

Kurzbericht
zum Forschungsvorhaben
„Bewertung von Verfahren zum Nachweis von
Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf“

(„BePAK“)

Az.: 17-04.02.01-10a/2016

Im Rahmen des Förderprogramms
„Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW“ –
Förderbereich 6:
Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Abwasserbeseitigung



gerichtet an das

Landesamt für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen



Aachen, den 26.03.2018

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

| Projektleitung | Bearbeiter |
|--|---|
|  <p>Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen</p> <p>Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp</p> <p>Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen</p> <p>Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 Email: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de</p> | <p>Dipl.-Ing. Susanne Malms Dr.-Ing. Frank Benstöm benstoem@isa.rwth-aachen.de</p> <p>Dr.-Ing. Volker Linnemann linnemann@isa.rwth-aachen.de</p> <p>Dr.-Ing. David Montag montag@isa.rwth-aachen.de</p> <p>Jens Fischer fischer@isa.rwth-aachen.de</p> <p>M. Sc. Sophia Segadlo M. Sc. Sebastian Schumacher</p> |
|  <p>Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule für Life Sciences Institut für Ecopreneurship (IEC)</p> <p>Prof. Dr.-Ing. Thomas Wintgens</p> <p>Gründenstraße 40 CH-4132 Muttenz</p> <p>Tel.: +41614674459 Fax: +41614674290 Email: thomas.wintgens@fhnw.ch www.fhnw.ch</p> | <p>M. Sc. Therese Krahnstöver therese.krahnstoever@fhnw.ch</p> <p>Alexandre Barth</p> |
| <p>Zitiervorschlag:</p> <p>MALMS, S.; KRAHNSTÖVER, T.; MONTAG, D.; WINTGENS, T.; BENSTÖM, F.; FISCHER, J.; SEGADLO, S.; SCHUMACHER, S., PINNEKAMP, J.; LINNEMANN, V. (2018): Bewertung von Verfahren zum Nachweis von Pulveraktivkohle im Kläranlagenablauf – BePAK. Kurzbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben, gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.</p> | |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Material und Methoden | 2 |
| 2.1 | Filtergenerierung | 2 |
| 2.2 | PAK-Nachweis | 3 |
| 2.2.1 | Thermogravimetrische Analyse | 3 |
| 2.2.2 | Gradienten-Verfahren | 5 |
| 2.2.3 | Schwarzgradbestimmung durch Probandenbefragung | 8 |
| 3 | Ergebnisse | 9 |
| 3.1 | Gespikte PAK-haltige Proben der großtechnischen Kläranlage | 9 |
| 3.2 | Reale PAK-haltige Proben der halbtechnischen Kläranlage | 13 |
| 3.3 | Bewertung der Verfahren und Anwendungshinweise | 14 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 18 |
| | Literaturverzeichnis | 22 |

1 Einleitung

Im Rahmen der gezielten Spurenstoffelimination in Deutschland wurden in den letzten Jahren verstärkt Verfahren umgesetzt, bei denen Pulveraktivkohle (PAK) zum Einsatz kommt. Die sichere Abtrennung der PAK ist ein wesentlicher Aspekt bei deren Anwendung, um adsorbierte Spurenstoffe dauerhaft aus dem Wasserkreislauf zu entfernen. Während sich für einen qualitativen Nachweis von PAK im Kläranlagenablauf das Verfahren der Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010) anbietet, existiert für den quantitativen Nachweis noch keine etablierte Methodik, sodass auch eine Abschätzung von Nachweisgrenzen der PAK im Kläranlagenablauf fehlt. Die Einführung eines Grenzwertes ist daher bislang nicht möglich.

Verfahren, die sich zum quantitativen Nachweis von PAK eignen könnten, sind die thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie das Gradienten-Verfahren. In bereits publizierten Untersuchungen konnte für die TGA bestätigt werden, dass die Quantifizierung von PAK möglich ist, allerdings erfolgte die vorab notwendige Aufkonzentrierung der Feststoffe bislang durch Hydrozyklone (VOGEL et al., 2015) oder Zentrifugen. Eine quantitative Methode zum PAK-Nachweis in Abwasserproben wurde von KRAHNSTÖVER et al. (2016) erarbeitet. Das Gradienten-Verfahren bzw. Temperaturrampen-Verfahren wurde bisher zum selektiven Gesamtgehaltes des organischen Kohlenstoffs (TOC) in Feststoffen im Rahmen des Bodenschutzes, der Deponieverordnung und der Ersatzbaustoffe, aber auch in geologischen Untersuchungen, eingesetzt (DIN 19539:2016-12). Hier erfolgte der Nachweis des TOC neben anderen C-Fractionen wie bspw. Kohle.

Im Projekt BePAK wurden

- die Schwarzgradbestimmung,
- die thermogravimetrische Analyse und
- das Gradienten-Verfahren

erstmalig unter gleichen Bedingungen an gleichen Proben zur Bestimmung der PAK-Konzentration in Abläufen kommunaler Kläranlagen untersucht, sodass eine vergleichende Betrachtung der Ergebnisse erfolgen konnte. Die Aufkonzentrierung der Feststoffe erfolgte dabei durch Filtration. Neben der Abschätzung möglicher Anwendungsgrenzen der Verfahren wurden die Praktikabilität/Handhabbarkeit auf Kläranlagen bewertet und die zu erwartenden Kosten ermittelt.

2 Material und Methoden

Zum Nachweis von PAK im KA-Ablauf wurden die Schwarzgradbestimmung, die thermogravimetrische Analyse (TGA) und das Gradienten-Verfahren vergleichend untersucht, wobei die Aufkonzentrierung der PAK und weiterer Feststoffe (AFS_{KA}) durch Filtration erfolgte. Der PAK-Nachweis erfolgte bei allen Verfahren anhand der generierten Filter. In allen Untersuchungen gemäß Bild 2-1 wurde die PAK Norit[®] SAE Super verwendet.

2.1 Filtergenerierung

Zur späteren Belegung von Filtern mit Feststoffen, im Folgenden „Filtergenerierung“ genannt, wurden dem „Ablauf Nachklärung“ dreier großtechnischer Kläranlagen in drei Blöcken (eine Beprobung je KA je Block) über einen Zeitraum von insgesamt fünf Monaten Proben entnommen, die mit definierten PAK-Konzentrationen ($0-1 \text{ mg}_{PAK/l}$) versetzt (gespikt) wurden (Bild 2-1). Des Weiteren wurden dem „Ablauf Nachklärung“ einer mit PAK-Dosierung betriebenen halbtechnischen Versuchsanlage am Standort der HtK Neuss wöchentlich über einen Zeitraum von elf Wochen Proben entnommen. Die PAK-haltigen Proben wurden in 100 ml- und 250 ml-Chargen (zur Filtergenerierung für die Schwarzgradbestimmung) und in 1.000 ml-Chargen (zur Filtergenerierung für die TGA das und Gradienten-Verfahren) aufgeteilt. Alle Proben wurden mittels Druckfiltration filtriert.

