

Verfahrensklärung zur Behandlung von Abwasser der Farb- und Putzhersteller (FARBAB)



Rapperswil, 28.06.2016

Gefördert durch: AWEL - Amt für Abfall, Wasser, Energie, Luft, Zürich
Abfallwirtschaft und Betriebe / Sektion BUS
Dr. Peter Mario Dell'Ava / Silvia Högger
Walcheplatz 2
8090 Zürich

Autoren: Michael Burkhardt, Alexander Englert
HSR Hochschule für Technik
Oberseestrasse 10
8640 Rapperswil
Kontakt: michael.burkhardt@hsr.ch

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	II
1 Einleitung.....	1
1.1 Hintergrund.....	1
1.2 Ziel.....	1
1.3 Vorgehen.....	1
2 Material und Methoden	4
2.1 Flockungsmittel und PAC.....	4
2.2 Biozide.....	4
2.3 Probenahmen.....	4
2.4 Analytik.....	5
3 Ergebnisse der Recherche (AP1).....	6
4 Ergebnisse vom Screening (AP2).....	8
4.1 Physikochemische Parameter.....	8
4.2 Biozide.....	10
4.3 Zwischenfazit Screening	12
5 Ergebnisse der Laborversuche (AP3).....	13
5.1 Flockung ohne Pulveraktivkohle	13
5.2 Flockung mit Pulveraktivkohle.....	16
5.3 Flockung mit GAK-Kolonne.....	20
5.4 Verifizierung Probenvorbereitung und Analytik.....	22
6 Schlussfolgerungen.....	29
Anhang A: Daten Recherche AP1	30
Anhang B: Physikochemische Parameter AP2	31
Anhang C: Bilder	32

Zusammenfassung

Farben und Putze für die Aussenanwendung werden gegen Algen- und Pilzbewuchs mit organischen Bioziden versetzt. Die Wirkstoffe werden überwiegend verkapselt eingesetzt. In Holzschutzmitteln dagegen kommen Biozide nur in freier Form zum Einsatz, um den Untergrund vor Pilzbefall zu schützen. Bei der Produktion von solchen Produkten entstehen Abwässer. Im Rahmen des Projekts wurde die Abwasserbelastung bei Farben- und Putzherstellern im Kanton Zürich ermittelt und verschiedene Flockungsverfahren auf deren Eliminationspotential für Biozide untersucht. Bei den Abklärungen wurde der Schwerpunkt auf die Wirkstoffe Diuron, Isoproturon, Terbutryn, Carbendazim, Propiconazol und Tebuconazol gelegt. Von besonderer Bedeutung waren das Verhalten von verkapselten Wirkstoffen im Flockungsprozess und Abklärungen zur Relevanz der Verkapselung auf die Biozidanalytik.

Recherche und Screening Abwasser: Alle Betriebe setzen biozide Wirkstoffe in den Farben, Putzen und Holzschutzmitteln ein, wobei in sechs von sieben Betrieben mindestens ein untersuchtes Biozid in verkapselter Form vorliegt. Die Algizide Diuron und Terbutryn werden am verbreitetsten eingesetzt. Die im Rohabwasser gemessenen Biozidkonzentrationen (gelöst, d.h. nach Filtration der Probe) lagen zwischen 5 bis 2'500 µg/l. Die Rohabwässer zeichneten sich durch starke Trübung, intensive Färbung, hohen Trockenrückstand und hohe CSB-Konzentration aus. Die Abwassermengen liegen bei 125 bis 1'000 m³ im Jahr. In sechs Betrieben wird das Abwasser über eine Flockungsanlage mit Bandfiltern vor der Einleitung in die Kanalisation behandelt. Mit der üblichen Flockung lassen sich Trübung, Trockenrückstand, CSB und Färbung deutlich reduzieren oder sogar weitestgehend eliminiert. Die gängigen Behandlungsverfahren sind aber ungeeignet, den gelöst vorliegenden Biozidanteil zurückzuhalten.

Optimierung Flockung: In Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass die Flockungsverfahren mit üblichen Metallsalzen und Polyelektrolyten sehr gute Reinigungsleistungen bei Trübung, Trockenrückstand, Färbung, CSB_{gesamt} und verkapseltem Diuron und Terbutryn erzielen (beide Wirkstoffe wurden exemplarisch vertieft betrachtet). Mit einer zusätzlichen Vor- und Simultandosierung von Pulveraktivkohle (PAC = powder activated coal) – PAC-Zugabe vor der Flockungsmitteldosierung oder zusammen mit den Flockungsmitteln – wurden unter den gegebenen Bedingungen bei der höchsten Dosiermenge (1'000 mg/L PAC) > 99 % der gelösten Biozidfraktion eliminiert. Massgeblichen Einfluss auf eine erfolgreiche Elimination der gelösten Biozide im Abwasser haben die DOC-Konzentration, die Dosiermenge sowie die Reaktionszeit von PAC. Die Flockungsversuche zeigten, dass PAC die Entfernung von verkapselten Bioziden auf diese Weise ebenfalls verbessert.

Eine weitere Verfahrensvariante stellt die Nachbehandlung des geflockten Abwassers durch eine mit granulierter Aktivkohle befüllte Säule dar, die kontinuierlich durchströmt werden kann. Auch hiermit lässt sich unter Berücksichtigung der Wasserkontaktzeit der gelöste Biozidanteil klar reduzieren.

Biozidanalytik: Versuchsreihen zur Wiederfindung von verkapseltem Diuron und Terbutryn in Abwasser zeigten, dass eine herkömmliche Filtration (0.2 μm) die Biozide vollständig abtrennt und sich somit der Analyse entziehen. Durch eine vorgängige Extraktion der Abwasserproben mit Isopropanol lässt sich aber auch der verkapselte Anteil für die Analytik erschliessen, wie die Wiederfindungsraten für verkapseltes Diuron und Terbutry von fast 100 % belegen (in der getesteten Abwassermatrix). Daher ist in solchem Abwasser nach einem gelösten Anteil (nach Filtration) und Gesamtgehalt (nach Extraktion) zu differenzieren.

Verkapselte Biozide im Wasser: Verkapselte Biozide diffundieren in wässriger Lösung mit der Zeit aus den kleinen Polymerkugeln. In Laborversuchen mit deionisiertem Wasser sind innerhalb von 69 h vom verkapselten Diuron rund 17 % und vom verkapselten Terbutryn rund 11 % in Lösung gegangen.

Praxisrelevanz: Die verkapselten Biozide liessen sich mit einem üblichen Flockungsmittel aus dem getesteten Abwasser >85% entfernen. Liegen verkapselte Biozide im Wasser vor, ist eine möglichst schnelle Behandlung sowie Abtrennung der Flocken aus der Wasserphase wichtig. Die Filtration durch Bandfilter ist dabei gegenüber Filtersäcken zu bevorzugen, weil im Filtersack der verkapselte Biozidanteil durch nachfolgendes Abwasser stetig freigesetzt wird. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ist die Elimination verkapselter Biozide einfach, robust und kostengünstig lösbar.

Um eine ebenso hohe Elimination gelöster Biozide bzw. des gelösten Anteils zu erzielen, ist eine verfahrenstechnisch optimierte PAC-Dosierung im Zuge der üblichen Flockung oder nachgeschalteten Behandlung mit einem durchströmten und granulierten Aktivkohle beladenen Reaktor angezeigt. Im einstufigen Flockungsverfahren lassen sich im Batchbetrieb durch Vor- und Simultandosierung von PAC ausgezeichnete Ergebnisse erzielen. Die Reaktionszeit von PAC im Abwasser sollte > 10 min sein. Zur Abschätzung der notwendigen Dosiermenge von PAC sind Vorversuche mit der jeweiligen Abwassermatrix zu empfehlen. Die Elimination gelöster Biozide ist demnach technisch anspruchsvoller und anfälliger auf Parameteränderungen als bei verkapselten Bioziden.

Sofern verkapselte Biozide im Abwasser zu erwarten sind, liefert der Gesamtgehalt das relevantere und robustere Ergebnis und bietet sich deshalb bei der Erfolgskontrolle von Abwasserbehandlungsverfahren an.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Polymergebundene Farben und Putze für die Aussenanwendung werden zur Vermeidung von Algen- und Pilzbewuchs mit Bioziden versetzt. Die Biozide werden in der Schweiz überwiegend in verkapselter Form dazugegeben. Damit wird erreicht, dass die Biozide langsam aus den Kapseln diffundieren und somit ein längerer Schutz der Fassaden vor Bewuchs gewährleistet ist. Auch die Auswaschung wird dadurch nachweislich reduziert. In Holzschutzmitteln kommen Biozide nur in freier Form zum Einsatz, um den Untergrund vor Pilzbefall zu schützen.

Bei sechs Herstellern im Kanton Zürich und den unzähligen Malereibetrieben entstehen Abwässer, in welchen eine hohe Feststofffracht (gesamte ungelöste Stofffraktion, GUS) und teils schlecht abbaubaren Biozide vorkommen. Die in der Praxis üblichen Flockungsverfahren weisen bei sachgemässer Anwendung eine hohe Eliminationsleistung für GUS auf. Voruntersuchungen des AWEL haben aber auch gezeigt, dass Biozide mit der Flockung nicht oder in nur geringem Umfang eliminiert werden. Solche Biozide sind bevorzugt an der Quelle zu entfernen, weil bestehende Kläranlagen nicht auf den Rückhalt dieser Spurenstoffe ausgelegt sind, diese also die Kläranlagen zu einem grossen Teil passieren können, und grundsätzlich die höchste Elimination im unverdünnten Abwasser beim Indirekteinleiter nahe an der Emission erreicht wird.

1.2 Ziel

Das AWEL ist interessiert, Möglichkeiten zur verbesserten Abwasserbehandlung bei den Farb- und Putzherstellern sowie Elimination von GUS, insbesondere aber von Bioziden, zu verbessern. Dafür sollte die Zusammensetzung der Abwässer von Zürcher Farb- und Putzherstellern physikochemisch charakterisiert werden, um anschliessend drei Flockungsmittel, die bereits in der Praxis etabliert sind, an einem Abwasser zu testen. Der Flockungsprozess ist dahingehend zu erweitern, dass eine hohe Biozidelimination und einfache verfahrenstechnische Umsetzung sichergestellt ist. Der Einfluss verkapselter Biozide fand besondere Berücksichtigung bei der Analytik und Flockungseffizienz.

1.3 Vorgehen

Das Projekt wurde in drei Arbeitspakete aufgeteilt (Abbildung 1). Die Sektion BUS vom AWEL finanzierte und begleitete das Projekt, und das Gewässerschutzlabor war in

analytischen Fragestellungen, besonders hinsichtlich verkapselter Biozide und mit Vergleichsmessungen zur Qualitätssicherung sowie der Freisetzungskinetik eingebunden. Die Biozide in den Abwasserproben wurden durch das Labor Veritas in Zürich analysiert. Alle weiteren Analysen erfolgten am UMTEC.

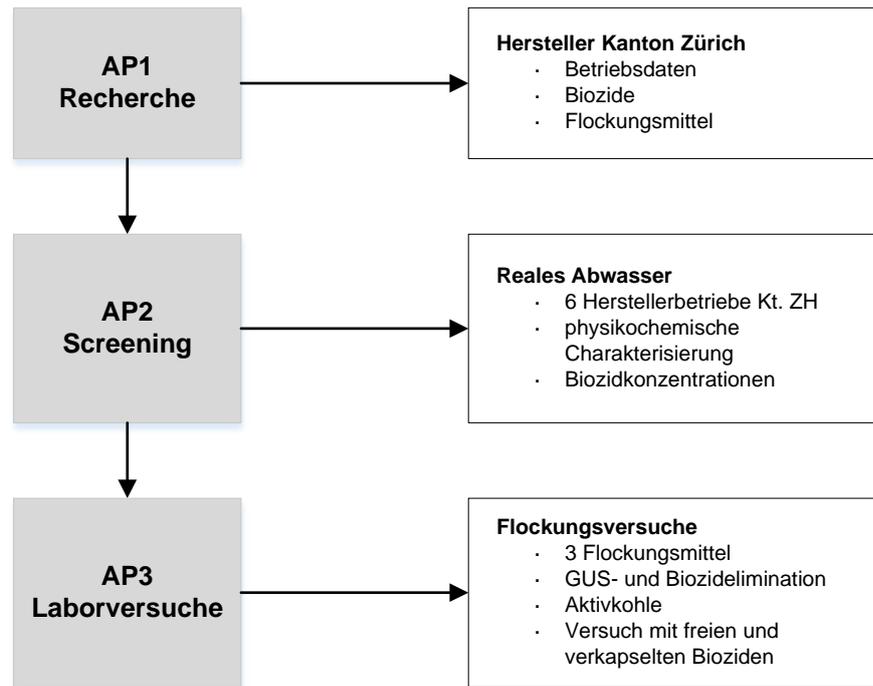


Abbildung 1: Die Projektstruktur verdeutlicht, dass zunächst ein Überblick erarbeitet und anschliessend spezifische Testreihen im Labor durchgeführt wurden.

Recherche (Arbeitspaket 1, AP1)

Bei sieben Herstellern und Verarbeitern von Farben, Putzen und Holzschutzmitteln im Kanton Zürich wurden durch das UMTEC die Betriebs- und Produktdaten erhoben. Anhand eines Fragebogens sind Abwasserqualität und –menge, verwendete Biozide, Nanopartikel und Flockungsmittel, sowie betriebliche Abwasserbehandlungssysteme erfasst und die Angaben durch Gespräche ergänzt worden. Auf dieser Grundlage wurden die Messkampagne und die relevanten Biozide festgelegt.

