Eawag
Überlandstrasse 133
Postfach 611
8600 Dübendorf
Schweiz
www.eawag.ch

Berichterstattung

Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut

- Vertrags-Nr.: 08.0020.PJ / K402-0205

Projekt 85336

Dübendorf, Dezember 2012

aufgestellt

durch **Eawag**

Eidgenössische Anstalt für

Wasserversorgung, Abwasserreinigung

und Gewässerschutz

im Auftrag des

Bundesamt für Umwelt (Bafu), Bern

aufgestellt/Stand M. Böhler/Januar 2013

Bearbeitung

Eawag

Marc Böhler, Anita Wittmer (Eng)
Alexander Heisele, Anja Wohlhausser (Eng)
Lisa Salhi, Urs von Gunten (W+T)
Hansruedi Siegrist (Eng)
Christa Mc Ardell, Philipp Longrée, Birgit Beck (Uchem)

Zitierung

Böhler, M., Wittmer, A., Heisele, A., Wohlhausser, A., Salhi, L., von Gunten, U., Mc Ardell, C., Longrée, P., Beck, P. und Siegrist, H. (2013): Berichterstattung - Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut, Bafu, Bern

Titelbild:
GAK-Pilotfilter – ausgebildet als Zweischichtfilter

Inhalt:

1 ZUSAMMENFASSUNG 1

2 HINTERGRUND UND ZIELSETZUNG 3

3 AUFGABENSTELLUNG 4

4 BETRIEB UND UNTERSUCHUNGEN AN EINEM GAK-FILTER 5

4.1 Hintergrund 5

4.2 Grundlagen – Prinzip und Verhalten 6

4.3 GAK-Pilotfilter – Aufbau und Betriebsweise 9

4.4 Vorgehensweise Probenahme Spurenstoffe und DOC 12

4.5 DOC-Elimination – Beladungsverhalten der GAK 13

4.6 Elimination Spurenstoffe 16

4.7 Feststoffrückhalt – betriebliche Aspekte 23

5 VERSUCHE MIT INDUSTRIEABWASSER – UNTERSUCHUNGEN ZUR BROMATBILDUNG BEI DER OZONUNG 26

5.1 Hintergrund 26

5.2 Konzentrationen im Abwasser 26

5.3 Untersuchungen zur Bromatbildung 28

5.4 Bewertung 30

6 EINSATZ UND BETRIEB EINES NITRIT-MESSGERÄTES BEI DER OZONUNG 32

6.1 Hintergrund 32

6.2 Nitrit-Online-Analyzer 33

6.3 Optimierung und Regelung der Ozonung mittels Absorbanz-Messung 33

6.4 Ergebnisse zum Betrieb der Ozonungsanlage 34

Literatur

Abbildungen:

Abbildung 1 Fliessschema eines von oben nach unten durchströmten Abwasserfilters. Das Filtermedium ist ausgetauscht mit einer Kornkohle bzw. GAK (aus Abegglen und Siegrist, 2012) 7

Abbildung 2 Verlauf der Beladung (oben) bzw. Konzentrationsprofil eines gelösten Stoffes (unten) in einem Filter mit granulierter Aktivkohle (aus Abegglen und Siegrist, 2012) 8

Abbildung 3 Bild und Aufbau der Pilotsandfiltration. Der Überstau ist variabel gestaltet, um den Druckanstieg im Filter durch Feststoffrückhalt aufzufangen. Die Rückspülung mit Luft (rd. 100m/h) und mit Brauchwasser (rd. 35m/h) bedingen eine entsprechende Bettausdehnung, so dass eine bestimmte Bauhöhe gegeben ist, um einen Kohleaustrag zu verhindern. Die Probenahmestellen P2 bis P5 dienen neben der Wasserentnahme zusätzlich zur Beurteilung der Verteilung des Druckanstieges in der Filterpackung 9

Abbildung 4 Angepasstes Spülprogramm für die Reinigung des GAK-Filters, nach etwa der Hälfte der Betriebszeit wurde auf die zweite Luftspülung verzichtet, um die GAK-Abrasion zu minimieren 11

Abbildung 5 Summenkurve des sorbierten bzw. zurückgehaltenen DOC im GAK-Filter im Zeitraum von 112 Betriebstagen. Die DOC-Fracht wurde über die Wochensammelproben des Zu- und Ablaufes des GAK-Filters ermittelt 13

Abbildung 6 DOC-Elimination im GAK-Filter über die Betriebszeit respektive Bettvolumina 14

Abbildung 7 Elimination des DOC bezogen auf den Zulauf (Überstau) in verschiedenen Tiefen des Raumfilters respektive mit zunehmender Verweilzeit/Kontaktzeit des Abwassers im Filtermediu. Mit zunehmenden Betriebstagen bzw. Bett-Volumina verringert sich die Eliminationsleistung in den Schichten und die Gesamtelimination des Filters. Die Stichproben aus den einzelnen Schichten wurden nicht direkt nach einer Rückspülung entnommen 15

Abbildung 8 Durchschnittliche Konzentrationen der gemessenen Spurenstoffe in den Tagessammelproben im Ablauf der Nachklärung respektive Zulauf zur GAK-Filtration. Die Konzentrationen und die Standardabweichung sind logarithmisch dargestellt 16

Abbildung 9 Hohe Elimination ≥ 80% für die Substanzen Atenolol, Benzotriazol, Trimethoprim und Propranolol innerhalb der Betriebszeit von 112 Tagen bzw. rd. 8600 Bettvolumina durch die GAK-Filtration 17

Abbildung 10 Elimination von Diclofenac, Carbamazepin, Atenololsäure, Fluconazol und Mecoprop durch die GAK-Filtration 18

Abbildung 11 Eliminationsverhalten von Bezafribat und Levetriazepam, Metoprolol und der Summe von Sulfamethoxazol und NA-Sulfamethoxaxol. NA-Sulfamethoxaxol findet sich nahezu nicht im Zu- respektive Ablauf der GAK-Filtration. Sulfamethoxaxol ist das Transformationsprodukt von NA-Sulfamethoxaxol 19

Abbildung 12 Elimination von Diatrizoat, Iopromid, Phenanzon und Valsartan durch die GAK-Filtration. Die Elimination von Phenanzon dürfte höher als ermittelt sein, da im Ablauf für die Konzentration der LOQ angenommen werden musste, ggf. ist jedoch die tatsächliche Ablaufkonzentration unter dem LOQ 20

Abbildung 13 Betrachtung der Eliminationsleistung anhand der Wochensammelproben für die Substanzen Benzotriazol, Propranolol, Diclofenac und Gabapentin. Das Adsorptionsverhalten des GAK-Filters über die Zeit ist vergleichbar mit dem beobachteten Verhalten anhand der analysierten Einzel-Tagessammelproben (vgl. Abbildung 9 und Abbildung 10) 21
Abbildung 14 Verlauf der relative Eliminationsleistung in verschiedenen Schichten des GAK-Filters im Verlauf von 112 Betriebstagen respektive rd. 8000 Bett-Volumina. Die relative Elimination an den Probenahmepunkten P4 bis P1 bezieht sich auf die Zulaufkonzentration (P5 = Überstau). Mit zunehmendem Bett-Volumina erniedrigt sich die Gesamt-Eliminationsleistung des Filters (Probenahmepunkt P1). Da der Filter beim Rückspülen völlig durchmischt wird, erniedrigt sich die Eliminationsleistung nach Passage der oberen Schichten im Vergleich zu einem statisch betriebenen Filter verlangsamt. Insgesamt betrachtet kommt es im rückgespülten Filter schneller zum Durchbruch der Stoffe (Probenahmepunkt P1) 22
Abbildung 15 Rückhalt von Feststoffen in der GAK-Filtration. Die TSS-Ablaufwerte der Nachklärung der kontinuierlich betriebenen Eawag-Pilotkläranlagen bewegen sich in der Regel unter 5 mg/l, höhere Suspensaabtriebe ergaben sich durch einen zeitweisen Abwasserpilzbefall in der Nachklärung 24
Abbildung 16 Druckverlust in der Filterpackung auf verschiedenen Höhen. Kein Druckverlust bedeutet Überstau bei 1 m Wassersäule über der Oberfläche der Filterpackung 24
Abbildung 17 Durch eine Deckschichtbildung auf der Oberfläche der GAK-Packung verursacht durch erhöhten Feststoffabtrieb aus der Nachklärung (vermutlich weisser Abwasserpilz) resultiert ein verstärkter Druckanstieg. Hieraus resultierte ein verkürztes Rückspülintervall, welches jedoch nicht unter 24h lag. Gut ist auch das Eindringen des Feststoffes in den Filterraum zu beobachten (weisse Einlagerungen in etwa den ersten 20 cm der Filterpackung) 25
Abbildung 18 Bromid-Frachten im Ablauf der Kläranlagen..... 28
Abbildung 19 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen (Abwasserprobe Nachklärung Kläranlagen Kloten/Opfikon) 29
Abbildung 20 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen (Abwasserprobe Nachklärung ARA Neugut..... 29
Abbildung 21 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen, pH Werten und Temperaturen (Abwasserprobe Nachklärung Kläranlage Kloten/Opfikon30
Abbildung 22 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen, pH Werten und Temperaturen (Abwasserprobe Nachklärung ARA Neugut..... 30
Abbildung 23 Bromid und Bromatkonzentrationen an verschiedenen Stellen vor der Ozonungsstufe: Nachklärung (NKB), während Kompartiment 3 (P3) des Ozonungsreaktors und nach der Ozonung (O3) und nach der Sandfiltration (SF) in den Ozonungsversuchen auf der Kläranlage Wüeri/Regensdorf 31
Abbildung 24 Aufbau der Pilotanlage zur Evaluation einer Regelstrategie zur Ozonung auf Basis der Absorbanzmessung bestehend aus 1) Zulauf aus Nachklärbecken, 2a/b) Ozonreaktor, A) SCAN-Sonde, B) DOC-Analyzer, C) Nitrit-Analyzer, Da/b) Absorbanz-Messung Sigrist-Sonde 33
Abbildung 25 Fliessschema der Versuchsozonungsanlage zur Bestimmung der Absorbanzabnahme des Abwasser nach Einsatz von Ozon 34

Abbildung 26 Messgrössen verschiedener Messeinrichtungen während 7 Tagen Betrieb der Ozonung. Dargestellt ist neben der Nitrit- und DOC-Konzentration auch die resultierende Ozondosis und die resultierenden Absorbanzabnahmen 35

Anhang: Zusammenstellung Spurenstpffanalytik

relativen Eliminationsleistung der betrachteten Spurenstoffe und deren Konzentration

- Tages-Sammelproben GAK-Filtration
- Wochen-Sammelproben GAK-Filtration
- Stichproben GAK-Filtration

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Berichterstattung gibt Auskunft über weitergehende Untersuchungen und Abklärungen in Zusammenhang mit der Elimination von Mikroverunreinigungen auf der ARA Neugut.

Im Kontext mit einer notwendigen biologischen Nachbehandlung von ozontem Abwasser wurde in 2012 eine Abwasserfiltration mit granulierter Aktivkohle in den Versuchseinrichtungen der Eawag betrieben. Neben dem Beladungsverhalten bezüglich DOC und Mikroverunreinigungen wurde auch die Praxistauglichkeit einer derartigen Filtration evaluiert, nämlich in wieweit auf Basis der vorhandenen Infrastrukturen bestehender Sandfiltrationen eine derartige GAK-Filtration möglich ist.

Die Eliminationsleistung der GAK-Filtration kann anhand der vorliegenden Ergebnisse der Spurenstoffanalytik in einer Gesamtbetrachtung als eher sehr gering betrachtet werden.

Acht der betrachteten 30 Spurenstoffe zeigen zwar im Betriebszeitraum von rd. 110 Tagen bzw. rd. 9‘000 Bett-Volumina eine durchgehend hohe Elimination von rd. 80 bis 100% auf, wobei der überwiegende Anteil der betrachteten Spurenstoffe bereits nach rd. 2 bis 4 Wochen (rd. 1200 Bett-Volumina) nach einer anfänglich hohen Elimination eine deutliche und stetige Reduktion in ihrer Elimination erfahren. Diese Spurenstoffe werden nach etwa 10‘000 Bett-Volumina bzw. einem halben Jahr Betrieb nicht mehr effizient zurückgehalten. Die Adsorption beträgt dann bezogen auf den Zulauf zum GAK-Filter nur noch etwa 20% und die Adsorptionskapazität der Kohle ist nahezu erschöpft.

Würde man beispielweise als Qualitätsziel für die GAK-Filtration eine Elimination bezogen auf den Ablauf der Nachklärung respektive Zulauf zur Filtration von ≥ 60% anstreben, wäre dieses Qualitätsziel bereits für die allermeisten Spurenstoffe nach rd. 4‘000 Bett-Volumina – teilweise für einige Spurenstoffe deutlich früher - nicht mehr erreichbar und die GAK müsste ausgetauscht werden. Bei einem Bettvolumina von 4`000 kalkuliert sich eine spezifische GAK-Menge von rd. 100 mg Aktivkohle je Liter Abwasser. Dies ist etwa 5 bis 10 mal höher, als in einer Anwendung von Pulveraktivkohle (10-20 mgPAK/L). Bei einer Anwendung von 10 bis 20 mgPAK/L in einer Ablaufbehandlung mit Rückführung der teilbeladenen Kohle in die Biologie (Zweistufigkeit mit Ausnutzung des Gegenstroms) ist eine sichere Elimination bezogen auf den Zulauf zur ARA für die meisten Spurenstoffe von 80% möglich (Böhler et. al., 2012).

Somit scheint eine wirtschaftliche Elimination von Spurenstoffe mittels GAK-Filtration mit dem vorgestellten System rein durch Adsorption nicht möglich. Die Standzeit eines derartigen Aktivkohlefilters zur Behandlung von kommunale Abwasser wäre zu kurz und

die betrieblichen Aufwendungen zum Austausch der GAK aus den Filterzellen enorm hoch. Die gemachten Ergebnisse in der vorgestellten Pilotierung zum Beladungsverhalten gleichen teilweise den Resultaten einer grosstechnischen Pilotierung (MIKROFlock, 2012) auf der Kläranlage Düren-Merken im Bundesland Nordrhein Westfalen (NRW, D). Andererseits wiedersprechen sie aber auch zum Teil den eher positiven Ergebnissen und Erfahrungen der volltechnischen Pilotierung zur GAK-Filtration (IWW, 2011) auf der Kläranlage Obere Lutter in Gütersloh (NRW, D).

In wie weit ein biologischer Abbau im Filter nach Etablierung eines adaptierten Biofilms auf der Oberfläche der GAK langfristig möglich ist, kann mit den derzeitigen Ergebnissen nicht evaluiert werden. Eine biologische Elimination im GAK-Filter konnte im Betriebszeitraum nicht explizit detektiert werden, die Elimination erniedrigt sich bei allen betrachteten Stoffen zunehmend und nimmt nicht zu.

Gegebenenfalls ist ein verbesserter biologischer Abbau bei einer längeren Betriebsdauer und einem mit genügend Sauerstoff versorgten GAK Filter beobachtbar. Konventionelle Sandfilter zeigen eine gewisse biologische Elimination bei entsprechend gut belüfteten Zuläufen. In wieweit sich diese durch Einsatz von GAK mit vergleichsweisem höherem Angebot an Aufwuchsfläche bei entsprechend gut belüfteten Zuläufen erhöhen lässt, ist nur in einer Vergleichsstudie möglich.

Es ist jedoch davon auszugehen, dass insbesondere bei Vorschaltung einer niedrig dosierten Ozonung ein erhöhter biologischer Abbau möglich ist. Bedingt durch eine Ozonung werden dann die zu eliminierenden Stoffe durch Oxidation transformiert, welche so biologisch verfügbar und im Biofilm leichter biologisch abgebaut werden können. Gleichzeitig wir durch die Ozonung genügend Sauerstoff eingetragen. In diesem Zusammenhang spricht man dann von einer biologisch aktivierten Aktivkohle-Filtration (BAC-filtration = biological activated carbon filtration). Hierzu wird es im 2014 Untersuchungen mit dem vorgestellten GAK-Filter auf der ARA Neugut geben. Erfahrungen mit dieser Verfahrenskombination wurden bereits in Australien gemacht (Reungoata et al., 2012).

Die vollständige DOC-Beladung der GAK ist bereits nach gut 10 Tagen erfolgt und der Filter eliminiert nur noch etwa 15 bis 20% des kolloidalen DOC mittels Filtration.

Das betriebliche Verhalten des GAK-Filters ist im Wesentlichen die eines konventionellen Sandfilters, jedoch musste auf Grund der geringeren Dichte der GAK gegenüber Blähschiefer die Rückspülung angepasst werden. Zudem scheint sich durch die Rückspülung immer ein gewisser Anteil Kohle von der GAK durch Abrasion abzutragen. Die Filtration konnte den Feststoffanteil im Ablauf durchgehend unter 2.5 mgAFS/L halten.

In einer weiteren Untersuchung wurde die mögliche Bromatbildung durch Ozonung betrachtet. Hier zeigt sich, dass nur bei höheren Ozondosen eine vermehrte Bildung von Bromat zu beobachten ist. Da in der Ozonung von kommunalem Abwasser zur

Spurenstoffelimination nur Ozondosen zwischen 0.6 bis 0.8 gO_3/gDOC eingesetzt werden, ist eine Gefährdung durch Bromat im Gewässer oder im Grundwasser als gering zu bewerten. Bromat wird erst über 0.4 gO_3/gDOC messbar gebildet. Bei einer Bromidkonzentration von weniger als 60 μm/l wird jedoch auch bei einer Ozondosis von 1 gO_3/gDOC weniger als 10 μγ/l gebildet.

In einer weiteren Untersuchung zum Einsatz einer Spektrometersonde zur optimierten Regelung und Überwachung der Ozonung wurde ein Nitrit-Messgerät eingesetzt. Nitrit ist ein wichtiger Parameter, der die Effizienz der Ozonung beeinflusst bzw. reduziert. Im Projekt ist die Erfassung des Nitrit von grosser Bedeutung, um die tatsächlich applizierte Ozondosis bezogen auf den gelösten Kohlenstoff zu definieren.

2 Hintergrund und Zielsetzung

Ende 2013 wird die erste volltechnische Ozonungsanlage zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser auf der Kläranlage Neugut in Dübendorf in Betrieb gehen. Der Spatenstich bzw. Beginn der Bauarbeiten zur Umsetzung erfolgte Anfang Oktober 2012.