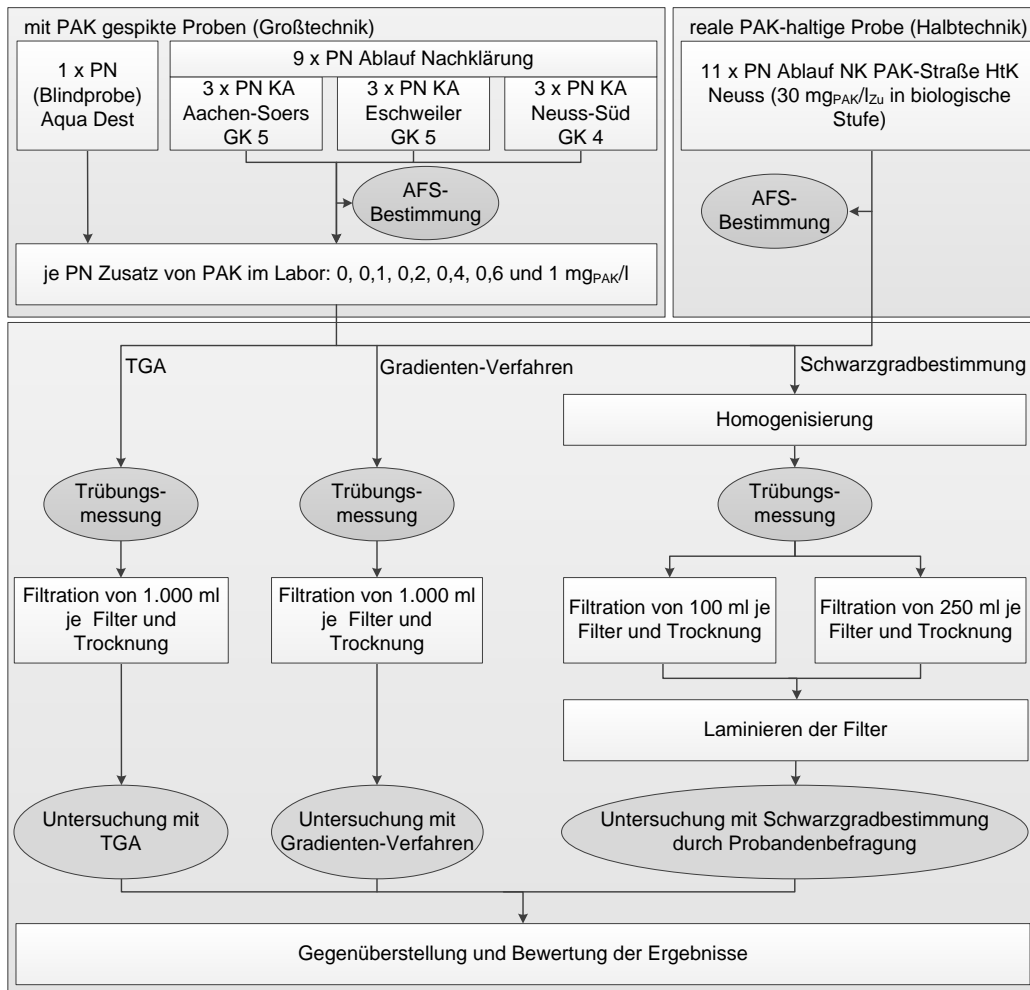


Bild 2-1: Ablauf der Probenahme, -aufbereitung und -analytik

Für TGA und Gradienten-Verfahren wurden die Glasfaserfilter MN QF-10 (\varnothing 47 mm), die bis 950 °C hitzebeständig sind, eingesetzt; ein darunterliegender Papierfilter (Schwarzband) wurde als Stützfilter verwendet. Für die Schwarzgradbestimmung wurden die Glasfaserfilter MN GF-6 (\varnothing 47 mm) verwendet, die sich in Vorversuchen als geeignet erwiesen hatten. Im Anschluss wurden die Filter getrocknet und im Exsikkator abgekühlt.

2.2 PAK-Nachweis

2.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Die Ermittlung der PAK-Konzentrationen auf den Filtern mittels TGA wurde durch das IEC der FHNW in Anlehnung an KRAHNSTÖVER et al. (2016) durchgeführt. Für die Bestimmung wurden die vorbereiteten Filter halbiert und jeweils eine Filterhälfte in einen keramischen Probenziegel überführt. Der Inhalt wurde anschließend thermogravimetrisch mittels zweistufiger Heizmethode (Tabelle 2-1) analysiert (TGA 4000, Perkin Elmer, Messgenauigkeit 0,2 %).

Tabelle 2-1: Zweistufige Heizmethode zur thermogravimetrischen Analyse

| Methodenschritt | Temperatur | Atmosphäre |
|-----------------|--|--------------------------|
| (0) | Heizen von 30 °C auf 100 °C mit 40 °C/min | 20 ml/min N ₂ |
| | Halten bei 100 °C für 60 min | 20 ml/min N ₂ |
| 1 | Heizen von 30 °C bzw. 100 °C auf 350 °C mit 5 °C/min | 20 ml/min N ₂ |
| 2 | Temperatur bei 350 °C halten für 300 min | 20 ml/min N ₂ |
| 3 | Kühlen auf 30 °C | 20 ml/min N ₂ |
| 4 | Temperatur bei 30 °C halten für 300 min | 20 ml/min O ₂ |
| 5 | Heizen von 30 °C auf 900 °C mit 5 °C/min | 20 ml/min O ₂ |
| 6 | Kühlen auf 30 °C | 20 ml/min O ₂ |

Zur quantitativen Bestimmung des PAK-Gehalts der Filter erfolgte die zeitliche Ableitung der Probenmasse (Massenverlustkurve) aus der TGA. Dabei wurden die absoluten Massenverluste unter N₂- und O₂-Atmosphäre durch Integration der Massenverlustkurve im Zeitraum eines klar identifizierbaren, charakteristischen Peaks berechnet. Die Massenverluste zweier zusammengehöriger Filterhälften wurden jeweils aufsummiert. Das Verhältnis der Massenverluste (Gleichung 2-1) wird in der Probenauswertung als Indikator für den PAK-Anteil in der Feststoffprobe herangezogen:

$$F_{TGA} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + m_{N_2}} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

mit:

F_{TGA} : Indikator für PAK-Anteil

m_{O_2} : Massenverlust unter O₂-Atmosphäre in mg

m_{N_2} : Massenverlust unter N₂-Atmosphäre in mg

Die weitere Berechnung basiert auf der Grundlage, dass der gesamte Massenverlust unter N₂-Atmosphäre aus einem Anteil der Hintergrundmatrix resultiert, während der Massenverlust unter O₂-Atmosphäre aus der Oxidation von Hintergrundmatrix und PAK auftritt. Ziel ist es, einen linearen Zusammenhang zwischen F_{TGA} und dem PAK-Gehalt in der Probe abzuleiten, in der Form (Gleichung 2-2):

$$c_{PAK} = F_{Degr} * AFS * [(1 + F_{Matrix}) * F_{TGA} - F_{Matrix}] \quad \text{Gleichung 2-2}$$

mit:

c_{PAK} : Konzentration an PAK in der Abwasserprobe in mg_{PAK}/l

AFS: Abfiltrierbare Stoffe in der Wasserprobe in mg/l

F_{Degr} und F_{Matrix} : Parameter zum spezifischen Zersetzungsverhalten

F_{Matrix} und F_{Degr} sind Parameter, die das spezifische Zersetzungsverhalten der Hintergrundmatrix und der gesamten Feststoffprobe beschreiben. F_{Matrix} ist das Verhältnis aus dem oxidativen und pyrolytischen Massenverlust, der jeweils der Hintergrundmatrix zuzuschreiben ist, und F_{Degr} ist ein Maß für die PAK-Zersetzung während der TGA. Je nach Aschegehalt der Gesamtprobe muss der rechnerisch ermittelte PAK-Anteil in einer analysierten Probe demnach um den Faktor F_{Degr} korrigiert werden, um den tatsächlichen PAK-Gehalt zu bestimmen. Die Parameter wurden im Projekt durch Versuchsreihen bekannter Probenzusammensetzung (gespikte Abwasserproben) ermittelt. Dazu wurde entsprechend Gleichung 2-2 $c_{\text{PAK}}/\text{AFS}$ über F_{TGA} aufgetragen und daraus

$$F_{\text{Degr}} * (1 + F_{\text{Matrix}}) \text{ als Steigung und} \\ - F_{\text{Matrix}} * F_{\text{Degr}} \text{ als y-Achsenabschnitt}$$

der sich ergebenden Gerade abgelesen. Die Gegenüberstellung von c_{PAK} und F_{TGA} und die Berechnung der Parameter F_{Degr} und F_{Matrix} wurde für die gespikten Proben zu Vergleichszwecken auf drei verschiedenen Ebenen durchgeführt:

- für jede einzelne Charge einer Probenahme (PN), d.h. für Datensätze von jeweils sechs Messwerten
- für beide Chargen einer Probenahme, d.h. für Datensätze von jeweils zwölf Messwerten
- für beide Chargen aller drei Probenahmen je Kläranlage, d.h. für Datensätze von jeweils 36 Messwerten
- für beide Chargen aller drei Probenahmen jeder Kläranlagen, d.h. für einen Datensatz von 108 Messwerten

Unter Verwendung der auf der jeweiligen Ebene ermittelten kläranlagenspezifischen Parameter, des zuvor in der Probe bestimmten AFS und der TGA-Auswertung in Form von F_{TGA} , kann somit aus Gleichung 2-2 die PAK-Konzentration in der filtrierten Abwasserprobe berechnet werden.

Für die Berechnung des PAK-Gehalts im Ablauf der halbtechnischen Kläranlage (reale PAK-haltige Abwasserprobe der PAK-Straße, HtK Neuss), wurde die für die Kläranlage Neuss-Süd erarbeitete Kalibriergerade verwendet.