Screening (Arbeitspaket 2, AP2)

Beim Screening wurden Rohabwasser und behandeltes Ablaufwasser von fünf Farb- und Putzherstellern jeweils dreimal beprobt. Die Probenahmen fanden am 12.08, 19.8 und 27.08.2015 statt. Vor Ort sind pH, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration und Temperatur gemessen worden. Im Labor wurden CSB_{gesamt} , $CSB_{gelöst}$, DOC,

Trockenrückstand (TR) und GUS (nur im Ablauf) quantifiziert. Darüber hinaus wurden die Konzentrationen der Biozide Carbendazim, Diuron, Isoproturon, Propiconazol, Tebuconazol und Terbutryn ermittelt. Auf Grundlage der erhaltenen Daten ist ein Betrieb bestimmt worden, mit dessen Abwasser die Laborversuche durchgeführt wurden.

Laborversuche (Arbeitspaket 3, AP3)

Die Abklärung der Eliminationsleistung von den Bioziden mittels Flockung wurde im Rohabwasser des einen festgelegten Betriebes bestimmt. Getestet wurden drei Flockungsmittel bei zwei unterschiedlichen pH-Werten, welche von den Betrieben eingesetzt werden. Zum einen wurde davon ausgegangen, dass die betriebliche Flockung mit einer pH-Einstellung kombiniert wird und somit ein konstanter pH Wert (pH 8.5) eingestellt werden kann. Zum anderen wurde die Flockung jeweils beim aktuellen pH-Wert durchgeführt (ohne pH-Einstellung), der im Rohabwasser vorliegt und durch jeweilige Flockungsmittels einstellt. In den anschliessenden Flockungsversuchen wurde Pulveraktivkohle (powder activated carbon, PAC) für die Biozidelimination in zwei Verfahrensvarianten getestet. Abschliessend ist mit dem erfolgreichsten Flockungsverfahren ein Versuch mit Rohabwasser durchgeführt worden, welches mit verkapselten Bioziden zusätzlich aufgestockt wurde. Hierdurch liess sich das Eliminationsverhalten verkapselter Biozide über den Flockungsprozess bestimmen und die Analytik der verkapselten Biozide verifizieren.

2 Material und Methoden

2.1 Flockungsmittel und PAC

Im Labor wurden drei Versuchsserien durchgeführt und drei Flockungsmittel getestet (Tabelle 1). Ausschlaggebende Parameter für die Auswahl der drei Mittel waren die gute CSB-, DOC- und TR-Elimination im Realbetrieb.

Tabelle 1: Ausgewählte und getestete drei Flockungsmittel. Für FM1 verwendet der Anwender intern die aufgeführte Produktbezeichnung.

Nr.	Hersteller	Bezeichnung	Flockungsmittel	Zuschlagstoff
FM1	vertraulich	ECOLIT 527/557	Aluminiumsulfat (≥ 10 % - < 40 %)	Calciumoxid (≥ 5 % - < 20 %)
FM2	Greenpool AG	Masal E	Aluminiumsulfat (≥ 5 %)	Calciumhydroxid (≥ 5 %)
FM3	EFA Chemie GmbH	EFAPUR 1677 Z1	Aluminiumchlorid, Polyaluminiumchlorid	unbekannt

Neben dem Flockungsmittel und dem Zuschlagstoff, welcher für die pH-Korrektur beigemischt wird, enthalten alle Flockungsmittel ionische oder nichtionische Polyelektrolyte. Darüber hinaus kommen beim ECOLIT- und Masal-Flockungsmittel Bentonite zum Einsatz. Das EFAPUR-Flockungsmittel enthält kein Bentonit.

2.2 Biozide

Für die Abklärungen zur Analytik der Biozide wurden Versuchsreihen mit marktverfügbarem verkapseltem Diuron und Terbutryn durchgeführt, die als Ausgangssuspensionen mit einer Konzentration von 20 % pro Biozid zur Verfügung standen. Die Suspensionen wurden mit deionisiertem Wasser vorverdünnt und anschliessend für Wiederfindungsversuche und Aufstockungsexperimente verwendet.

2.3 Probenahmen

Im Rahmen des Screenings (AP2) wurden in drei aufeinanderfolgenden Wochen die Wasserprobe in 250 ml Glasschliffflaschen abgefüllt. Die Proben für die DOC-Analytik ist vor Ort filtriert und ebenfalls in Glasflaschen abgefüllt worden. Für die anderen Analysen (CSB, TR, GUS) wurden 1 l PE-Flaschen verwendet. Alle Proben wurden bis zur Vorbereitung im Labor gekühlt transportiert und gelagert. Um ein einheitliches Vorgehen sicherzustellen für die Biozidanalysen, sind diese Wasserproben genau 24 h

nach der Probenahme zentrifugiert und filtriert (0.45 µm) worden. Alle anderen Analysen erfolgten im Anschluss an die Probenahme. Für die Flockungsversuche mit Rohabwasser wurden 30 L PP-Kanister im Betrieb abgefüllt. Die Proben wurden über Nacht bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) gelagert und am jeweils darauffolgenden Tag die Flockungsexperimente durchgeführt.

2.4 Analytik

Die Feldparameter pH, Leitfähigkeit, Sauerstoff und Temperatur wurden jeweils vor Ort bei der Probenahme erfasst (WTW Multi 3430).

In jeder Probe wurde der CSB_{gesamt} , $CSB_{gelöst}$ und DOC analysiert. Für den gelösten CSB und DOC wurden die Proben durch 0.45 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert. Für CSB-Messungen kamen Küvettentests (Spectroquant, Merck 1.14541; Merck 1.14555) zum Einsatz und der DOC wurde analytisch ermittelt (Elementar Vario TOC).

TR wurde nur im Rohwasser durch Eindampfen von 200 ml bei 105 °C, der GUS nur im Ablaufwasser nach Filtration bei 0.45 µm und anschliessender Trocknung bei 105 °C bestimmt. Die 0.45 µm-Filter waren bei 105 °C über 2 h vorgetrocknet und in einem Exsikkator gelagert worden.

Für die Biozidanalysen sind 24 h nach der Probennahme die Proben zentrifugiert (2'200 U/min; 15 min), 0.45 µm filtriert und abschliessend 0.20 µm filtriert worden, da nach der 0.45 µm-Filtration noch Resttrübung vorhanden war. Die Filtrate sind mindestens 1:100, 1:1'000 und teils 1:5'000 im Eluenten der Flüssigchromatographie (LC) verdünnt und mit einem internen Standard versehen worden. Anschliessend wurden die Proben mit einem LC MS/MS (Xevo TQS von Waters; Säule: ACQUITY UPLC HSS T3) im ESI+ Modus analysiert. Ausgewertet wurden für alle Substanzen zwei charakteristische Übergänge im MRM-Modus (Quantifier/Qualifier).

3 Ergebnisse der Recherche (AP1)

Die Abwassermengen in den Betrieben bewegen sich zwischen 0.5 und 8 m³ pro Tag und zwischen 125 und 1'000 m³ pro Jahr (Anhang A: Tabelle 9). Die Zahlen sind meistens abgeschätzt worden, z.B. über den Frischwasserbezug, da eine messtechnische Erfassung der in die öffentliche Kanalisation abgeleiteten Menge nicht vorliegt. Hinsichtlich der Abwasserqualität ist bei allen Betrieben von wöchentlichen und saisonalen Schwankungen auszugehen. Wöchentliche Schwankungen entstehen zum Beispiel durch die konzentrierte Abgabe von gestapeltem Abwasser des Wochenendes, bestimmte Produktionschargen einzelner Betriebstage oder Reinigungsabwasser von Produktionsanlagen am Freitag. Die saisonalen Unterschiede entstehen, weil Farben und Putze zeitnah zur Verarbeitung hergestellt werden und somit in den Wintermonaten keine oder nur eine reduzierte Produktion stattfindet.

Bei sechs der sieben Betriebe wird das Produktionsabwasser vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation geflockt. Die Flockungsanlagen sind darauf ausgelegt, den Feststoffgehalt des Rohabwassers (GUS) zu reduzieren und den Grenzwert für den KW-Index einzuhalten. Fünf Flockungsanlagen arbeiten im Batchbetrieb und eine Anlage wird kontinuierlich betrieben. Bei zwei Anlagen wird mit Natronlauge der pH-Wert eingestellt. Als sogenannten „Spaltmittel“ enthalten Aluminiumsalze (Flockungsmittel), Calciumoxid/Calciumhydroxid (pH-Regulierer; Ausnahme EFA PUR 1677 Z1) und Polyelektrolyte (Flockungshilfsmittel). Die Betriebe 6 und 7 wurden im nachfolgenden Screening (AP2) nicht berücksichtigt, weil entweder keine Biozide eingesetzt werden oder kein Abwasser anfällt.

In allen Betrieben werden zweimal jährlich der KW-Index und der pH im Ablaufwasser durch externe Labore gemessen. Der KW-Index ist darin begründet, dass vor allem früher organische Lösemittel eingesetzt wurden (Anhang A: Tabelle 9).

Biozide Wirkstoffe dienen in Farben- und Putzen dem Filmschutz (Produktart 7) und Topfkonservierung gemäss Schweizer Biozidprodukteverordnung (VBP). Als biozide Wirkstoffe in Filmschutzmitteln gegen Algen- und Pilzbewuchs gelten Diuron, Isoproturon, Terbutryn, Carbendazim, IPBC (3-Iodpropargyl-N-butylcarbammat), OIT (Octylisothiazolinon) und Zinkpyrithion. Zur Konservierung der Gebinde während der Lagerung sind OIT, MIT/BIT (Methylisothiazolinon/Benzisothiazolinon), CMI/MIT (Chlormethylisothiazolinon/Methylisothiazolinon) und Zinkpyrithion verbreitet. Holzschutzmittel sind Biozidprodukte (Produktart 8) und zulassungspflichtig. Für den Holzschutz setzen Hersteller vor allem auf Propiconazol, Permethrin, IPBC und Tebuconazol. Für die Reinigung bzw. Desinfektion von Produktionsanlagen (Produktart 2) kommen darüber hinaus Glutaral und quartären Ammoniumverbindungen (QAV) zum Einsatz.

In Tabelle 2 sind die Wirkstoffe aufgeführt, welche in den befragten Betrieben eingesetzt werden. Von 17 abgefragten Bioziden wird Irgarol nicht mehr eingesetzt, weil der Wirkstoff nicht mehr zugelassen ist. Carbendazim und Tebuconazol und Nanosilber (gehört ebenfalls zu den Bioziden) kommen ebenfalls nicht zur Anwendung. Gemäss Zürcher Herstellern und Verarbeitern finden auch andere Nanopartikel keine Anwendung. Die Wirkstoffe Diuron, Terbutryn, Isoproturon, OIT und Zinkpyrithion sind für den Filmschutz in der verkapselten Form üblich. Bei der Topfkonservierung, in Holzschutzmitteln und zur Reinigung der Produktionsanlagen kommen dagegen die Biozide nach wie vor in freier Form vor.

Für die Wirkstoffe 1 bis 8, welche sich durch einen relativ langsamen Abbau auszeichnen, existieren validierte Analysemethoden. Für die Biozide 9 bis 17, welche mit gewissen Ausnahmen innerhalb von Stunden bis wenigen Tagen abbaubar sind, lagen keine Analysemethoden für Abwasserproben bei Privatlaboren vor.

Tabelle 2: Eingesetzte biozide Wirkstoffe in sieben Zürcher Betrieben sowie Hinweise zur Anwendung in verkapselter Form.

Nr.	Biozid	Anzahl Betriebe	verkapselt
1	Diuron	3	X
2	Isoproturon	1	X
3	Irgarol	0	
4	Terbutryn	5	X
5	Carbendazim	0	
6	Propiconazol	1	
7	Tebuconazol	0	
8	Permethrin	2	
9	IPBC	3	X
10	DCOIT	1	X
11	OIT	6	X
12	Zinkpyrithion	5	X
13	QAV	3	
14	MIT/BIT	3	
15	CIT/MIT	1	
16	Glutaral	1	
17	BIT	1	

4 Ergebnisse vom Screening (AP2)

4.1 Physikochemische Parameter

Die Ergebnisse der physikochemischen Untersuchungen charakterisieren das Rohabwasser und die Qualität des betrieblichen Ablaufwassers. Die gesamten Auswertungen für pH, CSB_{gesamt} , $CSB_{gelöst}$, DOC und TR sind im Anhang B: Abbildung 18, dargestellt.

Rohabwasser: Die Rohabwässer waren durchweg durch eine hohe Trübung von $> 1'100$ NTU und intensive Färbung gekennzeichnet. Der Trockenrückstand der Rohabwässer betrug 2 bis 11 g/kg TR (Anhang C:). Die pH-Werte lagen in allen Abwasserproben zwischen 6.6 und 9.3 und die Sauerstoffkonzentrationen zwischen 2.0 und 8.3 mg/l bei Temperaturen von 18 °C bis 26 °C. Die Resultate zeigten, dass sauerstoffzehrende Prozesse ablaufen und sich bei längerer Lagerungsdauer anoxische Bedingungen einstellen. Die Leitfähigkeiten von 400 bis 1'060 $\mu\text{s}/\text{cm}$ liegen im Bereich von Leitungswasser (200 bis 800 $\mu\text{s}/\text{cm}$).

