewählt und die Experimente mit Abwasser vom LFKW und aus Donaueschingen durchgeführt.

Die Eliminierung von Mikroverunreinigungen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Kontaktzeiten sowie drei unterschiedlichen Ozondosen ist in den Abbildungen 3-2 bis 3-5 dargestellt.

3 Spurenstoffelimination mittels Ozon

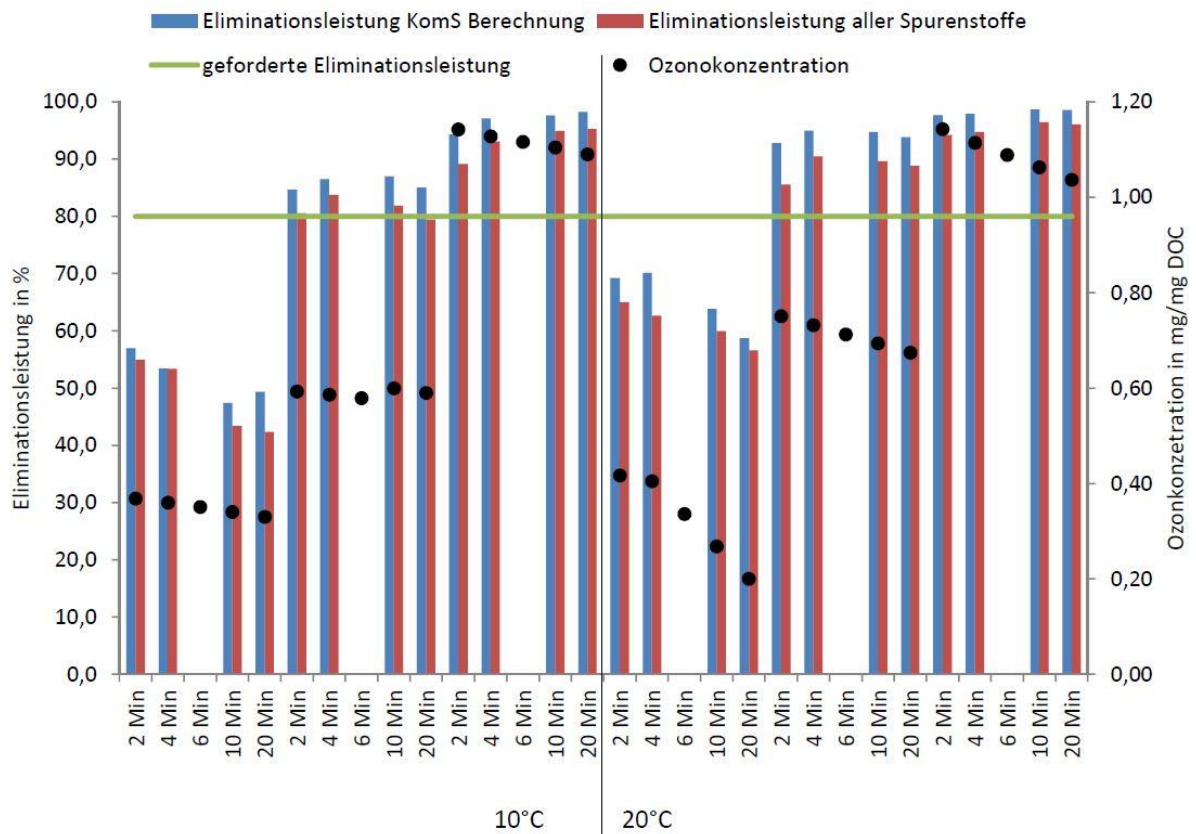


Abbildung 3-2: Resultierende Eliminationsleistung der Proben des LFKW

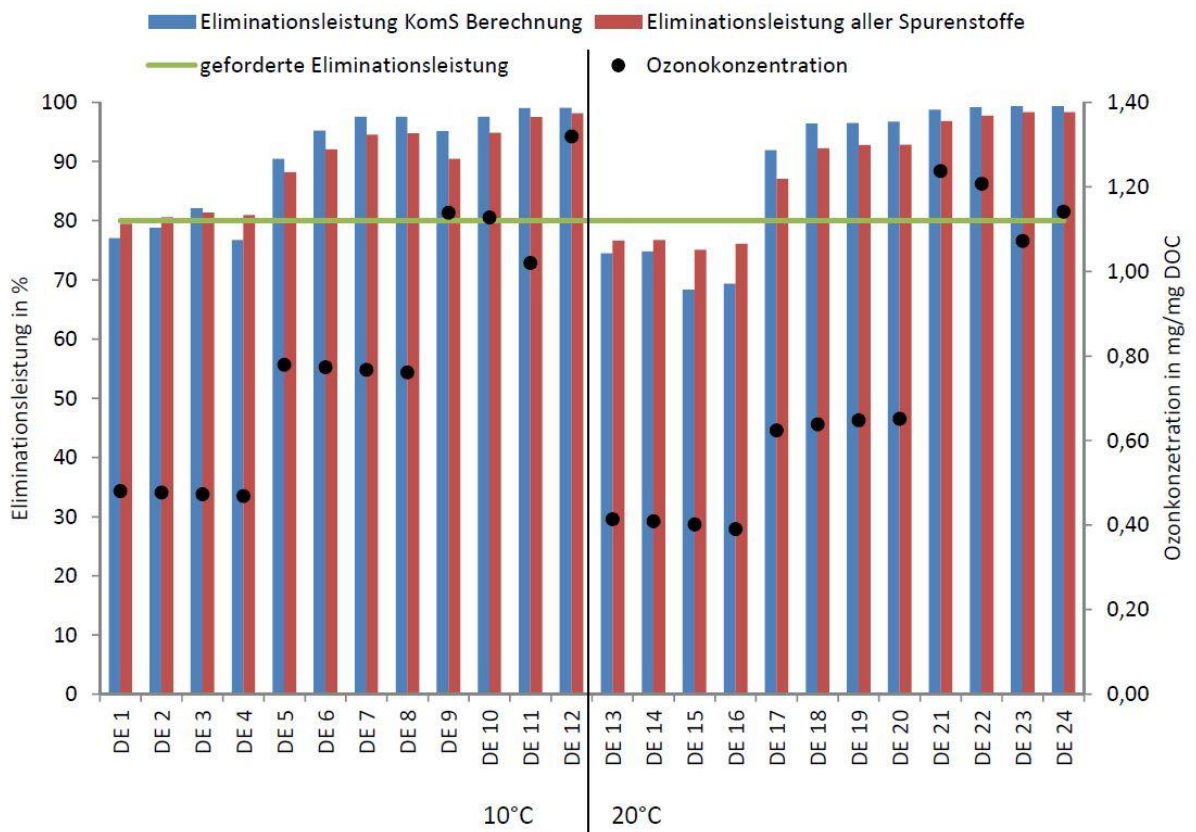


Abbildung 3-3: Resultierende Eliminationsleistung der Proben der Kläranlage Donaueschingen

3 Spurenstoffelimination mittels Ozon

Im ursprünglichen Plan sollte die Ozondosis in Abständen von 0,1 von 0 bis 1 mg O₃/mg DOC variieren. In der Praxis musste dieses Intervall jedoch auf mindestens 0,2 erhöht werden, um zuverlässige Ergebnisse zu gewährleisten. Es ist wichtig zu berücksichtigen, dass Ozon ein flüchtiges Gas ist und die Messunsicherheit bei der Bestimmung der Dosis insbesondere für niedrigere DOC-Werte höher ist. Darüber hinaus ist die Ozondosis an den DOC gekoppelt, welcher manchmal aufgrund der Analysedauer geschätzt werden musste.

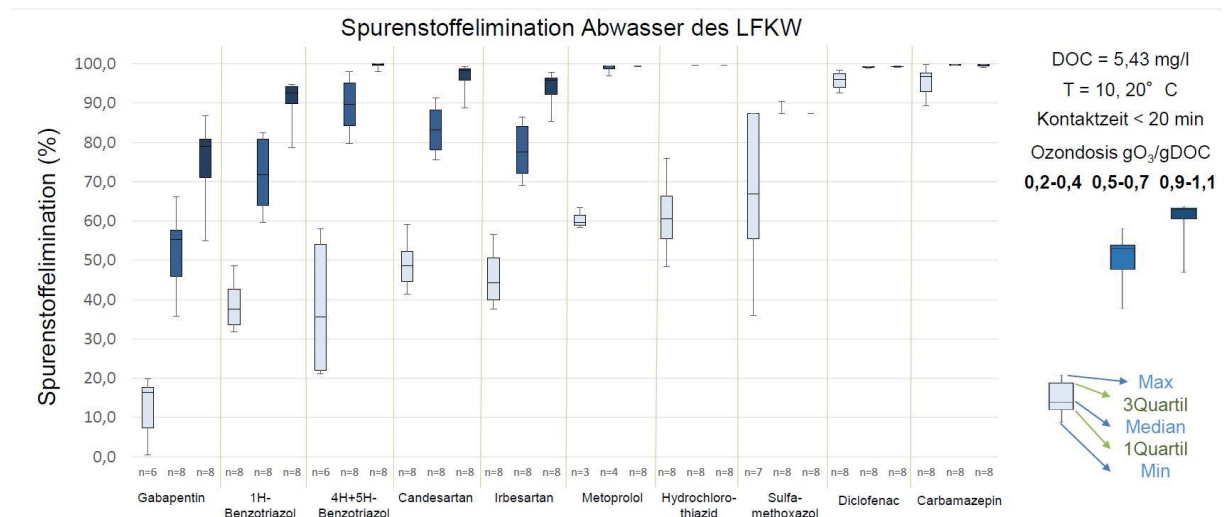


Abbildung 3-4: Entfernung verschiedener Spurenstoffe mit drei verschiedenen Ozondosen des Abwassers LFKW

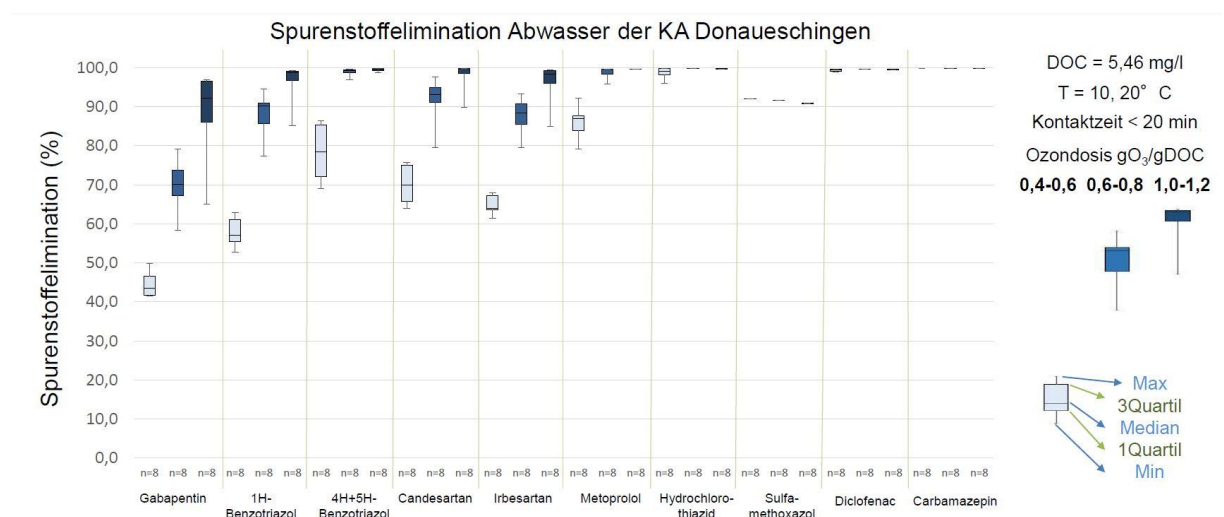


Abbildung 3-5: Entfernung verschiedener Spurenstoffe mit drei verschiedenen Ozondosen des Abwassers Donaueschingen

Im Allgemeinen ist ersichtlich, dass innerhalb dieses Temperatur- und Kontaktzeitrahmens die Ozondosis der wichtigste Faktor ist.

Es ist erwähnenswert, dass diese Eliminationsraten ausschließlich die Spurenstoffentnahme der weitergehenden Behandlungsstufe abbilden. Bei den gesetzlichen Anforderungen auf Landesebene werden der Zulauf der Kläranlage und der Ablauf der weitergehenden Reinigungsstufe berücksichtigt, was zu noch höheren Eliminationsraten führen kann.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse und der Kenntnis der Empfindlichkeit der Eliminierung von Mikroverunreinigungen mit verschiedenen Faktoren wurde die Methodik für den Kombinationsprozess entwickelt.

4 Entwicklung der Methode des Kombinationsverfahrens

Nach dem Einrichten der Ozonierungsmethode muss eine Kombinationsmethode aus Ozon+PAK und Ozon+GAK implementiert werden. Im Folgenden wird die Entwicklung der Methoden beschrieben.

Basierend auf dem ursprünglichen Plan (Abbildung 3-1) sollen verschiedene Dosen von PAK und GAK getestet werden. Dieser Plan berücksichtigt nicht die Kontaktzeit (für den Fall von PAK), die Temperatur und verschiedene Aktivkohleprodukte. Der experimentelle Aufwand für eine zuverlässige Bewertung ist relativ hoch. Aus diesem Grund wurde beschlossen, mithilfe mathematischer Modelle eine Matrix und ein Konzept zu erstellen. Der Vorteil der mathematischen Korrelationen besteht darin, dass dann ein viel größerer Bereich von Schätzungen berechnet werden könnte. Dies würde das Budget des Projekts verbessern und gleichzeitig die Zuverlässigkeit der Ergebnisse erhöhen.

Der SAK_{254} kann sehr schnell gemessen werden und seine Analysekosten sind wirtschaftlich. Um die analytischen Kosten der Versuche niedriger zu halten und das Interpretationstempo zu erhöhen, wurde nur der SAK_{254} in den mathematischen Berechnungen berücksichtigt. Es ist erwähnenswert, dass der SAK_{254} , trotz Korrelationen mit einigen Mikroverunreinigungen, immer noch ein Summenparameter ist. Für den Umfang dieses Projekts wurde jedoch der SAK_{254} als primärer zu berücksichtigender Parameter ausgewählt, da der DOC nach der Ozonierung keine oder nur eine geringfügige Abnahme aufweist.

Da das gesamte Abwasser vor den PAK- oder GAK-Experimenten ozoniert werden musste, würde die Menge des ozonierten Abwassers den Adsorptionsprozess einschränken. Diese Einschränkung besteht im Labormaßstab darin, dass nur bis zu einem bestimmten Abwasservolumen gleichzeitig ozoniert werden kann (bis zu etwa 5 bis 10 Liter). Dies wirkt sich auf das Volumen aus, das zur Durchführung des Kombinationsvorgangs verfügbar ist. Die damit verbundenen Herausforderungen und die vorgeschlagenen Lösungen werden in diesem Kapitel näher erläutert.

4.1 PAK-Methodik

Basierend auf den Vorversuchen wurde die Ozonkontaktzeit auf 20 Minuten festgelegt. Die Adsorption unter Verwendung von Pulveraktivkohle erfolgte nach zwei Methoden.

Bei der ersten Methode wurde eine PAK-Suspension verwendet, die in Abschnitt 4.1.1 erläutert wird. Der Hauptvorteil dieser Methodik war die komfortable Handhabung der Proben. Trotzdem war es aufgrund unterschiedlicher PAK-Eigenschaften für unterschiedliche PAK-Produkte nicht immer möglich, eine homogene Suspension zu erhalten. Dies war der Hauptgrund, warum diese Methode nur in den vorläufigen Vorversuchen verwendet und schließlich durch die Bottle-Point-Methode ersetzt wurde. Diese ist zuverlässiger, da die Aktivkohle direkt in der Flasche gewogen wird, in der das Experiment durchgeführt werden sollte. Die Bottle-Point-Methode kann zudem für PAK als auch für GAK verwendet werden.