2.2.2 Gradienten-Verfahren

Die Bestimmung der PAK-Konzentration durch das Gradienten-Verfahren erfolgte nach DIN 19539:2016-12, Methode A, am umweltanalytischen Laboratorium des ISA der RWTH Aachen. Hierbei können die verschiedenen Kohlenstofffraktionen – gesamter organischer Kohlenstoff, der bis 400 °C freigesetzt wird (TOC_{400}), der restliche oxidierbare Kohlenstoff (ROC) und der gesamte anorganische Kohlenstoff, der bis 900 °C freigesetzt wird (TIC_{900}) – selektiv nebeneinander bestimmt werden. Die vorbereiteten Filter wurden

in keramische Probenziegel überführt und anschließend gemäß eines vorgegebenen Temperaturprogramms mit einer Heizrate von 70 °C/min im O₂-Strom verbrannt (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2: Temperaturprogramm zur Probenanalyse mittels Gradienten-Verfahren

| Parameter | Starttemperatur in °C | Temperaturerhöhungsrate in °C/min | Endtemperatur in °C | Haltezeit in s |
|--------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------|
| TOC ₄₀₀ | 150 | 70 | 400 | 480 |
| ROC | 400 | 70 | 600 | 480 |
| TIC ₉₀₀ | 600 | 70 | 900 | 480 |

Die CO₂-Messung der einzelnen Kohlenstofffraktionen (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀) erfolgte mittels IR-Detektion im Offgasstrom (PrimacsSNC-100, Skalar, Messgenauigkeit 0,01–0,1 %). Die Konzentrationsermittlung erfolgt durch die CO₂-Messung im Verhältnis zur Einwaage der TS, bzw. des beladenen GF-Filters.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte auf zwei Arten: bei der **ROC-basierten Auswertung** wurde der PAK-Gehalt auf Basis der ROC-Gehalte ermittelt. Bei der **Organik-basierten Auswertung** gingen zusätzlich zum ROC der TOC₄₀₀ und der ermittelte AFS-Gehalt in die Berechnung der PAK-Gehalte ein. Das jeweilige Vorgehen der beiden Methoden wird im Folgenden detailliert erläutert:

ROC-basierte Auswertung

Bei der ROC-basierten Auswertung wurde der gemessene ROC in % C_{TM} (% C bezogen auf die Trockenmasse) mit dem vorab der Analytik bestimmten Filtergewicht (entsprechend der Einwaage) multipliziert (Gleichung 2-3).

$$\text{ROC} = \frac{\text{ROC}_{\text{gem}} \cdot g_{\text{Filter}}}{100} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

mit:

ROC = ROC-Gehalt in mg_{ROC}/l

ROC_{gem} = gemessener ROC-Gehalt in % C_{TM}

g_{Filter} = Filtergewicht in mg

In einem nächsten Schritt wurde der Sollwert C_{PAK_soll} gegenüber dem ermittelten ROC aufgetragen und die Steigung „m“ sowie der y-Achsenabschnitt „b“ der sich ergebenden Gerade abgelesen. Dieses Vorgehen wurde, analog zum Vorgehen bei der TGA, für die vier verschiedenen Ebenen (2.2.1) durchgeführt.

Im nächsten Schritt wurden die mittels Gleichung 2-3 berechneten Werte für den ROC in die Geradengleichungen (Gleichung 2-4) eingesetzt und die PAK-Gehalte der Proben berechnet.

$$C_{\text{PAK}} = m * \text{ROC} + b$$

Gleichung 2-4

mit:

$$C_{\text{PAK}} = \text{PAK-Gehalt in mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$$

m = Steigung der Kalibriergerade

$$\text{ROC} = \text{ROC-Gehalt in mg}_{\text{ROC}}/\text{l}$$

b = y-Achsenabschnitt der Kalibriergerade

Organik-basierte Auswertung

Diese Form der Auswertung ist mit der Auswerteroutine der TGA vergleichbar. Zunächst wurde der Massenanteil des ROC_{gem} am gesamten organischen Kohlenstoff ($C_{\text{Org}} = \text{TOC}_{400_{\text{gem}}} + \text{ROC}_{\text{gem}}$), definiert als w_{ROC} , durch Gleichung 2-5 ermittelt.

$$w_{\text{ROC}} = \frac{\text{ROC}_{\text{gem}}}{\text{TOC}_{400_{\text{gem}}} + \text{ROC}_{\text{gem}}}$$

Gleichung 2-5

mit:

$$w_{\text{ROC}} = \text{Massenanteil des } \text{ROC}_{\text{gem}} \text{ an } C_{\text{Org}}$$

$$\text{ROC}_{\text{gem}} = \text{gemessener ROC-Gehalt in } \% C_{\text{TM}}$$

$$\text{TOC}_{400_{\text{gem}}} = \text{gemessener TOC}_{400}\text{-Gehalt in } \% C_{\text{TM}}$$

In einem nächsten Schritt wurde das Verhältnis von Sollwert ($C_{\text{PAK}_{\text{soll}}}/\text{l}$) und korrespondierendem AFS-Gehalt ($\text{mg}_{\text{AFS}}/\text{l}$) gegenüber dem ermittelten Anteil des ROC_{gem} an der Organik (w_{ROC}) aufgetragen und die Steigung „m“ sowie der y-Achsenabschnitt „b“ der der sich ergebenden Gerade berechnet. Das Vorgehen erfolgte auch hier für die vier verschiedenen Ebenen (s. oben).

Im Anschluss wurden die PAK-Gehalte der Proben durch Anwendung von Gleichung 2-6 errechnet.

$$C_{\text{PAK}} = (m * w_{\text{ROC}} + b) * \text{AFS}$$

Gleichung 2-6

mit:

$$C_{\text{PAK}} = \text{PAK-Gehalt in mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$$

m = Steigung

$$w_{\text{ROC}} = \text{Anteil des ROCs an } C_{\text{Org}}$$

b = y-Achsenabschnitt

$$\text{AFS} = \text{AFS-Gehalt in mg}_{\text{AFS}}/\text{l}$$

Für die Berechnung der PAK-Gehalte im Ablauf der halbtechnischen Anlage wurden die für die Kläranlage Neuss-Süd erarbeiteten Kalibriergeraden (3. Ebene, ROC- und Organik-basierte Auswertung) verwendet.

2.2.3 Schwarzgradbestimmung durch Probandenbefragung

Die Schwarzgradbestimmung erfolgte im Rahmen einer Probandenbefragung, um zu ermitteln, welche Streuungen der Ergebnisse einer PAK-Bestimmung durch Menschen zu erwarten sind.

Zum Abgleich der zu untersuchenden Filter mit Referenzfiltern (Filter mit bekannter PAK-Belegung) wurden gleichmäßig abgestufte Referenzskalen (bestehend aus Reihen von Filtern mit aufsteigenden PAK-Konzentrationen) erstellt.

Die Probandenbefragung wurde in drei Runden durchgeführt. In der 1. Runde wurde ermittelt, ob Filter mit einem filtrierten Volumen von 100 ml oder 250 ml zu besseren Übereinstimmungen mit den Sollwerten (PAK-Konzentrationen) führen. In der 2. Runde wurde die Schwarzgradbestimmung für alle Filter der besser geeigneten Reihen (100 ml oder 250 ml) durchgeführt. In der 3. Runde wurden die Filter betrachtet, die mit dem PAK-haltigen Abwasser aus der halbtechnischen Versuchsanlage generiert wurden.

3 Ergebnisse

3.1 Gespikte PAK-haltige Proben der großtechnischen Kläranlage

Die Auswertung der gespikten Proben wurde zu Vergleichszwecken auf vier verschiedenen Ebenen durchgeführt:

- für jede einzelne Charge einer Probenahme (PN), d.h. für Datensätze von jeweils sechs Messwerten (Ebene 1)
- für jede einzelne Probenahme inkl. Doppelbestimmung, d.h. für Datensätze von jeweils zwölf Messwerten (Ebene 2)
- für jede Kläranlage inkl. dreier Probenahmen mit Doppelbestimmung, d.h. für Datensätze von jeweils 36 Messwerten (Ebene 3)
- für beide Chargen aller drei Probenahmen jeder Kläranlagen, d.h. für einen Datensatz von 108 Messwerten (Ebene 4)

In Bild 3-1 sind die rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen von den Sollwerten für die TGA und das Gradienten-Verfahren und auf Basis der Berechnungen auf 1. Ebene (Kap. 2.2.1 bzw. Kap. 2.2.2) für das Beispiel der KA Eschweiler dargestellt. Es wird deutlich, dass die Ergebnisse ab Sollwerten von 0,4 mg_{PAK}/l durch alle Verfahren gut getroffen wurden. Im Bereich bis 0,2 mg_{PAK}/l waren die Abweichungen bei der TGA höher als beim Gradienten-Verfahren.

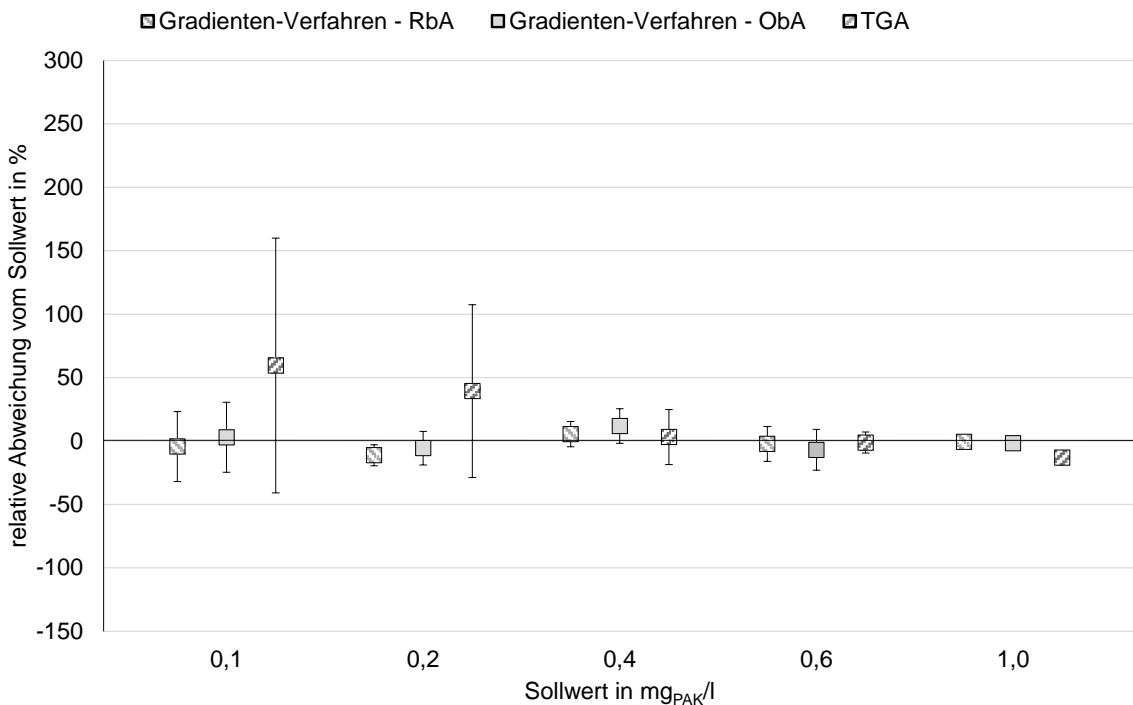


Bild 3-1: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Stabw. (1. Ebene, gespikte Proben der KA Eschweiler)