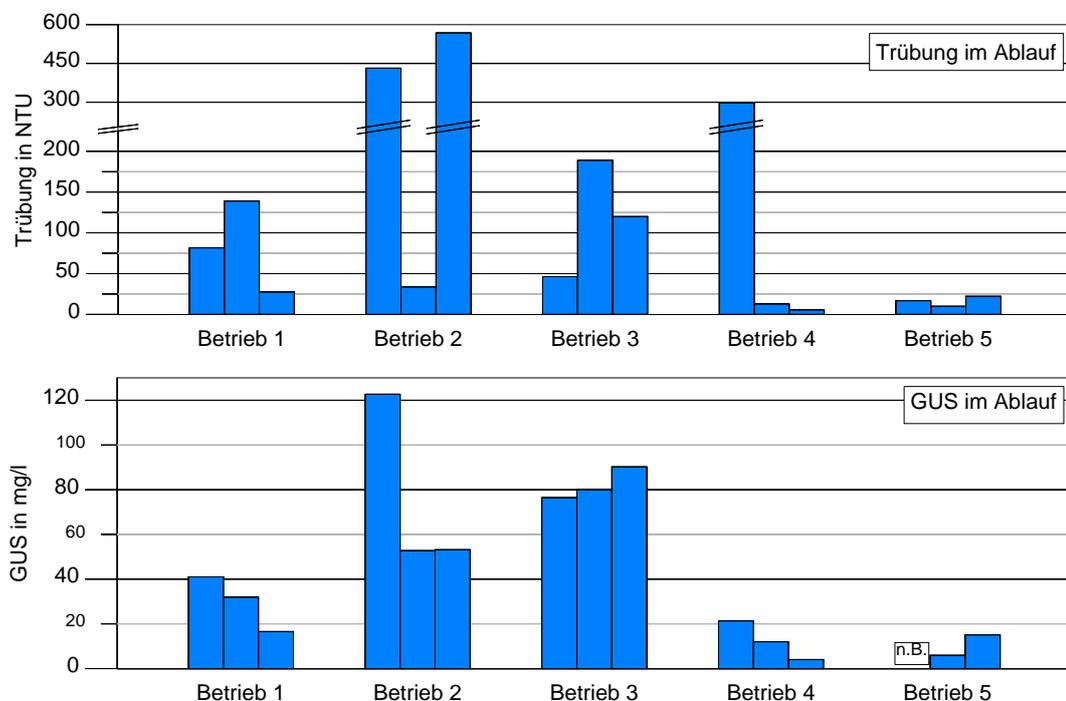


Abbildung 2: Trübung (oben) und GUS (unten) im Ablaufwasser der Betriebe 1 bis 5.

Ganz anders fielen die CSB_{gesamt} -Konzentrationen aus, die mit 2'200 bis 15'000 mg/l deutlich über dem häuslichen Abwasser (ca. 600 mg/l) liegen. In früheren Messungen

des AWEL wurden sogar Konzentrationen bis 50'000 mg/l CSB_{gesamt} nachgewiesen. Der gelöste Anteil, $CSB_{\text{gelöst}}$, belief sich auf 7 bis 95 %, wobei betriebspezifisch die Anteile streuen. Die DOC-Konzentrationen von 130 bis 3'200 mg/l folgen den $CSB_{\text{gelöst}}$ -Konzentrationen.

Ablaufwasser: Das behandelte Abwasser war durchweg farblos und wies Trübungen < 600 NTU auf (Abbildung 2). Im Ablaufwasser der Betriebe 4 und 5 war die Trübung, mit einer Ausnahme, < 25 NTU. Eine sehr gute Feststoffelimination ist wünschenswert (NTU < 10), um in jedem Fall verkapselte Biozide abzutrennen. Die GUS-Konzentrationen der Betriebe 4 und 5 lagen bei < 20 mg/l, während in den Betrieben 1, 2 und 3 diese Konzentration bis zum 4-fachen überschritten wurden (Abbildung 2).

Die pH-Werte von vier Betrieben deckten sich mit denen der Rohabwässer, mit Ausnahme von Betrieb 3, bei dem der pH um zwei Einheiten höher lag. Dies ist vermutlich auf einen höheren Anteil von Calciumoxid/-hydroxid im Flockungsmittel zurückzuführen. Die Sauerstoffkonzentrationen waren im Vergleich zu den Rohabwässern tendenziell höher, da durch Pump- und Rührvorgänge wieder Sauerstoff in das Abwasser eingebracht wurde. Auch die Leitfähigkeiten lagen mit 700 bis 2'400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ durchweg höher als im Rohabwasser. Dies könnte auf Aluminiumionen der Flockungsmittel oder eine veränderte Ionenbeweglichkeit durch geringere Viskosität als im unbehandelten Abwasser zurückzuführen sein.

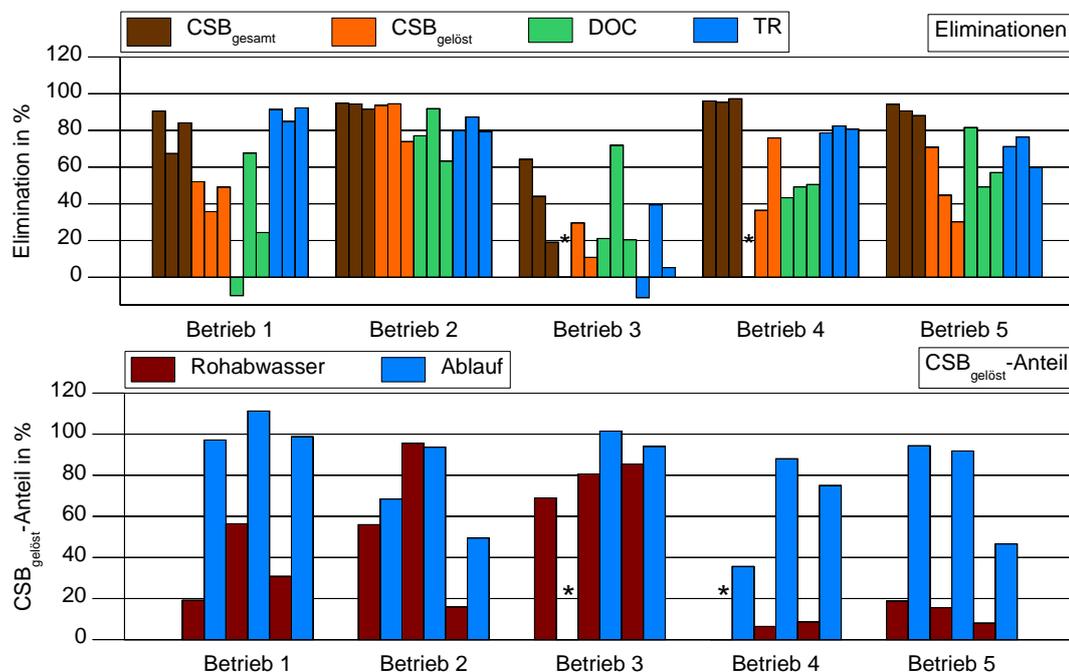


Abbildung 3: Elimination der Parameter CSB_{gesamt} , $CSB_{\text{gelöst}}$, DOC und TR im Ablaufwasser (oben) und $CSB_{\text{gelöst}}$ -Anteil im Roh- und Ablaufwasser (unten). * : fehlender Analysewert.

Durch die betrieblichen Abwasserbehandlungen wurden die CSB-, DOC- und TR-Konzentrationen erheblich reduziert. Eine Ausnahme ist wiederum Betrieb 3, bei dem alle Eliminationsleistungen signifikant unter denen der anderen Betriebe lagen (Abbildung 3). Das Verhältnis von CSB_{gesamt} zu $CSB_{gelöst}$ hat sich im behandelten Abwasser zum $CSB_{gelöst}$ verschoben. Dies war zu erwarten, da Flockungsprozesse ohne geeignete Adsorbentien vor allem suspendierte Feststoffe entfernen und gelöste Stoffe nicht eliminiert werden (Abbildung 3).

4.2 Biozide

Die Biozidkonzentrationen in den je drei Zu- und Ablaufproben pro Betrieb erreichten bis zu bis 2'500 $\mu\text{g/l}$, wobei je nach Wirkstoff und Betrieb sehr verschiedenen Konzentrationen auftraten (Abbildung 4). Dabei bleibt noch unklar, ob die Proben für den Jahresbetrieb repräsentativ sind. Im Abwasser der fünf untersuchten Betriebe wurden gemäss der Recherche (AP1) die erwarteten Wirkstoffe gefunden sowie Tebuconazol, Carbendazim und Irgarol nicht. Besonders Betrieb 5 wies hohe Konzentrationen auf. Mögliche Ursachen sind ein geringerer Wasserverbrauch bei der Verarbeitung/Herstellung oder ein gegenüber den anderen Herstellern geringerer Anteil von verkapselten Bioziden. In der Regel lagen die Biozidkonzentrationen im behandelten Abwasser im Bereich der Rohabwässer oder darunter. Dieser Befund bestätigt die Annahme, dass gelöst vorliegende Biozide durch die gängige Flockung mit Metallsalzen und Polyelektrolyten nicht eliminiert werden.

Die Proben wurden vorgängig auf 0.2 μm filtriert, d.h. es ist davon auszugehen, dass die gemessenen Werte nicht die Gesamtkonzentrationen der Biozide in den Abwässern wiedergeben, da verkapselte Biozide aufgrund der Kapselgrössen von ca. 1 bis 100 μm durch die Filtration abgetrennt werden dürften und sich damit der Analyse entziehen (Kapitel 5.4). Tendenziell wurden also die Konzentrationen im Screening unterschätzt.

Eine Besonderheit ist für Diuron im Betrieb 5 nachgewiesen worden. Die Konzentrationen im behandelten Abwasser liegen deutlich über denen im Rohabwasser. Der Grund dürfte in dem Filtrationsverfahren liegen. Im Gegensatz zu den Betrieben 1 bis 4 wird das geflockte Abwasser bei Betrieb 5 nicht über einen Bandfilter filtriert, sondern durch Filtersäcke (Anhang C:). In den Filtersäcken sammelt sich der feste Flockungsrückstand einschliesslich der abgetrennten, verkapselten Biozide. Mit der Zeit diffundiert das gut wasserlösliche Diuron aus den Kapseln und wird vom nachfolgenden Abwasser aufgenommen. Eine Konzentrationserhöhung ist die Folge. Jedoch zeigt sich dieses Verhalten nur bei Diuron sehr eindeutig und nicht bei Isoproturon und Terbutryn, welche im Betrieb 5 ebenfalls verkapselt eingesetzt werden.

In vier Betrieben wurden drei Wirkstoffe in geringen Konzentrationen nachgewiesen, auch in Wiederholungsmessungen, obwohl diese laut betrieblichen Angaben nicht eingesetzt werden. Dies waren Isoproturon in Betrieb 1, Diuron in Betrieb 2 und 4, sowie Terbutryn in Betrieb 3. Vermutet wird, dass Verschleppungen bei der Probenvorbereitung und Messung oder Kontaminationen in Rohstoffen eine Rolle spielen.

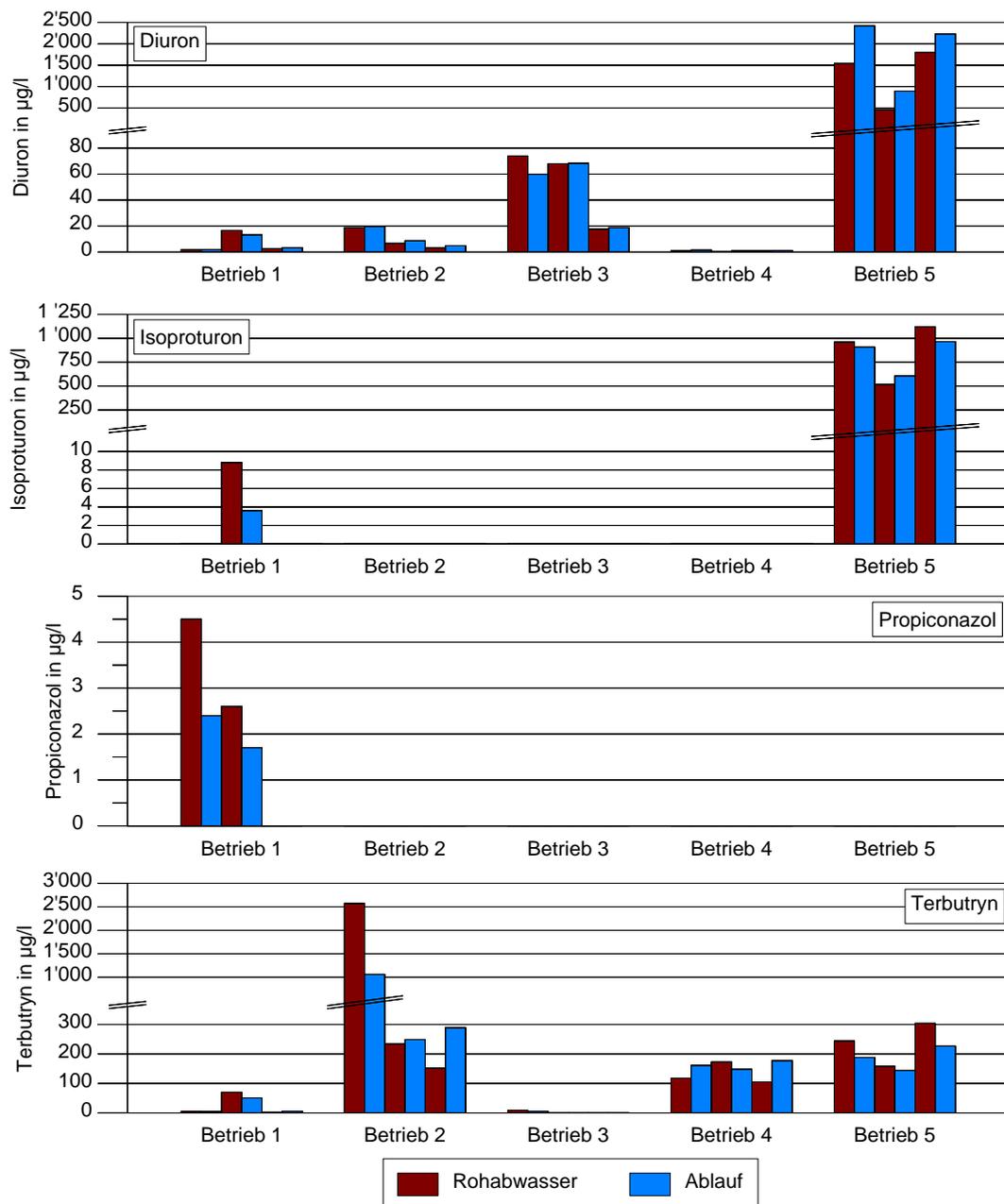


Abbildung 4: Konzentrationen der Biozide Diuron, Isoproturon, Propiconazol und Terbutryn in den Rohabwässern und Abläufen der betrieblichen Abwasserreinigungen.

