

Integrating organic micropollutant removal by activated carbon into advanced wastewater filtration

Dissertation vorgelegt von Johannes Altmann - 2016
Technische Universität Berlin, Fachgebiet Wasserreinhaltung
Doktorvater: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Aufgrund verbesserter Analysemethoden kommt es seit einigen Jahren zu vermehrten Befunden von Arzneimittelrückständen, Industriechemikalien und anderen anthropogenen organischen Spurenstoffen in deutschen Gewässern. Da Oberflächenwasser vielerorts direkt oder indirekt zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, können besonders persistente Stoffe mitunter auch im Trinkwasser nachgewiesen werden. Die kommunalen Kläranlagen stellen einen Haupteintragspfad für Spurenstoffe in die Gewässer dar. Um mögliche negative Effekte dieser Substanzen auf die aquatische Umwelt zu vermindern und Trinkwasserressourcen zu schützen, wird derzeit die Erweiterung der Kläranlagen um eine zusätzliche Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffentfernung diskutiert. Hierbei gelten die Adsorption an Aktivkohle und die Oxidation mittels Ozon als vielversprechendste Optionen. Insbesondere die bisher umgesetzten Aktivkohlebehandlungsstufen stellen dabei häufig hohe Platz-, Energie-, und Kostenansprüche. Da in vielen Kläranlagen bereits Filtrationsstufen zur weitergehenden Feststoff- und Phosphorentfernung existieren oder sich in Planung befinden, stellt die Kombination von Spuren- und Nährstoffentfernung in einem kompakten und effizienten Verfahren einen interessanten Lösungsansatz dar. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Integration der Spurenstoffentfernung mittels pulverförmiger und granulierter Aktivkohle (PAK, GAK) in die Flockungsfiltration zur parallelen Entfernung von Spurenstoffen und Phosphor untersucht. Ziel der Arbeit war die Ableitung von Empfehlungen für die großtechnische Implementierung einer Spurenstoffentfernung in existierende Konzepte der weitergehenden Abwasserreinigung.

In Laborversuchen wurden zunächst die Auswirkungen der Flockung auf die Spurenstoffentfernung mit Aktivkohle in kombinierten Flockungs- und Adsorptionstests untersucht. Es wird gezeigt, dass die Flockungsmittelzugabe vor der Adsorption zwar den Gesamtorganikgehalt des Abwassers senkt, dabei jedoch vorwiegend größere Organikanteile entfernt und nur geringe Auswirkungen auf die für Adsorptionskonkurrenz und Porenverblockung verantwortlichen Bestandteile besitzt. Dementsprechend wird durch Flockung der relevante organische Hintergrund für die Adsorption nicht entscheidend verringert. Gleichzeitig bewirkt der Einschluss von PAK-Partikeln in Eisenhydroxidflocken keine messbare Verschlechterung der Spurenstoffentfernung, sodass der Stofftransport zur Aktivkohleoberfläche durch Flockenbildung nicht entscheidend behindert wird. Als Ergebnis besitzt die Flockung im praxisrelevanten Dosisbereich keinen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der Spurenstoffadsorption.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde eine Pilotanlage mit Direktdosierung von PAK in den Zulauf eines Flockungsfilters betrieben. Die Versuche zeigen, dass PAK-Dosierungen bis zu 50 mg/L bei Flockungsmitteldosierungen von 4-5 mg/L stabil zurückgehalten werden können und lediglich geringfügige Auswirkungen auf die Filtration besitzen. Den Haupteinflussfaktor für die erreichbare Filterlaufzeit bis zum Partikeldurchbruch stellt die Flockungsmittelmenge dar, wohingegen die erhöhte Feststofffracht aufgrund der PAK-Dosierung nicht zu einer Verringerung der Filterlaufzeit führt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die PAK-Dosierung zwar eine deutliche Erhöhung der Feststoffmasse bewirkt, sich das Feststoffvolumen jedoch aufgrund des Einschlusses der PAK-Partikel in die Flocken lediglich geringfügig vergrößert.