Diese erste Anlage hat hohen Referenzcharakter und wird als sogenannter „First Mover“ grosse Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Aufgrund der hohen Bedeutung und zudem durch die räumliche Nähe zur Eawag wird diese Anlage in idealer Weise dazu dienen, die Verfahrensführung und Optimierung des Prozesses der Ozonung zur Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser zu studieren bzw. zu optimieren.

Neben einer Vielzahl von Fragestellungen sind unter anderem Fragen zur optimalen Ozondosierung, zum Einfluss von Nitrit auf die Effizienz der Ozonung und der Einfluss von industriellen Einleitungen auf die Ozonung von grossem Interesse.

Um diesen Teilaspekten für die kommende Umsetzung der Spurenstoffelimination in der Schweiz mittels Ozonung gerecht zu werden, hat das Bafu die Eawag beauftragt gezielte Zusatzuntersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der ARA Neugut bzw. an der Eawag durchzuführen.

3 Aufgabenstellung

Die Effizienz der Elimination von Spurenstoffe durch Ozonung ist abhängig von der Ozondosis. Da der gelöste organische Kohlenstoff im Abwasser im Wesentlichen das eingetragene Ozon zehrt, bezieht sich die Ozondosis im Allgemeinen auf den DOC (disolved organic carbon).

Da Nitrit ebenfalls stark Ozon zehrend ist und in voll nitrifizierenden Kläranlagen dennoch zeitlich begrenzt im Ablauf auftreten kann, ist eine Überwachung des Nitrits im Zulauf zur Ozonungsstufe mittels **Nitritanalyzer** vorteilhaft, um die zu dosierende Ozonmenge anzupassen (**Nitritkompensation**) bzw. die tatsächlich applizierte Dosis berechnen zu können.

Der DOC wird durch die Reaktion mit dem eingetragenen Ozon oxidiert und anteilig für einen weiteren biologischen Abbau verfügbar gemacht. Somit erhöht sich nach einer Ozonung der assimilierbare DOC im Ablauf der Ozonungsstufe. Zudem entstehen Transformationsprodukte aus den ozonierten Stoffen. Es empfiehlt sich daher nach einer Ozonung eine **biologische Nachbehandlung** einzurichten (Abbeglen und Siegrist, 2012), um den Vorfluter vor einer zusätzlichen sauerstoffzehrenden Kohlenstofffracht zu schützen und ggf. ökotoxikologisch relevante Transformationsprodukte zu eliminieren. Eine derartige biologische Nachbehandlung kann unter anderem als **Biofiltration** ausgestaltet sein. Vorhandene durch die Ozonung belüftete Sandfiltrationen können diese Funktion übernehmen. Mit der Idee die Ozonung mit der Adsorption zu verbinden, sollen gezielte Einzeluntersuchungen zum Beladungs bzw. Eliminationsverhalten von einem **GAK-Filter** untersucht werden.

Diese Versuche stellen Voruntersuchungen zur geplanten Projektierung von Verfahren zur biologischen Nachbehandlung von ozonten Abwasser auf der ARA Neugut dar. In der geplanten Projektierung soll der GAK-Filter neben anderen Technologien zur biologischen Elimination von Transformationsprodukten in Form einer biologisch aktivierten GAK-Filtration (BAC-filtration = biological activated carbon filtration) untersucht werden.

Kommunales Abwasser beinhaltet in der Regel auch anteilig **Einleitungen aus Gewerbe und Industrie**. Durch diese Einleitungen gelangen neben organischen Verunreinigungen auch **anorganische Verunreinigungen** in das Abwasser, welche mit dem Ozon reagieren können. Hieraus können sich unerwünschte Oxidationsprodukte ergeben, welche problematisch im Gewässer bzw. im Wasserkreislauf sein können – insbesondere wenn eine Trinkwassernutzung tangiert wird.

Vor den genannten Zusammenhängen sollen als ergänzende Untersuchungen zur Umsetzung der Ozonung auf der Kläranlage Neugut folgende Einzeluntersuchungen bzw. Aspekte näher durchgeführt bzw. betrachtet werden:

- Bau und Betrieb einer **GAK-Filtration**
- Versuche mit **Industrieabwasser**
- Installation, Betrieb und Erwerb eines **Nitrit-Messgerätes**

○○○

4 Betrieb und Untersuchungen an einem GAK-Filter

4.1 Hintergrund

Im Zuge der Ozonung werden Zwischen- bzw. Transformationsprodukte gebildet. Ein Teil des im Ablauf der Kläranlage befindliche DOC, welcher in der Biologie nicht abgebaut wurde, wird durch die Ozonung biologisch verfügbar gemacht. Aufgrund dieses Zusammenhanges wird daher eine biologische Nachbehandlung nach der Ozonung empfohlen (Abegglen und Siegrist, 2012), so dass diese Produkte weitestgehend biologisch eliminiert bzw. unschädlich gemacht werden können und nicht in das Gewässer gelangen.

Zur biologischen Nachbehandlung eignen sich verschiedene Verfahren. Eine sehr interessante Verfahrenskombination könnte die Nachbehandlung mittels einem biologisch aktiven Aktivkohlefilter sein. Möglicherweise kann dadurch eine vergleichsweise deutlich geringere Teilozonung als in Regensdorf (z.Bsp. 0.4 statt 0.8g O_3/gDOC) betrieben werden.

In der kommunalen Abwasserreinigung sind vielfach zur weitergehenden Elimination von GUS und Phosphor im biologisch gereinigten Abwasser rückspülbare Sandfilter im Einsatz. In der Schweiz sind derzeit rund 60 Filteranlagen auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen in Betrieb. In Deutschland sind rd. 180 Filtrationsanlagen auf Kläranlagen in Betrieb.

Im Projekt soll untersucht werden, wie sich die heutige Reservekapazität solcher Raumfilter für die Entfernung von Mikroverunreinigungen nutzen lässt und so vorhandene Infrastrukturen zur Spurenstoffelimination nutzen lässt.

Die neue Aufgabe bedingt eventuell eine Anpassung der bestehenden Infrastruktur. Es fehlen die Langzeiterfahrung und Grundlagen für die sichere und stabile Auslegung eines für die Entfernung von Mikroverunreinigungen konzipierten Filtersystems. Es wird davon ausgegangen, dass die Hälfte der bestehenden Filteranlagen, das Potential für einen Ausbau als Anpassung an zukünftige Reinigungsanforderungen bezüglich Mikroverunreinigungen haben.

Diese Vorgehensweise hätte möglicherweise einen geringeren energieintensiven Gebrauch von Ozon zur Folge. Des Weiteren kann neben der biologischen Elimination auch eine Elimination durch Adsorption auf der GAK stattfinden, welche im Weiteren wiederum ggf. eine zusätzliche biologische Elimination ermöglichen könnte (durch Aufkonzentrierung der organischen Spurenstoffen auf der Oberfläche der Kohle bzw. im Biofilm). Die Adsorptionskapazität der GAK könnte durch die biologische Aktivität länger erhalten bleiben oder zumindest die Standzeit der GAK vergleichsweise deutlich erhöhen. Erste Hinweise und Erfahrungen mit der Kombination Ozonung/GAK wurden in Australien gemacht (Reungoat, J. et al., 2012; Gerrity et al., 2011; Christopher et al., 2010).

Da auf einigen Kläranlagen aufgrund der geforderten hohen Phosphorelimination bereits Raumfiltrationen vorhanden sind, besteht hier grundsätzlich die Möglichkeit diese Infrastrukturen für die beschriebene biologisch aktivierte, aerobe Filtration mittels GAK nach der Ozonung zu nutzen, da das Filtermedium – in der Regel Blähschiefer oder Hydroanthrazit – mit GAK entsprechender Körnung ausgetauscht werden kann. Im deutschen Bundesland Nordrhein Westfalen werden derzeit auf den Kläranlagen Obere Luter (Gütersloh), Kläranlage Düren und auf der Kläranlage Lage bereits volltechnische GAK-Filtrationen betrieben, welche die konventionellen Infrastrukturen der vorhandenen Sandfiltrationen nutzen. Eine Vorbehandlung des Abwassers vor der GAK-Filtration mittels Ozon findet hier allerdings nicht statt.

4.2 Grundlagen – Prinzip und Verhalten

Der Einsatz von granulierter Aktivkohle (GAK) unterscheidet sich von der Pulveraktivkohle- (PAK) Anwendung deutlich. Im Gegensatz zur Anwendung von PAK, bei der die PAK in das Abwasser eingemischt wird und nach entsprechender Kontaktzeit wieder effizient abgetrennt werden muss, wird in der GAK-Anwendung das Abwasser durch einen mit Kornkohle gefüllten Filter geführt, die Aktivkohle selbst wird nicht transportiert. Dadurch ist keine weitere Abtrennung erforderlich und die Aktivkohle kann nach Erschöpfung der Adsorptionskapazität ausgetauscht und regeneriert werden. PAK kann bisher nicht regeneriert werden, insbesondere nicht in einem zweistufigen Verfahren, in dem die PAK zur optimalen Ausnutzung in die Biologie rückgeführt wird.

Die Korngrössen sind im Bereich von einigen mm, während die PAK-Körner einen Durchmesser im Bereich von einigen µm aufweisen. Die spezifische Oberfläche von GAK ist dadurch geringer als bei PAK. Neben den adsorptiven Eigenschaften der GAK kann bei entsprechender Wahl der Körnung und des Schichtenaufbaus im Filter eine Feststoffabtrennung bzw. Siebung des Wassers wie bei einer konventionellen Sandfiltration erfolgen, welche jedoch einen Druckanstieg im Filter bewirkt.
Es ist auch darauf zu achten, dass geringere Rückspülgeschwindigkeiten gewählt werden müssen bei der Anwendung im Vergleich zu Blähschiefer oder Hydroanthrazit, da bedingt durch eine geringere spezifische Dichte der GAK eine höhere Bettausdehnung beim Rückspülen erfolgt. Wird eine bestimmte Bettausdehnung überschritten, ist mit einem Verlust an GAK zu rechnen (Aktivkohleverlust über Spülkante).

Erste Grundlagen zum Einsatz von GAK zur Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser liegen aus wenigen Studien aus Deutschland (TU Dortmund, 2008) und den Niederlanden (STOWA, 2010) vor.

GAK wird in der Regel nach der biologischen Stufe eingesetzt, d. h. das Wasser durchströmt einen Raumfilter, der mit GAK gefüllt ist. Aufgrund der Restverschmutzung im Ablauf der biologischen Reinigung entwickelt sich auf den Kornoberflächen ein Biofilm. Die gelösten Stoffe sorbieren im Filter einerseits an die Aktivkohleoberflächen, können aber auch biologisch abgebaut werden. Feststoffe werden im Filterbett ebenfalls zu einem grossen Teil zurückgehalten. Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen

verfahrenstechnischen Varianten für GAK-Filter. Sie unterscheiden sich beispielsweise bezüglich des Betriebsdrucks (Druck- und Schwerkraftfilter), der Strömungsrichtung (aufwärts- oder abwärtsdurchströmt), oder der Anzahl Filterzellen (ein oder mehrstufig). Je nach Feststoffbelastung des Rohwassers und der Entwicklung des Druckverlusts ist eine Vorfiltration oder eine Rückspülung notwendig.

Beim Einsatz von GAK-Filtern in der Abwasserreinigung wird eine Rückspülung empfohlen. Üblicherweise werden GAK-Filter als Schwerkraft-Festbettfilter gestaltet, seltener auch als Wirbelbettfilter, die von unten nach oben durchströmt werden. Dabei werden die Aktivkohlekörner durch die Aufwärtsströmung in Schwebe gehalten, was die Packungsdichte verkleinert und grössere Bauwerke erfordert und zudem energieintensiv ist.

In der hier vorgestellten Anwendung ist der Schwerkraftfilter rückspülbar und wird von oben nach unten durchströmt. Diese Betriebsweise entspricht im Wesentlichen der Vorgehensweise bzw. auch Bauweise der in der Schweiz am häufigsten eingesetzten Abwasserfilter. Nachfolgende Abbildung 1 veranschaulicht den prinzipiellen Aufbau eines rückspülbare Abwasserfilters.

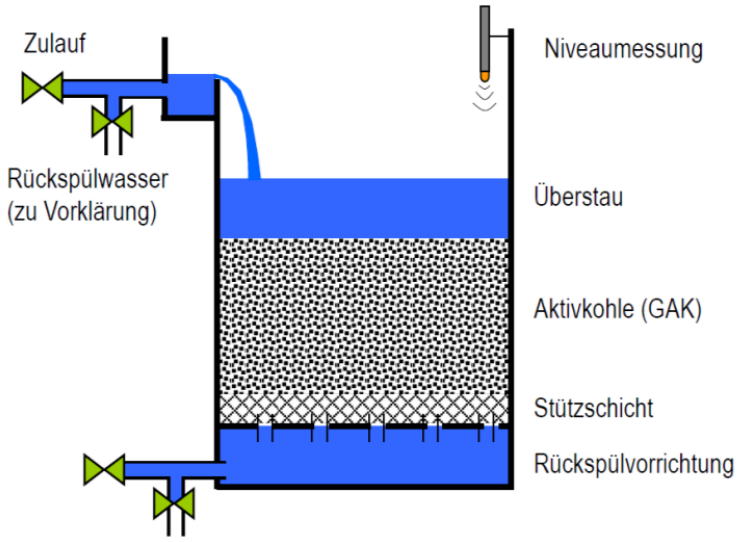


Abbildung 1 Fliessschema eines von oben nach unten durchströmten Abwasserfilters. Das Filtermedium ist ausgetauscht mit einer Kornkohle bzw. GAK (aus Abegglen und Siegrist, 2012)

In einem vertikal von oben nach unten durchflossenen GAK-Abwasserfilter nimmt die Konzentration von gelösten Stoffen von oben nach unten in Fliessrichtung ab.

Im in Fliessrichtung zuerst durchströmten Bereich stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Adsorptionskapazität des Filters ist an dieser Stelle erschöpft. Der Filter wird in Fliessrichtung beladen, d.h. die gelösten Stoffe werden im ersten Teil komplett entfernt. Die unbeladene Zone ist somit noch nicht in Kontakt mit dem Adsorptiv.

Der Bereich zwischen der gesättigten Zone und der unbeladenen Kohle wird als Arbeitsfront bezeichnet. In diesem Bereich ist die Kohle noch nicht im Gleichgewicht, die Adsorption findet hier statt. Die Arbeitsfront wandert in Fliessrichtung durch den Filter. Sobald sie das Ende des Filters erreicht, beginnt der Durchbruch, d.h. die Konzentration des betrachteten gelösten Stoffes beginnt anzusteigen. Die Form der Arbeitsfront sowie die Geschwindigkeit, mit der sie durch den Filter wandert, sind für jede Substanz individuell.

Aufgrund der zunehmenden Beladung in Fliessrichtung und der verschiedenen Adsorptionsgeschwindigkeit sieht die Arbeitsfront für jeden Stoff individuell anders aus. Da nicht nur die Spurenstoffe sorbieren, werden die Sorptionsplätze jedoch auch von anderen gelösten organischen Kohlenstoffen (DOC) besetzt. Hierdurch vermindert sich die Kapazität für die Elimination durch Sorption der Spurenstoffe.

Abbildung 2 zeigt schematisch, wie sich die Arbeitsfront während der Filterlaufzeit ohne Rückspülung verschiebt und wie sich die Ablaufkonzentration entwickelt. Für die Spurenstoffelimination ist von Bedeutung, dass die Konzentrationsprofile im Ablauf für jeden Einzelstoff anders aussehen, d.h. je nach gewünschter Eliminationsleistung und gewählter Zielsubstanz sind unterschiedliche Filterlaufzeiten ergeben.

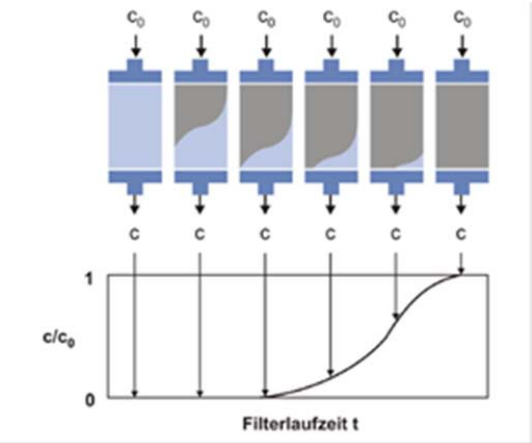


Abbildung 2 Verlauf der Beladung (oben) bzw. Konzentrationsprofil eines gelösten Stoffes (unten) in einem Filter mit granulierter Aktivkohle (aus Beier (2010), nach Sontheimer et al, 1995)

Da ein Abwasserfilter regelmässig rückgespült und dadurch das GAK Material vermischt wird, ergibt sich nicht so eine klare Arbeitsfront wie in Abbildung 2 beschrieben und der Filter ist rascher erschöpft.

Da die absolute Filterlaufzeit eine Grösse ist, die stark von den lokalen Verhältnissen abhängt (Filtervolumen, Abwasserdurchfluss), wird häufig die Grösse „durchgesetztes Bettvolumen“ BVT (bed volume treated) oder EBV (empty bed volumes) verwendet, die beschreiben, wie viel Abwasser pro Filtervolumen behandelt wird:

$$\mathbf{BVT} = \mathbf{EBV} = \frac{\mathbf{V_{behandelt}}}{\mathbf{V_{Filter}}}$$

ooo

Je grösser das BVT für eine gewünschte Reinigungsleistung, desto länger die Filterstandzeit und tiefer die Kosten. Anhand des BVT kann die notwendige Kohlemenge berechnet werden.

4.3 GAK-Pilotfilter – Aufbau und Betriebsweise

In der Versuchshalle der Eawag wurde eine Pilotsandfiltration aufgebaut (Kolonnendurchmesser 30cm, Gesamthöhe 460 cm, vgl. Abbildung 3), welche mit ihrem Aufbau und Funktionsweise im Wesentlichen der Flockungssandfiltration der ARA Kloten/Opfikon entspricht. Diese Art der Sandfiltration ist in der Schweiz weit verbreitet und entspricht einer klassischen Sulzer-Abwasserfiltration.

Das Wasser durchläuft den Schwerkraft-Filter von oben nach unten. Das Zwei-Schicht-Filtermedium besteht in der Regel aus Blähschiefer bzw. Hydroanthrazit und Quarzsand. Im vorliegendem Fall beträgt die Höhe des Filtermediums 160cm.