In Tabelle 3 sind die abgeschätzten Jahresfrachten der Biozide aufgeführt. Die Frachten beziehen sich nur auf den gelöst vorliegenden Biozidanteil. Die maximale Fracht von Diuron entspricht der Biozidmenge, die in ca. 4 kg Farbe enthalten ist. Da kein Gesamtgehalt bestimmt wurde, dienen die Frachten nur einer ersten Orientierung.

Tabelle 3: Biozidfrachten der Betriebe 1 bis 5 berechnet aus den Mittelwerten der Screening-Ergebnisse verrechnet mit den betrieblichen Abwassermengen.

Wirkstoffe	Fracht in g/a				
	Betrieb 1	Betrieb 2	Betrieb 3	Betrieb 4	Betrieb 5
Diuron	4.7	-	37.4	-	1412.1
Isoproturon	-	-	-	-	631.6
Propiconazol	1.6	-	-	-	-
Terbutryn	15.3	407.0	-	123.8	142.4

4.3 Zwischenfazit Screening

Die Auswertung der physikochemischen Parameter des Screenings zeigt, dass die betrieblichen Abwasserbehandlungen die Feststoffe aus den Rohabwässern nur mit einer Ausnahme gut eliminieren. Lediglich bei Betrieb 3 weisen die Analysen darauf hin, dass der Flockungsprozess nicht optimal abläuft und dieser vermutlich durch verfahrenstechnische Optimierungen oder ein anderes Flockungsmittel verbessert werden könnte. Bei der CSB- und DOC-Elimination haben die Abwasserbehandlungen der Betriebe 2, 4 und 5 die besten Ergebnisse erzielt. Deshalb wurden die Flockungsmittel der drei Betriebe für die Laborversuche (AP3) herangezogen.

Die erwarteten Biozide wurden im Abwasser in der gelösten Form (nach 0.2 µm Filtration) nachgewiesen, teils auch in hohen Konzentrationen, und wurden durch die eingesetzten Flockungsverfahren nicht eliminiert. Das Rohabwasser des Betriebs 5 wurde für die Laborversuche im AP3 ausgewählt, da in diesem Abwasser drei unterschiedliche Biozide in gut messbaren Konzentrationen vorlagen.

5 Ergebnisse der Laborversuche (AP3)

Für jede Flockungsserie wurde frisches Rohabwasser vom Betrieb 5 verwendet, welches Diuron, Isoproturon und Terbutryn enthielt (Kapitel 4.3).

5.1 Flockung ohne Pulveraktivkohle

In der ersten Serie wurden die geeigneten Randbedingungen der Flockung (Einmischzeit, pH, u.a.) und das beste Flockungsmittel ermittelt (vgl. Kapitel 2.1). In Tabelle 4 sind die Rahmenparameter der Versuchsreihe aufgeführt.

Tabelle 4: Parameter der ersten Flockungsreihe.

Probenmenge pro Flockung	500 ml
Testreihen	- mit pH-Einstellung (pH 8.5) - pH-frei
Einmischzeit Flockungsmittel	2 min bei hoher Drehzahl
Reaktionszeit Flockungsmittel	8 min bei langsamer Drehzahl
Sedimentationszeit	5 min

In Vorversuchen wurde der Dosierbereich bestimmt, bei dem alle Flockungsmittel eine sehr hohe Trübungselimination liefern (Abbildung 5). Die Trübung liess sich bei 0.2, 0.6 und 1.0 g/l Dosierung durch FM1 und FM2 nicht befriedigend, dagegen mit FM3 optimal entfernen. FM3 war tendenziell auch robuster hinsichtlich der Dosierung. Weitere Bilder zu den Flockungsversuchen sind im Anhang C enthalten.

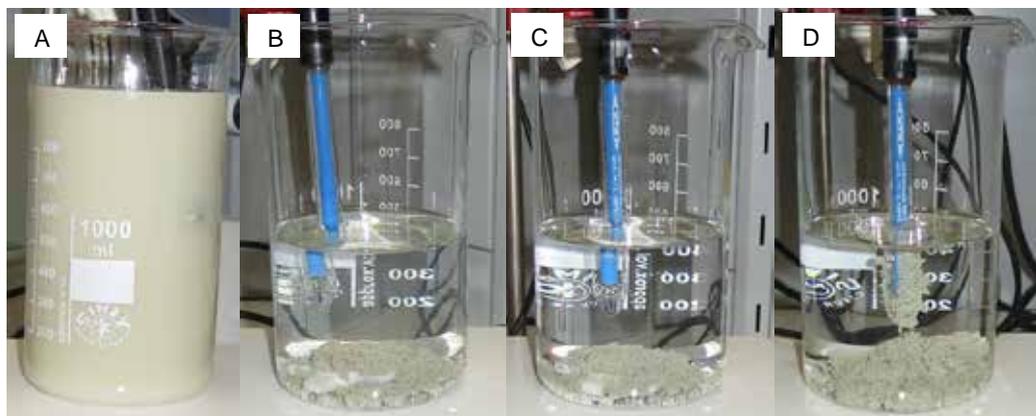


Abbildung 5: Versuche mit den drei Flockungsmitteln. A: Rohabwasser; B: pH-frei, 1.0 g/l FM1; C: pH-frei, 1.0 g/l FM2; D: pH-frei, 0.2 g/l FM3.

Wie in Abbildung 5 zu erkennen, bildeten sich durch FM3 grössere Flocken mit einem grösseren Volumen, welche schnell sedimentierten. Die Flocken nach Zugabe von FM1 und FM2 waren sehr viel kleiner und sedimentierten langsamer. Bei einer nachfolgenden Filtration über einen Bandfilter oder Filtersack sind grössere Flocken von Vorteil, da tendenziell ein besserer Rückhalt bei höherem Durchsatz erwartet werden kann.

Hinsichtlich des pH-Wertes verhielten sich die Flockungsmittel FM1 und FM3 bei der Versuchskonfiguration "pH-frei" ähnlich. Beide senkten den pH-Wert etwa gleich ab, dagegen führte FM2 nur zu einer geringen pH-Absenkung (Abbildung 6).

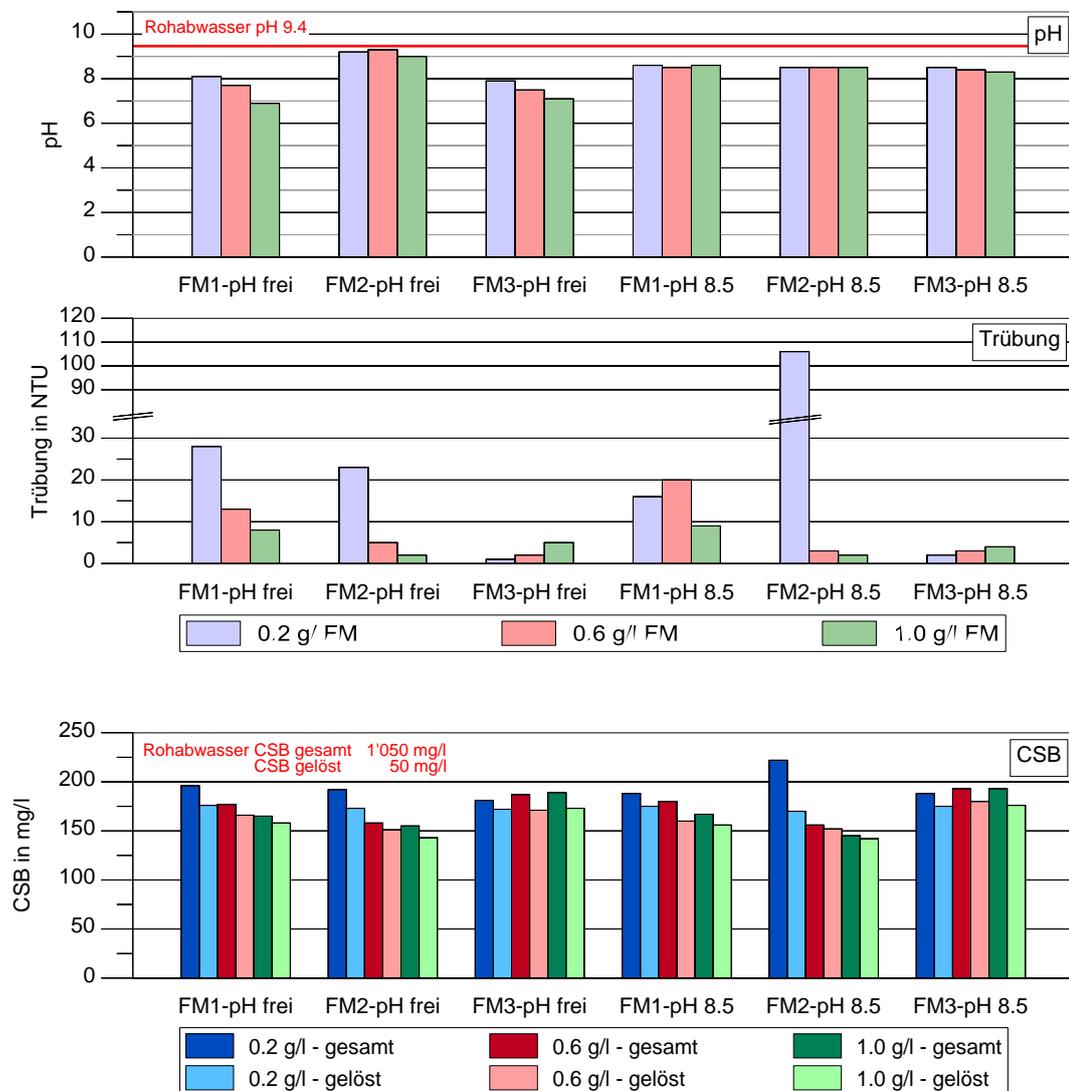


Abbildung 6: pH-Wert (oben), Trübung (Mitte) und CSB-Konzentration (unten) jeweils im Überstand der ersten Flockungsversuche nach Zugabe von 0.2, 0.6 und 1.0 g/l Flockungsmittel.

CSB_{gesamt} schwankten zwischen 155 und 222 mg/l und $CSB_{\text{gelöst}}$ zwischen 143 und 180 mg/l im jeweiligen Überstand. $CSB_{\text{gelöst}}$ lagen somit bei 77 bis 98 % oder, auf die Rohabwasserqualität bezogen, für CSB_{gesamt} bei 78 % Elimination. $CSB_{\text{gelöst}}$ überstiegen dagegen im Ablaufwasser die Konzentrationen im Rohabwasser um Faktoren 2.8 bis 3.6. Dieser Anstieg war nur in den Laboruntersuchungen zu beobachten. Eine Erklärung hierfür könnten die Polyelektrolyte sein, welche als Flockungshilfsmittel in den Flockungsmitteln enthalten sind.

Die chemischen Analysen der wässrigen Überstände auf Biozide ergab, dass diese von allen drei Flockungsmitteln in gleichen Masse nicht eliminiert bzw. teilweise eliminiert werden (Abbildung 7). Da die Proben nach 0.2 μm Filtration analysiert wurden, ist davon auszugehen, dass die gemessenen Konzentrationen nicht die Gesamtkonzentration der Biozide wiedergeben, da verkapselte Biozide sich der Analyse entziehen (Kapitel 5.4).

Die Konzentrationen im Rohabwasser lagen tiefer als in den Flockungsüberständen (Abbildung 7). Es wird vermutet, dass die Lagerdauer der Proben bis zur Analytik Grund der überraschenden Diskrepanz ist, sodass beim geflockten Abwasser der gelöste Anteil von Bioziden zu Beginn höher als im Rohabwasser lag.

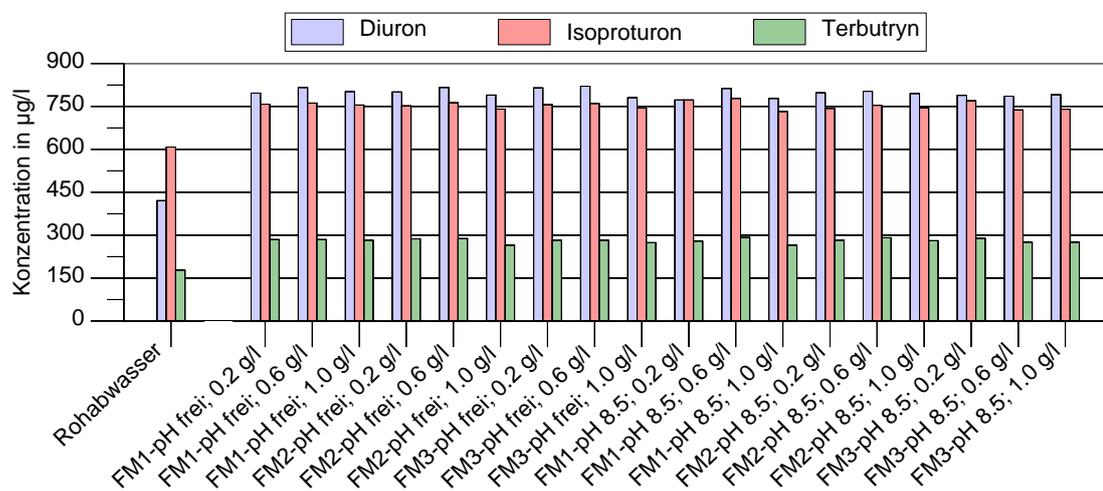


Abbildung 7: Konzentrationen von Diuron, Isoproturon und Terbutryn im Rohabwasser und den Flockungsüberständen der ersten Flockungsreihe im AP3.