4.1.1 PAK-Suspension

Die Suspension wurde mit ultrareinem Wasser und dem ausgewählten PAK-produkt hergestellt. Die PAK muss bei 105 ° C in einem Ofen, vorzugsweise über Nacht, getrocknet und anschließend in einem Exsikkator abgekühlt werden. Eine 5 oder 10 g/L PAK-Suspension wurde in einem 2 L-Becherglas unter Verwendung eines Mischers hergestellt. Für die Aufnahme der Suspension mittels Mikropipetten musste der Mischer eingeschaltet sein, um die Homogenität der Suspension zu gewährleisten.

Die Suspensionskontrolle wurde durchgeführt, um die tatsächliche Menge an PAK, die der Probe gegeben wurde, umzurechnen. Dazu wurden Keramiktiegel in einem Ofen bei 105 ° C getrocknet und anschließend in einem Exsikkator abgekühlt. Das Leergewicht des Tiegels wurde bestimmt und 1 ml der Suspension unter Verwendung einer Mikropipette zugegeben. Die PAK wurde bei 105 °C, vorzugsweise über Nacht, im Ofen getrocknet und anschließend in einem Exsikkator abgekühlt. Das notwendige Suspensionsvolumen wurde neu berechnet, um im Versuch die tatsächlich gewünschte Konzentration zu erreichen.

Während des Vorversuchs wurde die PAK-Suspensionsmethode angewandt und nur das PAK-Produkt "PAK-A" verwendet. Der Vorversuch bestand aus einem Test mit fester PAK-Dosis (10 mg PAK/l) und 6 verschiedenen Ozondosen (0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 und 0,9 mgO₃/mg DOC) und zwei Tests mit fester Ozondosis (0 und 0,3 mg O₃/mg DOC) und 6 verschiedenen PAK-Dosen (0, 10, 20, 40, 70 und 100 mg PAK/l). Die tatsächlichen Dosen wurden im Anschluss an den Versuch wie folgt ermittelt: Für die feste Dosis von PAK betrug der neu berechnete Wert 8,43 mg PAK/l, und für die feste Dosis von Ozon betrugen die neu berechneten Werte 0 und 0,33 mgO₃/mg DOC.

Für die Ozonierung wurde eine Kontaktzeit von 20 min festgelegt. Nach Ablauf der Zeit wurden alle Proben in der gleichen Konzentration gequenchet. Die Menge an Quenchmaterial, die für die höhere Ozondosis erforderlich war, wurde zu jeder Probe volumenproportional hinzugefügt. Dies war notwendig, da das Quenchmaterial den Wert des SAK₂₅₄ beeinflussen kann. Während der Adsorptionsphase wurden die Proben in einem Kühlschrank mit Magnetrührern bei 10 °C und 120 U/min mit einer Kontaktzeit von 30 min gerührt.

Abbildung 4-1 gibt einen Überblick über die SAK₂₅₄-Reduktion bei unterschiedlicher Ozondosis. Für diesen Test wurden 10 bzw. 8,34 mg PAK/l dosiert.

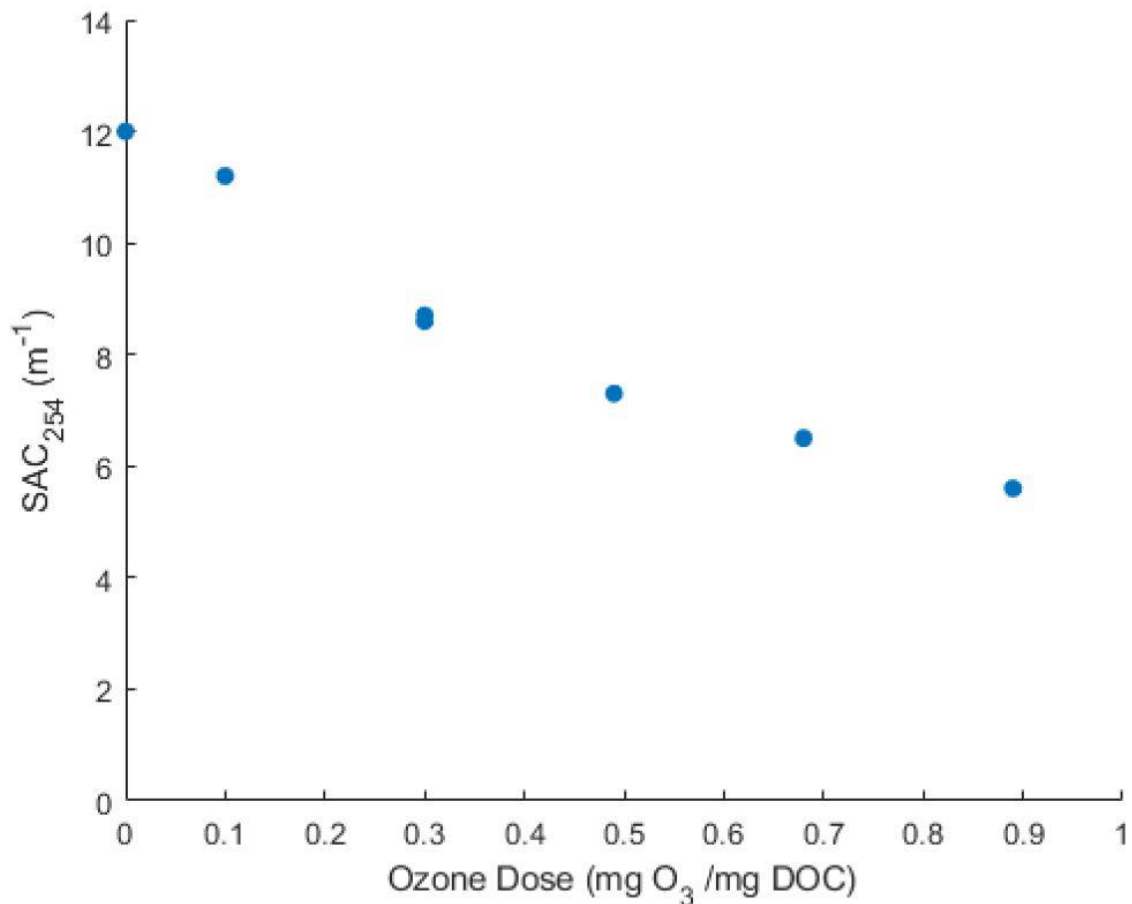


Abbildung 4-1: SAK_{254} nach Ozonierung und Adsorption mit 8,34 mg PAK/l.

Die versuche wurden mit der geringsten PAK Konzentration von 10 mg PAK/l durchgeführt. Bei einer Ozondosis von 0,89 mgO₃/mg DOC wurde ein SAK_{254} von 5,6 m⁻¹ gemessen, was eine Verringerung des Ausgangswerts um 58 % bedeutet. Für die Dosen 0,1 und 0,3 betrug die Reduktion 16 bzw. 34 %. Für die nachfolgenden Experimente wurde eine Dosis um 0,15 - 0,17 mgO₃/mg DOC verwendet. In diesem Bereich war zu erwarten, dass der Ozoneffekt zwar noch spürbar ist, aber nicht so stark, dass der Adsorptionseffekt nicht mehr bewertet werden kann.

In Abbildung 4-2 ist eine weitere Möglichkeit dargestellt, den Ozonierungseffekt zu bewerten.

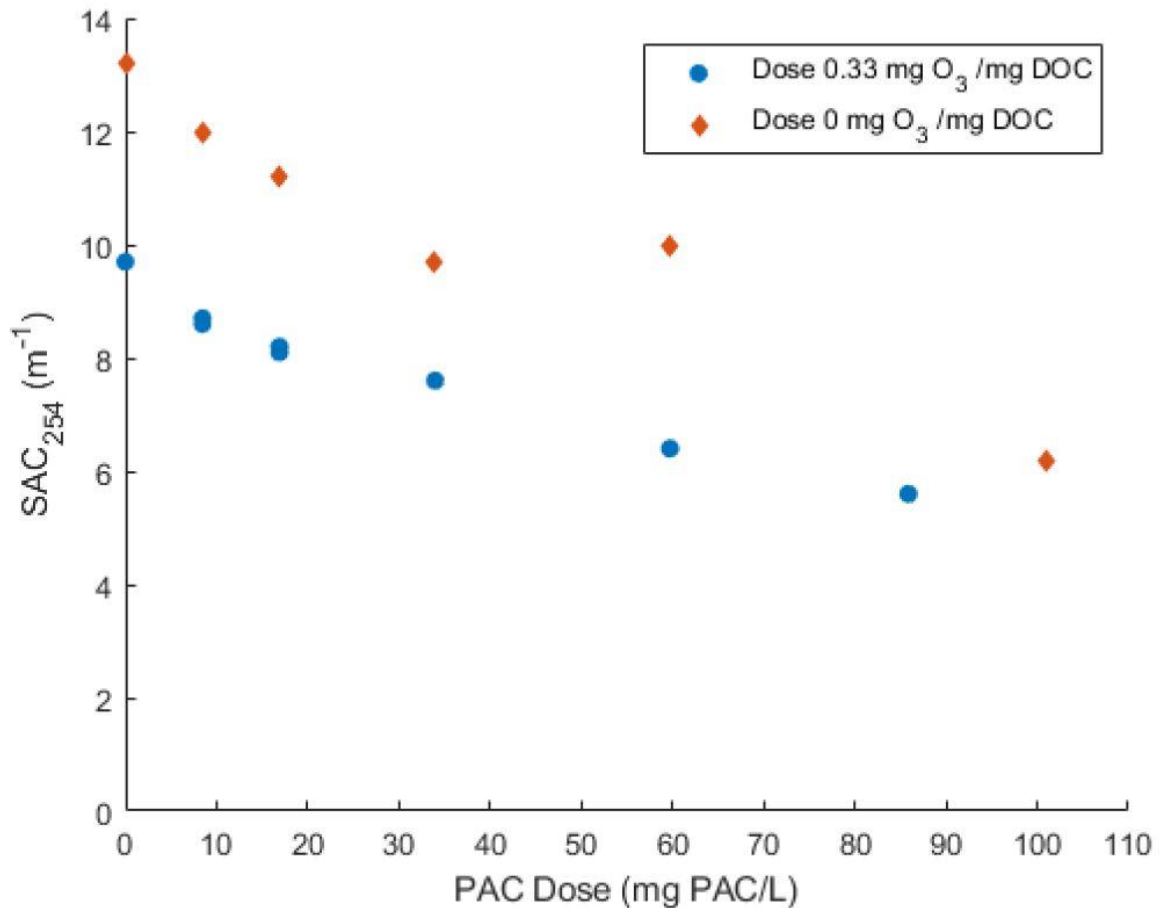


Abbildung 4-2: SAK₂₅₄ nach Ozonierung und Adsorption.

Nach der Ozonierung mit 0,3 mg O₃/ mg DOC konnte der SAK₂₅₄ um etwa 30% reduziert werden. Der Zweck der Bewertung verschiedener PAK-Dosen bestand darin, die signifikanteste Verringerung unter Verwendung der Kombination von Ozon und Adsorption zu ermitteln, um anschließend eine Gleichgewichtsisotherme zu erzeugen. Die Ergebnisse verdeutlichen jedoch, dass der gewählte PAK-Bereich sehr eng und für eine Isothermenbestimmung nicht geeignet war. Wie in Abbildung 4-2 dargestellt, folgt der Messwert bei 60 mg PAK/l nicht der Trendlinie, was auf einen möglichen Fehler während der Dosierung des PAK hinweist.

Die nachstehend aufgeführten Aspekte können Einfluss auf die PAK-Dosiermenge bei Verwendung einer PAK-Suspension haben:

- Die Position und Tiefe, an der die Suspension mit der Mikropipette aus dem Becher entnommen wurde.
- Das mit der Mikropipette aufgenommene Suspensionsvolumen im Vergleich zu dem Gesamtvolumen der Mikropipette.
- Das Tempo, mit dem die Suspension aufgenommen wurde, sowie der Durchmesser der Öffnung der Mikropipette.

- Das Tempo, mit dem die Suspension von der Pipette zur Probe hinzudosiert wird und die Neigung der Mikropipette. Wenn dies zu langsam erfolgt, kann etwas PAK an den Wänden der Mikropipette zurückbleiben.
- Das im Becherglas verbleibende Suspensionsvolumen beeinflusst die Hydrodynamik, die Zentrifugalkraft und anschließend die Partikelgrößenverteilung in der Suspensionslösung.
- Die Geschwindigkeit des Mischers, die auch den oben genannten Effekt verursacht.
- Die Zeit zwischen der Vorbereitung und der Entnahme der Suspension. Die richtige Dispersionszeit hängt von den jeweiligen PAK-Eigenschaften ab. Wenn sie zu kurz ist, wird möglicherweise keine vollständige Dispersion erreicht. Andererseits kann eine zu lange Zeit Oxidationsprozesse verursachen und die Eigenschaften der PAK ändern.

Aus den oben genannten Gründen wurde beschlossen stattdessen eine Bottle-Point-Methode zu verwenden. Im nächsten Kapitel wird dieses Verfahren näher erläutert.

4.1.2 PAK Bottle-Point-Methode

Die Aktivkohle wurde unter Verwendung einer KERN-Analyseskala ACS 320-4 mit einer Gewichtskapazität von 320 g und einer Ablesbarkeit von 0,1 mg eingewogen. Um ein zuverlässiges Ergebnis zu erhalten, wurde keine Massen <10 mg verwendet. Sobald die Aktivkohle gewogen war, blieb die Flasche geschlossen. Die PAK wurde mit einigen Millilitern hochreinem Wasser gewässert, um sicherzustellen, dass alle Poren mit Wasser benetzt sind. Für die Umrechnung der endgültigen Aktivkohledosis wurden Feuchte- und Trockengehalt bestimmt. Während der Vorversuche wurden drei PAK Produkte verwendet ("PAK-A", "PAK-B" und "PAK-C"). Es wurden drei Produkte anstelle von nur einem verwendet, da der geeignete Bereich für die PAK Dosierung zwischen unterschiedlichen Produkten variieren kann.

Es wurden sieben PAK-Dosen verwendet (100, 200, 400, 700, 1.000, 3.000 und 5.000 mg PAK/l). Die Dosen 100, 200 und 400 wurden fünfmal und die Dosen 700, 1.000, 3.000 und 5.000 dreimal durchgeführt. Die entsprechende PAK wurde erst eingewogen, und anschließend der Wassergehalt bestimmt, um die tatsächliche Dosis zu definieren. Der Wassergehalt betrug 8,74% für PAK-A, 5,05% für PAK-B und 1,50% für PAK-C. Der Einfachheit halber wurde während dieser Vorversuche das Abwasser nicht ozoniert, sondern lediglich das Quenchingmaterial volumenproportional zur höheren Dosis des vorhergehenden Vorversuches hinzugefügt. Die gewünschte Temperatur zu Beginn der Versuche betrug 10 °C, was repräsentativ für die Betriebsbedingungen einer Kläranlage ist. Aufgrund technischer Probleme musste sie jedoch auf 20 °C erhöht werden. Nach dem Experiment wurde festgestellt, dass sich PAK am magnetischen Rührfisch abgesetzt hatte. Da die Größe der Magnete im Vergleich zum in jeder Probe verwendeten Abwasservolumen (100 ml) berücksichtigt wird, kann die PAK zu Kreuzkontaminationen führen. Der Mischmechanismus wurde daher auf einen horizontalen Schüttler geändert. In Abbildung 4-3 ist der SAK₂₅₄-Rückgang nach der Adsorption unter Verwendung der drei verschiedenen Produkte dargestellt.