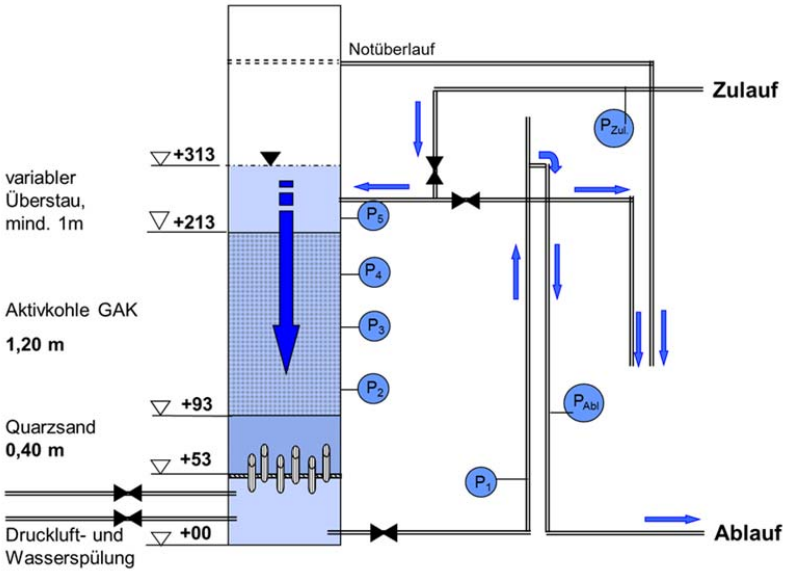


Abbildung 3 Bild und Aufbau der Pilotsandfiltration. Der Überstau ist variabel gestaltet, um den Druckanstieg im Filter durch Feststoffrückhalt aufzufangen. Die Rückspülung mit Luft (rd. 100m/h) und mit Brauchwasser (rd. 35m/h) bedingen eine entsprechende Bettausdehnung, so dass eine bestimmte Bauhöhe gegeben ist, um einen Kohleaustrag zu verhindern. Die Probenahmestellen P2 bis P5 dienen neben der Wasserentnahme zusätzlich zur Beurteilung der Verteilung des Druckanstieges in der Filterpackung.

Um das Konzept der GAK-Filtration zu realisieren, wurde die Blähschieferschicht mit granulierter GAK ausgetauscht. Oberhalb des Quarzsandes wurde eine 120cm hohe GAK-Schicht eingebaut. Das Füllvolumen beträgt 84.8 L. Verwendet wurde eine „CO_2 neutrale“ aktivierte Kokossnusskohle der Firma Norit; (Produktname Norit GCN 830). In Diskussion war auch eine auf Steinkohle basierte GAK, wobei neben der besseren Nachhaltigkeit auch die höhere Abriebfestigkeit für die Wahl auf die Kokosnuss basierte

sprach. Diese wurde für den Einsatz im Filter in ihrer Korngrösse verändert. Die GAK wurde in folgende Fraktionen abgesiebt bzw. aufgeteilt. < 0.6mm; 0.6-1.0mm; 1.0-1.4mm; **1.4-2.36mm**. Der eingebaute Korndurchmesser ist 1.4 bis 2.36 mm. Durch die Wahl der grösseren Kornfraktion kann der hydraulische Druckverlust verringert werden, das Rückspülintervall in einem wirtschaftlichen Rahmen gehalten und eine operativ funktionale Betriebsweise entsprechend einer konventionellen Sandfiltration erreicht werden. Die Wahl der gröberen Kornkohle bedingt jedoch auch eine spezifisch geringere Oberfläche.

Die Betriebsweise des Filters entspricht im Wesentlichen auch der einer konventionellen Sandfiltration. Es wurde im Mittel eine Filtergeschwindigkeit von 4 m/h (rd. 350 L) betrieben. Aufgrund tiefer TS-Gehalte im Ablauf der Nachklärung wurde der Filter in der Regel mit einer Lauflänge von 48 oder 72h betrieben, daher eine Rückspülung erfolgte nach rd. 200 bzw. 300 Bett-Volumina (Filterbett 85 L).

Aufgrund der geringeren Dichte und der geringeren Abriebfestigkeit der GAK wurde das Rückspülprogramm angepasst (Abbildung 4).

Betrieben wurde der Filter vier Tage mit anschliessender dreitägiger Pause. Erfahrungen aus Deutschland zeigen (Kläranlage Obere Lutter, Stadt Gütersloh), dass ein pausieren im Betrieb die Standzeit der GAK verlängern kann. Welche Mechanismen bzw. Prozesse hier wirksam sind, kann noch nicht abschliessend gesagt werden. Während der Betriebspause stellen sich anaerobe Bedingungen durch Denitrifikation im eingestauten Filtermedium ein und die inneren Poren werden stärker belegt.

Dies zeigte sich deutlich durch Gasbildung. Nach der Betriebspause wurde zum Zwecke der Rückspülung der Überstau abgelassen und es wurde eine deutliche Blasenbildung (vermutlich Stickstoffgas) durch Entspannung des Filtermediums beobachtet,

Insgesamt wurde unter Berücksichtigung nur der realen Betriebstage – also Tage mit Zulauf – der Filter 112 Tage mit regelmässiger Beprobung betrieben (vom 7.05.2012 bis zum 7.11.2012, 6 Monate) bzw. mit rd. 700 m^3 Abwasser beaufschlagt. Dies entspricht knapp 9‘000 Bett-Volumina.

○○○

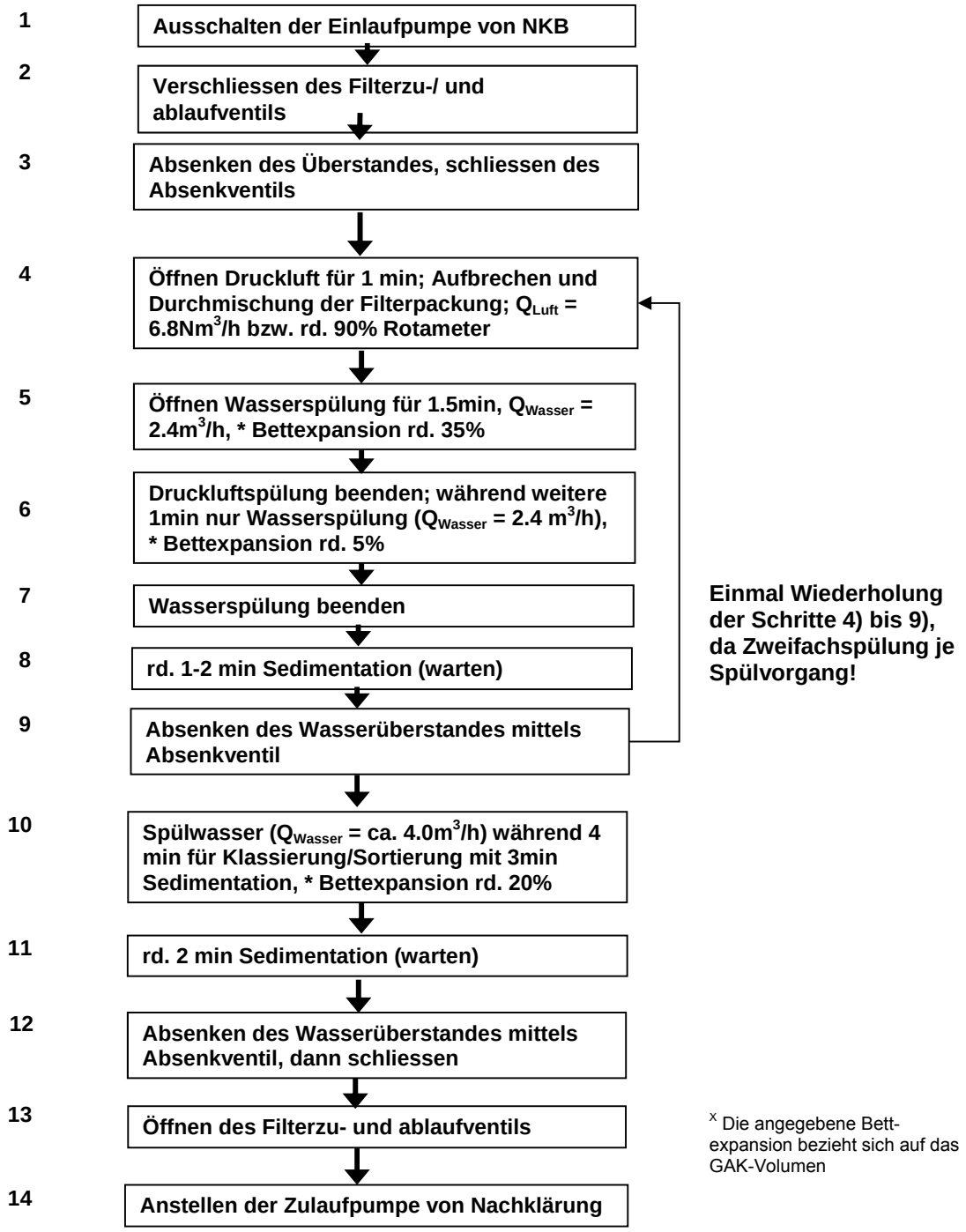


Abbildung 4 Angepasstes Spülprogramm für die Reinigung des GAK-Filters, nach etwa der Hälfte der Betriebszeit wurde auf die zweite Luftspülung verzichtet, um die GAK-Abrasion zu minimieren

4.4 Vorgehensweise Probenahme Spurenstoffe und DOC

Zur Bestimmung des DOC- und Spurenstoff-Adsorptionsverhaltens wurde der Filter in regelmässig Abständen beprobt. Neben Sammelproben des Zu- und Ablaufes wurden zudem Wasserproben in unterschiedlichen Tiefen der Filterpackung als Stichproben entnommen.

Das Probenintervall wurde mit zunehmender Betriebszeit vergrössert, so dass sich gerade in der ersten Betriebszeit ein enges Probenahmeraster ergab, um die anfangs sehr schnelle Beladung dokumentieren zu können. Insgesamt wurden 128 DOC- und Spurenstoffproben entnommen.

Die Sammelproben wurden zeitproportional durch einen Probenehmer aus dem Zulauf und Ablauf in einem Intervall von 10 Minuten entnommen. Das Probevolumen über 24 Stunden betrug rund 2,5 L. Die Betriebswochenproben wurden aus den 24h-Tagessammelproben manuell durch Mischen erstellt. Dabei wurden 250 ml aus jeder homogenisierten Tagesprobe entnommen und in einer 2L Schottflasche homogenisiert. Die Probenahmeflaschen wurden vorher zweimal mit Methanol vorgespült und zweimal mit Nanopurwasser nachgespült. Zur Erstellung der Wochensammelprobe wurden die unbehandelten Tagesproben bei 6°C gelagert.

Aus 5 Hähnen an der Kolonne konnten Abwasserstichproben aus den unterschiedlichen Schichten des Filters entnommen und analysiert werden. Dabei befanden sich die Probenahmestellen **P4** (-27,5cm); **P3** (-46cm) und **P2** (-117cm) innerhalb der Kohleschüttung, **P5** (+5cm) im Überstau (Zulauf) oberhalb der GAK und Probenahmestelle **P1** (-160cm) entspricht dem Auslauf der Anlage. Die Stichproben wurden während dem laufenden Betrieb entnommen respektive nach einer Mindestlauflänge von 5 Stunden bzw. maximal 48 Stunden. Alle 5 Stichproben wurden innerhalb von 10 Minuten entnommen. Dabei wurde immer die Zulaufprobe (**P5**) zuerst und dann in absteigender Nummerierung beprobt.

Die Aufarbeitung der Proben erfolgte in der Regel direkt im Anschluss an die Probenahme. Die gefilterten (0.45 µm MN GF-5 Machery Nagel) DOC Proben wurde maximal 2 Stunden nach der Probenahme an das Analytik-Labor übergeben und am Folgetag gemessen. Die Spurenstoffproben wurden am selben Tag filtriert, aufgearbeitet und eingefroren. Vor dem Einfrieren wurden den verdünnten und den unverdünnten Proben Spurenstoffstandards gespiket. Die Rückstellproben wurden im Orginalzustand belassen und weder filtriert noch gespiket eingefroren.

Durch das beschriebene Probenahmekonzept ist es möglich, die Gesamtfrachten bezüglich DOC, aber auch die Spurenstofffrachten im Zu- und Ablauf der Filtration und somit die Beladung zu berechnen.

○○○

4.5 *DOC-Elimination – Beladungsverhalten der GAK*

Im Betriebszeitraum von knapp 100 Tagen wurden von der eingesetzten GAK rd. 1.2 kg DOC adsorbiert (vgl. Abbildung 5). Die Summenkurve zeigt zu Anfang einen schnellen Anstieg bis etwa Bett-Volumina 2000. Danach erfolgt nur noch eine verlangsamte Beladung, welche sich im Wesentlichen scheinbar durch die Filtration kolloidaler Inhaltstoffe durch das Filtermedium ergibt (vgl. auch Abbildung 6).

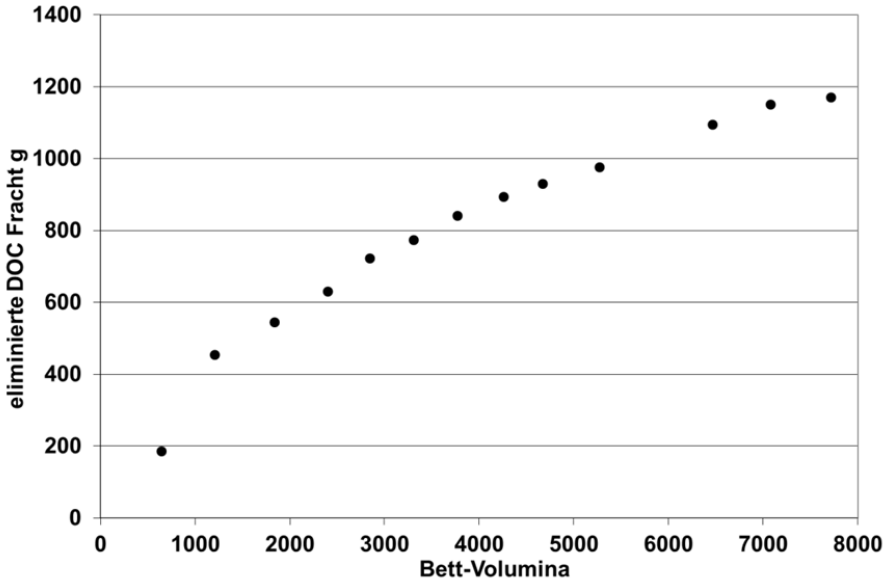


Abbildung 5 Summenkurve des sorbierten bzw. zurückgehaltenen DOC im GAK-Filter im Zeitraum von 112 Betriebstagen. Die DOC-Fracht wurde über die Wochensammelproben des Zu- und Ablaufes des GAK-Filters ermittelt

Abbildung 6 zeigt die relative Eliminationsleistung des Filters ermittelt über 24h-Sammelproben. Die Elimination des DOC zu Betriebsbeginn beträgt rd. 55% bezogen auf die Zulaufkonzentration. Jedoch nimmt diese nach bereits wenigen Tagen stark ab. Nach bereits 5 Tagen (460 Bett-Volumina) halbiert sich die Elimination auf etwa 30% bezogen auf den Zulauf. Nach rd. 40 Betriebstagen (rd. 3800 Bett-Volumina) erreicht die Elimination nur noch etwa 15 bis 20%. Es ist anzunehmen, dass die Elimination nur noch durch einen Siebeffekt des Filters hervorgerufen wird. Kolloidales Material wird im Filtermedium zurückgehalten. Die DOC-Adsorptionskapazität der GAK ist somit bereits nach wenigen Betriebstagen bzw. Bett-Volumina erloschen und es findet nur noch eine geringe mechanische DOC-Elimination statt.

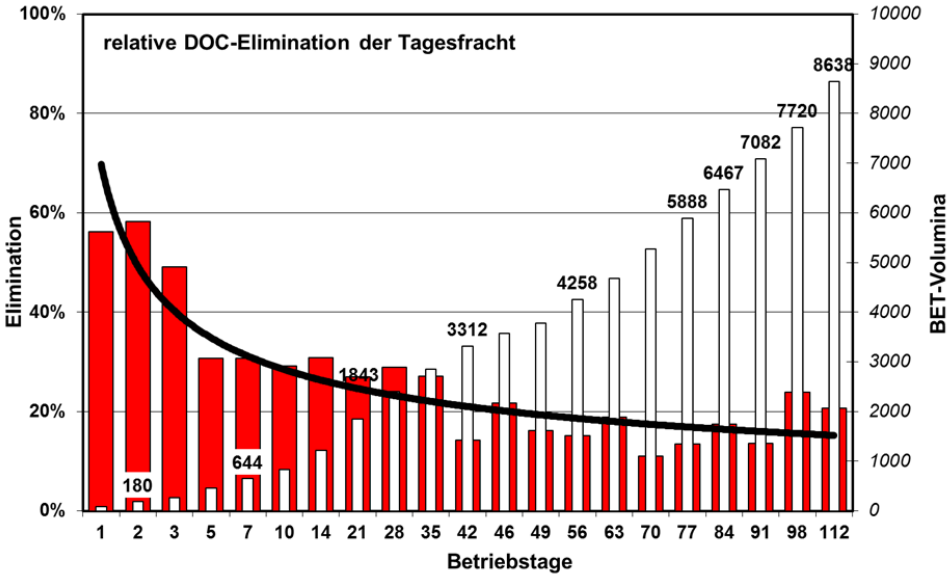


Abbildung 6 DOC-Elimination im GAK-Filter über die Betriebszeit respektive Bett-Volumina

In zeitlichen Abständen wurden während des Betriebes Stichproben vom Abwasser über die Höhe der Filterpackung entnommen und ebenfalls bezüglich DOC und Mikroverunreinigungen untersucht.

Bei einer Betrachtung und Diskussion der Beladung des Filters bzw. des sich einstellenden Konzentrationsprofil in der Filterpackung ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Reinigung des Filtermediums die Packung durch Rückspülen vollkommen durchmischt wird. Nach jeder Rückspülung ergibt sich somit eine neue homogene Zusammensetzung der Filterpackung. Jede Ebene der Kohlepackung weist nach jeder Spülung eine gleiche (Teil)-Beladung auf und setzt sich mit unterschiedlich hoch beladenen GAK-Körnern zusammen. Es bildet sich keine typische Arbeitsfront bzw. gesättigte Zone nach einer Rückspülung aus.