Folgendes Fazit lässt sich für die Versuchsserie ziehen:

- Die Biozidkonzentrationen in den Flockungsüberständen sind aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit der Analysen korrekt.
- Die Art des Flockungsmittels, die Flockungsmittelmenge und der pH-Wert führen ausnahmslos zu keiner massgeblich besseren Elimination gelöster Biozide.

5.2 Flockung mit Pulveraktivkohle

In der zweiten Flockungsreihe wurde untersucht, inwieweit die zusätzliche Dosierung von PAC zum Flockungsmittel die Biozidelimination verbessert. Variiert wurden die Dosiermengen (100 und 1'000 mg/l PAC), der Zeitpunkt der Dosierung relativ zur Flockungsmitteldosierung (Vor-, Simultan- und Nachdosierung der PAC) und die Reaktionszeiten von PAC (10 und 20 min) untersucht. In Tabelle 5 sind die Rahmenparameter der Versuchsreihe aufgeführt.

Tabelle 5: Parameter der Flockungsreihe mit PAC.

Flockungsmittel	FM3 (EFAPUR 1677 Z1)
Probenmenge pro Flockung	500 ml
Flockungsmitteldosierung	0.6 g/l
pH-Wert	8.5
Vordosierung	<ul style="list-style-type: none"> - 10 min/20 min PAC Reaktionszeit (hohe Drehzahl) - 2 min FM einrühren (hohe Drehzahl) - 8 min FM Reaktionszeit (geringe Drehzahl) - 5 min Sedimentation
Simultandosierung	<ul style="list-style-type: none"> - 2 min FM und PAC einrühren (hohe Drehzahl) - 8 min/18 min PAC Reaktionszeit (geringe Drehzahl) - 5 min Sedimentation
Nachdosierung	<ul style="list-style-type: none"> - 2 min FM einrühren (hohe Drehzahl) - 8 min Reaktionszeit FM (geringe Drehzahl) - 2 min PAC einrühren (mittlere Drehzahl) - 8 min/18 min PAC Reaktionszeit (geringe Drehzahl) - 5 min Sedimentation

Die Höhe der PAC-Dosierung wurde aus Erfahrungen mit der Behandlung von kommunalen Abwasser abgeleitet. Diese Versuche zeigten, dass die Spurenstoffelimination von der DOC-Hintergrundkonzentration abhängig ist. Mit 10 bis 30 mg/l PAC wurden hohe Eliminationen erreicht, die im Mittel zu 10 mg/l DOC führte. Bezogen auf das Rohabwasser mit 60 bis 1'500 mg/l DOC waren für die Laborversuche höhere PAC-Dosierungen und 10 bzw. 20 min Reaktionszeit angezeigt.

PAC hat sich bei leicht erhöhter Drehzahl innerhalb von 2 min in die Flockungsansätze gut einrühren lassen (Abbildung 8). Die Flockenqualität verbesserte sich durch PAC hinsichtlich Grösse und mechanischer Belastbarkeit (Scherfestigkeit). Dieser Eindruck wird durch die Trübungswerte bestätigt (Abbildung 9). Die höhere Rührgeschwindigkeit hatte auch bei der PAC-Nachdosierung keinen sichtbaren Einfluss auf die Flocken.

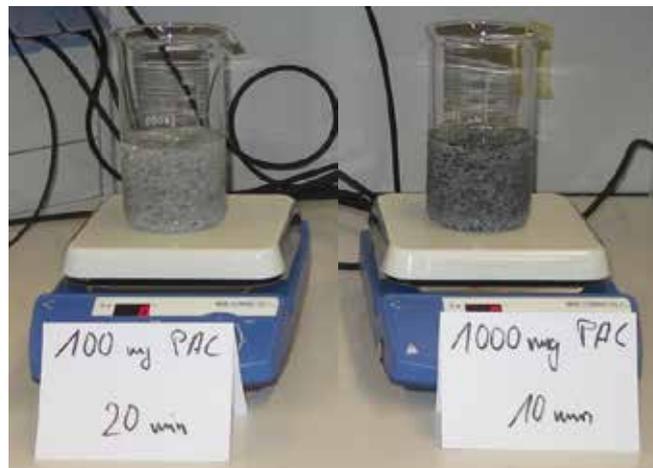


Abbildung 8: Geflocktes Abwasser nach Dosierung von 100 und 1000 mg/l PAC und 10 und 20 min Reaktionszeit.

Durch unterschiedliche Dosierzeitpunkte haben sich abweichende Reaktionszeiten für PAC ergeben. Die effektiven Zeiten zwischen PAC-Dosierung bis zur Probenahme nach der Flockensedimentation sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Effektive Zeit zwischen PAC-Dosierung und Probenahme nach der Flockensedimentation.

Vordosierung	25 min und 35 min
Simultandosierung	15 min und 25 min
Nachdosierung	15 min und 25 min

In Abbildung 9 sind CSB_{gesamt} , DOC und Trübung der Flockungsüberstände aufgeführt. Die Trübungselimination war nach 10 min Reaktionszeit verglichen zur Flockung ohne PAC besser. Bei 20 min PAC-Reaktionszeit haben sich die Trübungswerte nur bei der Vordosierung und Simultandosierung verbessert. Deshalb lässt sich sagen, dass die Reaktionszeit von 10 und 20 min über alle Ansätze keinen konsistenten Einfluss auf die Trübungselimination hatte.

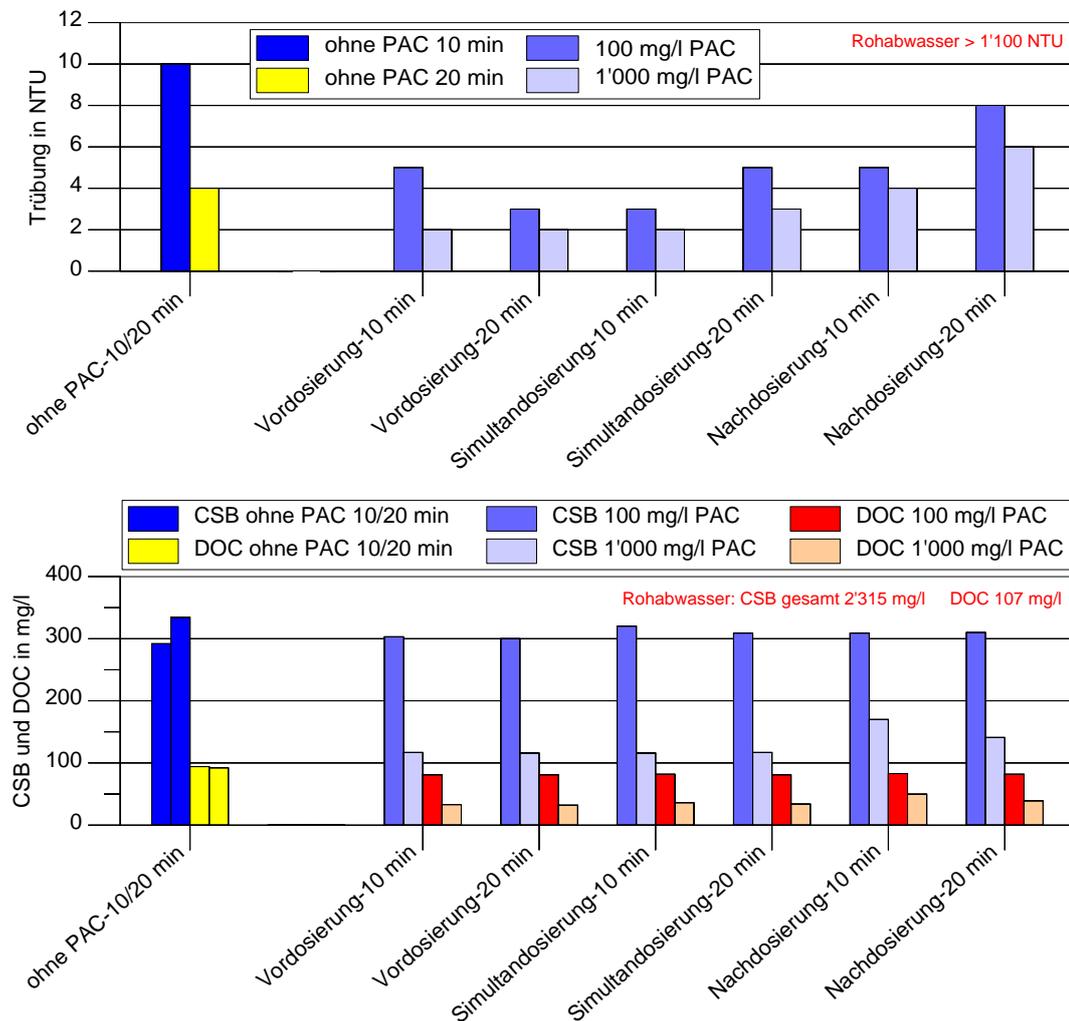


Abbildung 9: Trübung, CSB- und DOC-Konzentration ein den Flockungsüberständen der Flockungsreihen mit PAC-Dosierung zu unterschiedlichen Zeitpunkten und mit unterschiedlichen PAC-Dosierungen.

Bezogen auf die CSB_{gesamt} - und DOC-Konzentrationen wirkte erst eine Dosierung von 1'000 mg/l PAC. Wie schon die Trübung im Flockungsüberstand zeigte sich, dass die Nachdosierung der PAC verglichen mit der Vor- und Simultandosierung eine schlechtere Reinigungsleistung des Abwassers erbringt.

Die Biozidkonzentrationen im Flockungsüberstand variieren in Abhängigkeit vom Dosierzeitpunkt und von der Dosiermenge (Abbildung 10). Jedoch sollte auch hierbei bedacht werden, dass die Konzentrationen im Rohwasser auch hier, wie in der ersten Flockungsreihe, aufgrund der Probenvorbereitung zu niedrig lagen (Kapitel 5.1). Anzunehmen ist aufgrund der späteren Analysen (Kapitel 5.4), dass die vor und nach der Flockung die gleichen Biozidkonzentrationen vorliegen.

Alle Ansätze zeigen einen deutlichen Einfluss von PAC. Die Varianten mit 100 mg/l PAC vermindern die Konzentrationen von Diuron und Isoproturon auf 150 bis 600 µg/l (35 bis 85 %). Die Terbutryn-Konzentrationen hingegen wurden nur unwesentlich vermindert. Im Überstand nach Zugabe von 1'000 mg/l PAC waren insbesondere bei der Vor- und Simultandosierung nur sehr niedrige Restkonzentrationen der Biozide nachweisbar. Bei Vor- (10 und 20 min) und Simultandosierung (20 min) liegen sie je Biozid ≤ 5 µg/l (> 99 %). Dagegen hat die Nachdosierung, korrespondierend mit den Beobachtungen bei Trübung, CSB_{gesamt} und DOC, am schlechtesten abgeschnitten. Die Restkonzentrationen zeigen folglich einen eindeutigen Zusammenhang mit der Reaktionszeit: Je länger die Reaktionszeit, desto geringer die Restkonzentrationen.

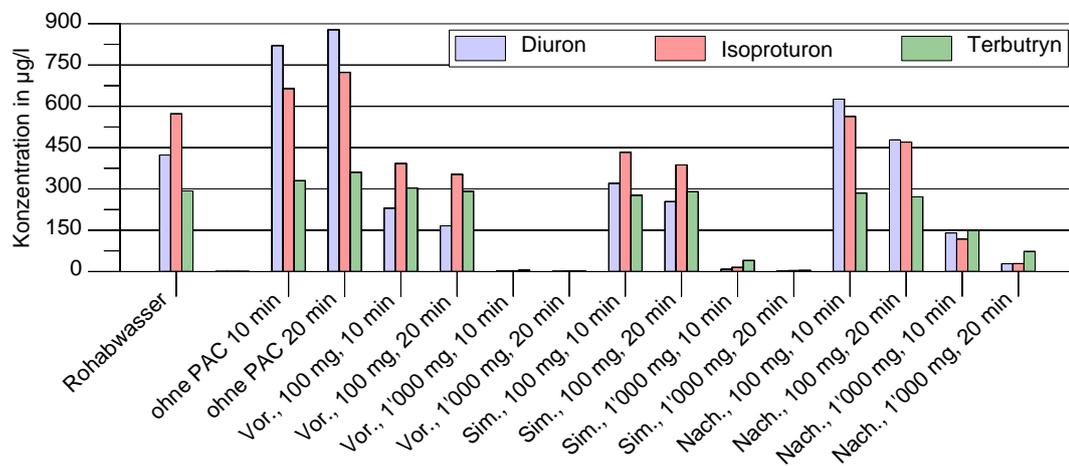


Abbildung 10: Konzentrationen von Diuron, Isoproturon und Terbutryn in den Flockungsüberständen nach PAC-Dosierung zu verschiedenen Zeitpunkten und mit unterschiedlichen PAC-Mengen (100 und 1000 mg/l).

In Abbildung 11 liegt eine detaillierte Auswertung der Eliminationsraten von den Bioziden und DOC vor. Zur Berechnung der Eliminationen wurde die mittlere Biozidkonzentration aus dem Versuch ohne PAC herangezogen. Dadurch ergab sich eine rechnerisch negative Biozideliminationen für Versuch "ohne PAC 20 min" (Abbildung 11). Die Eliminationsraten im Säulendiagramm verdeutlichen klar den Unterschied zwischen 100 mg/l PAC und 1'000 mg/l PAC sowie die gute Elimination der Vor- und Simultandosierung (Abbildung 11). Wurde vom DOC > 65 % eliminiert, so liessen sich auch die Biozide zu einem hohen Anteil entfernen.

In Abbildung 11 (oben) sind die DOC- und Biozid-Eliminationen gegenübergestellt. Erkennbar ist, dass die Entfernung von Terbutryn linear mit der DOC-Elimination und PAC-Dosiermenge zunimmt. Isoproturon und Diuron dagegen haben offenbar eine stärkere Affinität zu PAC als der DOC, sodass die Wirkstoffe schon bei 100 mg/l PAC gut eliminiert wurden. Daraus lässt sich ebenfalls herleiten, dass rund 20 % vom DOC vermutlich polare Eigenschaften aufweisen und deshalb nicht an PAC gut bindet.