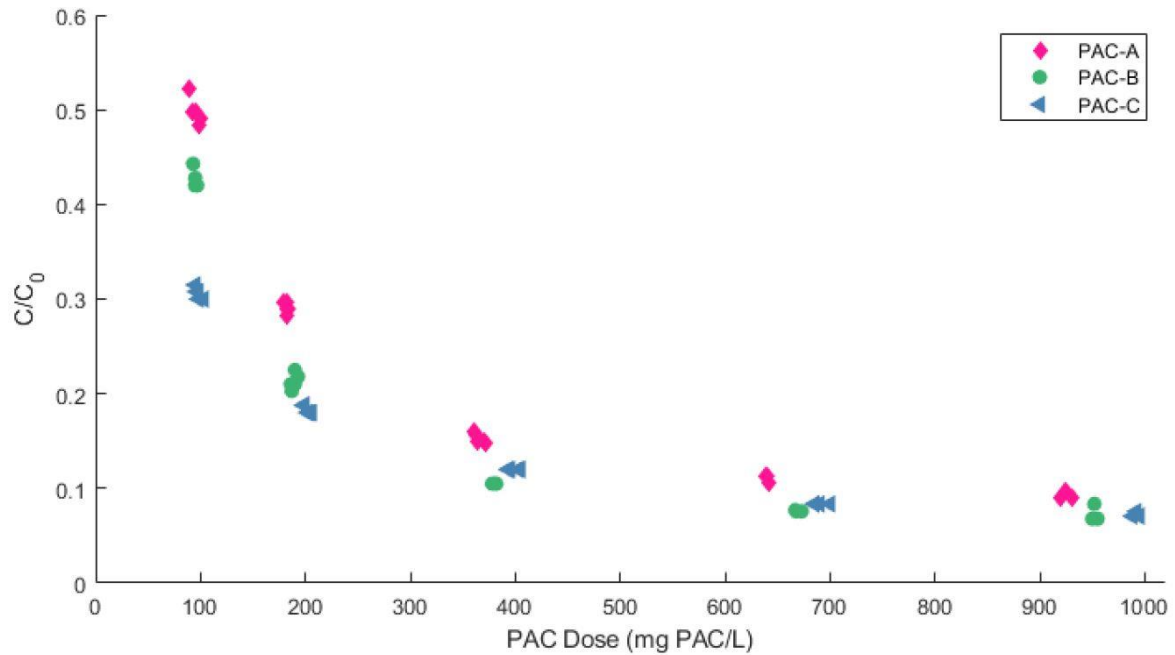


Abbildung 4-3: SAK₂₅₄ C/C₀ nach Adsorption unter Verwendung einer PAK-Dosis zwischen 100 bis 1000 mg PAK/l.

PAK-A wies im Vergleich zu den anderen PAK-Produkten die geringste Adsorptionsleistung auf. Unter Verwendung einer Dosis von 100 mg PAK/l konnte eine Reduktion des SAK₂₅₄ um mindestens 50 % erzielt werden. Die SAK₂₅₄-Werte für PAK-B und PAK-C waren ab einer Konzentration von 200 mg PAK/l ähnlich. Auffällig ist der hohe Unterschied bei geringen PAK-Dosen. Bei einer Konzentration von 100 mg PAK/l weist PAK-B eine durchschnittliche SAK₂₅₄-Entnahme von 57,3 % auf, während PAK-C eine Entnahme von 69,4 % aufweist. PAK-C weist somit auch bei niedrigen Dosen eine gute Adsorptionsleistung auf. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde beschlossen, PAK im Konzentrationsbereich von 50 bis 1000 mg PAK/l einzusetzen.

4.2 GAK-Methodik

Die Adsorption mit granulierter Aktivkohle erfolgte mit dem in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Bottle-Point-Methode. GAK musste jedoch mit einem Vibrationssiebschüttler gesiebt werden, um eine homogenere Partikelgröße zu erhalten. Es wurden neun Siebe verwendet, die alle nach DIN 4188 hergestellt wurden. Die verwendete Sieböffnungen betrugen 2,5, 1,6, 1,4, 1,25, 1,0, 0,9, 0,71, 0,63 und 0,56 mm. Während dieses Vorversuches wurden drei GAK-Produkte verwendet ("GAK-A", "GAK-B" und "GAK-C") untersucht.

Alle verwendeten Produkte lagen im Größenbereich von 8x30, was bedeutet, dass die überwiegende Mehrheit der Partikel größer als 30 US Mesh (0,60 mm) und kleiner als 8 US Mesh (2,36 mm) ist. Abbildung 4-4 zeigt die kumulative Partikelgrößenverteilung für die drei verschiedenen Produkte.

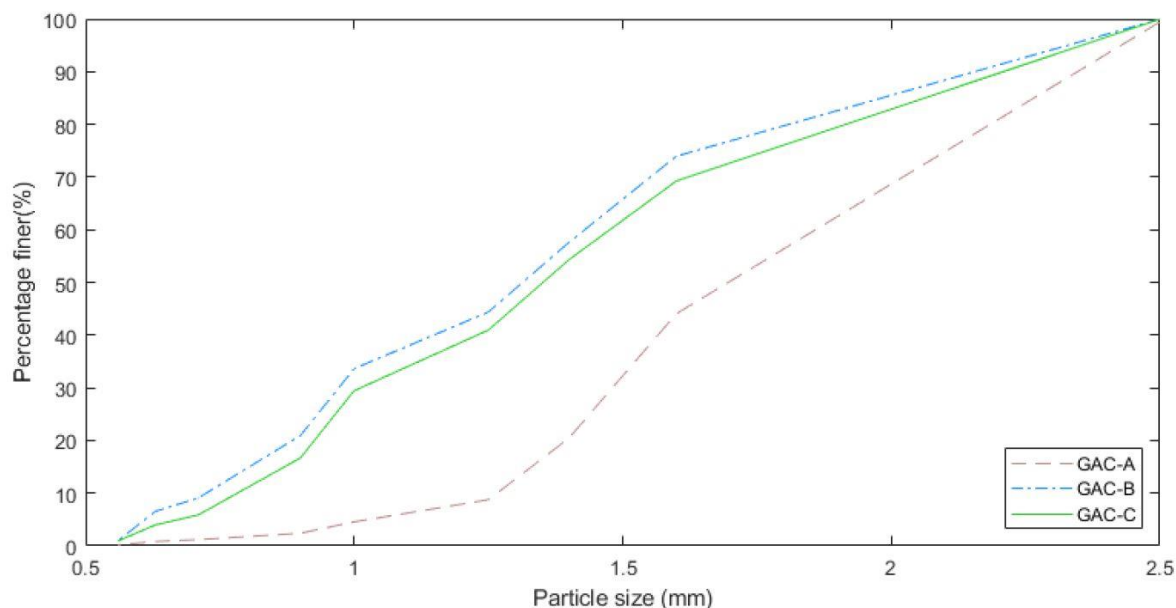


Abbildung 4-4: Partikelgrößenverteilung der drei verschiedenen GAK-Produkte

Es ist ersichtlich, dass bis auf GAK-A alle die gleiche Partikelgrößenverteilung aufweisen. Da kein Sieb zwischen 2,5 und 1,6 mm vorhanden war, konnte dieser Bereich nicht näher untersucht werden, obwohl dies in Bezug auf Größenintervall und Massenanteil relevant gewesen wäre (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Massenanteil pro Bereich für verschiedene GAK-Produkte

Bereich (mm)	GAK-A	GAK-B	GAK-C
>2,5	0,006	0,000	0,001
1,6-2,5	0,554	0,260	0,307
1,4-1,6	0,236	0,164	0,149
1,25-1,4	0,117	0,132	0,134
1,0-1,25	0,042	0,107	0,115
0,9-1,0	0,022	0,127	0,128
0,71-0,9	0,012	0,118	0,108
0,63-0,71	0,004	0,025	0,019
0,56-0,63	0,006	0,056	0,031
<0,56	0,002	0,009	0,009

Unter Berücksichtigung der Daten aus der Tabelle 4-1 wurde GAK mit einer Partikelgröße zwischen 1,4-1,6 mm für die weiteren Experimente ausgewählt, da dieser Bereich den zweitgrößten Massenanteil in zwei der drei Produkte aufwies.

GAK-Laborversuche werden normalerweise unter Verwendung von Filtersäulenversuchen im Labormaßstab durchgeführt. In dieser Studie wurden alle Proben unter Verwendung der Bottle-Point-Methode durchgeführt. Das Hauptproblem bei den Filtersäulen besteht darin, dass eine große Menge an Abwasser notwendig ist, die in diesem Fall aufgrund der begrenzten Starkwasservolumina nicht verfügbar war.

4.2.1 GAK-Dosisbereich

In den ersten Vorversuchen sollte ein für die Aufnahme einer Isotherme geeigneter Bereich ermittelt werden. Für diese Vorversuche wurden drei Produkte verwendet: GAK-A, GAK-B und GAK-C. Es wurden vier GAK-Dosen von 50, 100, 200 und 400 mg GAK/l verwendet. Während dieses Vorversuches wurden die Flaschen vertikal auf den horizontalen Schüttler gestellt. Es wurde festgestellt, dass einige GAK-Partikel aufschwammen und der Kontakt zwischen dem Abwasser und den GAK-Partikeln im Bodensatz begrenzt war. Abbildung 4-5 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.

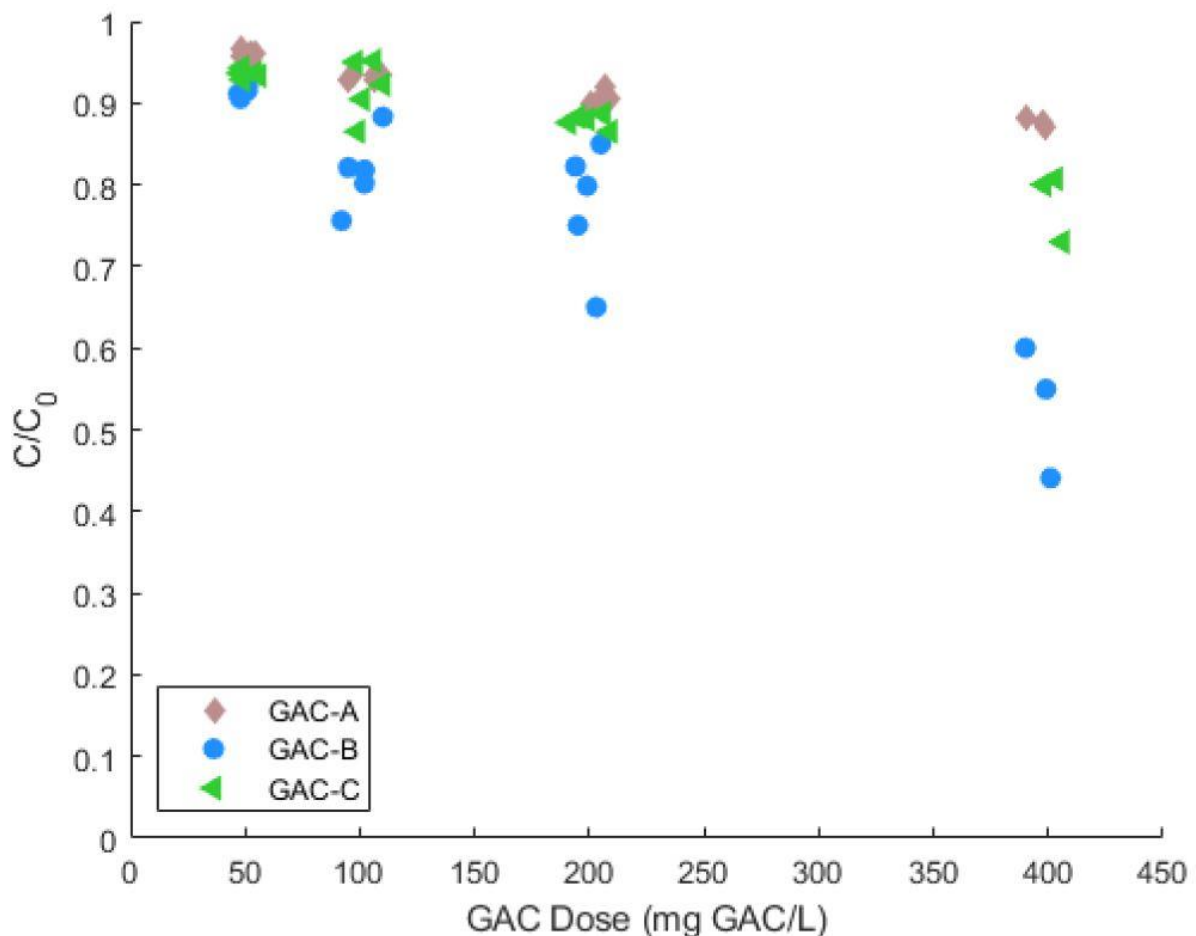


Abbildung 4-5: SAK_{254} C/C_0 nach 48 h mit einer GAK-Dosis zwischen 50 und 400 mg GAK/l.

Der SAK_{254} -Wert für das Abwasser betrug $13,86 \text{ m}^{-1}$. Mit GAK-A war keine signifikante Reduktion erzielt werden. Selbst mit seiner höheren Dosis betrug die Reduktion lediglich 12,8 %. Die GAK mit der besten Leistung war GAK-B. Nach der Adsorption wurde ein SAK_{254} -Wert von $6,13 \text{ m}^{-1}$ erzielt, was einer Entnahme von 55,9 % entsprach. Trotzdem ist diese Reduktion nicht ausreichend und das Intervall zwischen der GAK-Dosierung ist nicht groß genug, um eine Isotherme zu berechnen. Zudem müssten höhere Dosen verwendet werden.

4.2.2 GAK-Misch- und Kontaktzeit

Das Mischen ist ein wesentlicher Bestandteil des Adsorptionsprozesses. Aus diesem Grund wurden zwei Mischmethoden getestet. Zum Mischen wurden ein horizontaler Schüttler und ein Rotator verwendet (Abbildung 4-6).



Abbildung 4-6: Rotator

Die Proben wurden auf dem horizontalen Schüttler überwacht und die Drehzahl so eingestellt, dass keine Bewegung der GAK-Partikel erkennbar war. Bei Drehzahlwerten über 70 würden sich die Partikel in der Flasche bewegen, weshalb für den Horizontalschüttler eine Mischgeschwindigkeit von 60 U/min gewählt wurde. Diesmal wurden die Flaschen horizontal auf den Schüttler gestellt, um den Abrieb von GAK-Partikeln sowie eine bessere Verteilung der hydrodynamischen Grenzschicht um die GAK-Partikel innerhalb der Bulklösung zu minimieren. Die im Rotator verwendete Geschwindigkeit betrug 25 U/min.

Im Vergleich lieferte der Rotator aufgrund der höheren dynamischen Bewegung in der Probe bessere Ergebnisse. Die GAK-Partikel wurden im gesamten abwasserhaltigen Rohr verteilt. Trotzdem wurde beschlossen, den horizontalen Schüttler weiter zu verwenden, da die Proben einfacher zu handhaben waren und die Verwendung des Rotators hinsichtlich Probenvolumen und -anzahl begrenzt war.

Abbildung 4-7 zeigt das Adsorptionsverhalten über die Zeit. Eine Blindprobe lief immer entlang der GAK-Proben. Es ist ersichtlich, dass der SAK_{254} des Abwassers über die Zeit ähnlich blieb.