Bild 3-2 zeigt die Ergebnisse für dieselben Filter wie in Bild 3-1 nach Auswertung auf 3. Ebene (Kap. 2.2.1 bzw. Kap. 2.2.2). Die Standardabweichungen (Stabw.) sind naturgemäß etwas höher als bei Auswertung auf 1. Ebene. Auf dieser Ebene erfolgt auch die Darstellung der Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung. Da die Schwarzgradbestimmung durch den Abgleich von Filtern mit Referenzskalen erfolgte, die kläranlagenspezifisch waren, sind die Ergebnisse mit denen der TGA und des Gradienten-Verfahrens auf dieser Ebene vergleichbar. Die Standardabweichungen der Schwarzgradbestimmungen sind vor allem in den geringen Konzentrationsbereichen sehr hoch.

In Bild 3-3 sind die relativen Abweichungen von den Sollwerten auf Grundlage der Auswertung auf 4. Ebene (Kap. 2.2.1 bzw. Kap. 2.2.2) dargestellt; die Berechnung erfolgte damit auf Basis der ermittelten kläranlagenübergreifenden Formeln. Die Mittelwerte der Abweichungen und die Standardabweichungen sind für alle dort betrachteten Verfahren bzw. Auswertemethoden naturgemäß größer als bei Auswertung auf 3. Ebene. Ab einem Sollwert von 0,6 mg_{PAK}/l erfolgt mittels aller Verfahren eine leichte Unterschätzung der PAK-Gehalte.

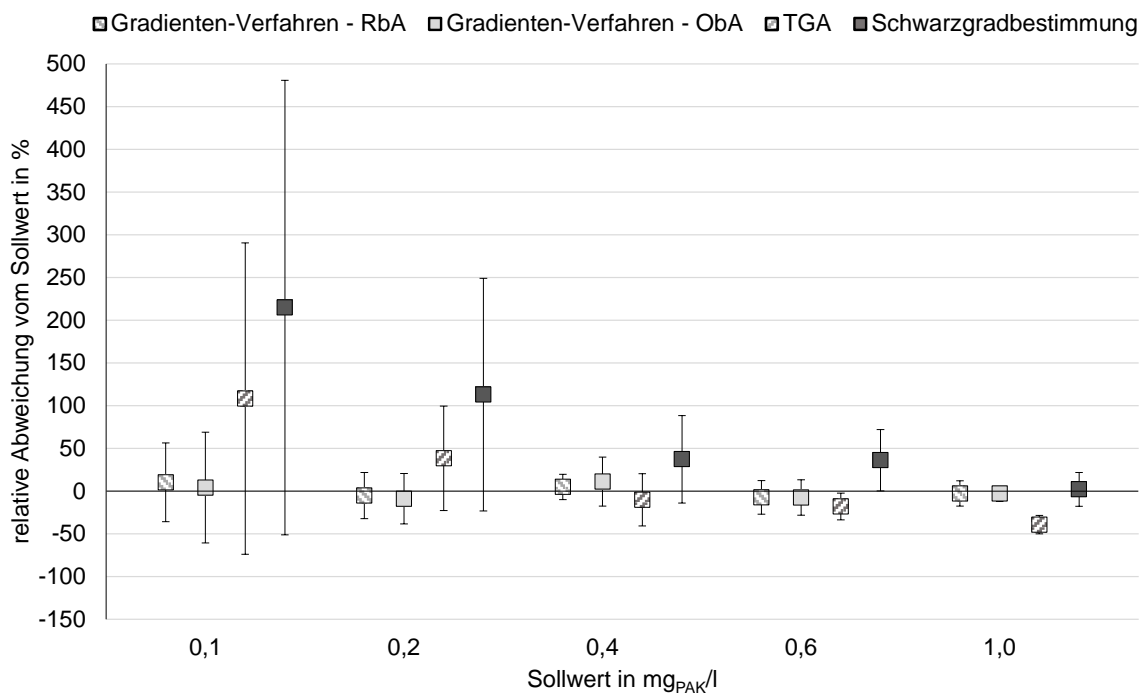


Bild 3-2: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Stabw. (3. Ebene, gespikte Proben der KA Eschweiler)

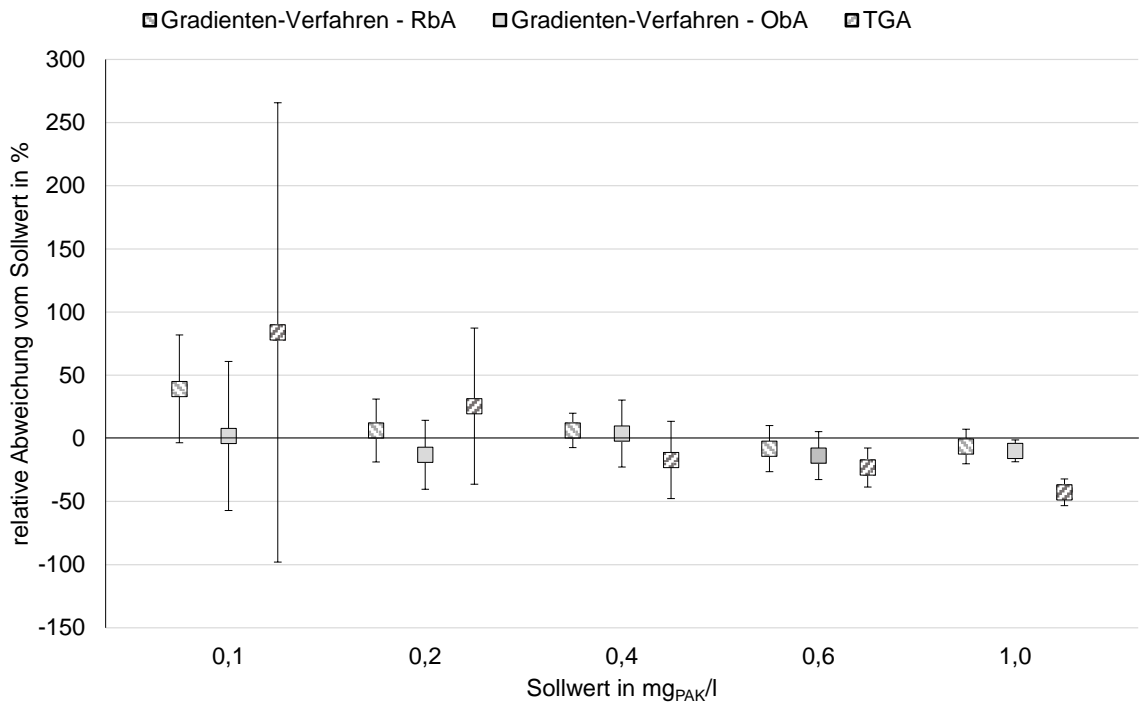


Bild 3-3: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Stabw. (4. Ebene, gespikte Proben der KA Eschweiler)

In Bild 3-4 sind die ermittelten PAK-Konzentrationen für alle mit PAK gespikten Proben aller drei KA bei Auswertung auf 3. Ebene (Kap. 2.2.1 bzw. Kap. 2.2.2) in Form von Boxplots dargestellt. Dabei spannt sich die Box vom 1. bis zum 3. Quartil auf. Die Whiskers außerhalb der Boxen spannen sich nach oben bis zum Maximum und nach unten bis zum Minimum der Ergebnisse auf.