Vielmehr belädt sich der Filter über die Zeit und über die Höhe der Filterpackung gleichmässiger als in einem nicht rückspülbaren Aktivkohlefilter. Die Beladung des Filters folgt grundsätzlich dem Muster, welcher langsam von oben nach unten seine Beladungskapazität verliert.

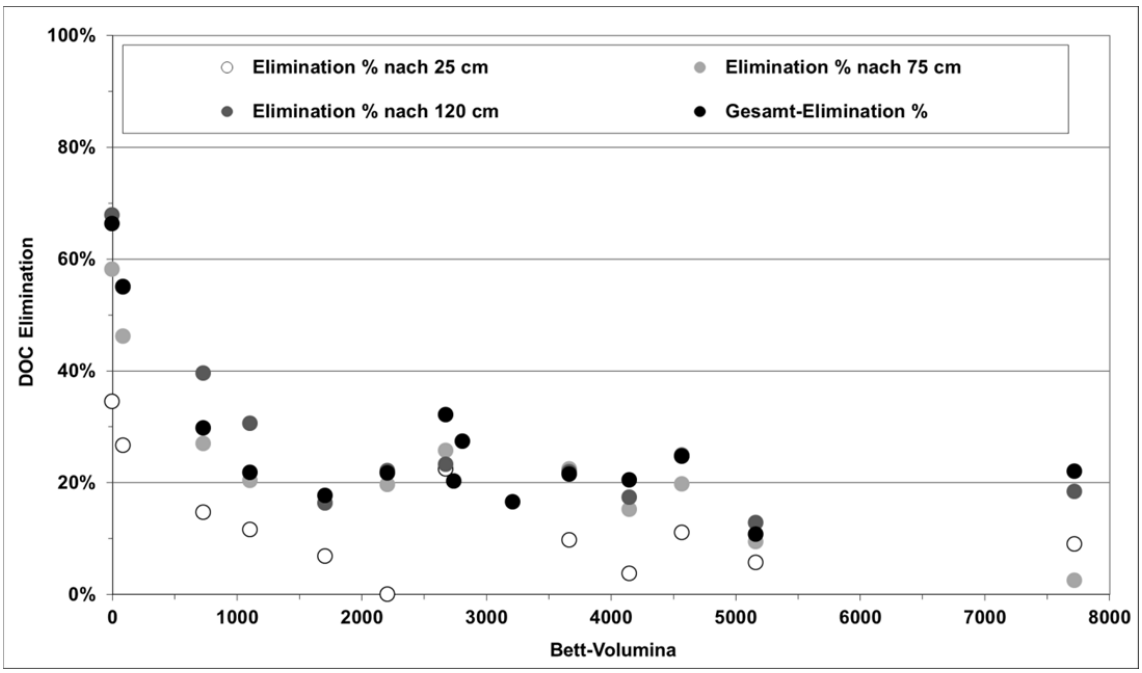


Abbildung 7 Elimination des DOC bezogen auf den Zulauf (Probenahme aus Überstau) in verschiedenen Tiefen des Raumfilters respektive mit zunehmender Verweilzeit/Kontaktzeit des Abwassers im Filtermedium. Mit zunehmenden Betriebstagen bzw. Bett-Volumina verringert sich die Eliminationsleistung in den Schichten und die Gesamtelimination des Filters. Die Stichproben aus den einzelnen Schichten wurden nicht direkt nach einer Rückspülung entnommen

Dennoch zeigt Abbildung 7, dass sich ein Konzentrationsgradient einstellt und mit zunehmender Aufenthaltszeit des durchfliessenden Abwassers die Elimination in Bezug auf den Zulauf zunimmt. Die Abbildung zeigt zudem, dass nach etwa 4000 Bett-Volumina sich kein deutlicher Konzentrationsgradient mehr ausbildet und die DOC-Elimination nach Passage der ersten etwa 30 cm mehrheitlich abgeschlossen ist (Rückhalt kolloidales Material, vgl. hierzu auch Abbildung 16).

4.6 Elimination Spurenstoffe

Insgesamt wurden die Abwasserproben auf 30 verschiedene Mikroverunreinigungen analysiert. Einen Überblick über die Konzentrationsverhältnisse im Zulauf zur GAK-Filtration gibt Abbildung 8.

Die Elimination der Spurenstoffe berechnet sich über die relative Abnahme der Konzentration im Ablauf der GAK-Filtration zum Zulauf. Es erfolgt keine frachtbezogene Auswertung, da die Zulaufwassermenge im Versuchszeitraum konstant gehalten wurde. Liegen Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des Filter unter der Bestimmungsgrenze (Limit of quantification = LOQ), so wird der Wert der Bestimmungsgrenze als Konzentration angenommen. Dies Betrachtung kann zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Eliminationsleistung führen, gibt aber Auskunft über die minimale Eliminationsleistung des Filters.

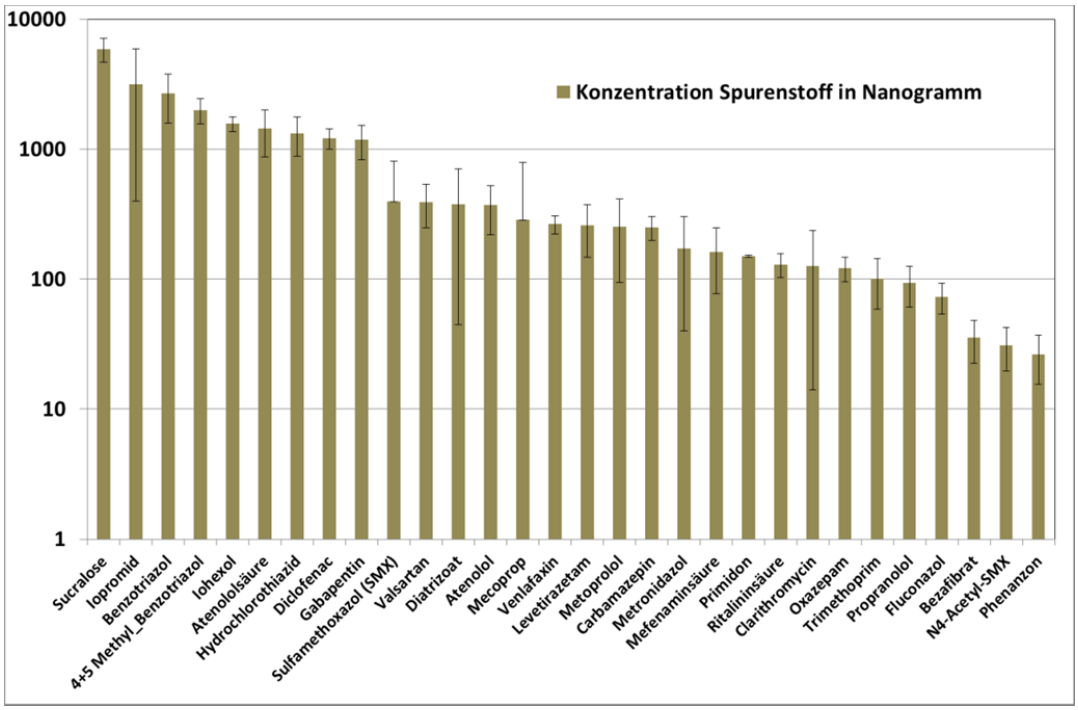


Abbildung 8 Durchschnittliche Konzentrationen der gemessenen Spurenstoffe in den Tagessammelproben im Ablauf der Nachklärung respektive Zulauf zur GAK-Filtration. Die Konzentrationen und die Standardabweichung sind logarithmisch dargestellt

○○○

Betrachtung 24h-Sammelproben

Für einige Substanzen lässt sich eine durchgehend hohe bis sehr hohe Elimination im GAK-Filter beobachten. In der Betriebszeit von 112 Tagen bzw. rd. 8800 Bettvolumina nimmt die Adsorptionskapazität nicht ab und ist nur leicht schwankend. Beispielhaft hierfür werden die vier Spurenstoffe Atenolol, Benzotriazol, Trimethoprim und Propranolol mit hoher Elimination (zwischen 80 und 100%) dargestellt (Abbildung 9). Ähnlich verhalten sich die Spurenstoffe Hydrochlorothiazol, 4+5 Methyl-Benzotriazol und Metrodinazol. Es ist im betrachteten Betriebszeitraum kein Trend zur Abnahme der Eliminationsleistung zu erkennen.

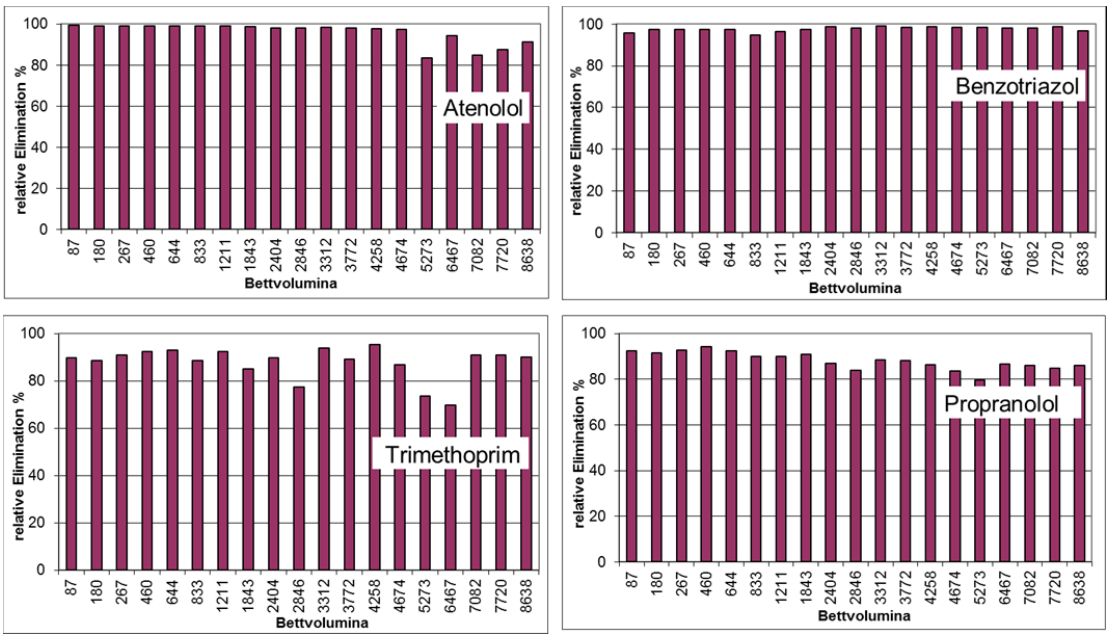


Abbildung 9 Hohe Elimination ≥ 80% für die Substanzen Atenolol, Benzotriazol, Trimethoprim und Propranolol innerhalb der Betriebszeit von 112 Tagen bzw. rd. 8600 Bettvolumina durch die GAK-Filtration

Für andere Stoffe lässt sich jedoch nach einer anfänglich hohen Elimination eine deutliche Abnahme bereits nach rd. 10 bis 14 Tagen (bei rd. 1200 Bett-Volumina) Betrieb feststellen. Ab diesem Betriebszeitpunkt fällt die Elimination bezogen auf den Zulauf des GAK-Filters und nimmt stetig ab. Wird der Trend bei den beispielhaft aufgeführten Spurenstoffen (Abbildung 10) beibehalten, wird die Elimination bei Erreichen eines Bett-Voluminas von rd. 10 bis 12‘000 erschöpft sein. Neben den dargestellten Substanzen verhalten sich Clarithromycin, Mefenaminsäure, Oxazepam, Ritalinsäure, Sucralose und Venlafaxin sehr ähnlich.

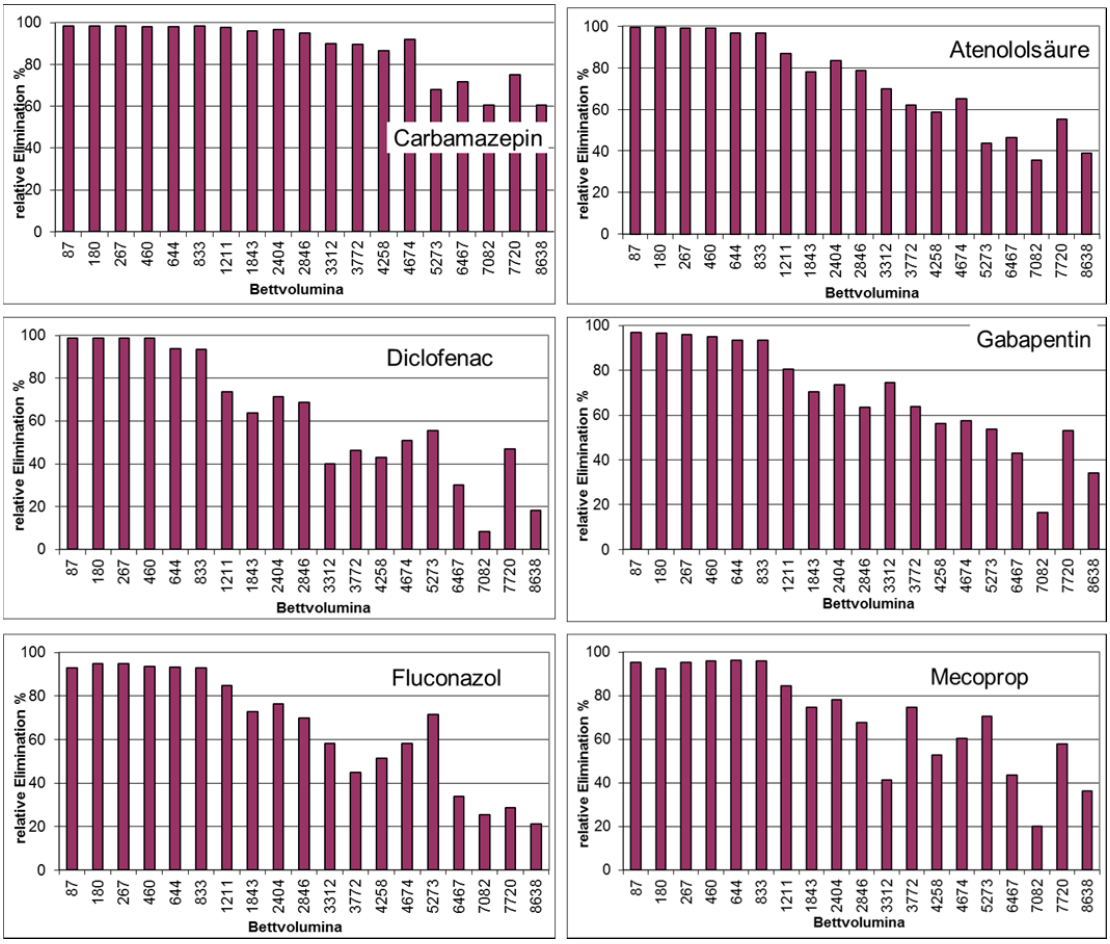


Abbildung 10 Elimination von Diclofenac, Carbamazepin, Atenololsäure, Fluconazol und Mecoprop durch die GAK-Filtration

Für die Substanzen Bezafibat und Levetirazepam (vgl. Abbildung 11) lässt sich nur eine mittlere Elimination zwischen 60 und 80% feststellen. Auch lässt sich hier kein eindeutiger Trend zur Verringerung der Eliminationsleistung ausmachen. Für Sulfamethoxazol wird im Verlauf der Behandlung nur eine rd. 40%-tige Elimination erreicht. Für Metoprolol setzt der Trend zur Abnahme der relativen Elimination durch den Filter vergleichsweise spät ein. Dieser Stoff könnte aber auch in die zuvor genannte Gruppe Spurenstoffe (Abbildung 9) eingeordnet werden, welche eine durchgehend hohe Elimination erfahren.

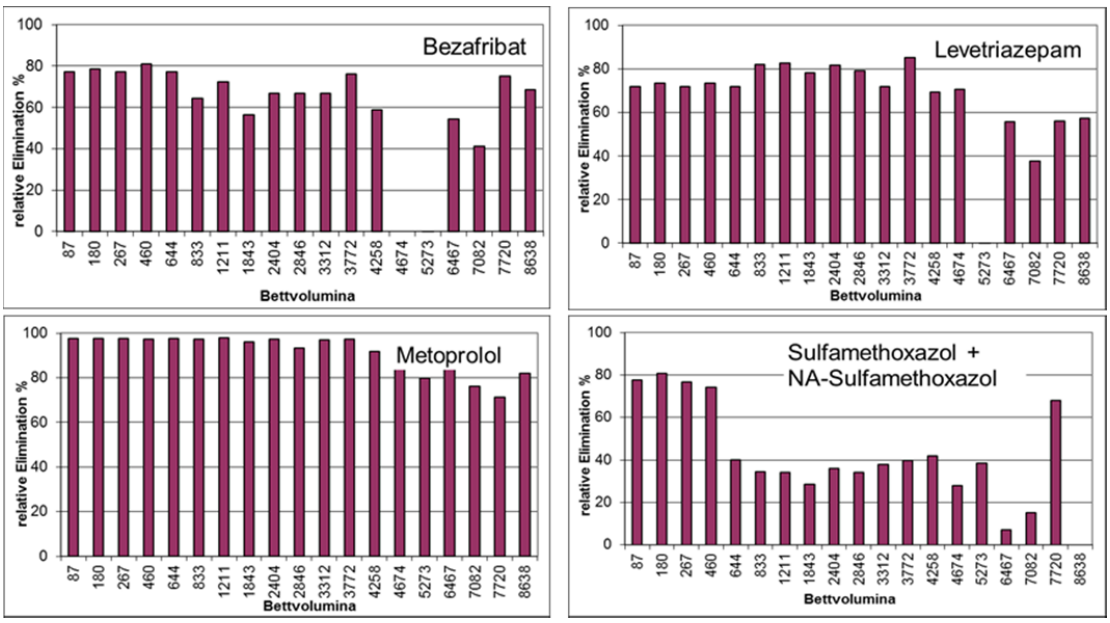


Abbildung 11 Eliminationsverhalten von Bezafribat und Levetriazepam, Metoprolol und der Summe von Sulfamethoxazol und NA-Sulfamethoxaxol. NA-Sulfamethoxaxol findet sich nahezu nicht im Zu- respektive Ablauf der GAK-Filtration. Sulfamethoxaxol ist das Transformationsprodukt von NA-Sulfamethoxaxol

Für die nachfolgend aufgeführten Stoffe (Abbildung 12) lässt sich ein unterschiedliches Eliminationsverhalten beobachten. Diatrizoat wird anfänglich nur zu rd. 40% bezogen auf den Filterzulauf eliminiert. Im weiteren Verlauf ergibt sich an einigen Tagen für den Zu- als auch für den Ablauf eine Konzentration unter der Bestimmungsgrenze (LOQ), so dass keine Elimination berechnet werden kann. Insgesamt betrachtet adsorbiert dieser Stoff eher weniger gut.