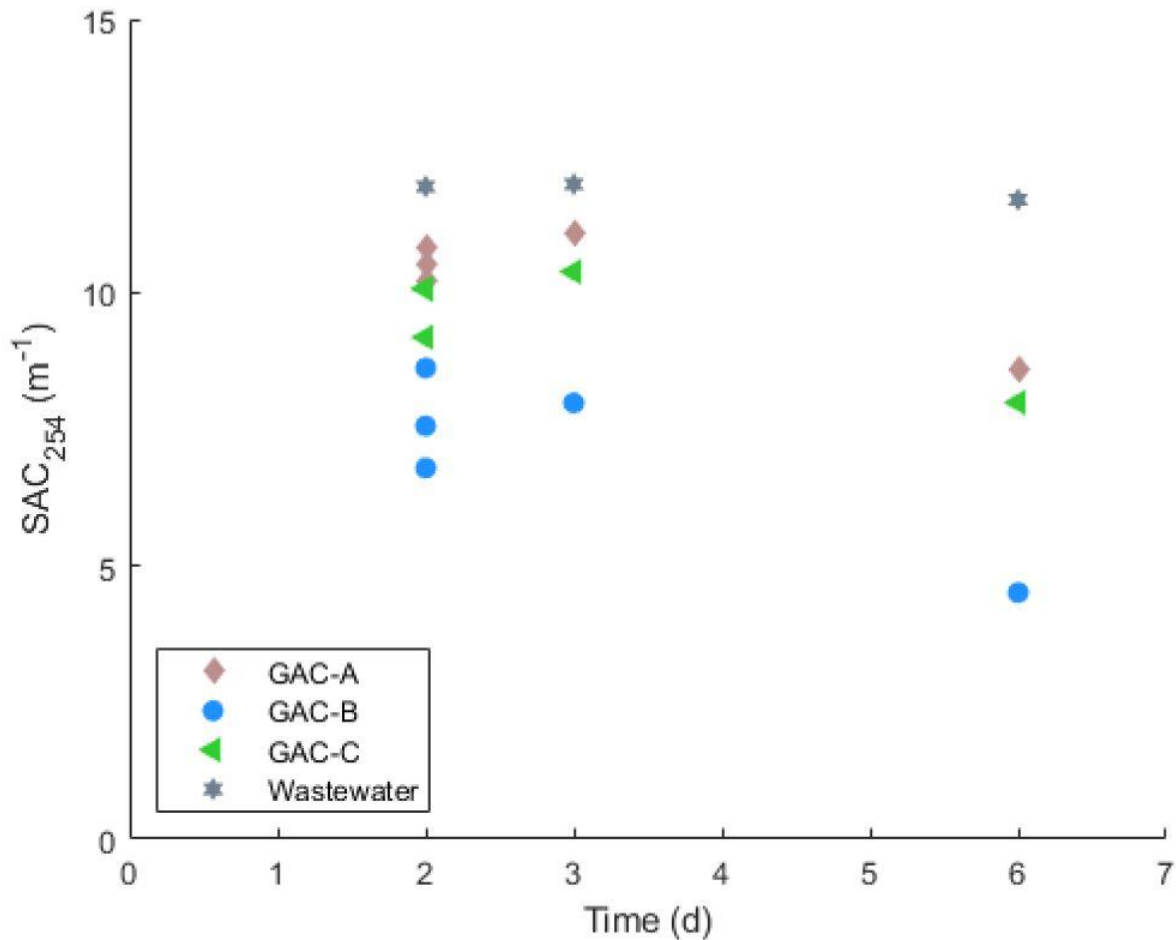


Abbildung 4-7: SAK_{254} nach Adsorption unter Verwendung einer GAK-Dosis von 200 mg GAK/l über die Zeit.

Der Unterschied zwischen zwei und drei Tagen war nicht signifikant. Der Rückgang nach sechs Tagen könnte auch durch mikrobiologische Aktivität verursacht worden sein. Mikroorganismen können auf GAK einen Biofilm bilden, der die Reduktion erhöhen kann, allerdings in der Kontrollprobe nicht sichtbar ist. In anderen Experimenten innerhalb des Instituts, die in dieser Studie nicht erwähnt werden, wurde gezeigt, dass eine Kontaktzeit von 48 Stunden ausreichend ist. Mit zwei bis drei Tagen ist somit die gleiche SAK_{254} -Reduktion zu erwarten. Bei längeren Intervallen ist nicht klar, ob die Reduktion nur auf Adsorption oder auch auf biologische Aktivität zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde für alle anstehenden Experimente eine Kontaktzeit von 48 Stunden festgelegt.

4.2.3 GAK Partikelgröße und Dosisbereich

Die Partikelgröße spielt eine wichtige Rolle bei der Adsorption. Während dieses Vorversuchs sollte der Effekt unterschiedlicher Partikelgrößen untersucht werden. Es wurden zwei Bereiche ausgewählt: einmal von 1,4 bis 1,6 mm und ein kleinerer Bereich von 0,56 bis 0,63 mm.

Parallel dazu wurde auch der Dosisbereich bewertet. Es wurden im großen Bereich (1,4 bis 1,6 mm) sechs Dosen untersucht: 200, 400, 700, 1.500 und 5.000 mg GAK/l in Dreifachbestimmung und 20.000 mg GAK/l nur ein Mal pro Produkt. Im kleinen Bereich (0,56 bis 0,63 mm) wurden vier Dosen untersucht: 200, 700 und 1.500 mg GAK/l in Dreifachbestimmung und 5.000 mg GAK/l nur ein Mal pro Produkt. Für GAK-A wurde 1.500 mg GAK/l nur einmal untersucht und 5.000 mg GAK/l konnten aufgrund der Verfügbarkeit der GAK nicht untersucht werden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

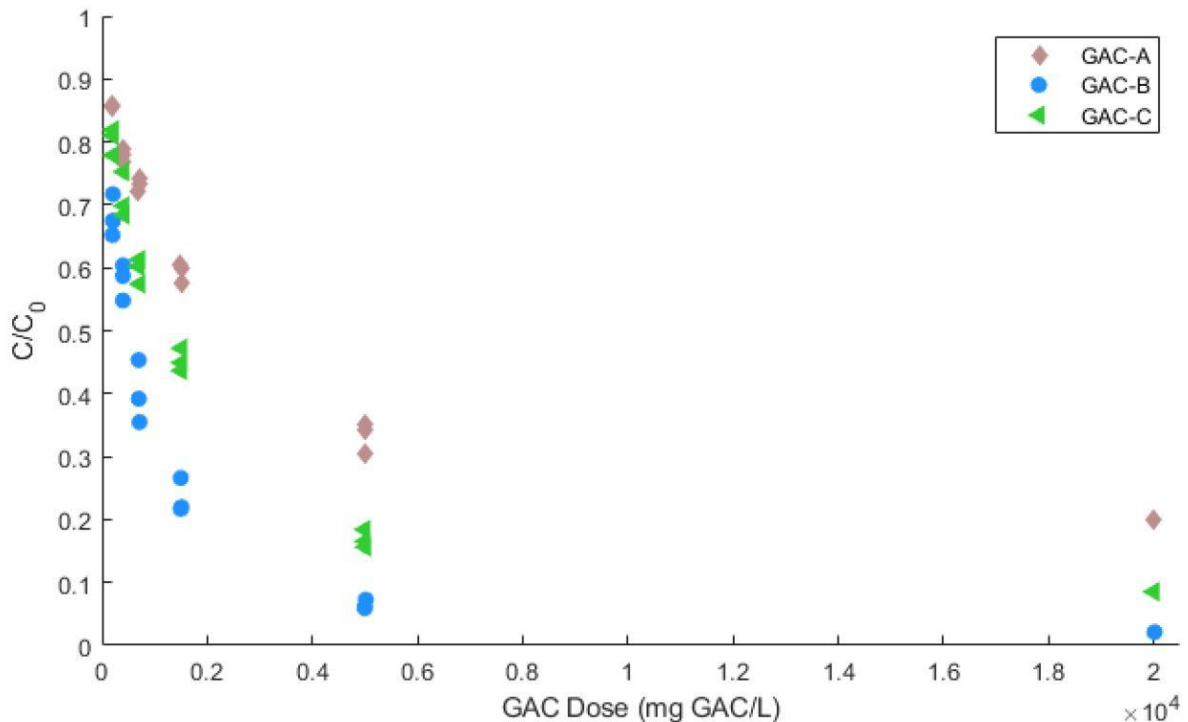


Abbildung 4-8: $SAK_{254} C/C_0$ nach 48 Stunden unter Verwendung von GAK im Partikelgrößenbereich von 1,4 bis 1,6 mm.

GAK-A ist unabhängig von der Dosis die GAK mit der geringsten Adsorptionsleistung hinsichtlich des SAK_{254} . Der SAK_{254} -Wert für GAK-B unter Verwendung einer Dosis von 20.000 mg GAK/L lag mit $0,2 \text{ m}^{-1}$ unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Trotz dieser Ergebnisse, die auf einen guten Arbeitsbereich hinweisen, mussten die Vorversuche wiederholt werden, da sich während der Versuchsdurchführung bei hohen GAK-Dosen Aktivkohle in Pulverform auf den Wänden der Flaschen ablagerte und eine ölige Schicht zu sehen war (Abbildung 4-9).

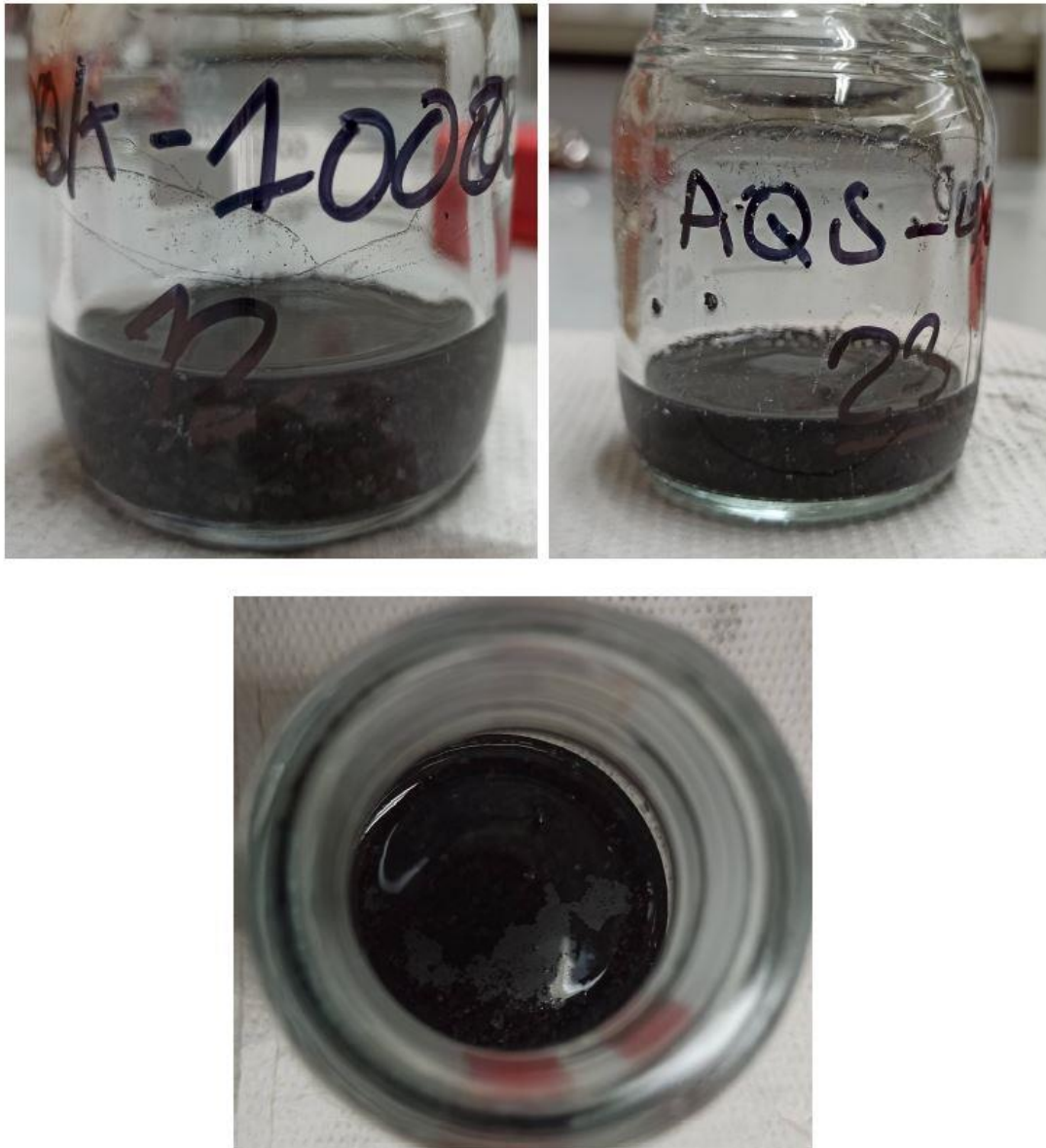


Abbildung 4-9: GAK in Pulverform auf die Wände (Bilder oben) und eine öl-ähnliche Schicht in den Proben (Bild unten).

Es wurde beschlossen, die GAK zu waschen, um mögliche Störungen durch feine Partikel zu vermeiden. Darüber hinaus werden in der großtechnischen Praxis, bei der es sich um einen Durchfluss durch das System handelt, diese feinen Partikel ebenfalls weggespült.

Ein Vergleich zwischen den Partikelgrößenbereichen ist in Abbildung 4-10 zu sehen. Der Einfachheit halber sind in der Grafik nur GAK-A und GAK-B dargestellt.

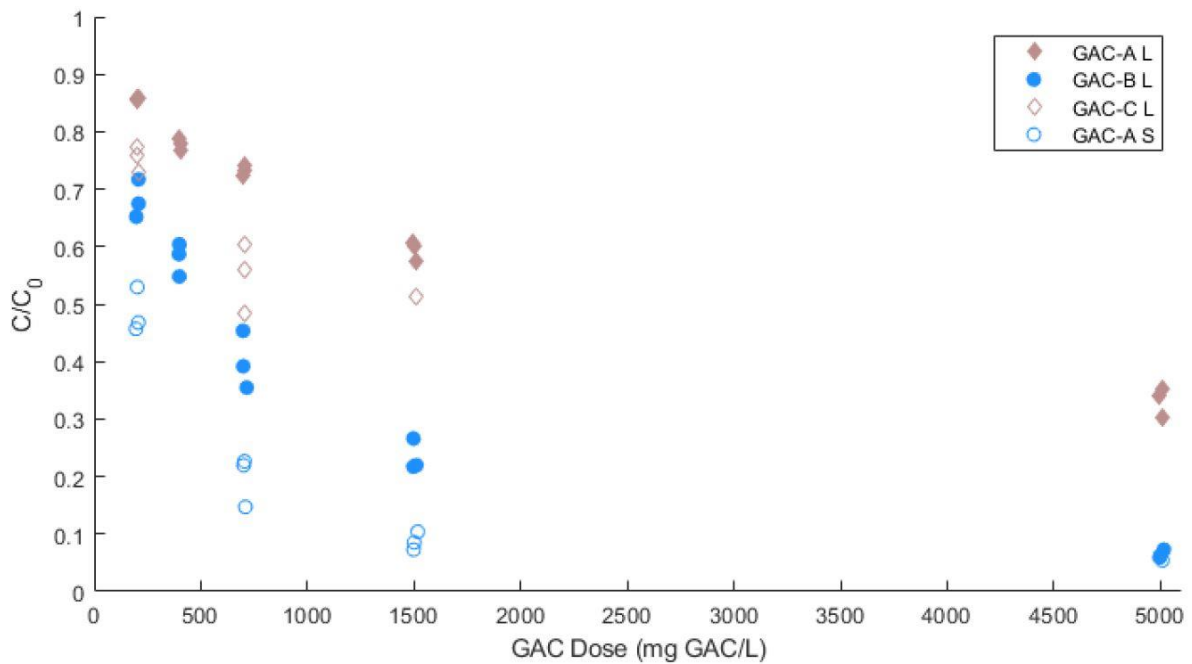


Abbildung 4-10: SAK_{254} C/C_0 nach Adsorption unter Verwendung von GAK-A und GAK-B in verschiedenen Partikelgrößenbereichen. L bedeutet großer Bereich (1,4 bis 1,6 mm) und S kleiner Bereich (0,56 bis 0,63 mm).

Wie erwartet wird unter Verwendung eines kleineren Bereichs eine bessere Adsorption erhalten. Man könnte auch sagen, dass die Kurve nur nach unten verschoben ist, ihr Verhalten jedoch gleichbleibt.