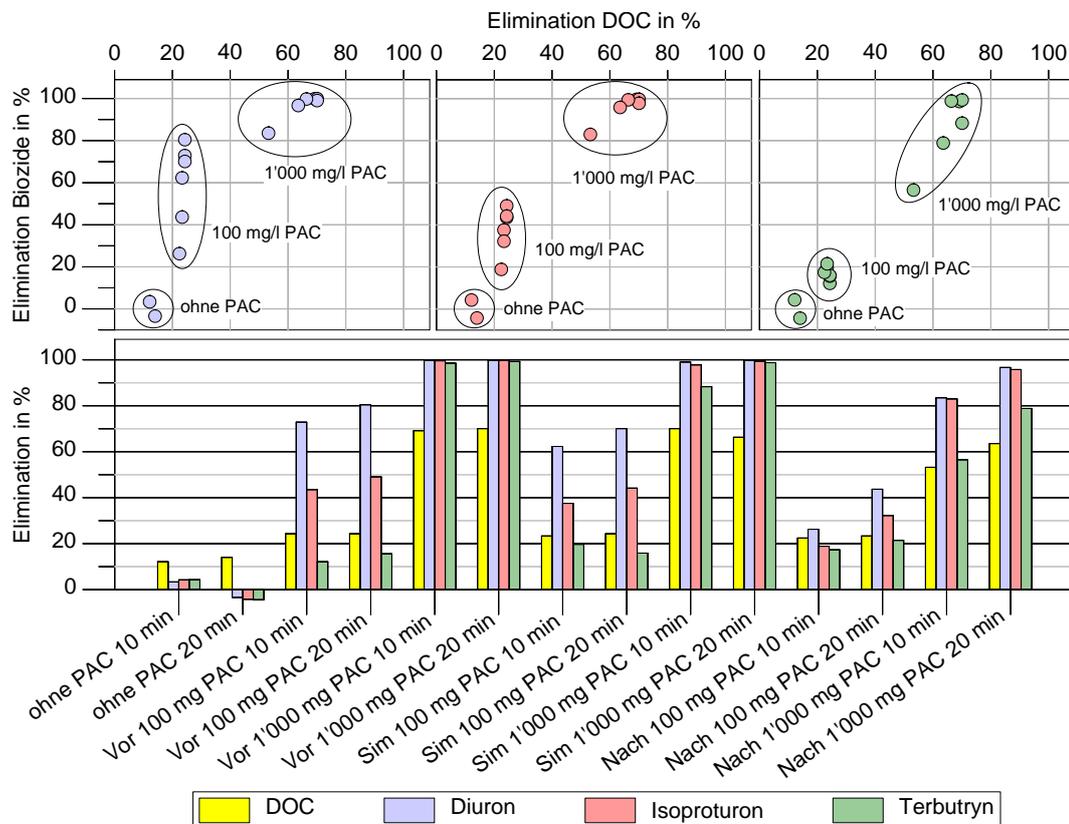


Abbildung 11: Elimination DOC versus Diuron, Isoproturon und Terbutryn (oben: links, Mitte, rechts) und Elimination von DOC und Bioziden für jeden Versuch (unten).

5.3 Flockung mit GAK-Kolonnen

Für manche Betriebe kann es von Vorteil sein, das durch die Flockung vom GUS befreite Abwasser in einer zweiten Verfahrensstufe zu behandeln um die gelösten Biozide zu entfernen. Vorteil eines solchen Verfahrens ist die geringere Schlammmenge bei der Flockung sowie eine einfache Einbindung der Adsorptionsstufe in bestehende Prozesse. Je nach Auslegung der Adsorptionsstufe (zu beachten ist die Beladungskapazität) und Abwasseranfall sind Standzeiten von mehreren Tagen oder Wochen denkbar. Darüber hinaus kann die schwierige Handhabung mit PAC vermieden werden (feinpulverig).

In einem Testaufbau wurde nach der Flockung (0.6 g/l FM; pH 8.5) eine PAC-Schicht exemplarisch beschickt. Hierfür wurde in einer Bürette (2 cm Innendurchmesser) 10 g granulierter Aktivkohle (GAC; Norit ROW 0.8 Supra 670581) als 2-cm Schicht eingebaut (Abbildung 12). Auf die Adsorbierschicht wurden zweimal 100 ml Überstand gegeben. Die Durchströmung wurde mit dem Ventil (Drehkükenventil) ablaufseitig auf 6 bis 8 s Kontaktzeit im ersten und 15 bis 30 s Kontaktzeit im zweiten Versuch eingestellt.



Abbildung 12: Versuchsaufbau mit GAC in Bürette, um eine Adsorberschicht zu simulieren.

Die Ergebnisse von CSB_{gesamt} , DOC, Diuron, Isoproturon und Terbutryn sind in Abbildung 13 ersichtlich. Die Konzentrationen in der Variante "ohne PAC 10 min" entsprechen denen im Flockungsüberstand. Durch die geringmächtige GAC-Schicht wurde bereits bei der etwas längeren Kontaktzeit der CSB_{gesamt} um rund 50 % und der DOC um rund 30 % reduziert. Auch die Konzentrationen von Diuron und Isoproturon wurden in Abhängigkeit von der Kontaktzeit reduziert, Terbutryn dagegen nur mit dem Ansatz "Kolonne 15 - 30 s". Die Eliminationsraten bei längerer Verweilzeit belaufen sich bei Diuron auf rund 70 %, Isoproturon auf 60 % und Terbutryn auf 50 %. Angesichts der geringen Schichthöhe (2 cm, 10 g GAC) und der einfachen Betriebsweise sind die Eliminationen erfreulich hoch.

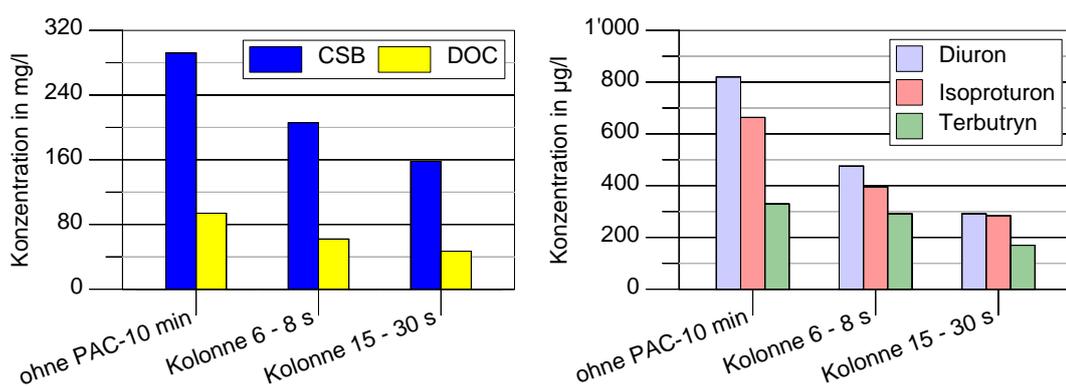


Abbildung 13: Konzentrationen der Parameter CSB_{gesamt} , DOC, Diuron, Isoproturon und Terbutryn in den Wasserproben des Kolonnenversuchs.

Die im Vergleich zur Flockung mit PAC niedrigeren Eliminationen sind vor allem auf die sehr geringe GAC-Schichthöhe und daraus resultierende geringere Kontaktzeit zurückzuführen (30 – 60 Sekunden in Säule versus 10 min in Simultandosierung). Zudem ist für die schnellen Sorptionsprozesse die verfügbare PAC-Oberfläche bedeutend grösser als bei granulärer PAC.

Die Ergebnisse zeigen klar, dass eine nachgeschaltete GAC-Säule oder eine GAC-Schicht im Batchbetrieb oder als kontinuierliche Nachbehandlung hohes Potential besitzt, die gelösten Biozide signifikant zu reduzieren. In der Praxis lässt sich eine nachgeschaltete Säule verfahrenstechnisch noch optimieren (z. B. Durchflussgeschwindigkeit, Aufstrom) und die Dimensionierung auf die stofflichen und hydraulischen Erfordernisse anpassen, sodass praktikable Standzeiten möglich sind.

5.4 Verifizierung Probenvorbereitung und Analytik

Der Einfluss der Verkapselung auf die Wiederfindung der Biozide in Abhängigkeit zur Probenvorbereitung (Filtration versus Extraktion und Filtration) wurde für Rohabwasser und geflocktes Abwasser untersucht. Dafür wurden drei Tests umgesetzt:

- Analysen vom Rohabwasser nach 0.2 µm Filtration und nach Extraktion mit 0.2 µm Filtration.
- Aufstockung von Rohabwasser mit je 1 mg/l Diuron und Terbutryn in verkapselter Form und Analysen nach 0.2 µm Filtration sowie nach Extraktion mit 0.2 µm Filtration.
- Flockung von Rohabwasser und des aufgestockten Rohabwassers: (1) Referenz ohne PAC und (2) Simultandosierung mit 1'000 mg/l PAC und 10 min Reaktionszeit. Anschliessend Analysen nach 0.2 µm Filtration sowie nach Extraktion mit 0.2 µm Filtration.

Mit den Untersuchungen sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Lassen sich Widersprüche der Biozidelimination in den Flockungsreihen auf die Verkapselung und Probenvorbereitung zurückführen? (Kapitel 5.1 und 5.2)
- Welchen Einfluss hat die Probenvorbereitung auf die Analytik von verkapselten Bioziden (Wiederfindung)?
- Liegen im Rohwasser von Betrieb 5 die Biozide verkapselt und/oder gelöst vor?
- Wie gut lassen sich gelöste und verkapselte Biozide durch Flockung ohne und mit PAC-Dosierung eliminieren?

In Tabelle 7 sind die Konzentrationen über die Versuchsschritte dargestellt. Für die Extraktionen wurde ein Verfahren vom Zolllabor der Oberzolldirektion angewendet¹. Die vorgeschlagene Extraktion basiert auf Isopropanol (Merck; zur Analyse; 99.8 %) als Lösemittel. Extrahiert wurden die jeweiligen Proben im Verhältnis 1 ml Probe mit 9 ml Isopropanol über 3 h im Ultraschallbad bei +50 °C. Anschliessend wurden die Extrakte 0.2 µm filtriert.

Tabelle 7: Zusammenfassung von allen analysierten Rohabwässern, aufgestockten Proben und den Flockungsüberständen. Alle Proben wurden sowohl 0.2 µm filtriert, als auch extrahiert und 0.2 µm filtriert analysiert.

Abwassermatrix	Diuron (µg/l)	Isoproturon (µg/l)	Terbutryn (µg/l)
Rohabwasser	1430	568	110
Überstand ohne PAC	1460	551	141
Überstand mit PAC	4.8	3.3	< 0.5
Rohabwasser_spike	1433	567	125
Überstand_spike ohne PAC	1450	552	115
Überstand_spike mit PAC	4.6	3.3	1.9
extrahiertes Rohabwasser	2230	610	550
extrahierter Überstand ohne PAC	1710	600	190
extrahierter Überstand mit PAC	9	< 0.5	< 0.5
extrahiertes Rohabwasser_spike	3250	570	1610
extrahierter Überstand_spike ohne PAC	1770	590	170
extrahierter Überstand_spike mit PAC	9	< 0.5	< 0.5

¹ Umbricht, G., 2015: mündl. Mitteilung, Eidgenössische Zollverwaltung EZV, Oberzolldirektion, Sektion Zolllabor, Bern.

Verifizierung der Biozidkonzentrationen im Rohabwasser

Bei den Flockungsreihen in Kapitel 5.1 und 5.2 hatten sich Unstimmigkeiten bei den Biozidkonzentrationen ergeben. Die Konzentrationen in den Rohabwasserproben lagen niedriger als in den jeweils entsprechenden Flockungsüberständen, wobei diese Abweichungen reproduzierbar waren. In Abbildung 14 ist auch ersichtlich, dass die Biozidkonzentrationen im Rohabwasser den Konzentrationen im Flockungsüberstand ohne PAC-Dosierung entsprechen. Die Beobachtungen liessen die Vermutung zu, dass Probenahme, Probengefässe oder Probenvorbereitung einen relevanten Einfluss auf das Analysenergebnis haben.