Für Iopromid – ein Röntgenkontrastmittel - zeigen sich im Zu- und Ablauf sehr variable Konzentrationen, teilweise sind die Konzentrationen im Ablauf des GAK-Filters höher als im Zulauf, so dass auch eine Desorption stattgefunden haben könnte, wenn im Zulauf kein Iopromid zu finden ist.

Vasartan weist ebenfalls starke Konzentrationsschwankungen auf und die Eliminationsleistung bezüglich dieses Stoffes ist schwankend und gesamthaft betrachtet eher schlecht abzuschätzen.

Phenanzon weist im Zulauf ebenfalls stark schwankende Zulaufkonzentrationen auf, wobei die Ablaufkonzentration durchgehend unter der LOQ liegt. Um die Elimination berechnen zu können wird für die Ablaufkonzentration die LOQ verwendet, die so zu einer Unterschätzung der Eliminationsleistung führen kann. So ergeben sich rechnerisch für diese Stoffe eher mittlere bis tiefere Eliminationsleistungen.

Iohexol und Primidon finden sich in sehr tiefen Konzentrationen im Zulauf unter dem LOQ, so dass keine repräsentative Elimination für diese Stoffe berechnet werden kann.

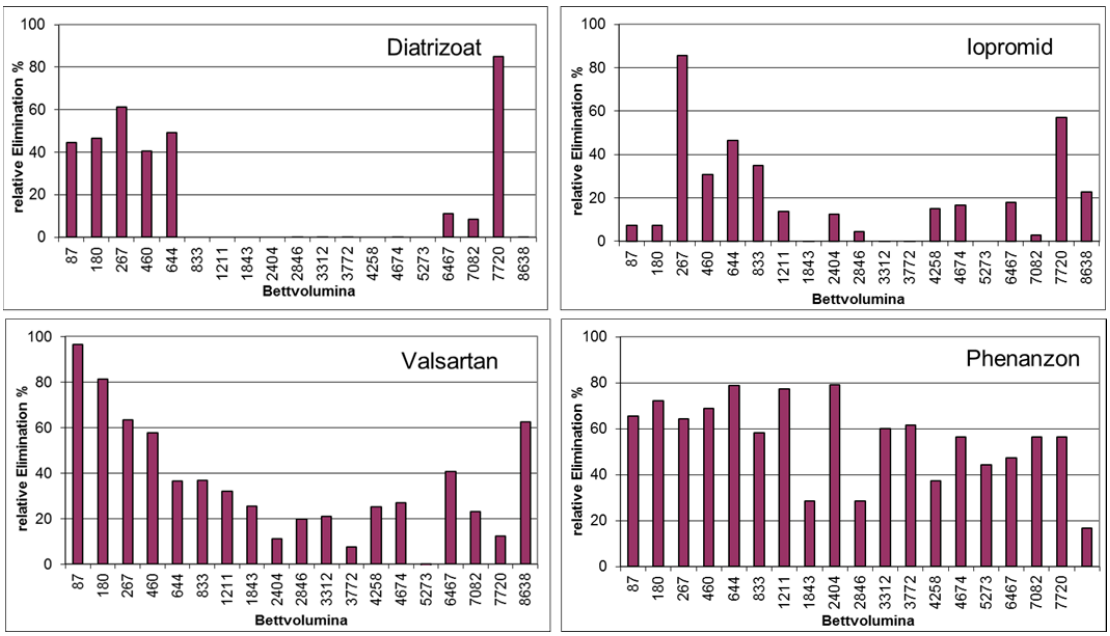


Abbildung 12 Elimination von Diatrizoat, Iopromid, Phenanzon und Valsartan durch die GAK-Filtration. Die Elimination von Phenanzon dürfte höher als ermittelt sein, da im Ablauf für die Konzentration der LOQ angenommen werden musste, ggf. ist jedoch die tatsächliche Ablaufkonzentration unter dem LOQ

Betrachtung Wochen-Sammelproben

Aus den täglich genommenen Tages-Sammelproben wurden durch Mischung Wochen-Sammelproben erstellt, die es ermöglichen eine wöchentliche Betrachtung der Eliminationsleistung vorzunehmen. Zudem kann die Gesamtfracht der betrachteten Spurenstoffe ermittelt werden, die vom GAK-Filter im Betriebszeitraum eliminiert wurde. Für die relative Elimination der Wochenfrachten ergibt sich kein wesentlicher Unterschied im Beladungsverhalten zu den Tages-Sammelproben.

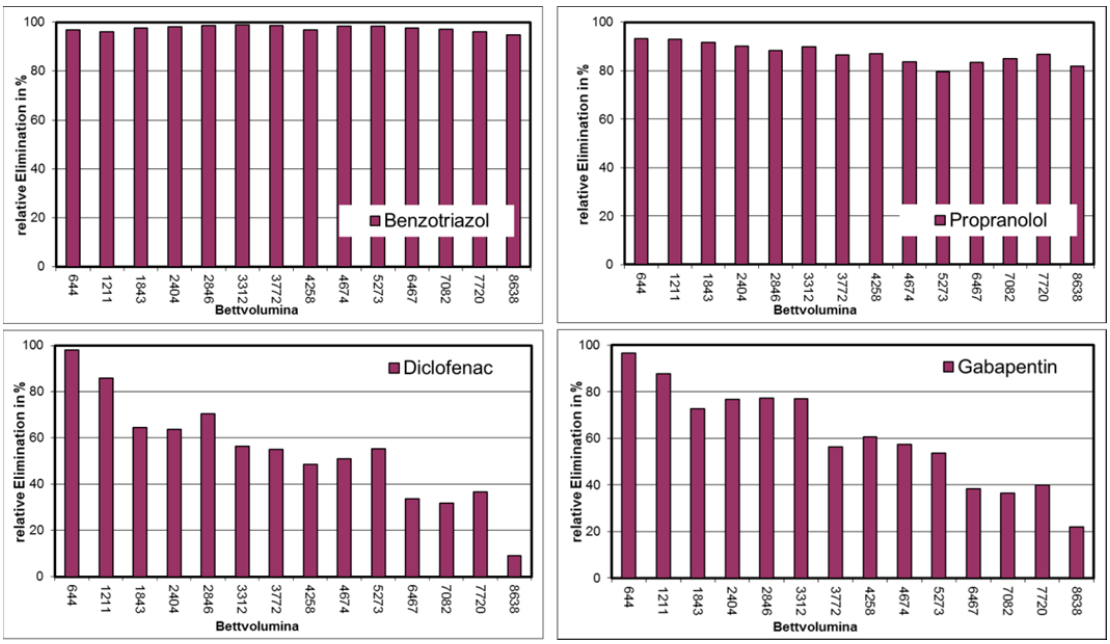


Abbildung 13 Betrachtung der Eliminationsleistung anhand der Wochensammelproben für die Substanzen Benzotriazol, Propranolol, Diclofenac und Gabapentin. Das Adsorptionsverhalten des GAK-Filters über die Zeit ist vergleichbar mit dem beobachteten Verhalten anhand der analysierten Einzel-Tagessammelproben (vgl. Abbildung 9 und Abbildung 10)

Betrachtung Stichproben aus GAK-Filter

An Hand der Stichproben aus der Filterpackung lässt sich der Verlauf der Beladung des Filters aufzeigen. Im Gegensatz zu einem statisch betriebenen Aktivkohle-Filter ergibt sich keine klare Arbeitsfront respektive unbeladene Zone (vgl. auch Abbildung 2). Vielmehr durchmischt sich bei jeder Rückspülung die Filterpackung vollkommen, so dass zu Beginn der Laufzeit die Beladung der GAK in jeder Schicht gleich hoch ist.

Dennoch ergibt sich mit zunehmendem Bett-Volumina eine Verringerung der Eliminationsleistung der einzelnen Schichten. Beim Durchlaufen des Abwassers durch die Schichten verringert sich die Konzentration der betrachteten Substanz und ein Konzentrationsprofil bildet sich im Filter aus. Mit zunehmender Bett-Volumina verringert sich der Konzentrationsgradient respektive die Elimination. (vgl. Abbildung 14).

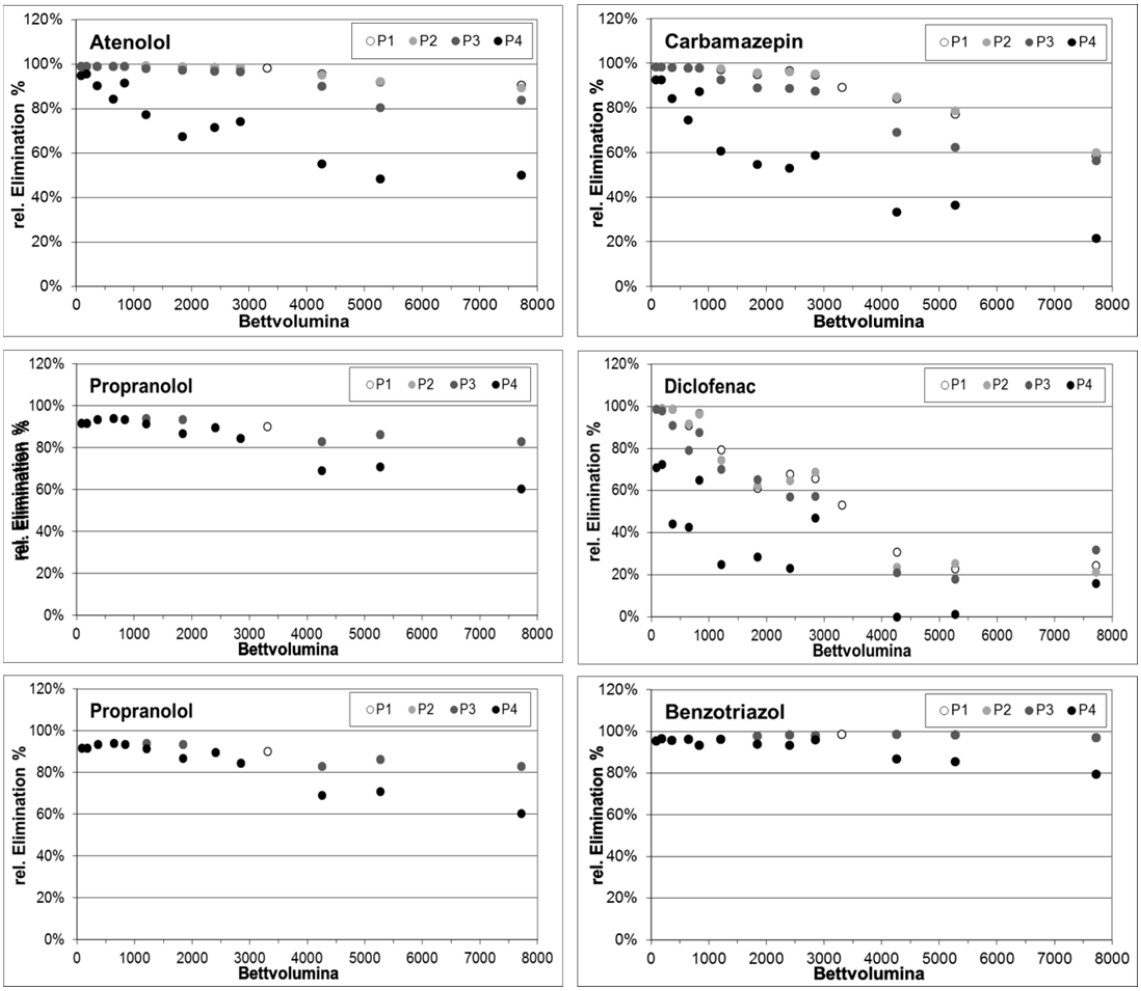


Abbildung 14 Verlauf der relative Eliminationsleistung in verschiedenen Schichten des GAK-Filters im Verlauf von 112 Betriebstagen respektive rd. 8000 Bett-Volumina. Die relative Elimination an den Probenahmepunkten P4 bis P1 bezieht sich auf die Zulaufkonzentration (P5 = Überstau). Mit zunehmendem Bett-Volumina erniedrigt sich die Gesamt-Eliminationsleistung des Filters (Probenahmepunkt P1). Da der Filter beim Rückspülen völlig durchmischt wird, erniedrigt sich die Eliminationsleistung nach Passage der oberen Schichten im Vergleich zu einem statisch betriebenen Filter verlangsamt. Insgesamt betrachtet kommt es im rückgespülten Filter schneller zum Durchbruch der Stoffe (Probenahmepunkt P1)

Gesamtbetrachtung der Spurenstoffelimination

Insgesamt kann aufgrund der vorliegenden Ergebnissen der Spurenstoffanalytik die Eliminationsleistung des verwendeten GAK-Filters als gering eingestuft werden. Viele Spurenstoffe werden bereits nach wenigen Tagen nicht mehr effizient zurückgehalten bzw. sorbiert und erhöhen sich in ihrer Konzentration zunehmend im Ablauf der Filtration. Für viele Stoffe ist deren Elimination durch Adsorption nach Erreichen eines Bettvolumens von rd. 10‘000 (rd. 100 Betriebstagen) stark reduziert. Ein weiterer Anteil der betrachteten Spurenstoffen werden bereits von Anfang an unzureichend zurückgehalten und zeigen eine geringe Adsorption auf der verwendeten GAK.

Aufgrund des ermittelten Beladungsverhaltens der GAK bezüglich Spurenstoffen ist eine wirtschaftliche Elimination in der aufgezeigten Anwendung durch reine Adsorption nicht möglich. Auch die intermittierende Beschickung mit Betriebspausen von 3 Tagen erbringt keine erhöhte Standzeit der eingesetzten GAK. Die vorgestellte Untersuchung wiederspricht den in Teilen eher positiven Erfahrungen und Ergebnissen der volltechnischen GAK-Filtrationsversuchen aus Deutschland bzw. Nordrhein Westfalen.

Grundsätzlich ist denkbar, dass bei einem längeren Betrieb der GAK-Filtration sich die Ablaufkonzentrationen der Spurenstoffe durch biologische Elimination leicht erniedrigen, wenn eine entsprechende biologische Aktivität im Filter (Biofilm mit hohem Schlammalter) eingewachsen ist. Dies ist jedoch nur für einzelne Spurenstoffe denkbar. Untersuchungen zum Vergleich des Abbauverhaltens verschiedener Spurenstoffen in einem konventionellen Belebtschlammsystem und in einem Biofilmsystem zeigen auf, dass Biofilmsysteme eine deutlich verbesserte und auch schnellere Elimination von bestimmten Spurenstoffe vollziehen können (Falås, P., et al., in Bearbeitung, 2013). Ein verbesserter und beschleunigter Abbau in einem Biofilmsystem im Vergleich zu suspendierter Biomasse konnte für folgende Stoffe beobachtet werden: Bezafribat, Diclofenac, Levetriazepam, Mefenaminsäure, Sulfamethoxazol, Valsartan und Venlafaxin. Durch genügende Belüftung könnten sich in einem Filter ähnlich hohe Leistungen einstellen. In diesen Zusammenhang ist allerdings zu berücksichtigen, das die Konzentrationen der Spurenstoffe in einer Biofilm-Hauptstufe einer ARA höher sind und damit die Affinität der Organismen zu diesen Substraten höher.

Eine verbesserte Elimination der Spurenstoffe im System einer GAK-Filtration ist zu erwarten, wenn in 2015 der vorgestellte GAK-Filter mit einer Vor-Ozonung betrieben wird, da dann ein Teil der Spurenstoffe durch die Ozonung biologisch verfügbarer gemacht werden und zudem im Zulauf höhere Sauerstoffkonzentrationen zu erwarten sind. Durch diese Zulaufbedingungen kann dann eine erhöhte biologische Elimination im Filter bewirkt werden, so dass von einer biologisch aktivierten GAK-Filtration (BAC-filtration = biological activated carbon filtration) gesprochen werden kann.

4.7 Feststoffrückhalt – betriebliche Aspekte

Sollen vorhandene Sandfiltrationen für eine Spurenstoffelimination mittels GAK dienen, müssen diese gewisse betriebliche Randbedingungen erfüllen. Unter anderem sollte der Filter unter normalen betrieblichen Randbedingungen (Suspensaabtrieb der Nachklärung um 10 mgTSS/L, maximal 20mg TSS/L) eine Lauflänge von mind. 24h aufweisen, um eine wirtschaftliche Rückspülung gewährleisten zu können.

Der Feststoffrückhalt und der damit verbundene Druckanstieg im Filter werden massgeblich durch die Wahl des Filtermediums und der Filtergeschwindigkeit beeinflusst. Um auch bei Einsatz von granulierter Aktivkohle einen guten Rückhalt von Feststoffen zu erreichen und die Lauflänge des Filters hoch zu halten, wurde die Standardkörnung der GAK abgesiebt und vergleichsweise grobe GAK eingefüllt.

In der ersten Zeit des Betriebes wurde der Feststoffrückhalt dokumentiert (Abbildung 15).