4.2.4 GAK gewaschen und Dosisbereich angepasst

Wie in Abschnitt 4.2.3 erläutert, wurde während des Tests eine Schicht aus feiner GAK beobachtet. Es wurde beschlossen, den ausgewählten Bereich mit hochreinem Wasser zu spülen, um den gesamten Staub und die GAK in Pulverform zu entfernen. Es wurde mit hochreinem Wasser gespült bis das Wasser klar wurde. Die gespülte GAK wurde über Nacht in einen Ofen bei 105 ° C gestellt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit diesen Vorversuchen sollte der Einfluss des Waschens bei unterschiedlichen Dosen und mit unterschiedlichen Produkten bewertet werden. Es wurden vier Dosen verwendet: 700, 1.500, 5.000 und 20.000 mg GAK/l. Die Abbildung 4-11 zeigt einen Vergleich der Adsorption mit gewaschener und ungewaschener GAK.

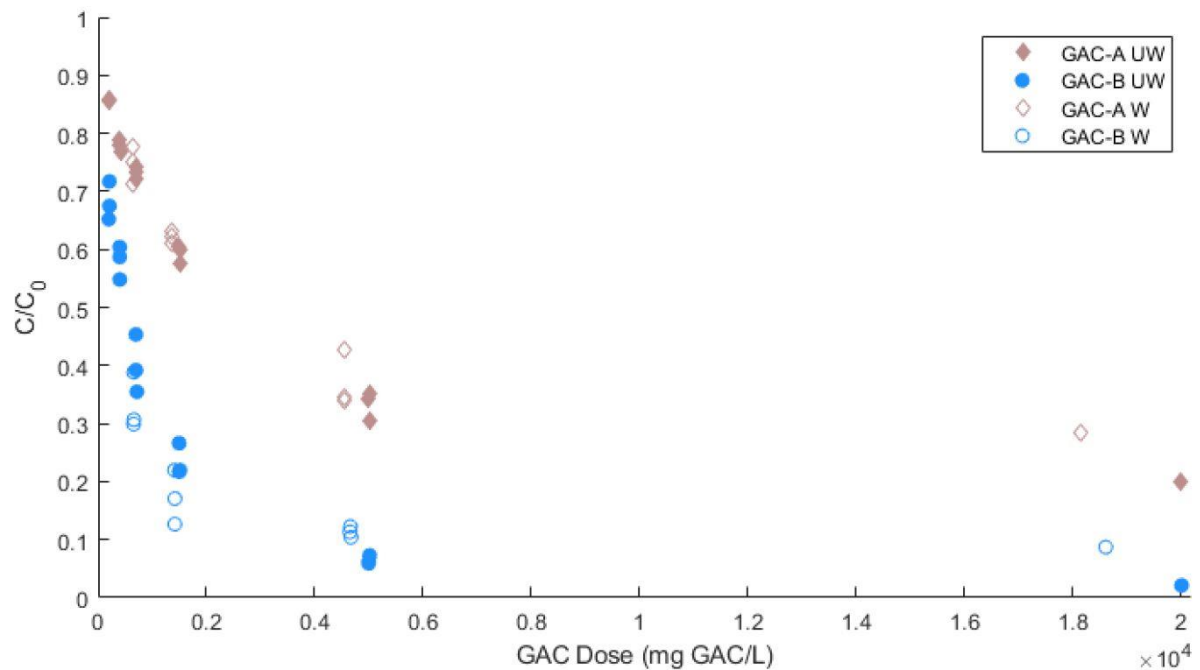


Abbildung 4-11: Vergleich von SAK_{254} C/C_0 nach Adsorption unter Verwendung von gewaschener und ungewaschener GAK. UW bedeutet ungewaschen und W gewaschen.

Abbildung 4-11 der Einfachheit halber nur PAK-A und PAK-B zeigt. Es ist ersichtlich, dass GAK-B immer noch die Aktivkohle mit besserer Leistung ist. Trotz des Waschens der feinen Partikel nahm die Abweichung der Dreifachproben nicht ab. Die Abweichung ist daher wahrscheinlich nicht auf das Vorhandensein feiner Partikel zurückzuführen, sondern hauptsächlich auf die unterschiedliche Form und mögliche Inhomogenität der GAK-Partikel jedes GAK-Produkts.

Obwohl der Waschprozess keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionsleistung der Kohlen hatte, wurden weitere Experimente aus den zuvor genannten Gründen mit gewaschener GAK durchgeführt.

5 Mathematische Berechnungen des Kombinationsverfahrens

Die Auswahl der Aktivkohle, unabhängig von ihrer Form (pulverisiert oder granuliert), erfolgte unter Verwendung der Gleichgewichtsisothermen. Sobald das Produkt ausgewählt war, wurden Kinetik Versuche für verschiedene Aktivkohledosen durchgeführt. Die Auswahl und Charakterisierung erfolgte mit ozonisiertem Abwasser vom LFKW. Der gemessene Parameter war der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK_{254}).

Es ist erwähnenswert, dass ein fiktiver Ansatz zur Bestimmung der Isothermenparameter verwendet werden muss, da eine vollständige Eliminierung des SAK_{254} nicht möglich ist (Worch, 2012).

5.1 PAK-Isothermen und Kinetik

Wie zuvor erläutert, wurden zur Auswahl des PAK mit der besten Leistung Isothermexperimente durchgeführt und der Isothermenparameter für jedes Produkt gemäß der Freundlich-Isotherme gemäß fiktivem Ansatz (K. Johannsen und E. Worch, 1994) berechnet.

Abbildung 5-1 zeigt die Isothermenkurven mit einem nicht ozonierten Abwasser, während Abbildung 5-2 die Isotherme für das Kombinationsverfahren zeigt.

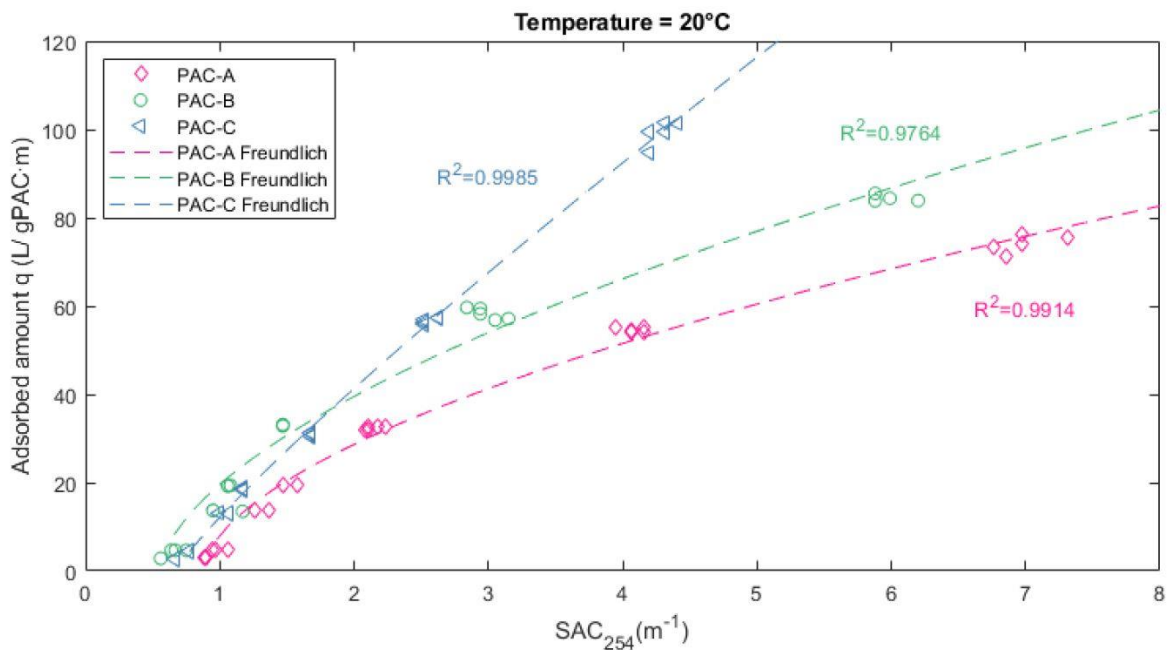


Abbildung 5-1: PAK-Isothermen mit nicht ozoniertem Abwasser

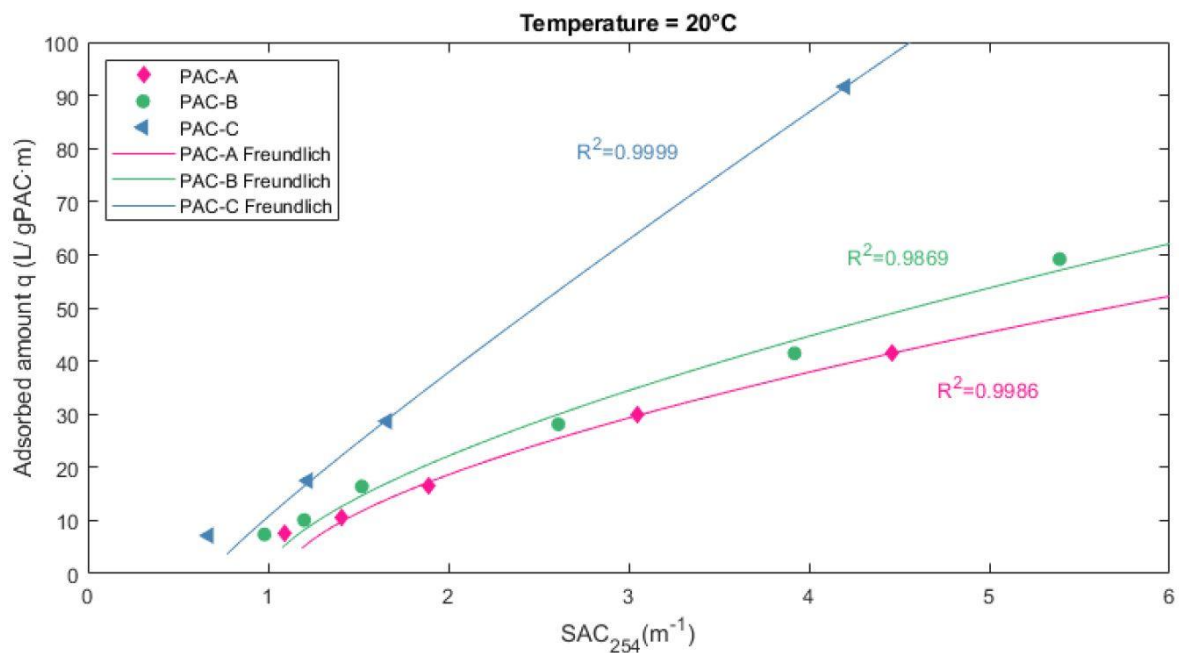


Abbildung 5-2: PAK-Isothermen mit ozoniertem Abwasser

Wie in beiden Diagrammen zu sehen ist, ist PAK-C unabhängig von der Ozonierung das leistungstärkste PAK-Produkt. Die Isothermenparameter für beide Fälle sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1: PAK-Isothermenparameter

PAK Produkt	nicht ozoniertes Abwasser		Kombinationsverfahren	
	K	n	K	n
PAK-A	26,85	0,5729	19,68	0,6130
PAK-B	31,86	0,5914	21,84	0,6472
PAK-C	32,23	0,8762	29,29	0,9038

Das PAK-Produkt PAK-C mit der besten Leistung hat den höchsten K-Wert. Gleichzeitig deuten n-Werte < 1 für alle PAK-Produkte auf eine favorable Adsorption hin.

Mit dem gewählten PAK-Produkt wurden kinetische Experimente durchgeführt (Abbildung 5-3).

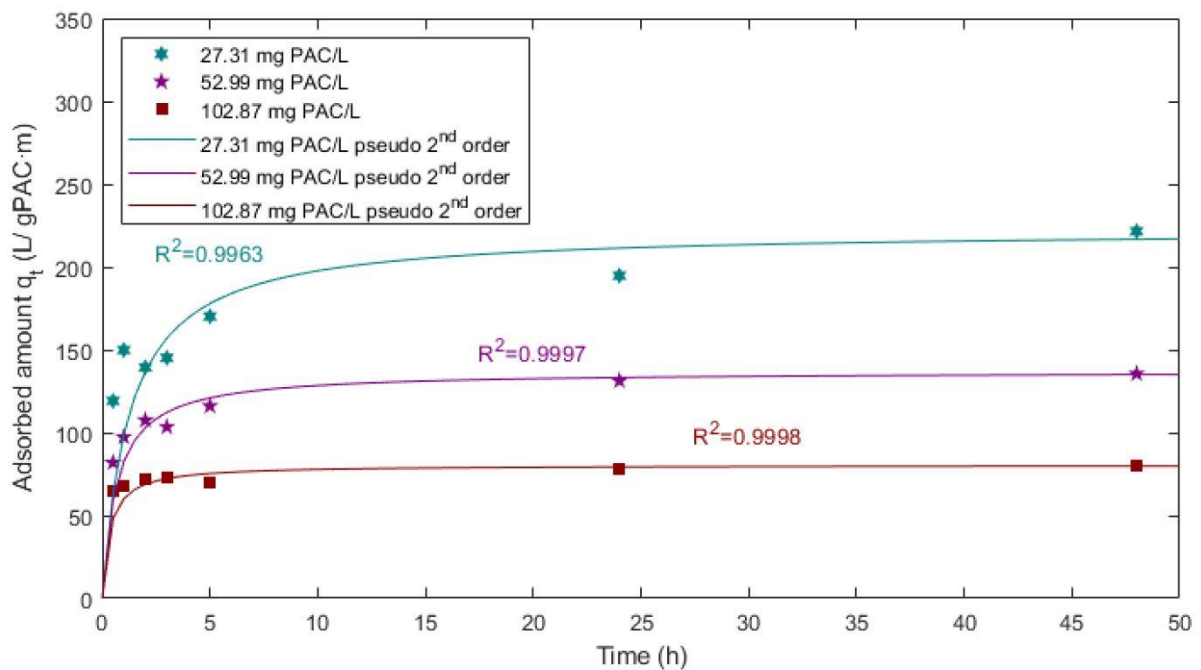


Abbildung 5-3: Kinetische Kurve pseudo-zweiter Ordnung für PAK.

Abbildung 5-3 zeigt, dass die Versuchsergebnisse gut zum kinetischen Pseudomodell zweiter Ordnung passen. Im Allgemeinen passen die experimentellen Daten gut zum kinetischen Modell (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: PAK-C-Parameter pseudo-zweiter Ordnung

PAK Dose	K_2	Berechnete q_e	Experimentale q_e
(mg PAK/l)	(PAK*m/L*h)	(L/g*PAK*m)	(L/g*PAK*m)
27,31	0,0036	222,37	221,61
52,99	0,0111	136,91	135,63
102,87	0,0368	80,45	80,15

Tabelle 5-2 zeigt die modellierten q_e -Werte im Vergleich zu den experimentellen Werten. Wie zu sehen ist, gibt es eine gute Übereinstimmung der berechneten Daten und der experimentellen Ergebnisse.

Eine eingehendere Diskussion der Ergebnisse sowie der Anwendung dieser Modelle wird am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

5.2 GAK-Isothermen und Kinetik

Analog zum vorherigen Abschnitt wurden Isothermenexperimente durchgeführt, um die GAK mit der besten Leistung auszuwählen. Die Isothermenparameter für jedes Produkt wurden gemäß der Freundlich-Isotherme berechnet.