Die Spurenstoffentfernung bei der PAK-Dosierung in einen Flockungsfilter ist erwartungsgemäß stoffspezifisch unterschiedlich, von Entfernungen > 80 % für die sehr gut adsorbierbaren Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Benzotriazol bis zu Entfernungen < 30 % für sehr schlecht adsorbierbare Substanzen wie Amidotrizoesäure und Gabapentin. Es wird gezeigt, dass zusätzlich zur Adsorption an frischer PAK im Filterzulauf und –überstau eine Weiterbeladung der im Filterbett abgetrennten PAK mit Spurenstoffen stattfindet. Aufgrund der zunehmenden Akkumulation von PAK kommt es deshalb zu einer Verbesserung der Spurenstoffentfernung mit steigender Filterlaufzeit. Die Aktivkohleausnutzung bei der Direktdosierung in einen Flockungsfilter liegt dadurch deutlich über der Beladung in einem Batchadsorptionstest bei vergleichbarer Adsorptionszeit.

In angelegten Labortests wurden daraufhin mehrere PAK-Dosierstrategien hinsichtlich der erreichbaren Aktivkohleausnutzung untersucht. Die kontinuierliche PAK-Dosierung führt dabei zu einer annähernd konstanten Spurenstoffentfernung nach ausreichend langer Filterlaufzeit, die vorwiegend durch die Menge an kontinuierlich frisch dosierter PAK bestimmt wird. Durch Vorkonditionierung eines Filters mit PAK vor der Filtration wird zu Beginn eine vollständige Spurenstoffentfernung erzielt und es kommt anschließend zu einem kontinuierlichen Konzentrationsanstieg. Durch Mischformen beider Varianten können die jeweiligen Vorteile kombiniert werden. Weitere Versuche zeigen, dass durch eine homogene Einlagerung der PAK im gesamten Filterbett eine deutliche Verbesserung der Spurenstoffentfernung gegenüber der üblicherweise stattfindenden flachen Einlagerung innerhalb der obersten Filterschichten erzielt werden kann.

Als Alternative zur PAK-Dosierung wurde zudem im Pilotmaßstab die Integration von GAK in die Flockungsfiltration untersucht, einerseits als Zweischichtfilter im Abstrombetrieb und andererseits als Einschicht-Aufstromfilter. Mit beiden Varianten ist eine effektive Feststoff- und Phosphorentfernung möglich, jedoch ist zur Gewährleistung des dauerhaft stabilen Betriebs eine weitere Optimierung der Prozessparameter erforderlich. Die Klassierung der GAK entsprechend der Korngröße und -dichte führt bei der Abstromfiltration zu einer oberflächlichen Abtrennung von Feststoffen und damit zu hohen Druckverlusten in der obersten, feinen GAK-Schicht. Bei der Aufstromfiltration wird hingegen das gesamte Filterbett zur Partikelabtrennung genutzt. Hinsichtlich der Spurenstoffe zeigt sich bei vergleichbarem Aktivkohleeinsatz eine ähnliche adsorptive Entfernung mit GAK wie bei der PAK-Direktosierung. Zusätzlich kommt es bei der GAK-Filtration mit steigender Laufzeit außerdem zu einer deutlichen Verringerung einiger Spurenstoffe durch biologischen Abbau im Filterbett.

In Adsorptionsversuchen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Standorte wird gezeigt, dass durch Bezug der PAK-Dosis auf den DOC eine gute Vergleichbarkeit der Spurenstoffentfernung in verschiedenen Kläranlagenabläufen möglich ist. Des Weiteren wird eine Methodik entwickelt, um die Spurenstoffentfernung in PAK-Anwendungen anhand des einfach messbaren Ersatzparameters UV_{254} -Absorption effektiv überwachen und steuern zu können. So ist mittels Echtzeitmessung der UV_{254} -Absorption eine Online-Überwachung der Spurenstoffentfernung möglich. Gleichzeitig kann durch dynamische PAK-Dosierung entsprechend der UV_{254} -Entfernung eine konstante Spurenstoffentfernung auch bei schwankender Abwasserzusammensetzung erzielt werden.

Veröffentlichungen:

Altmann, J., Ruhl, A.S., Zietzschmann, F., Jekel, M.: Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment, Water Research 55 (2014)

Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.-L., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Jekel, M.: Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater, Chemosphere 125 (2015)

Altmann, J., Ruhl, A.S., Sauter, D., Pohl, J., Jekel, M.: How to dose powdered activated carbon in deep bed filtration for efficient micropollutant removal, Water Research 78 (2015)

Altmann, J., Sperlich, A., Jekel, M.: Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal, Water Research 84 (2015)

Altmann, J., Rehfeld, D., Träder, K., Sperlich, A., Jekel, M.: Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal, Water Research 92 (2016)

Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R., Jekel, M.: UV₂₅₄ absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon, Water Research 94 (2016)