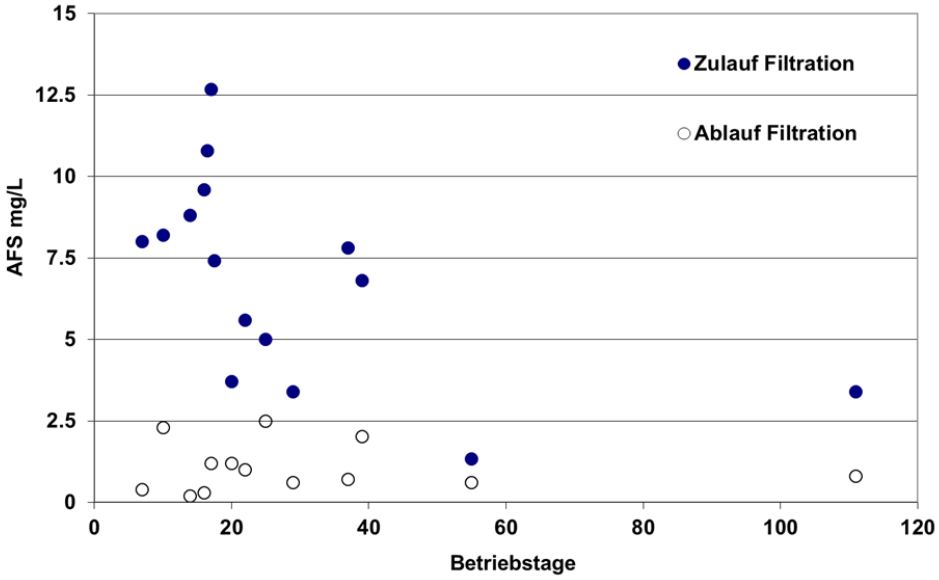


Abbildung 15 Rückhalt von Feststoffen in der GAK-Filtration. Die TSS-Ablaufwerte der Nachklärung der kontinuierlich betriebenen Eawag-Pilotkläranlagen bewegen sich in der Regel unter 5 mg/l, höhere Suspensaabtriebe ergaben sich durch einen zeitweisen Abwasserpilzbefall in der Nachklärung

Ein sicherer Rückhalt von Feststoffen war durchgehend gegeben. Die Lauflänge des Filters wurde zu Zeiten des erhöhten Feststoffabtriebes aus der Nachklärung auf 24h begrenzt und es wurde eine manuelle Rückspülung durchgeführt. Bei Feststoffgehalten unter 5 mgTSS/L wurde der Filter in der Regel 48 bis 72h betrieben und erst dann rückgespült.

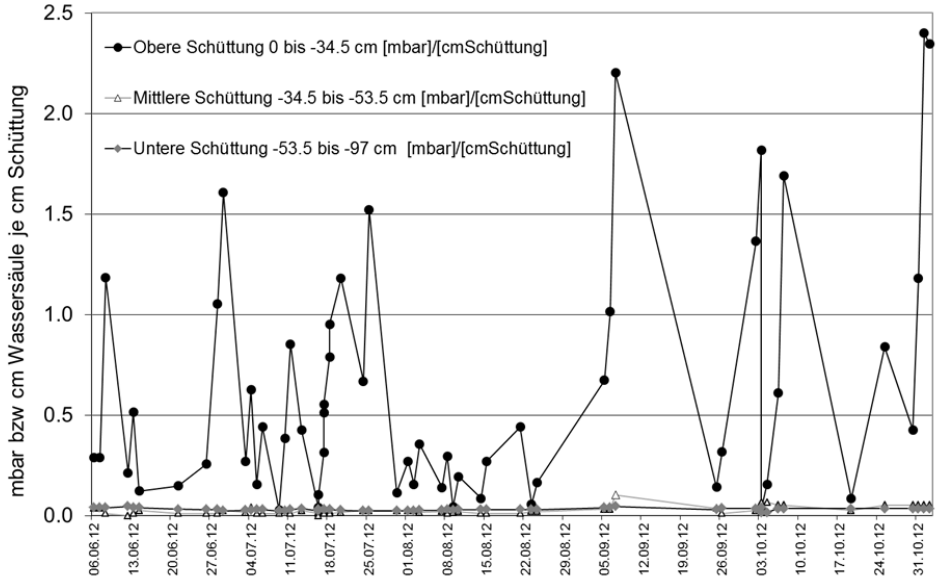


Abbildung 16 Druckverlust in der Filterpackung auf verschiedenen Höhen. Kein Druckverlust bedeutet Überstau bei 1 m Wassersäule über der Oberfläche der Filterpackung

○○○

Der Feststoffeintrag in die Filterpackung erfolgte im Wesentlichen in der obersten Schicht der GAK (etwa in den ersten 20 cm). Anhand der Probennahmestellen P2 bis P5 konnte der Druckverlust auf verschiedenen Höhen ermittelt werden (vgl. Abbildung 16). Der maximale Druckverlust bezogen auf die Oberkante der Filterpackung betrug 100 mbar, welches eine Erhöhung des Überstaus auf 2 m verursachte.

Nachstehendes Foto zeigt die Auswirkungen der verstärkten Ab- und Einlagerung von weisslichen Feststoffen (vermutlich Abwasserpilz), die zu einer Deckschichtbildung auf der GAK-Packung führte. Eine Oberflächenbelegung führt zu einem beschleunigten Druckanstieg im Filter.

Abbildung 17 Durch eine Deckschichtbildung auf der Oberfläche der GAK-Packung verursacht durch erhöhten Feststoffabtrieb aus der Nachklärung (vermutlich weisser Abwasserpilz) resultiert ein verstärkter Druckanstieg. Hieraus resultierte ein verkürztes Rückspülintervall, welches jedoch nicht unter 24h lag. Gut ist auch das Eindringen des Feststoffes in den Filterraum zu beobachten (weisse Einlagerungen in etwa den ersten 20 cm der Filterpackung)

Durch Rückspülen des Filters kann dieser jederzeit wieder gereinigt werden. Bei konventionellen Abwasserfiltern erfolgt vor der Wasserspülung ein Aufbrechen der kolmatierten Filterpackung mittels Luft. Nach geraumer Zeit wird die Wasserspülung hinzugenommen und es entsteht in der Filterkolonne ein hochturbulentes Dreiphasengemisch. Bedingt durch den hohen Energieeintrag und der abrasiven GAK wird die GAK oberflächlich stark beansprucht und abgerieben, so dass selbst nach mehr monatigem Betrieb das Rückspülwasser schwarz eingefärbt ist. Dies hat zur Folge, dass sich langfristig die Kornkohle verkleinert bzw. verringert.

Bedingt durch den Abrieb der Kohle werden kurzfristig oberflächige Adsorptionsplätze frei bzw. geschaffen. Hinweis darauf gibt die Entfärbung des Abwassers direkt nach Wiederinbetriebnahme des Filters nach der Spülung. Nach einigen Wochen Betriebszeit

ist keine merkliche Entfärbung des Abwassers mehr zu beobachten, wobei nach dem Spülen dieser Effekt kurzzeitig wieder auftritt.

Insgesamt betrachtet ist der Betrieb und Unterhalt des GAK-Filters im Wesentlichen entsprechend dem eines konventionellen Abwasserfilters.

5 Versuche mit Industrieabwasser – Untersuchungen zur Bromatbildung bei der Ozonung

5.1 Hintergrund

Wie einleitend erläutert ergeben sich neben dem häuslichen Abwasser auch durch gewerbliche und industrielle Einleitungen in den kommunalen Abwasserstrom organische und anorganische Verunreinigungen.

Neben organischen Verbindungen und klassischen Schwermetallen spielt Bromid eine besondere Rolle unter den Spurenstoffe, da sich als wichtigstes Oxidations-nebenprodukt Bromat bei der Ozonung bildet.

Bromid wird im Wesentlichen durch gewerbliche Einleitungen eingetragen. Anwendungen finden sich als photographische Chemikalie, Bleichmittel, Medikament, Kontrastmittel und als Flammenschutzmittel für Kunststoffe. Bromat wird aus Bromid gebildet und gilt als potenziell kanzerogen. Die Konzentrationen für kommunales Abwasser kann in Abhängigkeit des Einzugsgebietes variieren. Für die Kläranlage Regensdorf wurde im Rahmen des MikroPoll-Projektes zur Ozonung Konzentrationen an Bromid unter Trockenwetterbedingungen von ≤ 30 µg/L gefunden (Abegglen et al., 2009). Nach der Ozonung wurde der Toleranz- bzw. Grenzwert für Trinkwasser von 10 µg/L für Bromat nicht überschritten. Der ökotoxikologische Richtwert für Bromat in Gewässern liegt bei 3 mg/L (Hutchinson et al., 1997).

Um weitere Erkenntnisse über das Vorkommen und insbesondere über die mögliche Bromatbildung bei der Ozonung zu erhalten, sollen im Rahmen dieser Zusatzuntersuchungen zwei kommunale Abwässer näher untersucht werden. Ausgesucht wurden hierfür die Kläranlagen Kloten/Opfikon und ARA Neugut. Die ARA Neugut wird ab 2014 über eine Ablaufozonung zur Spurenstoffelimination verfügen. Für die Kläranlage Kloten/Opfikon ist die Ozonung als mögliches Verfahren in der Diskussion.

5.2 Konzentrationen im Abwasser

Es wurden 24h-Sammelproben in einem grösseren Zeitraum (Juni bis September 2012) gesammelt und bezüglich Bromid untersucht. Folgende Konzentrationen und Frachten wurden im Ablauf der Nachklärung ermittelt.

○○○

Für beide Kläranlagen ergeben sich mittlere Bromidkonzentrationen um 45 µg/L, welche somit im Vergleich zur ARA Wüeri, Regensdorf leicht höher ausfallen. Die Konzentrationen für die Kläranlage Kloten/Opfikon schwanken weniger stark (Standardabweichung von +/- 6 µg/L im Vergleich zu 15 µg/L). Insgesamt sind die Konzentrationen durchschnittlich um etwa 50% höher als für die ARA Wüeri/Regensdorf (rd. 30 µg/l bei Trockenwetterverhältnissen).

Tabelle 1 Übersicht der gemessenen Konzentrationen und Tagesfrachten für Bromid im Ablauf der Nachklärungen der Kläranlage Neugut und Kloten/Opfikon. Das Bromid ist mit HPLC und supprimierter Leitfähigkeitsdetektion analysiert worden. Die Bestimmungsgrenze in diesem Abwasser liegt bei 20 µg/l. Die Standardabweichung des Verfahrens liegt für Abwasser bei +/- 10%

ARA	Datum	Konzentration 24h-Sammelprobe (Mittel der Einzelmessungen)	Tageszulauf	Tagesfracht	
		[mg/m^3]	m^3	g/d	
Neugut	18.07.12	28	20330	564	mittlere Konzentration
Neugut	03.08.12	55	18790	1036	47
Neugut	06.08.12	28	27950	772	Standardabw.
Neugut	07.08.12	68	23380	1599	15
Neugut	09.08.12	72	18750	1349	min/max
Neugut	14.08.12	49	18130	894	25 / 72
Neugut	23.08.12	35	20050	700	
Neugut	30.08.12	54	19150	1031	
Neugut	04.10.12	58	18720	1078	
Opfikon	05.10.12	48	21610	1028	mittlere Konzentration
Opfikon	24.08.12	34	18185	627	42
Opfikon	28.08.12	47	14335	680	Standardabw.
Opfikon	30.08.12	43	20860	896	6
Opfikon	24.09.12	47	15380	726	min/max
Opfikon	29.09.12	40	20255	818	34 / 49

Bei einer Betrachtung der Frachten zeigt sich, dass die Kläranlage Kloten/Opfikon weniger variierende Bromidfrachten aus dem Einzugsgebiet erhält als die ARA Neugut, trotz stark schwankender Tageswassermengen (vgl. Abbildung 18).

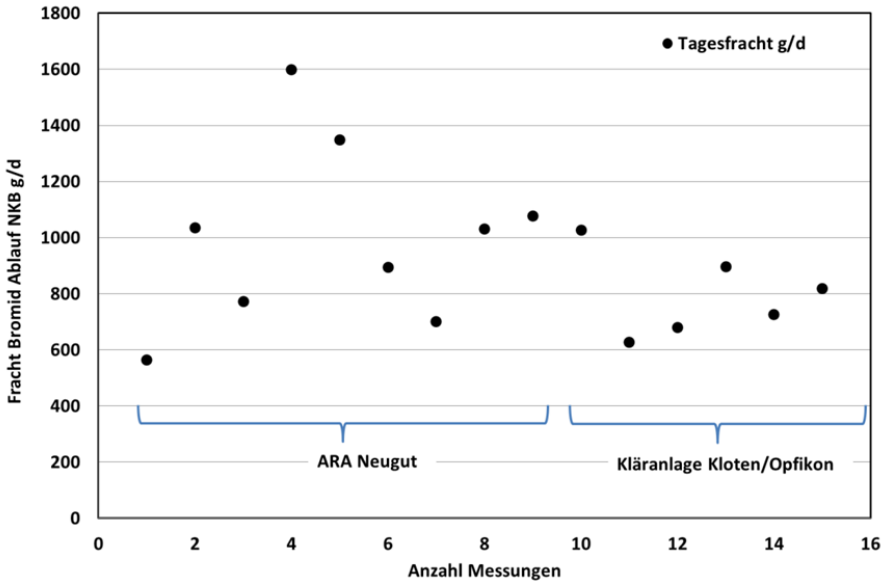


Abbildung 18 Bromid-Frachten im Ablauf der Kläranlagen

Hieraus lässt sich ableiten, dass im Einzugsgebiet der ARA eine oder mehrere dauerhafte Bromidquellen bzw. Einleitungen bestehen. Seitens der ARA Neugut werden täglich rd. 1 kg bzw. rd. 0.8 kg Bromid durch die Kläranlage Kloten/Opfikon in die Glatt eingeleitet.

5.3 Untersuchungen zur Bromatbildung

Mittels einzelner Batchversuche wurde die Bromatbildung bzw. die Kinetik der Bromatbildung mit Abwasser beider Kläranlagen in Abhängigkeit der applizierten Ozondosis untersucht. Zudem wurde der Einfluss und Effekt des pH-Wertes und der Temperatur betrachtet.

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die Bromatbildung bei verschiedenen Ozondosen bei gleichem Abwasser bzw. Matrix bei pH 7.5 und 27°C. Die Bromatbildung ist unter etwa 0.5 mgO_3/mgDOC gering, steigt danach aber linear mit der Ozondosis an, erreicht aber auch bei 1 gO_3/gDOC und einer Bromidkonzentration von 60 µg/l den Trinkwassergrenzwert von 10 µg/l Bromat nicht. Der aufgezeigte Zusammenhang wurde bei beiden Abwässern der zwei Kläranlagen beobachtet.

Bei höheren pH-Werten (pH 8.5) ist die Bromatbildung leicht verringert, wobei in den Batchversuchen zwischen pH 7.5 und 8 keine deutliche Abhängigkeit der Bromatbildung vom pH-Wert beobachtet werden konnte. Ein Einfluss der Temperatur auf die Bromatbildung ist in den Versuchen nicht erkennbar (kein Unterschiede zwischen 23° und 10°C bei pH 8, vgl. Abbildung 21 und Abbildung 22).

○○○

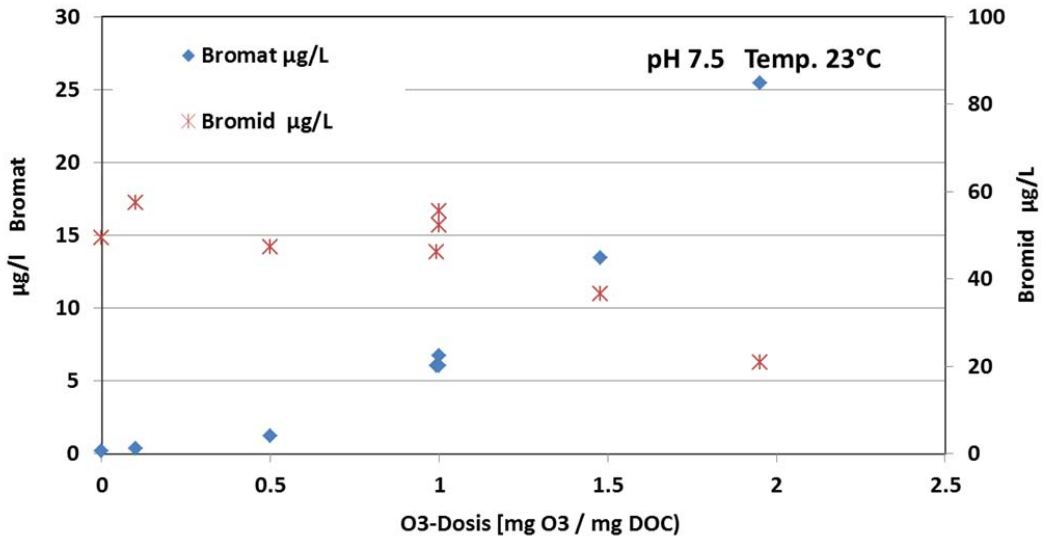


Abbildung 19 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen (Abwasserprobe Nachklärung Kläranlagen Kloten/Opfikon)

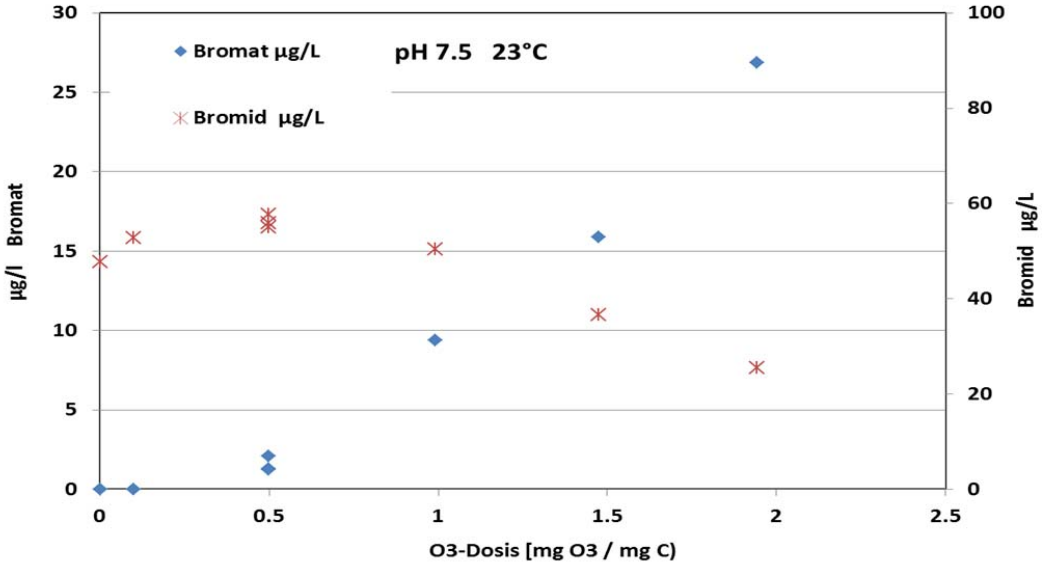


Abbildung 20 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen (Abwasserprobe Nachklärung ARA Neugut