Abbildung 5-4 zeigt die Isothermenkurven mit einem nicht ozonisiertem Abwasser. Isothermen für das Kombinationsverfahren sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

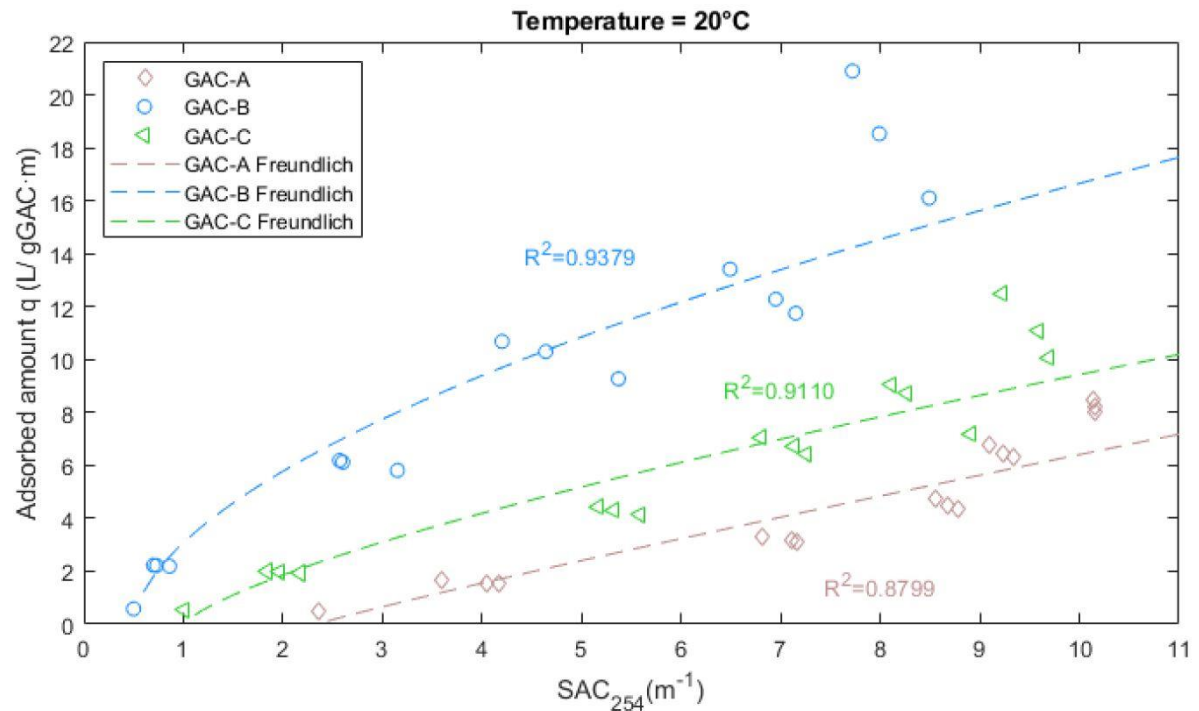


Abbildung 5-4: GAK-Isothermen mit nicht ozoniertem Abwasser

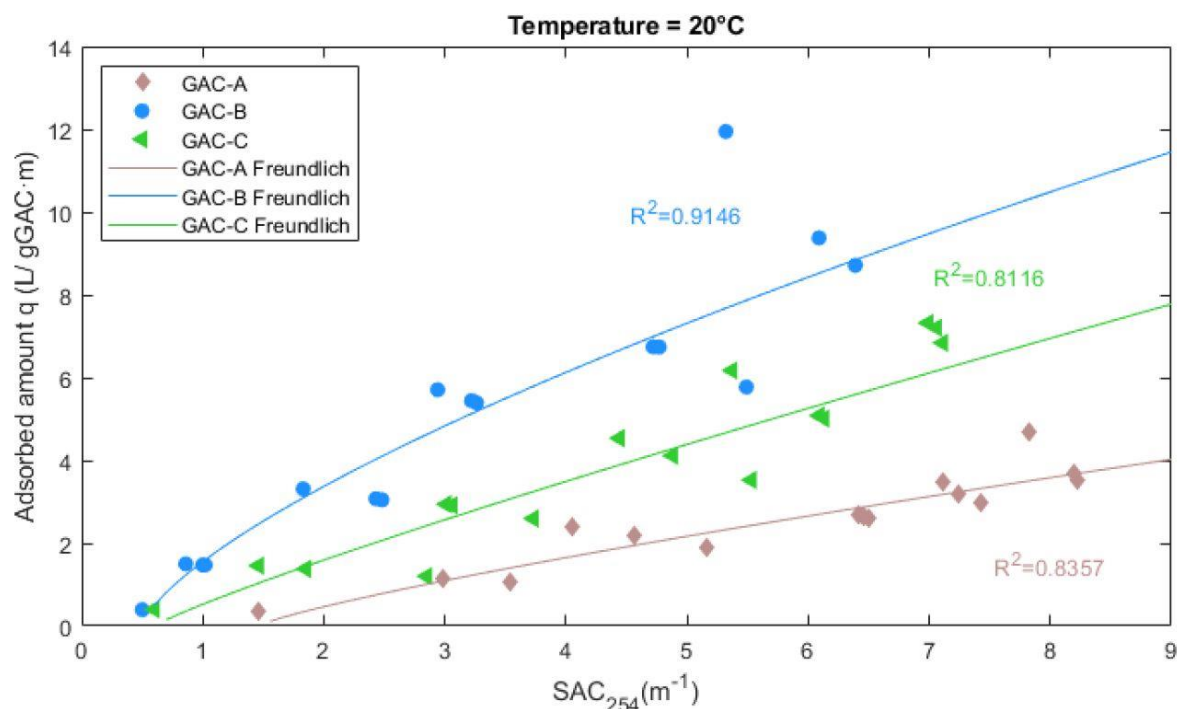


Abbildung 5-5: GAK-Isothermen mit ozoniertem Abwasser

GAK-B ist gemäß beiden Diagrammen die leistungsstärkste GAK für ozonisiertes und nicht ozonisiertes Abwasser. Tabelle 5-3 zeigt die Isothermenparameter für beide Fälle.

Tabelle 5-3: GAK-Isothermenparameter

GAK Produkt	Nicht ozoniertem Abwasser		Kombinationsverfahren	
	K	n	K	n
GAK-A	0.974	0.9256	0.769	0.8193
GAK-B	4.581	0.5733	2.534	0.7048
GAK-C	1.872	0.7363	1.184	0.8843

Wie aus der Tabelle 5-3 ersichtlich ist, sind die n-Werte für alle GAK-Produkte < 1 , was auf eine favorable Adsorption hinweist. Die erwarteten K-Werte sind im Vergleich zu den PAK-Parametern verringert, was den Einfluss der Partikeloberfläche auf die Adsorption unterstreicht. GAK-B erzielt den höchsten K-Wert und ist das GAK-Produkt mit der besten Leistung.

Wie in 4.2 erläutert, mussten die GAK-Produkte gesiebt werden, um eine homogenere Probe zu erhalten. Es ist jedoch wichtig, den Einfluss der Partikelgröße auf das Verhalten der Isotherme zu berücksichtigen (Abbildung 5-6).

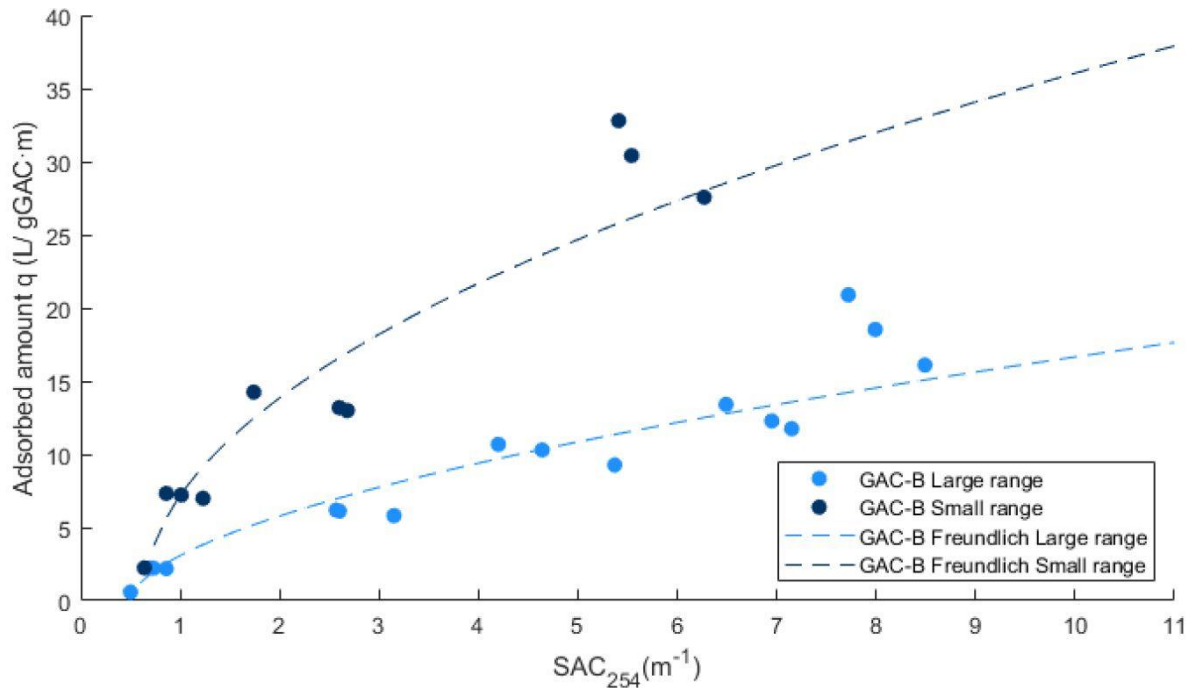


Abbildung 5-6: Vergleich der GAK-B-Isothermen im großem Bereich (1,4 bis 1,6 mm) und kleinem Bereich (0,56 bis 0,63 mm).

Wie in dieser Figur zu sehen ist, hat die Partikelgröße einen wesentlichen Einfluss auf die Isothermen und folglich auf die Isothermenparameter. Dies unterstreicht die Bedeutung der Auswahl eines repräsentativen Partikelbereichs der GAK-Proben. Im großtechnischen Maßstab bei einer guten Partikelgrößenverteilung kann der mittlere Bereich die Durchbruchkurvenmodelle immer noch zuverlässig darstellen, da größere Partikel die Wirkung kleiner Partikel auf die Form des Durchbruchs mehr oder weniger kompensieren würden. In jedem Fall sind zum Verständnis weitere Experimente und eine eingehendere Modellierung notwendig, die nicht in den Rahmen dieses Projekts passen würden.

In Abbildung 5-7 sind die Ergebnisse der kinetische Experimente mit dem gewählten GAK-Produkt dargestellt.

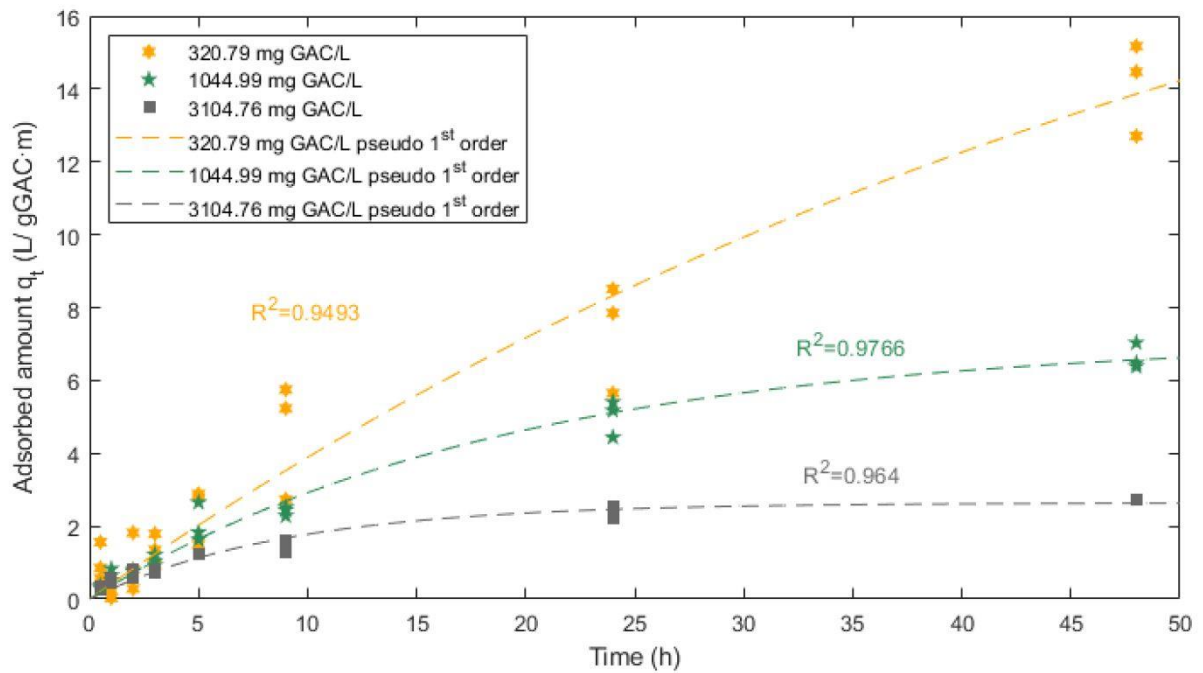


Abbildung 5-7: Kinetische Kurve pseudo-erster Ordnung für GAK.

Die Versuchsergebnisse passen gut zum kinetischen Pseudomodell erster Ordnung, jedoch nicht so genau wie die Ergebnisse der PAK-Experimente. Die Regressionswerte liegen jedoch immer noch in einem sehr guten Bereich.

Die Tabelle 5-4 zeigt die q_e -Werte für berechnete und experimentelle Ergebnisse.

Tabelle 5-4: GAK-B-Parameter pseudo-erster Ordnung

GAK Dose	K_2	Berechnete q_e	Experimentale q_e
(mgPAK/L)	(PAK*m/L*h)	(L/g*PAK*m)	(L/g*PAK*m)
320,79	0,01706	24,79	15,172
1044,99	0,05251	7,138	7,034
3104,76	0,1119	2,642	2,74

Die berechneten Werte eines Pseudo-Modells erster Ordnung stimmen mit den experimentellen Daten mit Ausnahme der ersten Dosis gut überein.

Eine Schlussfolgerung und ein Ausblick auf die Ergebnisse von PAK und GAK werden im nächsten Abschnitt gegeben.

5.3 Schlussfolgerung und Ausblick der mathematischen Berechnungen

In den Kapiteln 3 und 4 wurde erwähnt, welche Faktoren in den vorgeschlagenen Plan aufgenommen werden könnten. Es wurde beschlossen, den SAK_{254} -Wert als Surrogatparameter einzubeziehen, um das Verständnis des Prozesses zu beleuchten und die möglichen Ergebnisse zu maximieren.

In diesem Kapitel wurden die Isothermen- und Kinetik Modelle von PAK und GAK für die Kläranlage des LFKW gezeigt. Nicht nur Isothermen sind zuverlässige Werkzeuge zur Auswahl von Aktivkohleprodukten, sondern auch deren Parameter sind für die Auslegung von PAK-Mischbecken oder GAK-Festbettfilter erforderlich. Kinetische Kurven liefern eine Abschätzung des Einflusses der Kontaktzeit auf den Adsorptionsprozess, indem die maximale Kapazität einer Aktivkohle für eine bestimmte Dosis aus den Adsorptionsisothermen berücksichtigt wird

Während PAK-Mischbecken nur mit den isothermen und kinetischen Daten entworfen werden könnten, erfordern Festbettfilter wie GAK-Filter auch eine Untersuchung der Dynamik, bei der auch der Effekt der Filtergeschwindigkeit berücksichtigt werden könnte, um eine Durchbruchkurve zu projizieren. Ein weiterer zu berücksichtigender Faktor für GAK-Produkte ist der Partikelgrößenbereich und seine Verteilung. Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, ist der Einfluss der Partikelgröße auf die Adsorption erheblich. Dies erschwert die Modellierung von Festbettfiltern zusätzlich.

Während in einer Masterarbeit zu diesem Projekt eine detailliertere Ausarbeitung der Aktivkohlecharakterisierung vorliegt, wird in Abbildung 5-8 ein Überblick darüber gegeben, wie eine Anwendung der erhaltenen Ergebnisse und mathematischen Gleichungen möglich wäre.