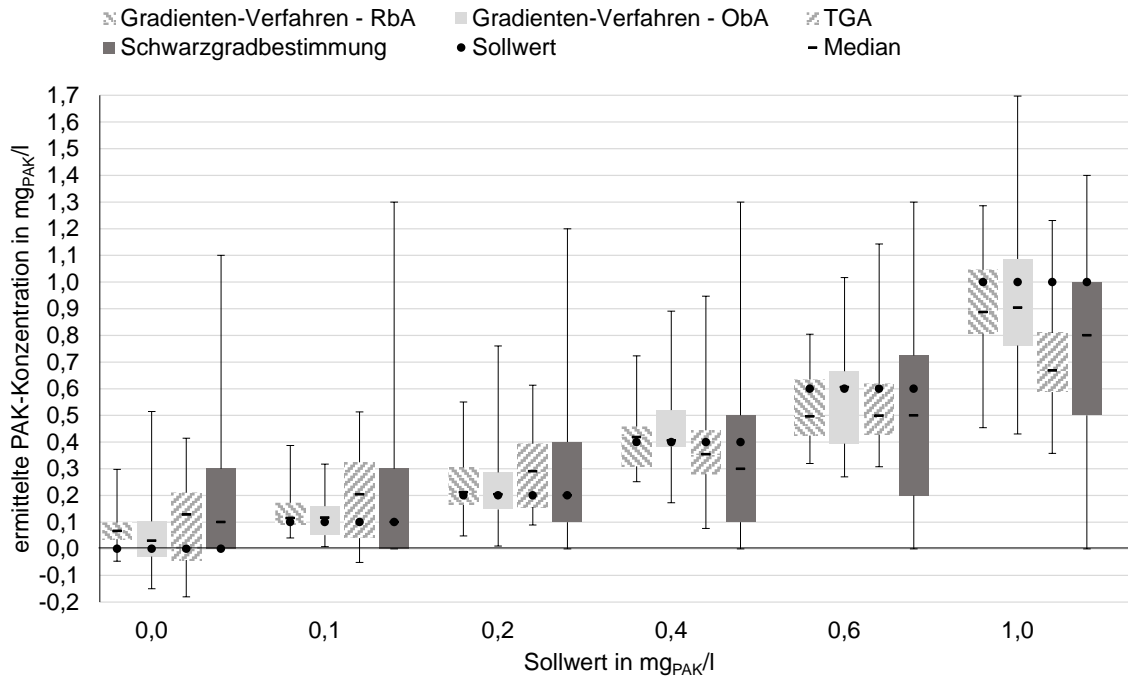


Bild 3-4: ermittelte PAK-Konzentrationen – Boxplots mit Min- und Maxima (3. Ebene, gespikte Proben aller drei KA)

Die in Bild 3-5 dargestellten Ergebnisse basieren auf derselben Datengrundlage, wie die Ergebnisse in Bild 3-4, zeigen jedoch die Mittelwerte der relativen Abweichungen von den Sollwerten sowie die Standardabweichungen. Im Bereich $< 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ werden die PAK-Konzentrationen durch alle Verfahren im Mittel tendenziell überschätzt; im Bereich $> 0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ werden die PAK-Konzentrationen eher unterschätzt.

Nach HUBER (1998) kann die Bestimmungsgrenze pragmatisch durch die Wiederholpräzision der einzelnen Methoden bei Blindwert-/Matrixproben abgeschätzt werden. In Bild 3-5 ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung und TGA bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ eine höhere Streuung aufweisen als bei höheren Konzentrationen; somit liegt die Bestimmungsgrenze der beiden Verfahren etwa bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Das Gradienten-Verfahren weist mit ca. 30 % relativer Abweichung eine für Feststoffe übliche Wiederholpräzision auf, weshalb die Bestimmungsgrenze bei $< 0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ liegen wird. Die geringeren Streuungen beim Gradienten-Verfahren sind durch die höhere Einwaage und die damit verbundene größere Homogenität der Probe und die höhere Messgenauigkeit (0,01–0,1 % gegenüber 0,2 % bei der TGA) zu begründen.

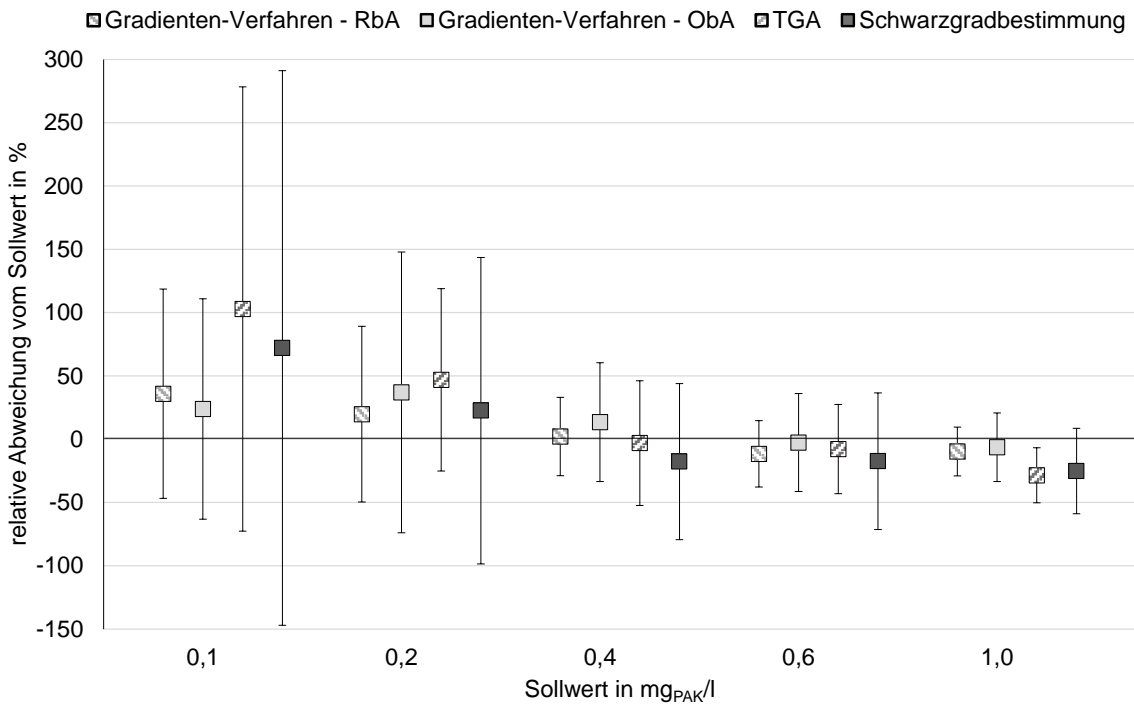


Bild 3-5: rel. Abweichungen der PAK-Konzentrationen vom Sollwert – Mittelwerte und Stabw. (3. Ebene, gespikte Proben aller drei KA)

3.2 Reale PAK-haltige Proben der halbtechnischen Kläranlage

In Bild 3-6 sind die durch die unterschiedlichen Methoden ermittelten PAK-Gehalte des Ablaufs der halbtechnischen, unter simultaner PAK-Dosierung betriebenen, Versuchsanlage abgebildet (primäre y-Achse). Die Ergebnisse basieren auf elf Probenahmen (Sim 1 bis Sim 11). Es werden die Mittelwerte sowie Min- und Maxima dargestellt. Die Auswertungen für die TGA basieren auf jeweils zwei Filtern je Probenahme (Doppelbestimmung); ebenso wurden für das Gradienten-Verfahren zwei Filter ausgewertet, jedoch auch hier wieder auf Basis der zwei Auswertemethoden „ObA“ und „RbA“ (vgl. Kap. 2.2.2). Die Ergebnisse der Schwarzgradbestimmung basieren auf der Betrachtung von jeweils einem Filter je Probenahme und filtriertem Volumen (100- oder 250 ml-Filter) durch jeweils neun Probanden. Auf der sekundären y-Achse sind die AFS-Gehalte der jeweils korrespondierenden Proben sowie die gemittelten Trübungswerte je Probe dargestellt.

Es ist erkennbar, dass die Reproduzierbarkeit für die Filter der TGA und des Gradienten-Verfahrens innerhalb der Doppelbestimmungen mit Ausnahme der Filter von Sim 3 (Gradienten-Verfahren) sehr gut war. Die Filter für die TGA von Sim 3 und Sim 5 waren nicht auswertbar. Bei den Ergebnissen der Schwarzgradbestimmung wird deutlich, dass das filtrierte Volumen weniger relevant ist, als die subjektive Einschätzung der Probanden, erkennbar in den großen Spannweiten der angegebenen PAK-Konzentrationen.

Bei Vergleich der ermittelten PAK-Konzentrationen mit den AFS-Gehalten der korrespondierenden Proben (sekundäre y-Achse) ist für alle Verfahren erkennbar, dass ein höherer

ermittelter PAK-Gehalt i.d.R. mit höheren AFS-Gehalten sowie Trübungswerten einhergeht. Der Zusammenhang bzgl. der AFS liegt darin begründet, dass die PAK einen Teil der AFS ausmacht; bei der Schwarzgradbestimmung wird dieser Anteil (AFS_{PAK}) mit im Mittel 20 % an den AFS höher eingeschätzt als bei den anderen Verfahren, bei denen der Anteil der AFS_{PAK} am AFS-Gehalt im Mittel zwischen 7 und 11 % lag.