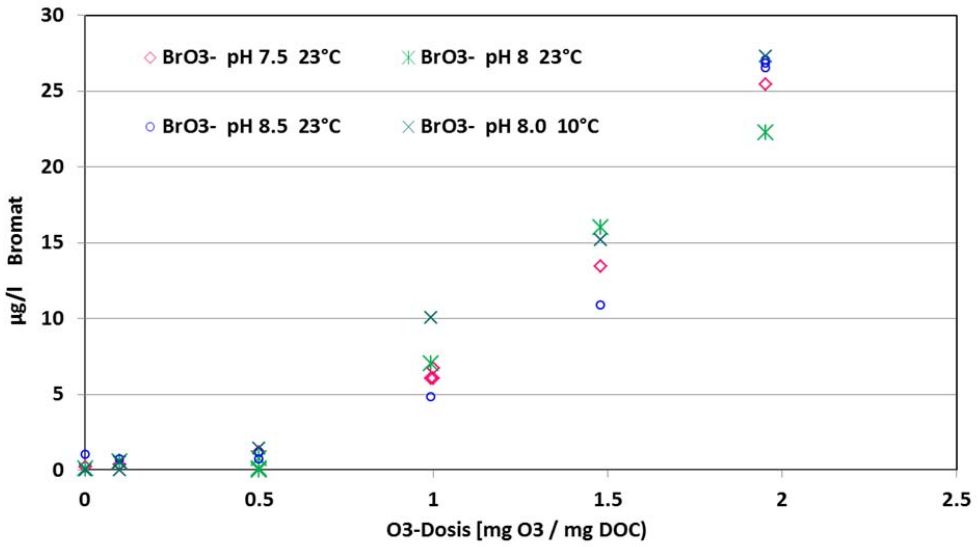


Abbildung 21 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen, pH Werten und Temperaturen (Abwasserprobe Nachklärung Kläranlage Kloten/Opfikon

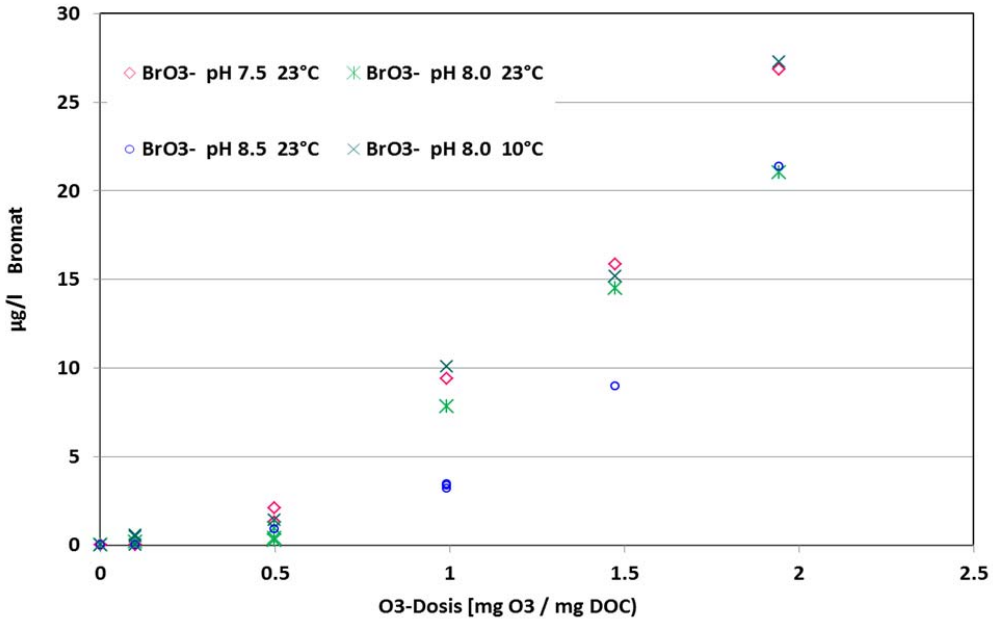


Abbildung 22 Bromatbildung bei unterschiedlichen Ozondosen, pH Werten und Temperaturen (Abwasserprobe Nachklärung ARA Neugut

5.4 *Bewertung*

Die mittleren Bromidkonzentrationen für die ARA Neugut und Kloten/Opfikon über einen längeren Zeitraum sind in etwa gleich, wobei diese etwa 50% höher ausfallen als die mittlere Bromidkonzentration für die ARA Wüeri, Regensdorf. Da Bromidfrachten im kommunalem Abwasser stark von der Art der Betriebe und Industrien im Einzugsgebiet abhängig sind, ist eine allgemeine Vorhersage über die Präsenz im kommunalem

Abwasser sehr schlecht möglich. Im Einzelfall sind vorherige Abklärungen mittels Einzelmessungen über einen längeren Zeitraum notwendig.

Die Untersuchungen zur Bromatbildung in kontrollierten Batchversuchen zeigen die gleichen Zusammenhänge wie in den grosstechnischen Versuchen auf der ARA Wüeri, Regensdorf (Abbildung 23).

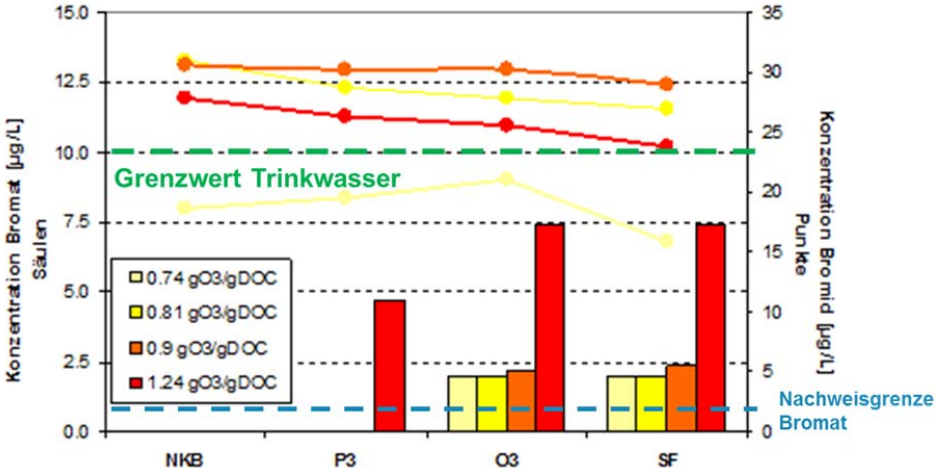


Abbildung 23 Bromid und Bromatkonzentrationen an verschiedenen Stellen vor der Ozonungsstufe: Nachklärung (NKB), während Kompartiment 3 (P3) des Ozonungsreaktors und nach der Ozonung (O3) und nach der Sandfiltration (SF) in den Ozonungsversuchen auf der Kläranlage Wüeri/Regensdorf (Abegglen, 2009)

Höhere Bromatkonzentrationen treten erst bei höheren Ozonkonzentrationen grösser 0.6 gO_3/gDOC auf. Ab etwa 0.8 ist eine vermehrte Bromatbildung zu beobachten.

Bei der Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen wird zukünftig mit einer vergleichsweisen tiefen Ozonkonzentration gearbeitet, welche mit etwa 0.6 bis 0.8 mgO_3/mgDOC (maximal 1 mgO_3/mgDOC) eine rd. 80% oder höhere Elimination der Spurenstoffe erreichen kann. Somit sind bei der zukünftigen Spurenstoffelimination nur geringe Bromatfrachten durch die Ozonung im Ablauf der Kläranlagen zu erwarten.

Dennoch ist im Vorfeld der Wahl eines Spurenstoffeliminationsverfahrens die Bromidkonzentration im zu behandelnden Abwasser zu bestimmen und zu bewerten. Einleitungen von bromidhaltigen Abwässern sollten im Einzugsgebiet grundsätzlich vermieden werden bzw. am Ort der Entstehung minimiert werden. Eine Akkumulation von Bromat im Verlauf des Fliessweges eines Oberflächengewässers können zu einer bedeutenden Belastung und Begrenzung dieser Wasserressourcen zur Trinkwassernutzung führen.

6 Einsatz und Betrieb eines Nitrit-Messgerätes bei der Ozonung

6.1 Hintergrund

Nitrit ist ein Zwischenprodukt der Nitrifikation. Ammonium wird unter Sauerstoffverbrauch über Nitrit zu Nitrat biologisch oxidiert. Da Nitrit ein starkes Fischgift ist, ist eine stabile und vollständige Nitrifikation der Ammoniumfrachten auf den Kläranlagen angezeigt. Aufgrund verschiedener Einflussgrössen können jedoch die Nitrifikationsprozesse in der biologischen Stufe gestört werden und es kann zu vereinzelten Nitrit Spitzen im Ablauf der Kläranlagen kommen. Im Normalbetrieb findet sich der Regel Nitrit in sehr geringer Konzentrationen in der 24h-Ablaufsammelprobe.

Bei der Ozonung reagiert das eingetragene Ozon nicht nur mit dem DOC, sondern auch mit Nitrit. Somit steht Nitrit neben dem DOC in Konkurrenz zu den Spurenstoffen bei der Oxidation. Zur Oxidation von Nitrit zu Nitrat werden 3.43 g O_3/g NO_2-N verbraucht (stöchiometrisch). Um die tatsächlich applizierte Ozondosis bezogen auf den vorhandenen DOC-Gehalte bestimmen zu können, ist die online Messung des Nitrit im Zulauf und Ablauf der Ozonungsstufe von Vorteil, um eine entsprechende Kompensation der zu applizierenden Ozondosis vornehmen zu können. Bei einer vereinfachten Annahme, dass das vorhandene Nitrit vollständig zu Nitrat oxidiert wird, kann man für die Kompensation folgende Gleichung ansetzen.

Formel 1: Ozondosis mit Nitritkompensation

$$OD_{mit\ Nitrit} = \frac{\left(C_{O3,Zu} - C_{O3,Ab}\right) * Q_{Luft} - \left(C_{NO2-N,ZU} - C_{NO2-N,Ab}\right) * Q_W * f}{C_{DOC} * Q_W} \quad [g\,O_3 / g\,DOC]$$

$OD_{mit\ Nitrit}$:	Ozondosis mit Nitritkompensation [g O_3/g DOC]
$C_{O3,Zu}$:	Ozonkonzentration in der Zuluft [g O_3/Nm^3]
$C_{O3,Ab}$:	Ozonkonzentration in der Abluft [g O_3/Nm^3]
Q_{Luft}:	Luftstrom [l/min]
C_{DOC}:	DOC-Konzentration im Abwasser [mg DOC/l]
Q_W:	Durchfluss durch die Kolonne [l/min]
$C_{NO2-N,ZU}$:	Nitritkonzentration im Zulauf [mg NO_2-N/l]
$C_{NO2-N,AB}$:	Nitritkonzentration im Ablauf [mg NO_2-N/l]
f:	Ozonverbrauch zur Oxidation von Nitrit: 3.43 g O_3/g NO_2-N

Im Rahmen des Technologieförderungsprojektes „Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung“ wurde eine einfache Methode zur Überwachung der Reinigungsleistung und ein Ansatz zur Regelung der Ozondosierung zur Spurenstoffelimination via Absorbanzmessung untersucht (Wittmer et al. 2012 und 2013). Dies geschieht vor dem Hintergrund eine optimierte sowie kosten- und energiegünstige Spurenstoffelimination von kommunalem Abwasser auf den Kläranlagen zu erzielen.

Innerhalb des Projektes kam ein Nitrit-Online-Analyzer zum Einsatz, um dem oben angeführten Zusammenhang des Nitriteinflusses auf die Ozonung zu berücksichtigen.

6.2 Nitrit-Online-Analyzer

Für die Untersuchungen im genannten Umwelttechnologieförderungsprojektes kam ein Nitrit Analyzer der Firma Endress + Hauser zum Einsatz. Die Messung erfolgt mittels photometrischer Analyse mit Referenzstrahl zur Trübungs- und Verschmutzungskompensation. Der Nitrit-Analyzer vom Typ StamoLys CA 70 wurde auf den Bereich 0.1 – 1.5 mg NO_2-N/l kalibriert. Die Probe wird mit einem 0.5 µm Filter filtriert und misst alle 14 Minuten photometrisch eine Probe, so dass von einer quasikontinuierlichen Messung gesprochen werden muss.

Da anhand des Nitrits keine Rückschlüsse auf die zu eliminierende Spurenstoffmenge gezogen werden können, ist die Nitritmessung nicht als eigenständige Steuerungsmethode, sondern als zusätzlicher Parameter einer Ozonungsanlage, die zum Beispiel über den DOC-Gehalt gesteuert wird, zu betrachten.

6.3 Optimierung und Regelung der Ozonung mittels Absorbanz-Messung

Nachfolgend ist in Abbildung 24 der Aufbau der Pilotanlage dargestellt. Der Nitrit-Analyzer (C) ist in der Gesamtanlage integriert. Abbildung 25 zeigt das Fliessschema der Anlage. Nitrit wurde im Zulauf der Ozonungsanlage gemessen. Die effektive Ozondosis wurde auf Basis der DOC- und Nitritmessungen berechnet.

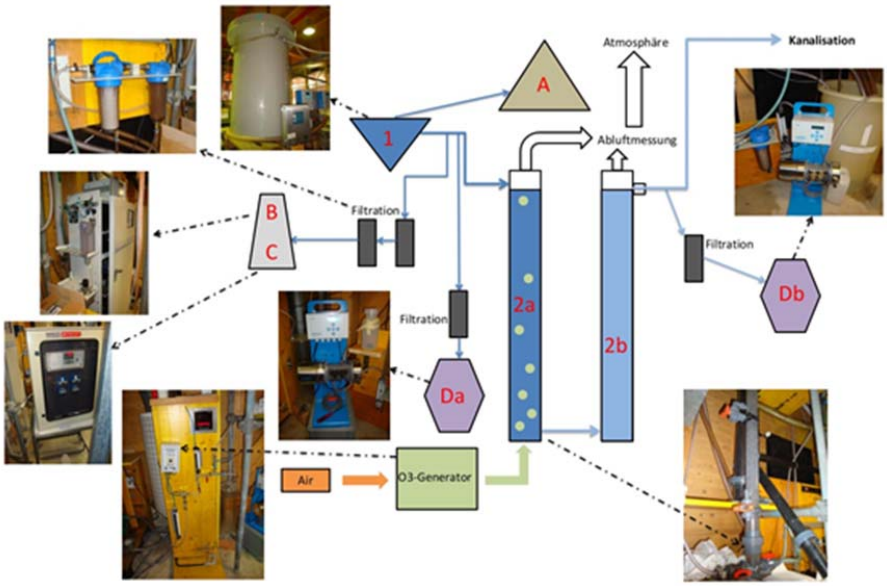


Abbildung 24 Aufbau der Pilotanlage zur Evaluation einer Regelstrategie zur Ozonung auf Basis der Absorbanzmessung bestehend aus 1) Zulauf aus Nachklärbecken,

2a/b) Ozonreaktor, A) SCAN-Sonde, B) DOC-Analyzer, C) Nitrit-Analyzer, Da/b) Absorbanz-Messung Sigrist-Sonde

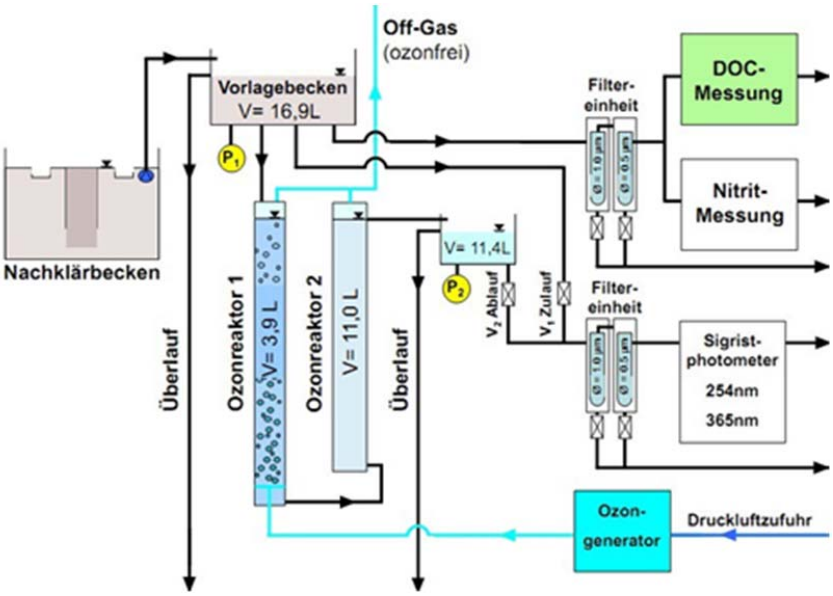


Abbildung 25 Fliessschema der Versuchsozonungsanlage zur Bestimmung der Absorbanzabnahme des Abwasser nach Einsatz von Ozon

6.4 Ergebnisse zum Betrieb der Ozonungsanlage

Anfang 2012 und im weiteren Verlauf des Jahres wurden Einzelexperimente zur Absorbanzabnahme bei verschiedenen Ozondosen und Untersuchungen zum Langzeitverhalten der eingesetzten Pilotanlage vorgenommen (Wittmer et al., 2013).

In einem ersten Schritt wurde untersucht, in wieweit sich die Absorbanzabnahme mit der Spurenstoffelimination korrelieren lässt. Es wurden verschiedene Ozondosen appliziert. Die Einzelexperimente wurden über einen Zeitraum von 3 Stunden durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die ermittelten Ozondosen und die gemessenen Absorbanzabnahmen. Die Ozondosen sind einerseits ohne bzw. mit Nitritkompensation angegeben.

Tabelle 2 Laborwerte der Stichproben an den Probenahmestellen P1 und P2 (siehe Abbildung 25) sowie ausgewerteten Absorbanzabnahmen und Ozonkonzentrationen mit und ohne Nitritkompensation.