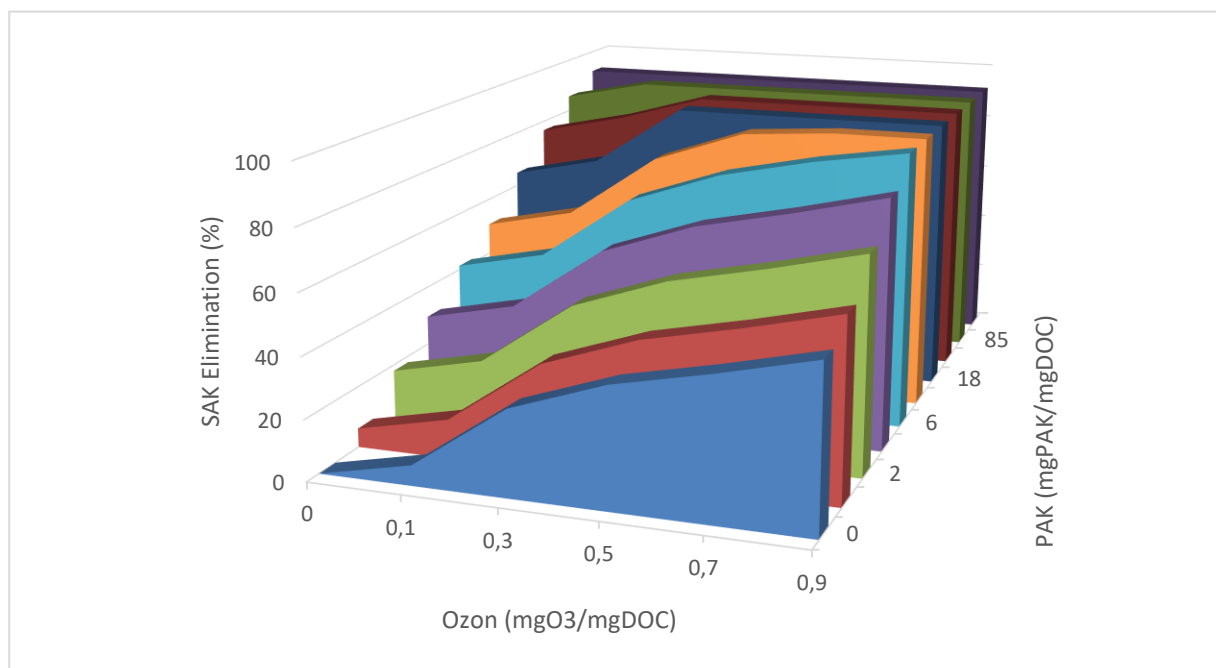


Abbildung 5-8: Berechnete SAK_{254} -Elimination für das Kombinationsverfahren in Abhängigkeit von Ozon und PAK-Dosis

Abbildung 5-8 zeigt eine mögliche SAK₂₅₄-Eliminierung basierend auf dem Kombinationsverfahren von Ozon und PAK. Es ist erwähnenswert, dass die Steuerung der Pilotanlage auf der 40 %-igen Eliminierung von SAK₂₅₄ beruht. Bei einer PAK-Dosis von 0 mg PAK/mg DOC konnte mit Ozondosen von mehr als 0,5 mg O₃/mg DOC eine SAK₂₅₄-Elimination von 40 % erreicht werden. Andererseits konnte eine 40 %-ige Elimination von SAK₂₅₄ mit PAK-Dosen von mehr als 6 mg PAK/mg DOC erreicht werden. Wie zu erwarten ist, könnte mit zunehmender Ozondosis die erforderliche PAK-Dosis verringert werden. Gleiches gilt für PAK, bei dem mit zunehmender PAK-Dosis eine niedrigere Ozondosis erforderlich ist.

In diesem dreidimensionalen Diagramm könnte ein Bereich definiert werden, in dem die Eliminierung gleich oder größer 40 % ist. Die Kenntnis der Gleichung für den Kombinationsprozess ermöglicht eine Vorhersage der SAK₂₅₄-Entfernung mit jeder möglichen Ozon- oder PAK-Dosis. Allerdings könnten diese Gleichungen für verschiedene Aktivkohleprodukte und verschiedene Abwässer variieren. Darüber hinaus gibt es keine direkte Korrelation von SAK₂₅₄ mit Mikroverunreinigungen. Die möglichen Korrelationen sind substanzspezifisch und von der Abwassermatrix abhängig.

6 Spurenstoffelimination mittels Kombinationsverfahren

Wie in Kapitel 2 und 4 beschrieben, wurde eine zuverlässige Methode für die Ozonung sowie die Adsorption mit PAK und GAK entwickelt. Eine eingehendere Diskussion und eine vorgeschlagene Berechnung für das Kombinationsverfahren auf Grundlage des SAK₂₅₄ wurden im vorherigen Kapitel erörtert.

Um nun die Ergebnisse zu bewerten und das Ausmaß zu bewerten, in dem das Kombinationsverfahren die Eliminierung von Mikroverunreinigungen beeinflusst, wurden einige Experimente durchgeführt. Ziel war es, das Kombinationsverfahren mit der alleinigen Behandlung zu vergleichen. Dies beinhaltete Experimente mit zwei verschiedenen Ozondosen, zwei verschiedenen PAK-Dosen, zwei verschiedenen GAK-Dosen sowie einer Kombination von Ozon+PAK und Ozon+GAK. Um die Dosen für jede Behandlung auszuwählen, wurden die SAK₂₅₄-Ergebnisse früherer Experimente berücksichtigt, um eine SAK₂₅₄-Elimination von etwa 10 bis 40% sicherzustellen. Die niedrige Ozondosis von 0,2 und die hohe Dosis von 0,5 mg O₃/mg DOC wurden gewählt, weil der Bereich dem entspricht, was normalerweise in großtechnischen Anlagen dosiert wird. Das gleiche wurde für PAK und GAK versucht. Tabelle 6-1 zeigt die Details zur Dosierung.

Tabelle 6-1: Geplante Ozon- und Aktivkohle-Dosen aller Proben

<i>Probe</i>	Ozondosis	Aktivkohledosis
	(mgO ₃ /mgDOC)	(mg/l)
<i>O₃ low</i>	0,2	-
<i>O₃ high</i>	0,5	-
<i>PAK low</i>	-	6
<i>PAK high</i>	-	12
<i>GAK low</i>	-	50
<i>GAK high</i>	-	100
<i>O₃ low + PAK low</i>	0,2	6
<i>O₃ low + GAK low</i>	0,2	50

Als nächstes wurden Proben aus der Kläranlage des LFKW entnommen und mit den geplanten Dosen behandelt. Darüber hinaus wurde das Abwasser aus Donaueschingen getestet, um die Ergebnisse zu validieren. Die Standardparameter für diese beiden Beispiele sind in Tabelle 6-2 aufgeführt.

Tabelle 6-2: Standardparameter für LFKW und Donaueschingen

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>LFKW (02.03.21)</i>	<i>Donaueschingen n (03.03.21)</i>
<i>pH</i>	-	7,7	7,7
<i>Leifähigkeit</i>	$\mu\text{S/cm}$	950	1490
<i>Nitrit NO₂-N</i>	<i>mg/l</i>	0,067	0,061
<i>DOC</i>	<i>mg/l</i>	6,21	6,05
<i>SAK₂₅₄</i>	m^{-1}	11,3	11,3

Wie zu sehen ist, sind die Standardparameter für diese beiden Proben ähnlich. Die Reduzierung von SAK₂₅₄ und DOC ist in Abbildung 6-1 dargestellt.

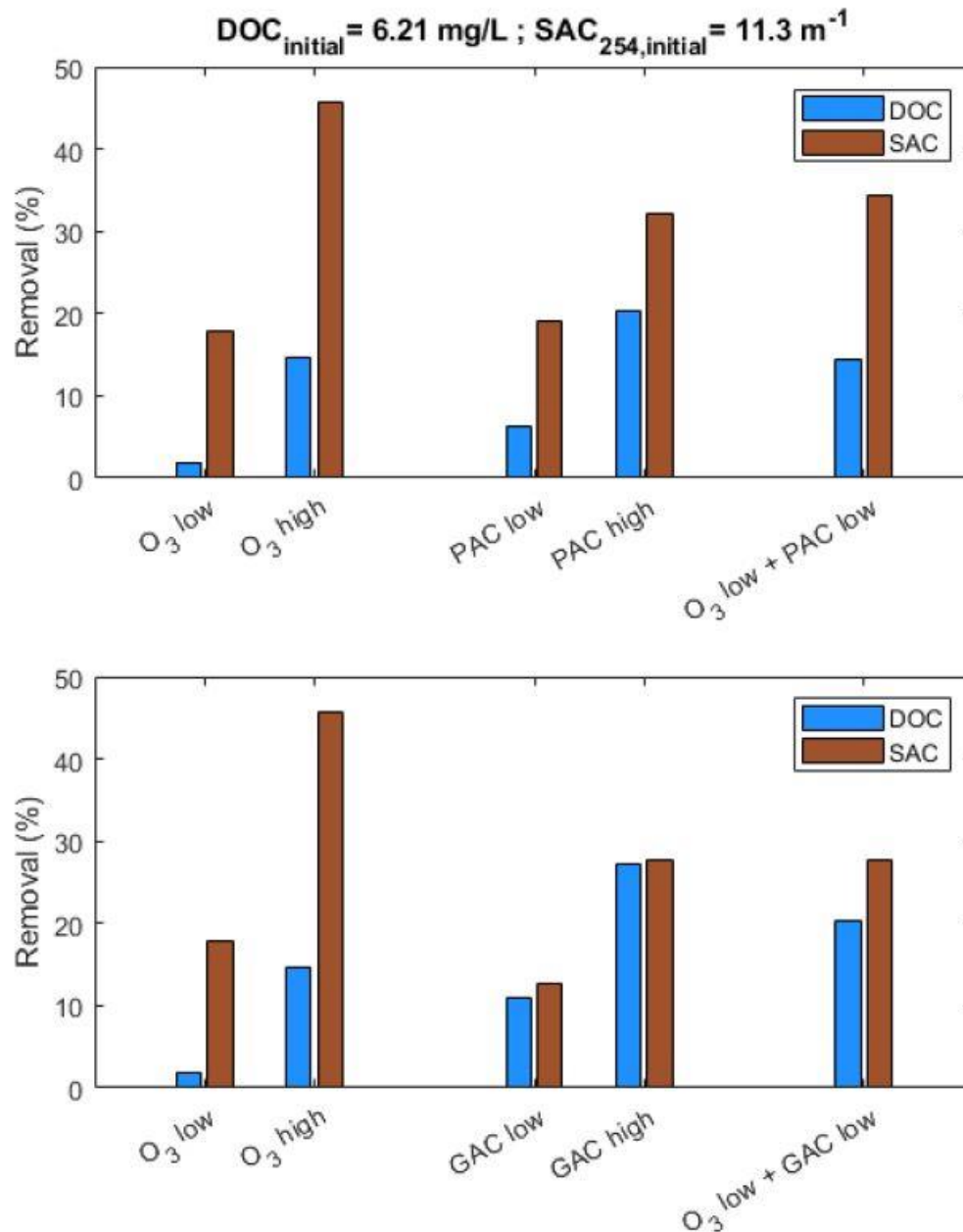


Abbildung 6-1: DOC- und SAK-Rückgang des LFKW

Die Wirkung von Ozon auf die DOC-Eliminierung ist minimal. Die SAC₂₅₄-Reduktion für den Kombinationsprozess ist besser als die alleinige Behandlung von PAK low oder GAK low.

Im Folgenden sind die Ergebnisse für die Eliminierung von Mikroverunreinigungen mit dem Kombinationsverfahren im Vergleich zum alleinigen Verfahren für die Kläranlage des LFKW dargestellt.

6 Spurenstoffelimination mittels Kombinationsverfahren

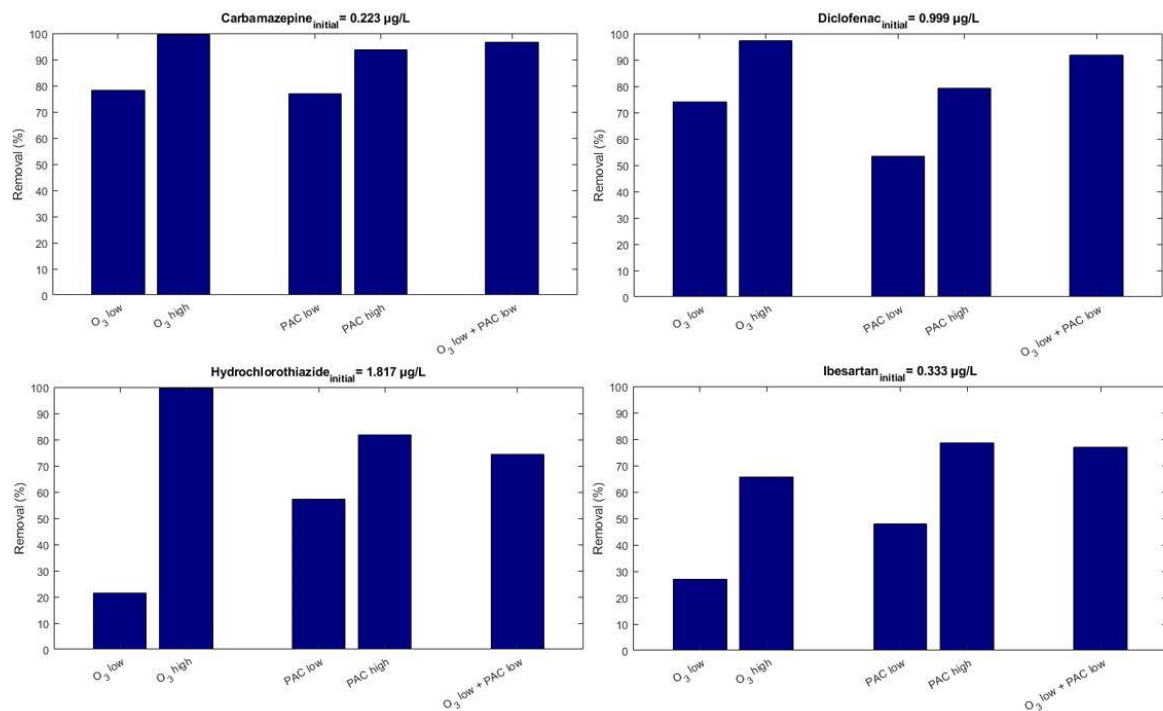


Abbildung 6-2: Spurenstoffelimination mit dem Kombinationsverfahren

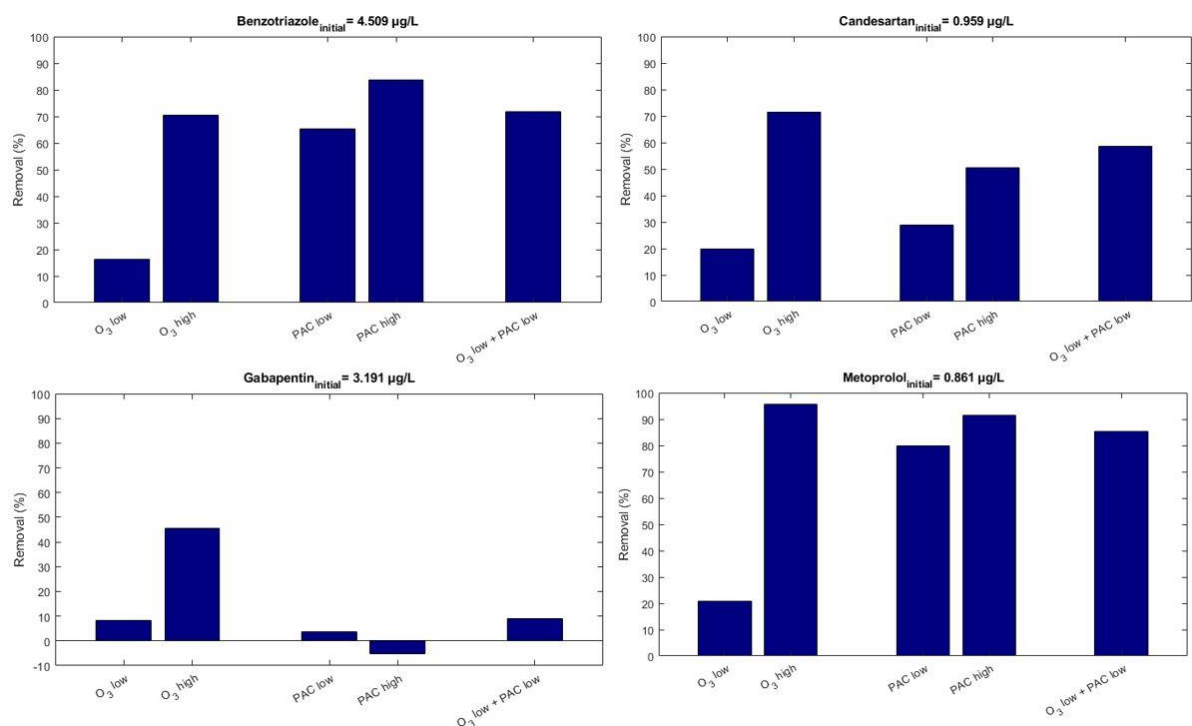


Abbildung 6-3: Spurenstoffelimination mit dem Kombinationsverfahren

Einige Mikroverunreinigungen werden bei jeder der Behandlungen sehr gut entnommen. Abhängig von den Charakterisierungen des Spurenstoffes haben einige eine bessere Elimination mit Ozon oder eine höhere Tendenz zur Adsorption. Das Kombinationsverfahren bietet nicht immer einen klaren Vorteil, was die Notwendigkeit einer umfassenden

Machbarkeitsstudie und einer gründlichen Berücksichtigung gezielter Mikroverunreinigungen unterstreicht.