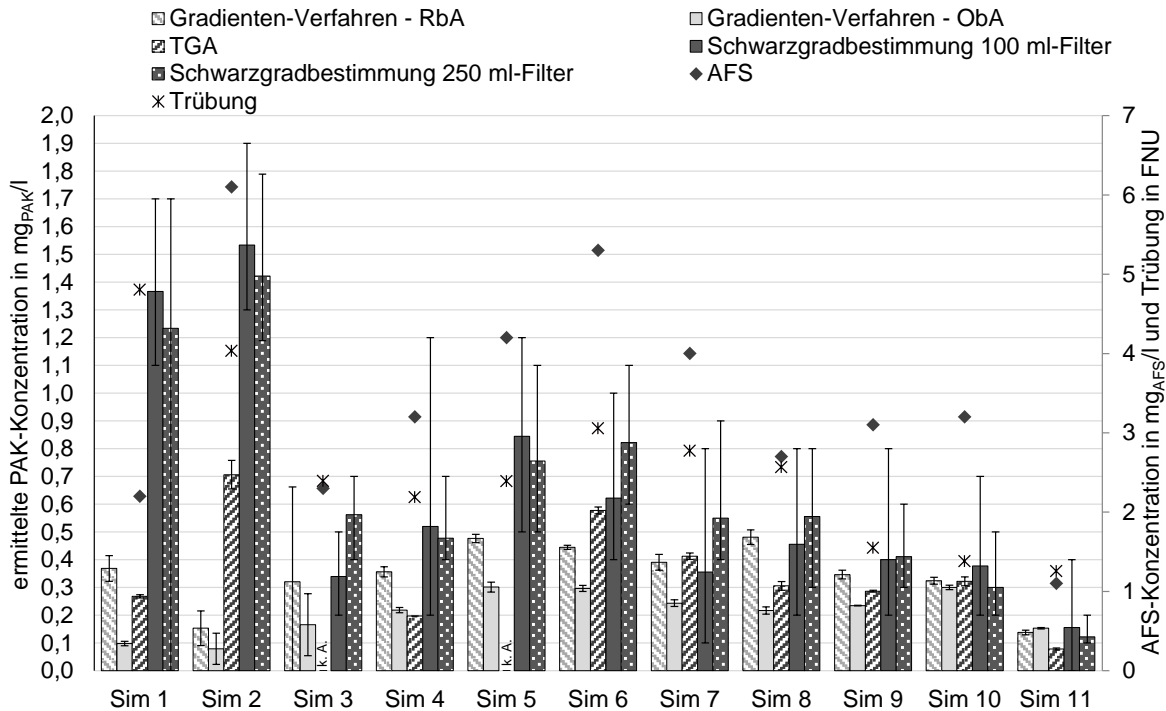


Bild 3-6: PAK-Konzentrationen in den Abläufen der PAK-Straße (HtK Neuss) unter Verwendung der unterschiedlichen Methoden

Die durch die unterschiedlichen Verfahren (Gradienten-Verfahren und TGA) bzw. Auswertemethoden (RbA und ObA), aber mit den generierten Filtern einer Probenahme, ermittelten Ergebnisse zeigen mit Ausnahme von Sim 10 teilweise größere Abweichungen voneinander; die Festlegung auf PAK-Gehalte im Ablauf ist für diese Proben daher nicht sinnvoll. Evtl. liegen die Unterschiede darin begründet, dass für die Berechnung der PAK-Gehalte der Filter die Kalibriergeraden der KA Neuss-Süd herangezogen wurden, diese aber nicht gut oder für alle Verfahren gleichermaßen gut geeignet sind.

3.3 Bewertung der Verfahren und Anwendungshinweise

Vorbereitung der Filter für den PAK-Nachweis

Die Generierung von Filtern mit definierten PAK-Konzentrationen (gespikte Proben) birgt auch bei größter Sorgfalt diverse Fehlerquellen, die bei der Bewertung der Nachweisverfahren beachtet werden müssen. Beispiele für mögliche Fehlerquellen sind:

- Inhomogene Verteilung der PAK in der Stammsuspension

- Leichte Abweichungen von der einzustellenden PAK-Konzentration (Sollwert) durch Pipettierfehler bei der Dosierung der Stammsuspension in die einzelnen Abwasserproben
- Abweichungen der AFS_{KA} -Gehalte der einzelnen filtrierten Abwasservolumina, da auch durch gründliches Rühren keine vollständige Homogenität gewährleistet werden kann (für Auswertung relevant)

In der Praxis sind die genannten Aspekte im Rahmen der Kalibrierung (TGA und Gradienten-Verfahren) oder der Herstellung von Referenzskalen (Schwarzgradbestimmung) relevant. Soll realer PAK-haltiger KA-Ablauf auf den PAK-Gehalt untersucht werden, ist eine repräsentative Probenahme durchzuführen; wird nur ein Teil der entnommenen Probe filtriert, ist sicherzustellen, dass die zu filtrierende Abwassermenge aus einem homogenen Gemisch gewonnen wird.

Die Aufkonzentrierung der AFS (AFS_{KA} und AFS_{PAK}) durch Druckfiltration hat sich als geeignete und praktikable Methode erwiesen. Unter den gegebenen Randbedingungen war die Filtration eines Volumens von bis zu 250 ml bei Verwendung des Filters MN GF-6 (Schwarzgradbestimmung) bzw. eines Volumens von 1.000 ml bei Einsatz des Filters MN QF-10 (TGA und Gradienten-Verfahren) ohne vorzeitiges Verblocken der Filter möglich. Die Verwendung einer Edelstahl Druckfiltration mit einem 200 ml-Aufgussraum führt dazu, dass der Filtriervorgang bei größeren Probenmengen in mehreren Schritten durchgeführt werden muss. Dies könnte durch einen größeren Aufgussraum vermieden werden, wobei eine größere innere Mantelfläche ggf. zu einem höheren Anteil der AFS führt, die an ihr haften und daher zunächst nicht auf den Filter gebracht werden. Unabhängig von der Größe des Aufgussraums wird daher empfohlen, diesen nach Abschluss der eigentlichen Filtration vollständig mit Filtrat zu spülen, wobei der Filter noch in der Filtration verbleibt, um die restlichen AFS aufzunehmen. Bei Filtergenerierung für die Schwarzgradbestimmung wird vorab der Filtration eine Homogenisierung der Probe durch schnelles Mixen empfohlen, um PAK, die eingebunden in die AFS_{KA} vorliegt, wieder herauszulösen.

Thermogravimetrische Analyse

Insgesamt zeigte sich die thermogravimetrische Analyse mit zweistufiger Heizmethode geeignet, um in der Zusammensetzung von Feststoffproben zwischen Pulveraktivkohle und AFS_{KA} zu unterscheiden. Das Vorgehen der manuellen Peak-Integration und der Ableitung spezifischer Zersetzungsparameter aus Messreihen bekannter Zusammensetzung hat sich in den durchgeführten Versuchen bewährt. Die Reproduzierbarkeit innerhalb der durchgeführten Doppelbestimmungen war sehr gut, falls für beide Proben die gleiche Trockenmethode gewählt wurde. Für die teilweise beobachteten Abweichungen in der PAK-Wiederfindung kommen, neben den oben genannten möglichen Fehlerquellen bei der Filtergenerierung, prinzipiell folgende Fehlerquellen in Frage, die in zukünftigen Messserien weiter Beachtung finden und bestenfalls ausgeschlossen werden sollten:

- Unterschiedliche Massenverluste unter N_2 durch Verwendung zweier alternativer Trockenmethoden, die sich auch durch nachträgliche rechnerische Korrektur nicht vollständig angleichen lassen
- Leichte Schwankungen der ermittelten Massenverluste durch Unsicherheiten bei der manuellen Peak-Integration
- Zeitlich veränderliches Zersetzungsverhalten der AFS_{KA} , was zu einer Streuung der mittleren spezifischen Zersetzungsparameter und dadurch zu Ungenauigkeiten bei der Konzentrationsberechnung führt

Die teilweise starken Schwankungen des Zersetzungsverhaltens werden als mögliche Limitierung der Methode eingeschätzt. Während der Parameter F_{Matrix} sowohl zeitlich als auch im Vergleich der drei Kläranlagen recht stabil war, scheint F_{Degr} durch saisonale Schwankungen und Unterschiede im Anlagenbetrieb beeinflusst zu werden.