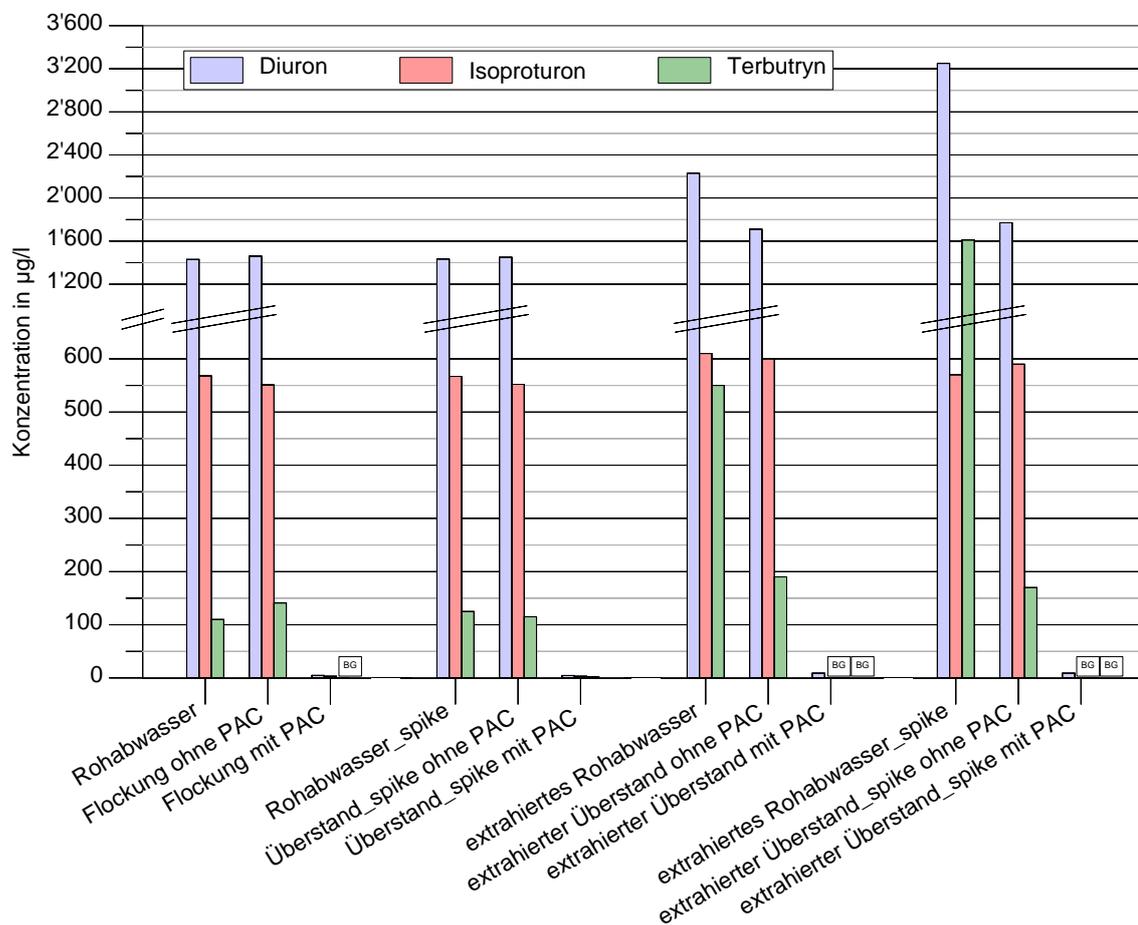


Abbildung 14: Zusammenfassung von allen analysierten Rohabwässern, aufgestockten Proben und den Flockungsüberständen. Alle Proben wurden sowohl 0.2 µm filtriert, als auch extrahiert und 0.2 µm filtriert analysiert.

Verkapselte Biozide versus Probenvorbereitung

Zur Berechnung der Wiederfindung wurden die Rohabwasserprobe, die extrahierte Rohabwasserprobe und die aufgestockte extrahierte Rohabwasserprobe herangezogen (Tabelle 8). Isoproturon wurde nicht aufgestockt. Die Wiederfindungen von Diuron und Terbutryn basieren auf unterschiedlichen Probenvorbereitungen (0.2 µm filtriert, extrahiert und 0.2 µm filtriert). Aus den Resultaten wird ersichtlich, dass sich verkapseltes Diuron und Terbutryn nach Filtration mit 0.2 µm Filter der Analyse entziehen. Mit dieser Probenvorbereitung ist nur die gelöste Form nachweisbar. Der Biozidgehalt im Abwasser lässt sich dagegen durch eine Extraktion bestimmen. Folgende Zusammenhänge stützen die Erkenntnis:

- Vergleich "Rohabwasser_spike" und "extrahiertes Rohabwasser_spike": Die Wiederfindung vom verkapselten Diuron und Terbutryn betrug 101 % bzw. 104 % nach Extraktion und Filtration, dagegen nach alleiniger Filtration (ohne Extraktion) nur 44 % bzw. 8 %. Die Masse der Biozide liegt also verkapselt vor und liess sich nur durch Extraktion bestimmen.
- Vergleich "extrahiertes Rohabwasser" und "extrahiertes Rohabwasser_spike": Der Konzentrationsunterschied von Diuron- und Terbutryn in beiden Ansätze entspricht mit 1'020 µg/l für Diuron und 1'080 µg/l für Terbutryn fast exakt der aufgestockten Konzentrationen von 1 mg/l je Biozid.
- Vergleich "Rohabwasser" und "Rohabwasser_spike": Die aufgestockten verkapselten Biozide werden nach 0.2 µm-Filtration bei der Analyse nicht erfasst. Sobald also Abwasserproben analysiert werden, die verkapselte Biozide enthalten, sind ein gelöster und ein Gesamtgehalt zu unterscheiden. Der gelöste Anteil lässt sich nach Filtration, der Gesamtgehalt nach Extraktion bestimmen.

Verkapselte und gelöste Biozide in den Rohabwasserproben

Aus dem Vergleich von Diuron und Terbutryn in den Proben "Rohabwasser" und "extrahiertes Rohabwasser" ist wiederum ersichtlich, dass mit einer Extraktion der Gesamtgehalt und der 0.2 µm-Filtration nur der gelöste Biozidanteil erfasst werden (Tabelle 8). Die Konzentrationsunterschiede bei Isoproturon sind vernachlässigbar, sodass der Wirkstoff möglicherweise nicht verkapselt vorlag.

Die Massenbilanzen für die Rohabwasserprobe und das aufgestockte Abwasser basieren auf folgenden Berechnungen:

- Der gelöste Biozidanteil berechnet sich im Rohwasser aus den Konzentrationen im "Rohabwasser" und aus dem Gesamtgehalt von "extrahiertes Rohabwasser" (2'230 µg/l Diuron, 550 µg/l Terbutryn).

- Der gelöste Biozidanteil in den aufgestockten Proben berechnet sich aus den Biozidkonzentrationen in "Rohabwasser_spike" und "extrahiertes Rohabwasser_spike" (3'230 µg/l Diuron und 1'550 µg/l Terbutryn).
- Der verkapselte Anteil durch Aufstockung berechnet sich aus dem Gesamtgehalt in "extrahiertes Rohabwasser_spike" (3'230 µg/l Diuron und 1'550 µg/l Terbutryn) und der aufgestockten Menge (1'000 µg/l je Biozid).
- Der verkapselte Anteil ($\text{verkapselt}_{\text{Rohabwasser}}$) berechnet sich aus der Differenz von "extrahiertes Rohabwasser" und "Rohabwasser" (Diuron 800 µg/l und Terbutryn 440 µg/l) und bezogen auf den Gesamtgehalt in "extrahiertes Rohabwasser_spike" (3'230 µg/l Diuron und 1'550 µg/l Terbutryn).

Tabelle 8: Massenbilanz für den gelösten und verkapselten Biozidanteil im Rohabwasser und der aufgestockten Probe.

Fraktionen im Rohabwasser	Diuron	Terbutryn
Anteil gelöst	64 %	20 %
Anteil $\text{verkapselt}_{\text{Rohabwasser}}$	36 %	80 %
Summe	100 %	100 %

Fraktionen aufgestocktes Abwasser	Diuron	Terbutryn
Anteil gelöst (nach 0.2 µm Filtration)	44 %	8 %
Anteil $\text{verkapselt}_{\text{aufgestockt}}$ (durch Aufstockung)	31 %	65 %
Anteil $\text{verkapselt}_{\text{Rohabwasser}}$ (im Rohwasser)	25 %	28 %
Totale Wiederfindung (nach Extraktion und Filtration)	100 %	101 %

Elimination gelöster und verkapselter Biozide ohne und mit PAC

In Abbildung 15 sind die Eliminationsraten von Diuron, Isoproturon und Terbutryn nach Flockungen der ungespikten Rohwasserprobe aufgeführt. In Abbildung 16 sind die Eliminationsraten von Diuron und Terbutryn in der aufgestockten Probe differenziert nach gelöstem und verkapseltem Anteil aufgetragen. Die Flockungen wurden sowohl ohne PAC-Dosierung als auch mit PAC-Simultandosierung und 10 min Reaktionszeit durchgeführt.

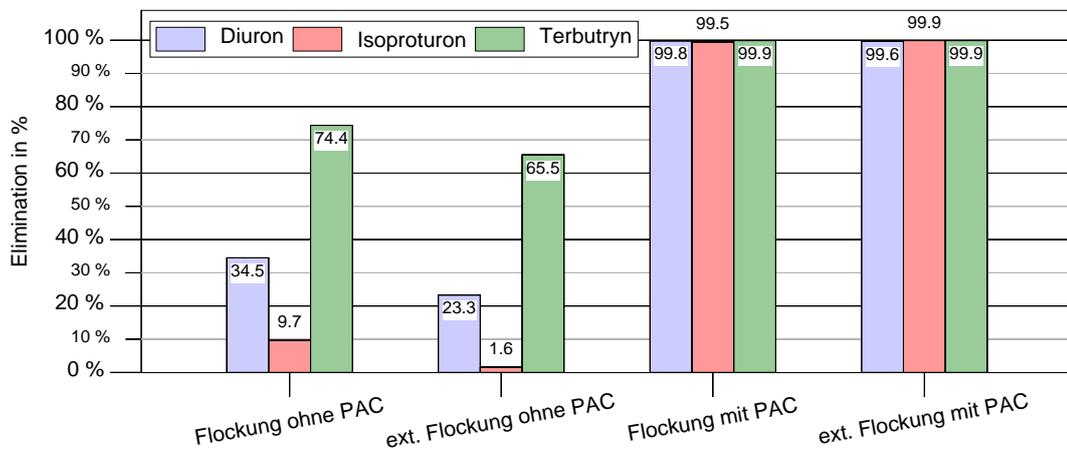


Abbildung 15: Biozidelimination durch Flockung ohne und mit PAC-Dosierung in Abhängigkeit von der Probenvorbereitung (0.2 µm filtriert vs. extrahiert + 0.2 µm filtriert) der Flockungsüberstände aus Rohabwasser. Die Eliminationen wurden anhand der Konzentrationen im extrahierten Rohabwasser ermittelt.

Die Ergebnisse bestätigen das Zwischenfazit aus Kapitel 5.2. Durch die Dosierung von 1'000 mg/l PAC werden verkapselte und gelöste Biozide im Rohabwasser > 99 % eliminiert. Die Flockung mit PAC ermöglichte Restkonzentrationen < 10 µg/l Diuron und Terbutryn (Abbildung 15). Die Eliminationsraten der mit verkapselten Diuron und Terbutryn aufgestockten Probe unterstreichen nochmals deutlich, dass die Flockung ohne PAC gelöste Biozide nicht, die verkapselte Biozidfraktion aber bereits sehr gut eliminiert (> 85 %). Bei der Flockung zusätzlich mit PAC werden die verkapselte als auch die gelöste Fraktion > 98 % eliminiert. Die Elimination von verkapselten Bioziden wird folglich durch die PAC-Dosierung nochmals verbessert (Abbildung 16).

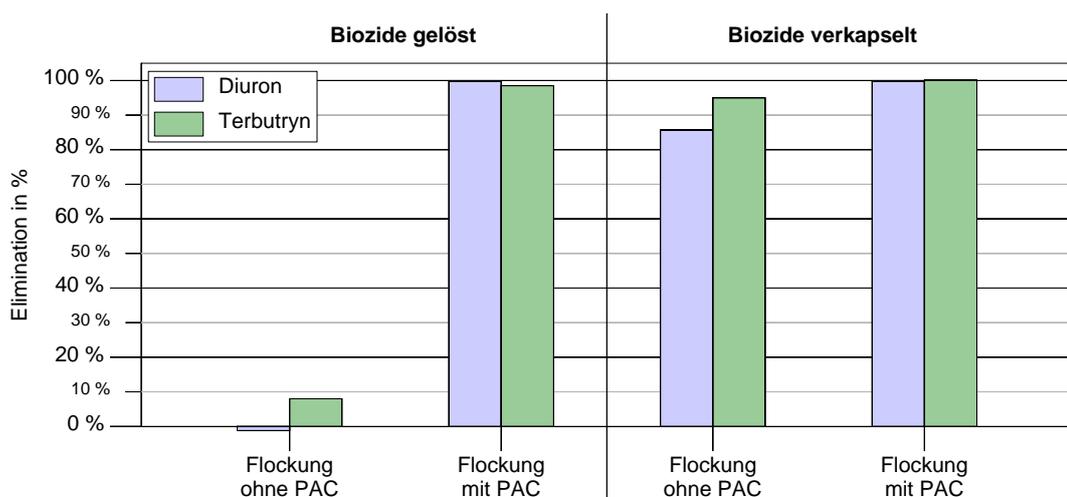


Abbildung 16: Eliminationsleistung der Flockung (mit PAC/ohne PAC) der mit verkapseltem Diuron und Terbutryn gespickten Probe.

Kinetik der Freisetzung verkapselter Biozide

Zur Abschätzung der Freisetzungsraten von verkapseltem Diuron und Terbutryn wurden zwei Zeitreihen über 69 h erstellt. Hierzu wurden nach wässriger Verdünnung (Ultrapur Wasser) Lösungen der verkapselten Biozide mit Konzentrationen von jeweils 1'000 µg/l hergestellt. Je fünf Ansätze wurde anschliessend in einem 100 ml Fläschchen bei 100 upm auf einen Horizontalschüttler (Raumtemperatur) gestellt. Zu den Zeitpunkten 0, 1, 7, 39 und 69 h wurde eine Probe genommen und unmittelbar auf 0.45 µm filtriert. Die Filtrate wurden mit einem internen Standard versehen und an einem LC-MS/MS analysiert.

In Abbildung 17 sind die Freisetzungsverläufe aufgetragen. Im Mittel gingen bei der gewählten Versuchskonfiguration 2.2 µg/l Diuron und 1.3 µg/l Terbutryn pro Stunde aus der verkapselten Form in Lösung. Nach 69 h lagen somit 17 % Diuron (Start 0.5 %) und 11 % des Terbutryn (Start 0.2 %) gelöst vor.