In Abbildungen 6-4 und 6-5 werden die Anfangskonzentration und die Beseitigung von Mikroverunreinigungen der Kläranlage LFKW mit dem Abwasser aus Donaueschingen verglichen.

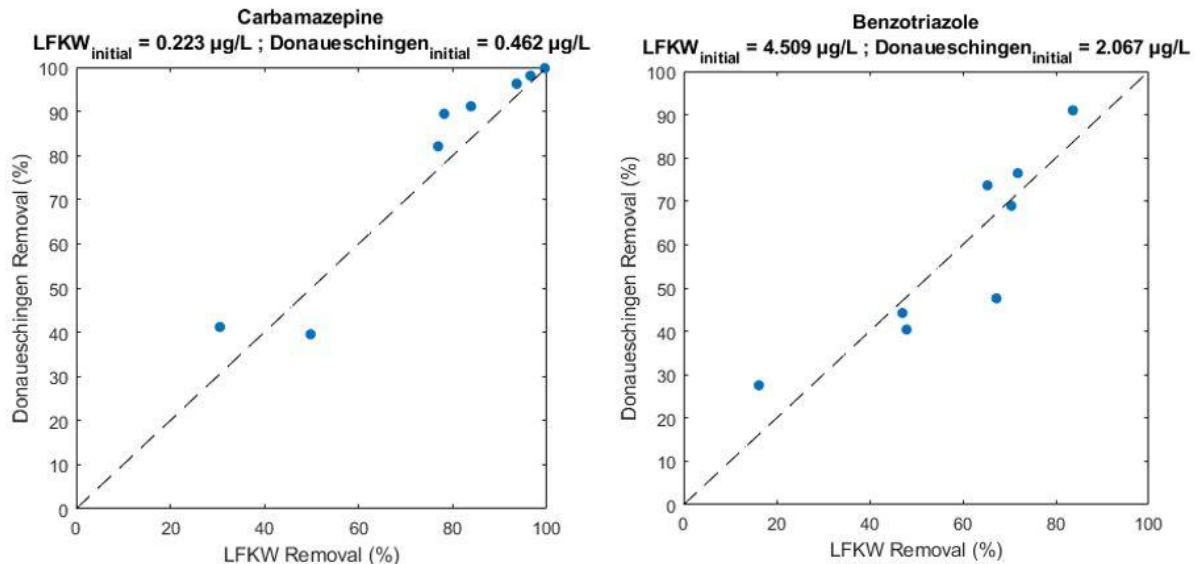


Abbildung 6-4: Anfangskonzentrationen und Eliminationsvergleich von LFKW und Donaueschingen

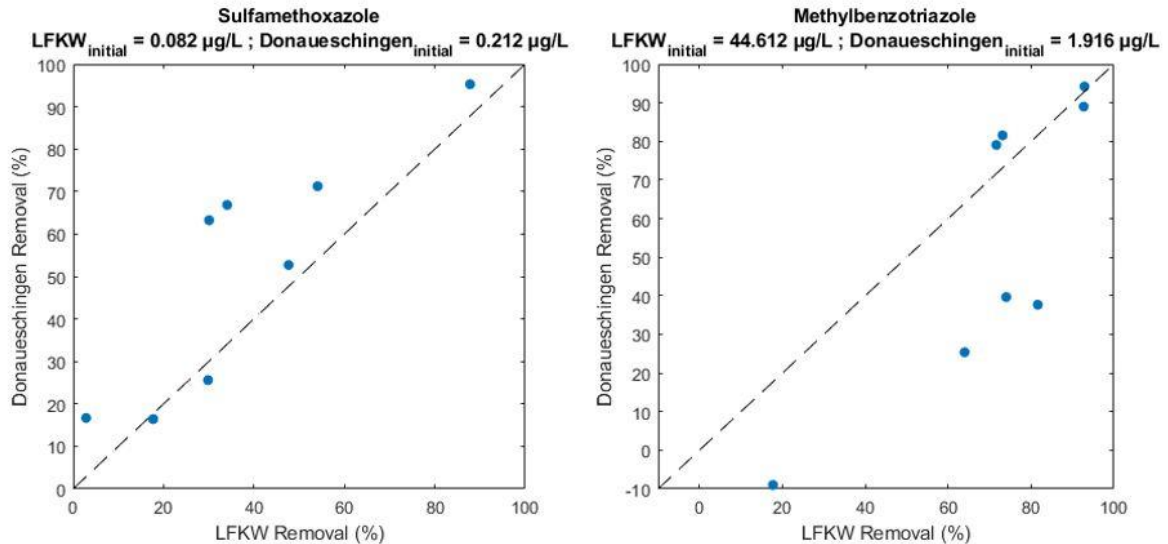


Abbildung 6-5: Anfangskonzentrationen und Eliminationsvergleich von LFKW und Donaueschingen

Die Anfangskonzentration spielt eine wichtige Rolle für die Affinität von Mikroverunreinigungen zur Adsorption. Im Fall von Methylbenzotriazol, bei dem die Anfangskonzentration im Abwasser von LFKW mehr als 20-mal höher ist als in Donaueschingen, zeigen die Ergebnisse eine erhebliche Verschiebung für das Abwasser des LFKW. Bei höherer Konzentration ist die treibende Kraft für die Adsorption stärker und führt zu einer höheren Elimination.

Eine weitere Überlegung betrifft den Vergleich von Sulfamethoxazol, bei dem die Anfangskonzentration in LFKW viermal niedriger ist als in Donaueschingen und die Ergebnisse der Ozonung für Donaueschingen besser sind. Dies könnte durch die Stoßwahrscheinlichkeit des Ozonmoleküls auf das Sulfamethoxazolmolekül erklärt werden. Wenn die Konzentration signifikant niedrig ist, würde die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion abnehmen, obwohl Sulfamethoxazol eine hohe Affinität zur Reaktion mit Ozon hat.

7 Zusammenfassung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, ist Modul 1 des Projekts „Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle“ abgeschlossen. Im Rahmen des Projektes wurde eine Laboranlage geplant und aufgebaut, mit der Vorversuche zur Ozonierung von Abwasser durchgeführt werden können. Zusätzlich könnten diese zu einem Kombinationsverfahrens mit Aktivkohle gekoppelt werden. In Kapitel 1 wurde der Aufbau der Anlage und die damit verbundenen Herausforderungen beschrieben. Die Laborozonanlage kann im Überdruck oder Unterdruck (Vakuum) betrieben werden. Mit dem Überdrucksystem können höhere Mengen an Ozon (bis zu 45 mg/L) in der Stammlösung (Starkwasser) angereichert werden. Allerdings würde es bei langen Laufzeiten zu Ozonanreicherungen in der Umgebungsluft kommen. Daher musste unter Berücksichtigung der Sicherheit des Personals und der Zuverlässigkeit des Systems der Aufbau auf ein Unterdrucksystem umgestellt werden. Dies hatte zwar eine Reduktion der Ozonkonzentration (bis zu 35 mg/L) in der Stammlösung zur Folge, jedoch konnte das System über viele Stunden zuverlässig betrieben werden.

Nachdem die Laboranlage implementiert und deren Sicherheit gewährleistet war, wurde die Methodik für die Ozonierung von Abwasser entwickelt. Da Abwasser ein komplexes Gemisch aus verschiedenen organischen und anorganischen Verbindungen ist, wurde entschieden, die Methodik zunächst mit Reinstwasser zu entwickeln. Diese Herangehensweise schließt unvorhergesehene oder unbekannte Reaktion mit Ozon aus. Die Sensitivität der Methodik wurde erfolgreich unter Berücksichtigung verschiedener Faktoren, wie beispielsweise Temperatur, Probenvolumen, Injektionsgeschwindigkeit usw. getestet. Dies war ein wichtiger Schritt zur erheblichen Verbesserungen der Methodik, bevor die Experimente mit Abwasser begonnen wurden. In Kapitel 2 werden diese Maßnahmen sowie die Versuche mit Abwasser beschrieben.

Angesichts der Komplexität der Abbau- und Verbrauchsmöglichkeiten des Ozons in der Probe, wurden für die Entwicklung der Methodik nur die verbleibenden Ozonkonzentrationen gemessen. Dies beruht auf der Annahme, dass das gelöste Ozon nur durch einen der folgenden drei Umstände abnimmt:

- chemische Reaktion mit Wasserbestandteilen (Ozonverbrauch),
- thermischer Zerfall zu Sauerstoff (Ozonzerstörung),
- oder Verdrängung des gelösten Ozons in die Gasphase (Ozonlöslichkeit).

Die Kenntnis der verbleibenden gelösten Ozonkonzentration ist unerlässlich, da Spurenstoffe nur mit dem gelösten Ozon in der Lösung oder durch eine durch das gelöste Ozon verursachte Kettenreaktion chemisch reagieren können.

Nach der Entwicklungsphase war eine Validierung der Methodik unumgänglich. In Kapitel 3 wurde der Einfluss verschiedener Ozonkonzentrationen auf die Elimination von ausgewählten

Mikroverunreinigungen mit Abwasser des LFKWs und der Kläranlage Donaueschingen untersucht. Die Eliminationsraten für beide Abwässer waren mit den Ergebnissen anderer veröffentlichter Untersuchungen vergleichbar.

Nach erfolgreicher Anwendung der Methodik für die Ozonierung von Abwasser wurde das Kombinationsverfahren mit PAK und GAK untersucht. In den ersten Untersuchungen wurde getestet, ob die PAK mittels einer Suspension zugegeben werden kann. Aufgrund des begrenzten Volumens der ozonierten Proben war diese Methode für die Kombination von Aktivkohle und Ozon im Labormaßstab nicht geeignet. Für die weiteren Untersuchungen wurde die Bottle-Point-Methodik ausgewählt, bei der die Aktivkohle direkt in die Flasche, in der der Versuch durchgeführt wird, eingewogen wird. Die Messunsicherheit sank mit der angewandten Methodik deutlich. Ein weiterer Vorteil der Bottle-Point-Methodik war, dass sie auch auf GAK angewendet werden konnte. In Kapitel 4.2 werden erste Versuche zur Bewertung der Methodik beschrieben.

Kapitel 5 konzentriert sich auf die Erweiterung des ursprünglichen Versuchsplans. Um mehrere Aktivkohleprodukte zuverlässig miteinander zu vergleichen und das Adsorptionsverhalten der Abwasserinhaltsstoffe zu beurteilen, wurden die Versuche um Adsorptionsisothermen erweitert. Eine Ein- oder Mehrkomponenten Isotherme für Mikroverunreinigungen würde das Projekt finanziell erheblich belasten. Daher wurde für die Modellierung die Adsorption der gesamten organischen Masse (NOM) berücksichtigt. Typischerweise ist der DOC der gemessene Parameter, jedoch korreliert der DOC nach der Ozonierung nicht mit den Anfangswerten, da selten eine vollständige Mineralisierung erreicht wird. Daher bleibt der DOC-Wert gleich oder nimmt nur leicht ab. Der SAK_{254} hingegen ist ein Parameter, der bei der Behandlung mit Ozon als auch mit Aktivkohle eine Verringerung in Abhängigkeit der eingesetzten Ozon- bzw. Aktivkohlemenge zeigt. Im Gegensatz zum DOC enthält der SAK_{254} nicht alle organischen Verbindungen, jedoch wird in der Literatur ein direkter Zusammenhang zwischen dem SAK_{254} -Rückgang und der Verringerung der hier untersuchten Mikroverunreinigungen beschrieben. Die mathematische Korrelation ermöglicht ein besseres Verständnis des Prozesses und liefert zu sehr geringen Kosten ein breiteres Ergebnisspektrum als der ursprüngliche Versuchsplan. Dies gilt jedoch nur für das Adsorptionsgleichgewicht. Die Modellierung der kinetischen Experimente erfordert komplexe Modelle und einen intensiven Zeitaufwand. Daher wird in dieser Studie der Vollständigkeit halber die Reaktionskinetik nur projiziert. Alle mathematischen Berechnungen und Formeln sind in Kapitel 5 dargestellt.

Zuletzt musste die entwickelte Methodik validiert werden. Für die Validierung wurde Abwasser des LFKW und der Kläranlage Donaueschingen entnommen und die Kombination Ozon und PAK sowie Ozon und GAK untersucht. Der Zweck dieser Experimente bestand nicht darin, PAK mit GAK zu vergleichen, zumal diese beiden Produkte von unterschiedlichen Herstellern stammen. Ziel war der Vergleich der einzelnen Behandlungsmethoden (Ozon, PAK, GAK) mit dem Kombinationsverfahren und den Einfluss der Ozonierung auf den Adsorptionsprozess genauer zu untersuchen. Die Elimination der Zielmikroverunreinigungen wird in Kapitel 6 unter Berücksichtigung verschiedener Dosismengen jeder Einzelbehandlung sowie der Kombination dargestellt.

Wie bereits erläutert, unterstreichen die in Kapitel 6 dargestellten Ergebnisse die Bedeutung der Voruntersuchungen für die Auswahl eines Verfahrens zur Elimination von Mikroverunreinigungen für Kläranlagen. Unter Berücksichtigung der durchgeführten Spurenstoffmessungen auf der Kläranlage können erste Abschätzungen zur Behandlung des Abwassers getroffen werden. Anschließend kann anhand von den gezeigten Voruntersuchungen ein geeignetes Verfahren zur Elimination von Mikroverunreinigungen für die Kläranlage ausgewählt werden.

Mit den Erkenntnissen aus Modul 1 dieses Projektes sind weitere Untersuchungen im Pilotmaßstab am LFKW und der Kläranlage Donaueschingen geplant. Diese Ergebnisse werden in einem separaten Bericht präsentiert.

Literaturverzeichnis

Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon_A. Zappatini, C. Götz (ENVILAB AG) im Auftrag der VSA (2015):
https://micropoll.ch/wp-content/uploads/2020/07/2015_envilab_A_Testverfahren-zur-Beurteilung-_d.pdf

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammprüfung - Gruppe 3: Bestimmung von Ozon. [DIN 38408-3: 2011-04] (2011):
<https://www.beuth.de/de/norm/din-38408-3/138219995>

Determination of Ozone in water by the indigo method _ H.Bader, J.Hoigné (1980):
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135481900543>

Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications_Clemens Von Sonntag, Urs Von Gunten (2012):
<https://www.iwapublishing.com/books/9781843393139/chemistry-ozone-water-and-wastewater-treatment>

Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, processes, and modeling._ Worch, Eckhard (2012):
<https://doi.org/10.1515/9783110240238>

Eine mathematische Methode zur Durchführung von Adsorptionsanalysen_ K. Johannsen und E. Worch (1994):
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aheh.19940220504>

Literatur_Autor (Jahr):
Literatur_Quelle