Gradienten-Verfahren

Das Gradienten-Verfahren nach DIN 19539:2016-12 Teil A mittels trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom zeigte sich als geeignetes Verfahren um zwischen PAK und AFS_{KA} zu unterscheiden. Das Verfahren zeichnet sich durch eine geringere Streuung im Vergleich zur TGA aus. Lediglich nahe der unteren Anwendungsgrenze treten höhere Streuungen bei den Mehrfachbestimmungen auf. Auch bei der unselektiveren Auswertung mit den aggregierten Daten aus der 4. Ebene gibt es gute Übereinstimmungen mit den Sollwerten, was die breite Anwendbarkeit des Verfahrens nahelegt. Die Einhaltung der aktuell in der Norm vorgegeben maximalen Haltezeiten von acht Minuten innerhalb der einzelnen Temperaturbereiche ermöglicht i.d.R. eine Basislinientrennung der Kohlenstofffraktionen; durch eine manuelle Nachintegration bzw. bei Peakminima-Integration war die Bestimmung der Kohlenstofffraktionen noch selektiver. Die beiden Auswertemethoden (RbA und ObA) zeigten sich für die verwendete Kohle mit hohem ROC-Anteil als ähnlich gut geeignet, wobei die Standardabweichungen bei der RbA geringer waren. Die Reproduzierbarkeit innerhalb der durchgeführten Doppelbestimmungen war sehr gut. Abweichungen bei der PAK-Wiederfindung sind durch diverse Fehlerquellen bei der Filtergenerierung zu erklären (siehe oben); des Weiteren kommen folgende Fehlerquellen in Betracht, die durch weitere Verfahrensoptimierungen in Zukunft weiter reduziert bis ausgeschlossen werden sollten:

- Leichte Schwankungen der ermittelten Massenverluste durch manuellen Peak-Nachintegration bei nicht basisliniengetrennten Kohlenstofffraktionen
- veränderliches Zersetzungsverhalten der AFS_{KA} (ggf. in Abhängigkeit der Jahreszeit), was zu Ungenauigkeiten bei der Konzentrationsberechnung führt
- Peaktrennungsprobleme bei hohen TOC_{400} -Anteilen in den AFS_{KA}

Innerhalb weiterer Untersuchungen sollte ermittelt werden, ob durch eine Verlängerung der Haltezeiten eine noch klarere Trennung der Kohlenstofffraktionen erreicht werden kann. Des Weiteren sollte getestet werden, ob in Einzelfällen die Wiederfindung von PAK-Spuren neben großen Organikanteilen (TOC_{400}) durch Anwendung des alternativen Temperaturprogramms B gemäß DIN 19539:2016-12 noch besser gelingt. Das alternative Temperaturverfahren B unterscheidet sich bspw. durch den zusätzlichen Einsatz von N_2 als Trägergas; die ROC-Fraktion erscheint dort erst nach dem TIC_{900} , sodass die Peaks für den TOC_{400} und den ROC nicht ineinander übergehen.

Schwarzgradbestimmung

Die Schwarzgradbestimmung durch den Menschen stellt keine verlässliche Methode zur Überprüfung eines potentiellen Grenzwertes (in den Grenzen der hier durchgeführten Betrachtungen mit PAK-Konzentrationen zwischen 0,0 und 1,0 $\text{mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$) dar. Die Wahl des filtrierten Volumens scheint nicht ausschlaggebend zu sein, da ähnliche Ergebnisse mit unterschiedlichen Volumina erzielt wurden. Da die Reproduzierbarkeit der Doppelbestimmungen (bewertet auf Basis der Mediane der Ergebnisse) sehr gut war, kann abgeleitet werden, dass große Abweichungen von den Sollwerten nicht in einzelnen Filtern begründet liegen. Merklichen Einfluss auf die Ergebnisse haben vielmehr

- die Abwassermatrizes der einzelnen KA sowie
- die Tatsache, dass eine subjektive Abschätzung erfolgt.

Die Differenzierung zwischen AFS_{KA} bzw. einer Abwasserfärbung und PAK mittels Schwarzgradbestimmung ist generell als schwierig zu bezeichnen, was sich in hohen Abweichungen von den Sollwerten und großen Schwankungsbreiten zeigte. Dabei ist nahezu irrelevant, welcher bspw. Berufsgruppe oder welchem Geschlecht die den Schwarzgrad bestimmende Person angehört; dennoch sind einige Personen deutlich besser geeignet als andere.

Unter der Voraussetzung einer Sensibilisierung des Betriebspersonals für das Verfahren ist denkbar, dass die Schwarzgradbestimmung als Indikator für den PAK-Abtrieb herangezogen werden kann, woraufhin weitere Maßnahmen, wie die kurzfristige Anpassung der Betriebsführung oder perspektivisch auch die Notwendigkeit einer quantitativen Analyse durch bspw. TGA oder Gradienten-Verfahren, entschieden werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Beim Einsatz von PAK auf Kläranlagen ist das Erreichen eines nahezu PAK-freien Ablaufs wesentlich hinsichtlich einer weitreichenden Spurenstoffelimination. Allerdings fehlen bislang Verfahren zum quantitativen Nachweis der PAK im KA-Ablauf; so sind bspw. Summenparameter, wie Trübung oder AFS, nicht für eine Differenzierung zwischen PAK und weiteren Abwasserinhaltsstoffen geeignet. Aufgrund der fehlenden Nachweismethoden existiert bislang noch kein Grenzwert für PAK im Kläranlagenablauf.

Derzeit wird zur Abschätzung des PAK-Abtriebs, primär im Rahmen des Betriebs von Versuchsanlagen, häufig das halbquantitative Verfahren der Schwarzgradbestimmung nach METZGER (2010) eingesetzt. Das Abwasser wird bei diesem Verfahren über einen Membranfilter filtriert, der visuell mit generierten Membranfiltern definierter PAK-Konzentration verglichen wird. Für einen quantitativen Nachweis von PAK wurden bereits Untersuchungen mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und dem Gradienten-Verfahren durchgeführt; bei den Verfahren durchlaufen die zu bestimmenden Proben definierte Heizprogramme, bestehend aus Temperatur und Gasatmosphäre. Die PAK-Bestimmung erfolgt über die temperaturbezogene und stoffspezifische Massenänderung (TGA) bzw. die selektive Detektion von Kohlendioxid als Verbrennungs- und Zersetzungsprodukt der Kohlenstoffverbindungen und Carbonate (Gradienten-Verfahren). Die notwendige Aufkonzentrierung der Feststoffe erfolgt dabei i.d.R. durch Zentrifugen und Hydrozyklone.

In den hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Schwarzgradbestimmung, die thermogravimetrische Analyse (TGA) und das Gradienten-Verfahren erstmals unter gleichen Bedingungen an gleichen Proben zur Bestimmung der PAK-Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen untersucht, sodass eine vergleichende Betrachtung der Ergebnisse erfolgen konnte. Die Aufkonzentrierung der PAK (PAK Norit[®] SAE Super) und weiterer Feststoffe erfolgte durch Druckfiltration von max. 1 l Probe. Die verwendeten Proben stammten aus dem Ablauf Nachklärung dreier großtechnischer Kläranlagen, die zur Einstellung definierter PAK-Konzentrationen (0,0–1,0 mg_{PAK}/l) durch Aufstocken mit PAK versetzt wurden und einer unter PAK-Dosierung betriebenen halbtechnischen Versuchsanlage.

Mit der verwendeten Druckfiltration war die vollständige Filtration von bis zu einem Liter Kläranlagenablauf ohne vorzeitiges Verblocken und ohne Reißen der Filter zügig möglich. Ein Problem bestand allerdings in der Bestimmung der Feststoffbelegung der Filter durch Differenzbildung der Filtergewichte vor und nach der Filtration, da die theoretische Belegung mit Feststoffen trotz Vorbehandlung der Filter durch ggf. Spülen und Trocknen nicht vollständig wiedergefunden werden konnte. Die Berechnungen erfolgten in den hier durchgeführten Untersuchungen daher unter Einbeziehung des zusätzlich bestimmten AFS-Gehalts sowie durch Aufsummierung der dosierten PAK-Menge. In weiteren Untersuchungen sollte im Hinblick auf die Fehlerminimierung das Vorgehen dahingehend opti-

miert werden, dass die separate AFS-Bestimmung entfallen kann. Dabei muss geprüft werden, ob die verwendeten temperaturstabilen Glasfaserfilter die Qualitätskriterien der DIN EN 872 erfüllen und neben der PAK-Bestimmung auch für die AFS-Bestimmung verwendet werden können.

Innerhalb der vergleichenden Untersuchungen zur Schwarzgradbestimmung wurden, in Abweichung zum Verfahren nach METZGER (2010) mit Membranfiltern, die kostengünstigeren Glasfaserfilter eingesetzt, da in Voruntersuchungen zum Vergleich beider Filterarten im Hinblick auf die Abweichungen von den Sollwerten (definierte PAK-Konzentrationen) ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Die visuelle Bestimmung der PAK-Gehalte erfolgte über eine Auswertung der Ergebnisse von 50 Probanden aus dem Bereich der Siedlungswasserwirtschaft. Es konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede in den Bewertungen (Schwarzgradbestimmungen) der einzelnen Probanden und auch einzelner Untergruppen (Geschlecht, Brillenträger, Alter, Beruf) als eher gering zu bewerten sind. Auch die Wahl des filtrierten Volumens (100 oder 250 ml) beeinflusst die Güte der Ergebnisse nur unwesentlich; die zu bewertende Probe selbst (Abwassermatrix der einzelnen KA) hat hingegen bedeutenden Einfluss auf die Abweichungen der Angaben einer Schwarzgradbestimmung vom tatsächlichen PAK-Gehalt. Die im Rahmen der Untersuchungen bestimmte allgemeine untere Anwendungsgrenze des Verfahrens der Schwarzgradbestimmung liegt bei $0,4 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Aufgrund der großen Spannweiten der Angaben und teilweise nahezu durchgängiger Unterschätzungen des PAK-Gehalts kann das Verfahren der Schwarzgradbestimmung jedoch nur als praktikable Screening-Methode für eine erste Abschätzung des PAK-Abtriebs herangezogen werden. Auf Basis dessen können ggf. weitere Maßnahmen, wie die kurzfristige Anpassung der Betriebsführung oder perspektivisch auch die Notwendigkeit einer quantitativen Analyse, entschieden werden.