Inwieweit sich diese Ergebnisse auf Abwasser von Farb- und Putzherstellern übertragen lassen, wurde nicht überprüft. Es ist jedoch davon auszugehen, dass ähnliche Freisetzungsraten möglich sind, da die Abwässer polaren Charakter aufweisen und die Abwassertemperaturen die Freisetzung eher begünstigen. Auf Grundlage dieser orientierenden Abschätzungen wird ersichtlich, dass eine zügige innerbetriebliche Abwasserbehandlung mittels Flockung ohne vorhergehende Stapelung des Abwassers sehr vorteilhaft ist.

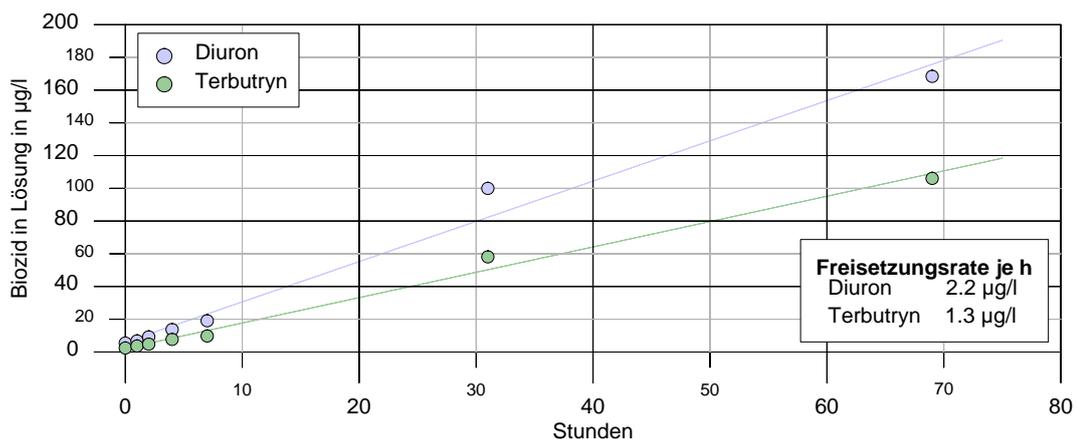


Abbildung 17: Kinetik der Freisetzung von verkapseltem Diuron und Terbutryn in einem Ansatz von jeweils 1'000 µg/l verkapseltem Biozid in Ultrapur Wasser.

6 Schlussfolgerungen

Im vorliegenden Projekt wurde eine Übersicht zur gegenwärtigen Abwasserbehandlung der Farb- und Putzhersteller im Kanton Zürich erarbeitet sowie Hinweise für verfahrenstechnische Optimierungsmöglichkeiten gegeben. Aufgrund der orientierenden Laborversuche lässt sich folgern:

- Gelöste und verkapselte Biozide wurden im Abwasser von allen Betrieben nachgewiesen.
- Das Ablaufwasser der betrieblichen Abwasserreinigungen weist zum Teil hohe Trübungen auf, was auf nicht optimal abgestimmte Flockungsprozesse oder ungenügende Filtrationen hinweist.
- Gelöste Biozide werden mit auf Metallsalzen und Polyelektrolyten basierenden Flockungen und ohne PAC-Dosierung nicht eliminiert. Mit PAC-Vor- und Simultandosierung werden die gelösten Biozide > 99 % eliminiert. Die Höhe der PAC-Dosierung ist abhängig von weiteren adsorbierbaren Substanzen im Rohabwasser.
- Verkapselte Biozide werden mit auf Metallsalzen und Polyelektrolyten basierenden Flockungen auch ohne PAC zu 85 bis 90 % eliminiert. Mit PAC erhöht sich die Elimination auf > 98 % (Eliminationsleistung abhängig von der Qualität der Flockung).
- PAC kann mit den Flockungsmitteln dosiert werden (Simultandosierung). Eine Reaktionszeit von mindestens ca. 10 min sollte gewährleistet werden.
- Eine GAC-Schicht oder -Säule ist alternativ zur PAC-Dosierung als zweite Verfahrensstufe der Abwasserbehandlung technisch geeignet. Die Dimensionierung ist auf den Prozess abzustimmen.
- Die Eliminationsrate vom DOC lässt vermutlich Rückschlüsse auf die Elimination der Biozide zu. In den Laborversuchen korrespondierte eine Eliminationen > 65 % DOC immer mit einer Biozidelimination > 80 % (weitere Untersuchungen notwendig).
- Bei der herkömmlichen Probenaufbereitung mit Filtration werden die verkapselten Biozide nicht erfasst. Als Alternative wird ein Extraktionsverfahren empfohlen, mit welchem die verkapselten Biozidanteile vollständig erfasst werden (Gesamtgehalt).
- Die bei der Verarbeitung von verkapselten Bioziden anfallenden Rohabwässer sollten so schnell wie möglich ohne lange Stabelzeiten den Flockungsanlagen zugeführt werden, da in Abhängigkeit der Zeit Biozide aus ihren Verkapselungen in Lösung übergehen. Verkapselte Biozide lassen sich einfacher, robuster und kostengünstiger aus dem Abwasser entfernen.

Anhang A: Daten Recherche AP1

Tabelle 9: Eckdaten des Abwasseranfalls und der Abwasserbehandlung bei den Farb- und Putzherstellern im Kanton Zürich.

	Betrieb 1	Betrieb 2	Betrieb 3	Betrieb 4
Abwassermenge pro Jahr in m ³	764	500	750	1'000
Abwassermenge pro Tag in m ³	2 bis 8	1 bis 3	1 bis 3	4.5
Erfassung Abwassermenge	abgeschätzt	abgeschätzt	abgeschätzt	abgeschätzt
Qualitätsunterschiede	saisonal/ wöchentlich	saisonal/ wöchentlich	saisonal/ wöchentlich	saisonal/ wöchentlich
Hersteller Flockungsanlage	Enviro Falk AG	-	Enviro Falk AG	EFA Chemie GmbH
Flockungsmittel	Envifloc 3001	Thommen-Furler Masal E	Envifloc 1010	EFA PUR 1677 Z1
pH-Einstellung	nein	NaOH	nein	NaOH

	Betrieb 5	Betrieb 6	Betrieb 7
Abwassermenge pro Jahr in m ³	125	650	370
Abwassermenge pro Tag in m ³	0.5	2.5	1.5
Erfassung Abwassermenge	abgeschätzt	abgeschätzt	abgeschätzt
Qualitätsunterschiede	saisonal/ wöchentlich	immer gleich	saisonal/ wöchentlich
Hersteller Flockungsanlage	Inotec GmbH	Enviro Falk AG	-
Flockungsmittel	ECOLIT 527/557	EFA PUR 1100 X-Z3	-
pH Einstellung	nein	nein	nein

Anhang B: Physikochemische Parameter AP2

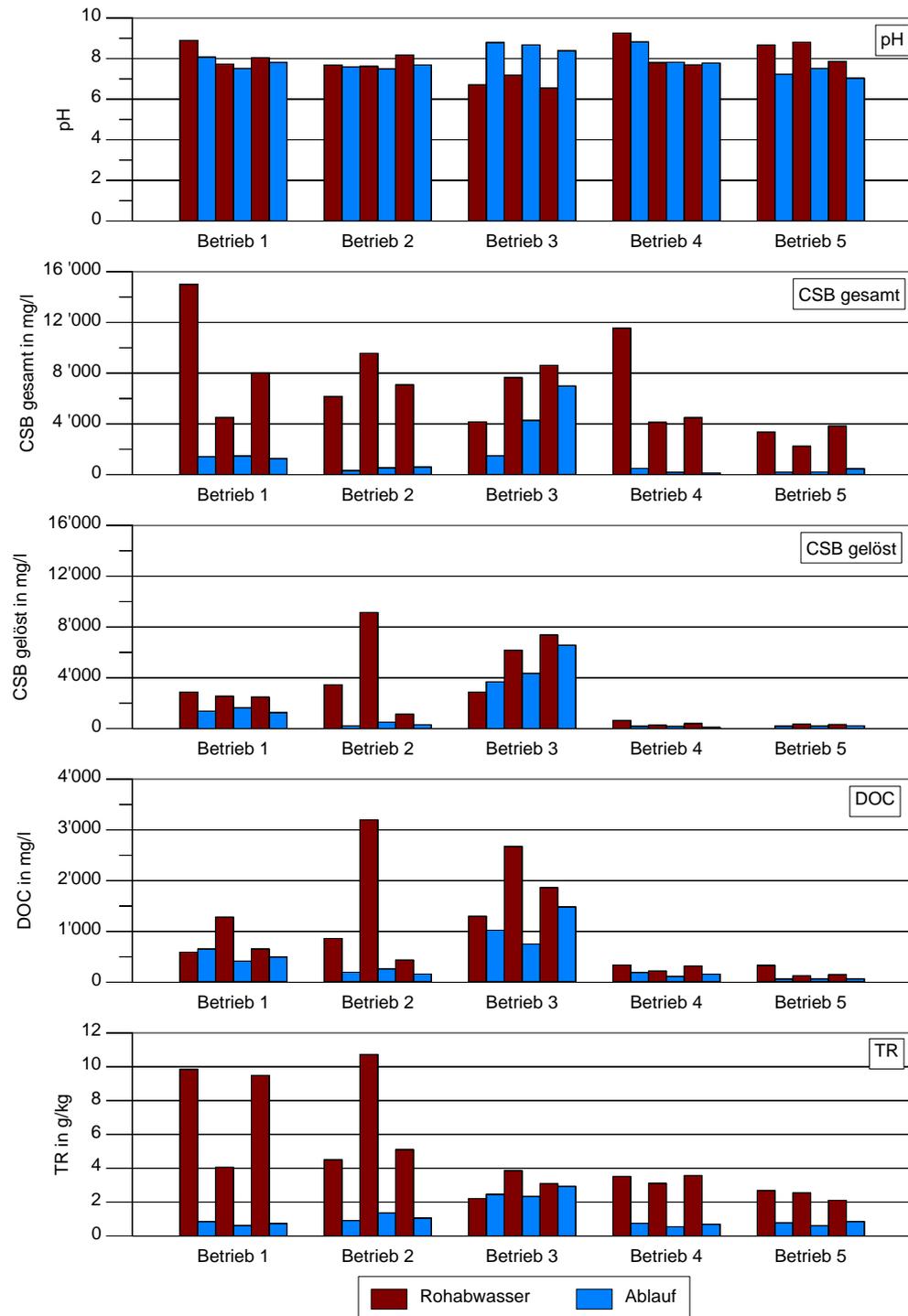


Abbildung 18: Physikochemische Parameter pH, CSB_{gesamt}, CSB_{gelöst}, DOC und TR in den Rohabwässern und Ablaufwasser des Screenings.

Anhang C: Bilder



Abbildung 19: linkes Bild: Flockungsstation mit 50 Liter Chargenvolumen und Filtersäcken; rechtes Bild: Bandfilter nach einer Flockungseinheit



Abbildung 20: Proben zur TR-Bestimmung. Obere drei Schälchen enthalten Rohabwasser in den unteren drei ist der jeweilige Ablauf aus den Flockungsanlagen nach der Filtration enthalten.



Abbildung 21: Flockungsmitteltest: Bilder der sedimentierten Flockungsversuche mit dem FM1 und FM2 bei unterschiedlichen Flockungsmitteldosierungen (0.2 g/l, 0.6 g/l und 1.0 g/l) und unterschiedlichen pH Werten (pH frei und pH 8.5).

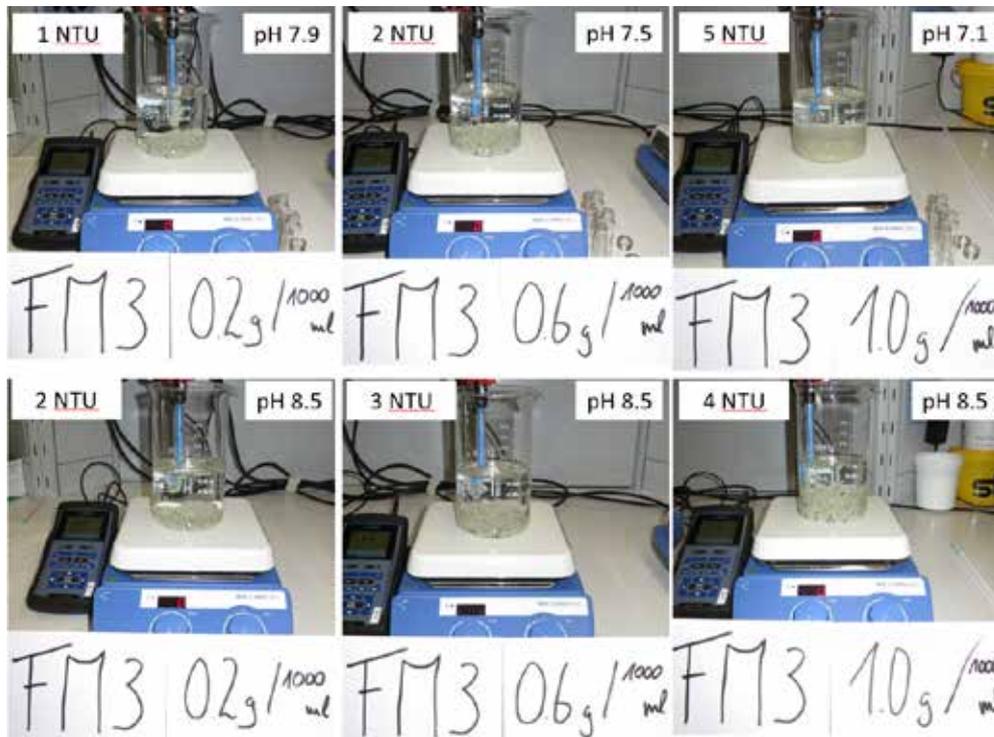


Abbildung 22: Flockungsmitteltest: Bilder der sedimentierten Flockungsversuche mit dem FM3 bei unterschiedlichen Flockungsmitteldosierungen (0.2 g/l, 0.6 g/l und 1.0 g/l) und unterschiedlichen pH Werten (pH frei und pH 8.5).