Die Ermittlung der PAK-Gehalte durch die TGA und das Gradienten-Verfahren erfolgte auf Basis von Kalibriergeraden, die für die einzelnen von zwei Chargen einer Probenahme (1. Ebene), beide Chargen einer Probenahme (2. Ebene), beide Chargen von insgesamt drei Probenahmen an einer Kläranlage (3. Ebene) und beide Chargen von drei Probenahmen an allen drei Kläranlagen (4. Ebene) erstellt wurden. Hinsichtlich einer möglichen Anwendung der PAK-Nachweisverfahren in der Praxis ohne eine Kalibrierung bei jeder Probenahme sind die Ergebnisse ab der 3. Ebene relevant, also auf der Ebene, auf der eine kläranlagenspezifische Kalibrierung erfolgte.

Die TGA ergab nach Einfachbestimmung (1. Ebene) in der Regel eine präzise Wiederfindung der dosierten PAK mit nur geringen Standardabweichungen, während die Auswertung aller Proben einer Kläranlage (3. Ebene) naturgemäß zu größerer Streuung führte; niedrige PAK-Konzentrationen wurden dabei tendenziell überbewertet, während bei der höchsten PAK-Dosis von $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ die ermittelten Werte deutlich unter $1,0 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ lagen

(im Mittel bei 0,71 mg_{PAK/l} (KA Eschweiler), 0,65 mg_{PAK/l} (KA Neuss-Süd), 0,89 mg_{PAK/l} (KA Aachen-Soers). Für die Proben der KA Neuss-Süd war dabei besonders deutlich zu beobachten, dass die PAK-Wiederfindung auf 1. und 2. Ebene noch recht gut war, während sie auf Kläranlagenebene (3. Ebene) deutlich nachlässt (höhere Abweichungen von den Sollwerten und größere Standardabweichungen); dies ist bedingt durch eine vergleichsweise schlechte Überlagerung der Kalibriergeraden. Hier erscheint es folglich besonders wichtig, die ermittelten Parameter der Kalibriergeraden auf Plausibilität zu überprüfen und bei der Durchführung zukünftiger Messserien zu untersuchen, ob eine Bestimmung der Parameter jeweils auf Ebene einzelner Probenahmen und eine anschließende arithmetische Mittelung der Berechnung auf Kläranlagenebene, wie hier durchgeführt, vorzuziehen ist. Auch für die Berechnung auf 4. Ebene wäre zu überprüfen, ob dieses Vorgehen zu besseren Ergebnissen führt.

Für das Gradienten-Verfahren wurden zwei Auswertemethoden entwickelt: bei der ROC-basierten Auswertung wurde der PAK-Gehalt auf Basis der ROC-Gehalte ermittelt. Bei der Organik-basierten Auswertung gingen zusätzlich zum ROC der TOC₄₀₀ und der AFS-Gehalt in die Berechnung der PAK-Gehalte ein. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da die Anteile der Kohlenstofffraktionen am Gesamt-Kohlenstoff in PAK-Produkten sehr unterschiedlich sein können. Eine ROC-basierte Auswertung könnte daher gut für ein ROC-reiches PAK-Produkt geeignet sein, jedoch weniger gut für ein ROC-armes. Die Ergebnisse auf 1. Ebene zeigen für die meisten Proben sehr hohe Übereinstimmungen der Sollwerte mit den ermittelten PAK-Konzentrationen und Standardabweichungen und ein Vergleich der Ergebnisse für beide Auswertemethoden nur minimale Unterschiede. Lediglich für die Proben einer der drei Kläranlagen wurden bereits auf dieser Ebene vergleichsweise größere Abweichungen der Mittelwerte von den Sollwerten und höhere Standardabweichungen mit der Organik-basierten Auswertung beobachtet. Für die Proben, bei denen auf 1. Ebene eine gute PAK-Wiederfindung gelungen war, konnte mit beiden Auswertemethoden auch bei Auswertung auf 3. Ebene eine gute PAK-Wiederfindung erreicht werden, naturgemäß mit höheren Standardabweichungen als bei Auswertung auf 1. Ebene. Für die in diesen Untersuchungen eingesetzte PAK führten beide Auswertemethoden zu ähnlichen Ergebnissen, wobei die ROC-basierte Auswertung hier etwas besser war. Aufgrund der Heterogenitäten hinsichtlich der ROC- und TOC₄₀₀-Anteile bei unterschiedlichen PAK-Produkten sollte in weiteren Untersuchungen gezielt untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen dem eingesetzten PAK-Produkt und der zu wählenden Auswertemethode besteht.

Im Hinblick auf kläranlagenspezifische sowie kläranlagenübergreifende Kalibrierungen der Methoden (TGA und Gradienten-Verfahren) sollten weitere Messserien durchgeführt werden, wobei ein Fokus auf den Schwankungsbreiten der Kalibrierparameter liegen sollte und in diesem Zusammenhang bspw. abgeklärt werden sollte, ob und wie sich die Schlammzusammensetzung mit saisonalen Einflüssen verändert.

Die Ergebnisse der TGA weisen bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ eine höhere Streuung auf als bei höheren Konzentrationen; somit liegt die Bestimmungsgrenze des Verfahrens etwa bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$. Die TGA ist eine etablierte robuste Methode zur Gehaltsbestimmung in Feststoffen durch Massenverluste. Aufgrund der geringeren Einwaagemöglichkeiten mussten die hier verwendeten Filter geteilt werden, was höhere Streuungen bzw. Inhomogenitäten in den Messungen begründen könnte. Das Gradienten-Verfahren weist bei $0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ mit ca. 30 % relativer Abweichung eine für Feststoffe übliche Wiederholpräzision, weshalb die Bestimmungsgrenze bei $< 0,1 \text{ mg}_{\text{PAK}}/\text{l}$ liegen wird. Die geringeren Streuungen beim Gradienten-Verfahren sind durch die höhere Einwaage und die damit verbundene größere Homogenität der Probe und die höhere Messgenauigkeit (0,01–0,10 % gegenüber 0,2 % bei der TGA) zu begründen.

Die Filter der Ablaufproben der halbtechnischen Versuchsanlage zeigten sowohl für die TGA als auch das Gradienten-Verfahren i.d.R. eine sehr gute Reproduzierbarkeit innerhalb der Doppelbestimmungen. Der Vergleich der Ergebnisse zwischen den PAK-Nachweisverfahren sowie den unterschiedlichen Auswertemethoden zeigt jedoch häufig größere Abweichungen voneinander. Evtl. liegen die Unterschiede darin begründet, dass für die Berechnung der PAK-Gehalte der Filter die Kalibriergeraden der KA Neuss-Süd herangezogen wurden, diese aber nicht gut oder für alle Verfahren gleichermaßen gut geeignet sind. Für Kläranlagen, auf denen bereits PAK eingesetzt wird, sollte getestet werden, ob und wie durch Aufstockung von Ablaufproben mit anschließender Filtration und Analytik eine kläranlagenspezifische Kalibrierung erfolgen kann, sodass die Methoden zum PAK-Nachweis auch auf diesen Anlagen und ggf. ohne eine erfolgreiche Kalibrierung auf 4. Ebene Anwendung finden können.

Die Kosten für die Bestimmung des PAK-Gehalts betragen, abhängig von der Auslastung der Analysengeräte, zwischen 42 und 53 € je Doppelbestimmung für die TGA und zwischen 33 und 77 € je Doppelbestimmung für das Gradienten-Verfahren. Für die Schwarzgradbestimmung, die ggf. jedoch nur zu einer ersten Abschätzung des PAK-Gehalts herangezogen werden kann, müssen je Doppelbestimmung etwa 6 € angesetzt werden.

Literaturverzeichnis

DIN 19539:2016-12 : Untersuchung von Feststoffen – Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC400, ROC, TIC900).

HUBER, L. (1998): Validation of Analytical Methods: Review and Strategy. LC-GC International. February 1998, S. 96–105.

KRAHNSTÖVER, T., PLATTNER, J., WINTGENS, T. (2016): Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). Water research (101), S. 510–518.

METZGER, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser - Verfahrenstechnische, betriebliche und ökonomische Aspekte bei der Entfernung von Spurenstoffen. Oldenburg Industrieverlag, München. ISBN 9783835632318.

VOGEL, A., PLATZ, S., GADOW, R., STEINMETZ, H. (2015): Nachweis von Aktivkohle im Ablauf von Abwasserbehandlungsanlagen - Aktuelle Verfahren und künftige Möglichkeiten. In: RWTH Aachen (Hrsg.): 11. Aachener Tagung Wassertechnologie: Verfahren der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung, S. 47–55.