				Ozonkonzentration		Absorbanzabnahme	
	DOC	Stichprobe P1: Nitrit	Stichprobe P2: Nitrit	ohne NO_2 komp.	mit NO_2 komp.	254 nm	366 nm
	[mg DOC/l]	[mg NO2-N/l]	[mg NO2-N/l]	[g O3/g DOC]	[g O3/g DOC]	[%]	[%]
Exp_01	6.9	0.27	0.19	0.13	**0.09**	**13**	**30**
Exp_02	7.7	0.89	0.54	0.23	**0.07**	**15**	**31**
Exp_03	7.0	0.12	0.01	0.31	**0.26**	**32**	**65**
Exp_06	6.8	0.68	0.01	0.92	**0.58**	**39**	**69**
Exp_09	6.9	0.57	0.01	0.83	**0.55**	**36**	**67**
Exp_12	8.5	0.64	0.02	1.11	**0.86**	**47**	**72**

○○○

Es wird ersichtlich, dass der Nitritgehalt im Zulauf zu einer Ozonung Einfluss auf die massgebende Ozondosis hat. Es ergeben sich deutliche Unterschiede in der Ozondosis bzw. wie viel Ozon tatsächlich zur Spurenstoffelimination zur Verfügung steht. Derzeit ist noch nicht ganz geklärt, inwieweit der theoretische Ozonverbrauch zur Oxidation des Nitrits angerechnet werden kann. Höchst wahrscheinlich findet die Oxidation der Spurenstoffe und des DOC parallel zum Nitrit statt, so dass nicht 3.4 mgO_3/mgNO2-N angesetzt werden kann. Hierzu fehlen jedoch noch Einzeluntersuchungen. Grundsätzlich sollte jedoch bis zur Klärung der Frage, wie hoch die Nitritkompensation angesetzt werden darf, der volle Verbrauch angesetzt werden, um die gewünschte Ozondosis sicher zu erreichen.

Nitrit kann sporadisch auftreten und hat somit über die Zeit unterschiedlichen Einfluss auf die Ozonung. Abbildung 26 zeigt den Verlauf verschiedener Messgrössen über 7 Tage. Mit zunehmender Nitritkonzentration verringert sich die berechnete Ozondosis, wobei die DOC-Konzentration vergleichsweise stabil ist.

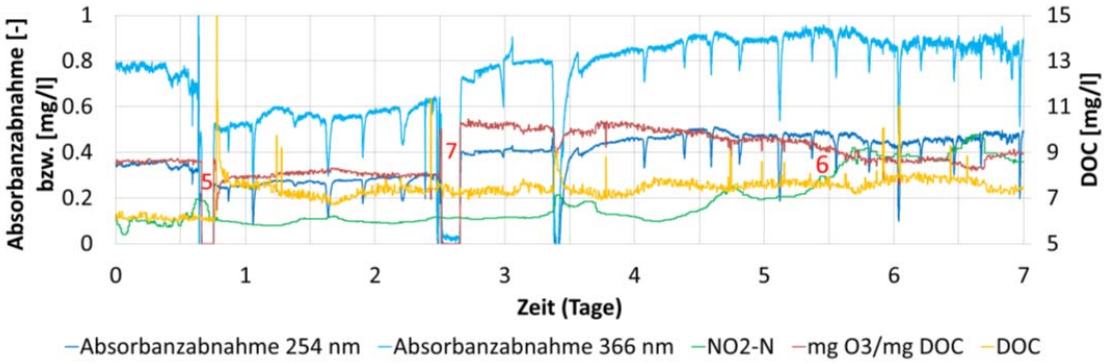


Abbildung 26 Messgrössen verschiedener Messeinrichtungen während 7 Tagen Betrieb der Ozonung. Dargestellt ist neben der Nitrit- und DOC-Konzentration auch die resultierende Ozondosis und die resultierenden Absorbanzabnahmen

Literatur:

Abbeglen, C. und Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S.

Abbeglen, C., Escher, B., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., von Gunten, U., Zimmermann, S., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., Braun, C., Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R. und Rensch, D., (2009): Schlussbericht Pilotversuche Regensdorf. Eawag, AWEL, Bafu, BMG, Hunziker BetaTech.

Beier, S. (2010): Elimination von Arzneimitteln aus Krankenhausabwasser, Dissertation, TWRH Aachen.

Boehler, M., Zwickenpflug, B, Hollender, J., Thernes, J., Joss, A. and Siegrist, H. (2012): Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. Water Science and Technology, Vol. 66 Issue: 10, pp. 2115-21.

Corwin, CJ. and Summers, RS. (2011): Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles, Water Research Volume 45(2).

Falaås, P., Longrée, P., la Cour Jansen, J., Siegrist, H., Hollender, J. and Joss, A. (2012): Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated-sludge process, submitted to Water Research.

Gerrity, D., Gamage, S., Holady, JC., Mawhinney, DB., Quiñones, O.; Trenholm, RA.; and Snyder, SA. (2011): Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection,. Water Res. 45(5):2155-65.

IWW, Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser, Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft (2011): Abschlussbericht - CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett, AOL – Abwasserverband „Obere Lutter“, http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_AOL.pdf.

MIKROFlock (2012): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch Einsatz von Aktivkohle, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/MIKROMEM_Abschlussbericht_Phase1.pdf.

Reungoata, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Gernjak, W. and J. Keller, J. (2012): Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents, Water Research Volume 46, Issue 3, pp. 863–872.

○○○

STOWA (2010): Actiewekoolfiltratie op afloop nabezinktank. STOWA Report No. 27/2010, Amersfoort.ISBN 978-90-5773-497-7.

Sontheimer, H., Frick, B., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, G. und Zimmer, G: (1985): Adsorptionsverhalten zur Wasserreinigung. DGVW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

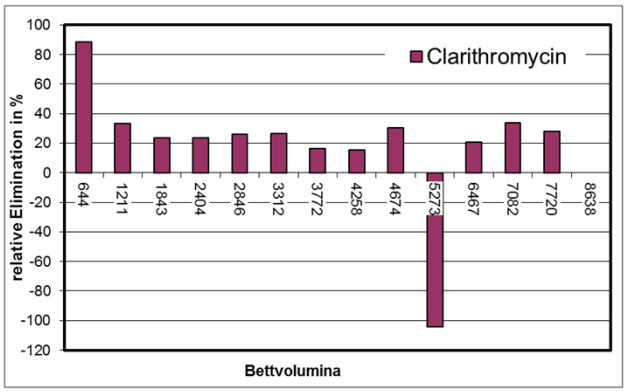
TU Dortmund (2008): Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunales Abwsser. Phase 3, Abschlussbericht. Technische Universität Dortmund, Fakultät Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik.

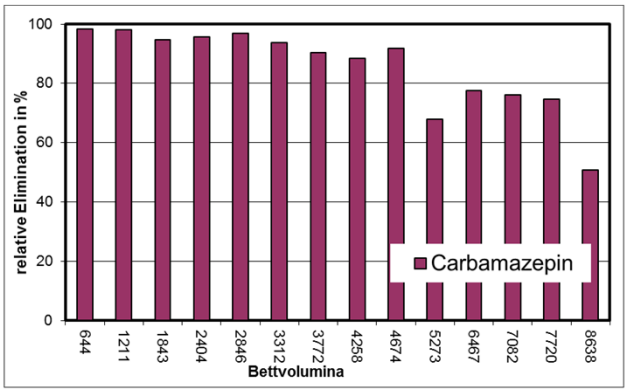
Wittmer, A., Böhler, M., Ramisberger, M., Heisele, A., Longrée, P., Mc Ardell, C., Hollender, J. und Siegrist, H. (2013): UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung - Labor- und halbtechnische Pilotversuche, Abschlussbericht an das Bundesamt für Umwelt (Bafu)

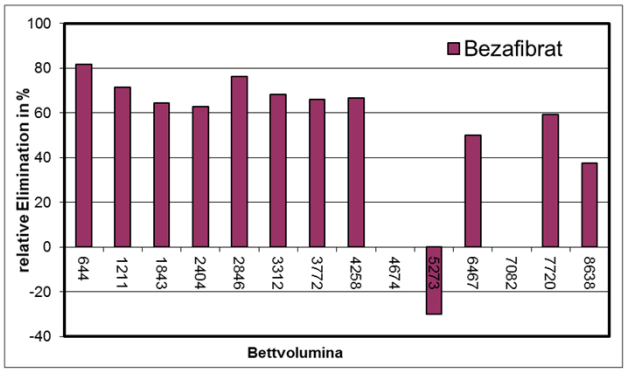
Anhang:

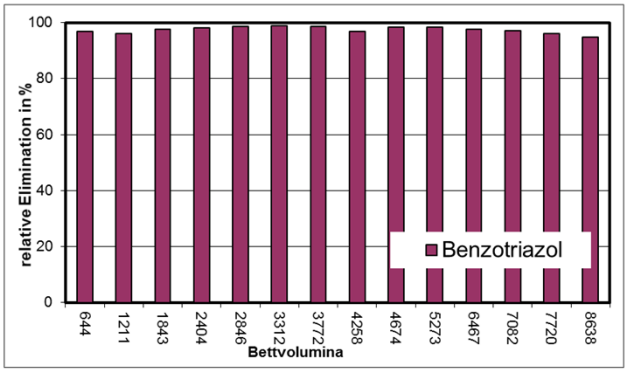
relative Elimination

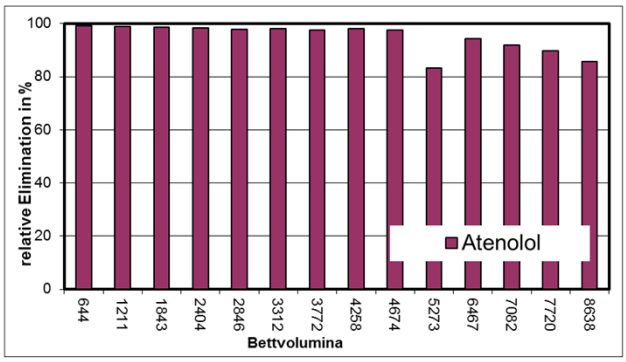
Wochen-Sammelproben

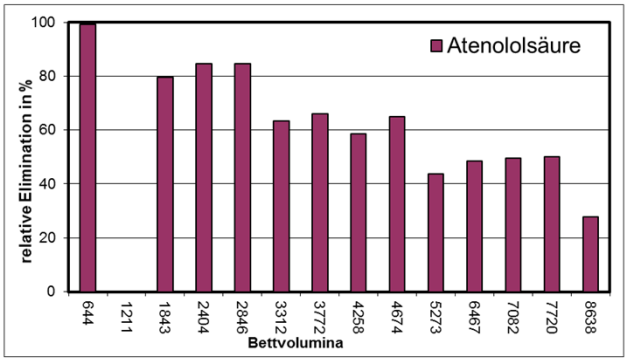

Clarithromycin
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

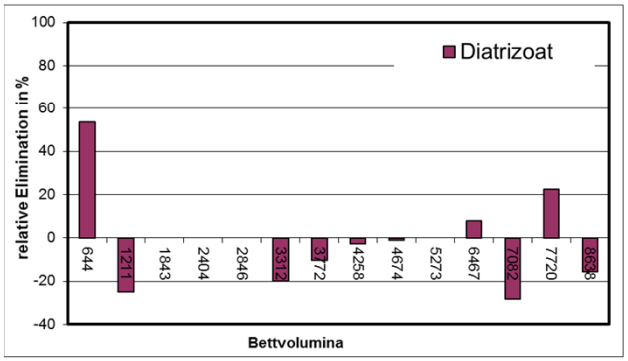

Carbamazepin
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

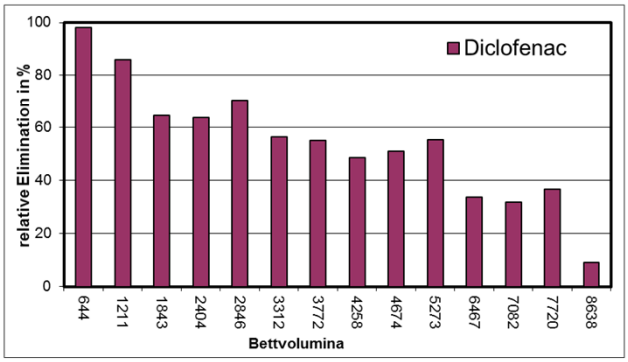

Bezafibrat
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
-20
-40
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

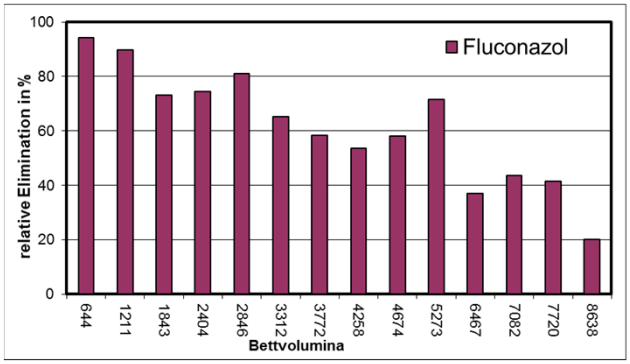

Benzotriazol
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

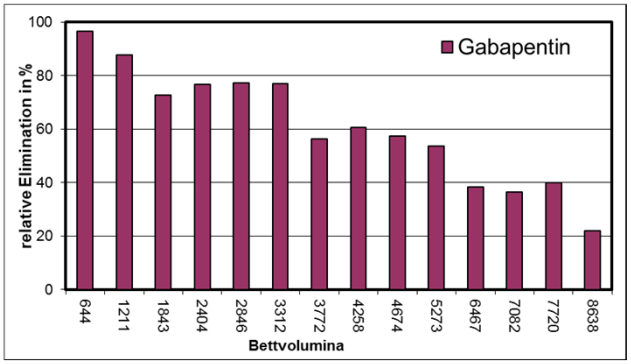

Atenolol
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

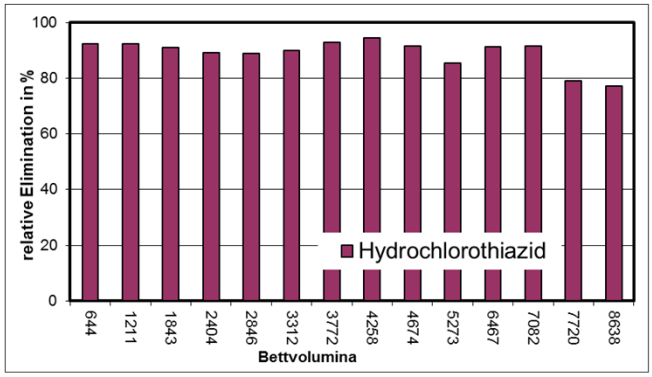

Atenololsäure
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

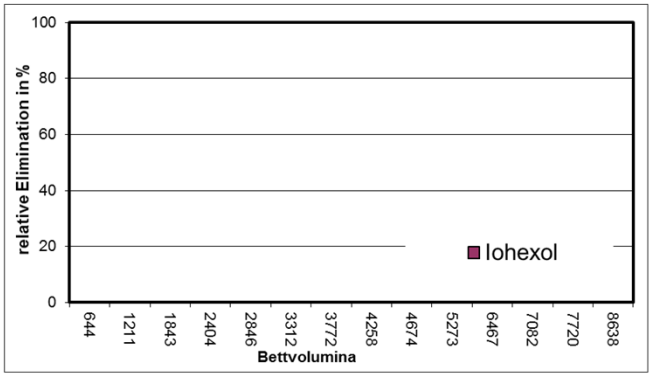

Diatrizoat
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
-20
-40
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

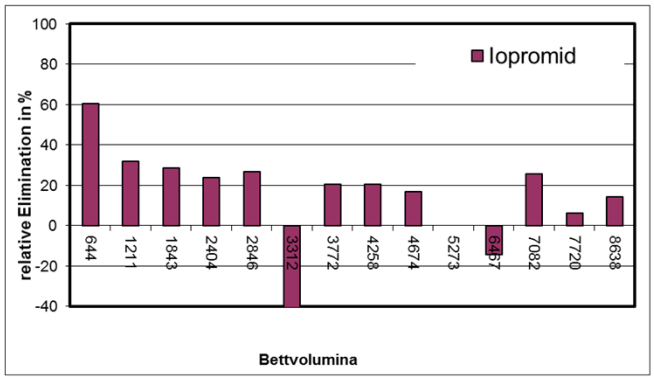

Diclofenac
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

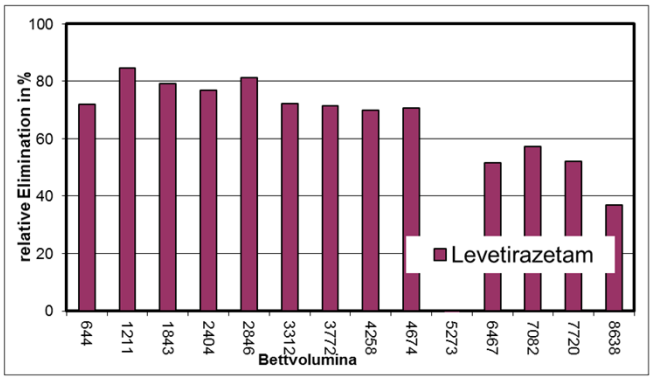

Fluconazol
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

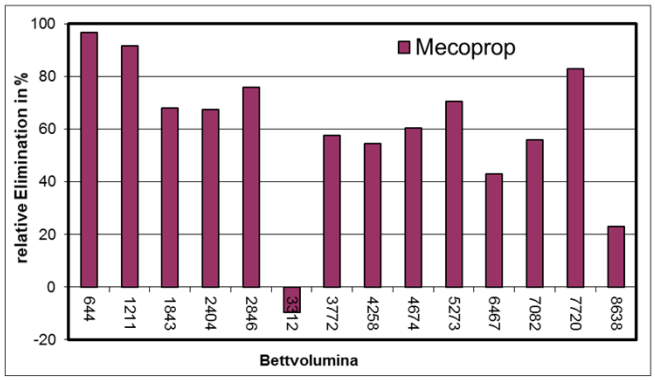

Gabapentin
relative Elimination in %
100
80
60
40
20
0
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

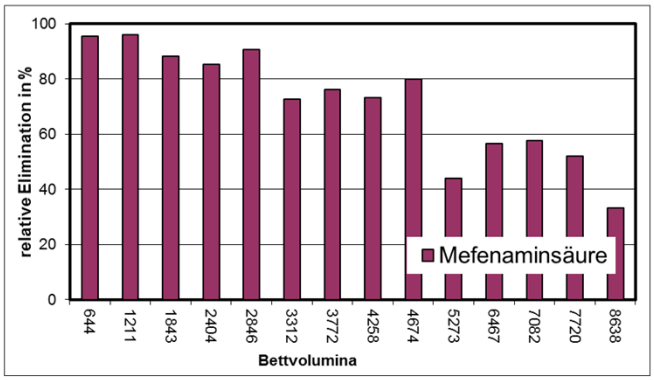

Hydrochlorothiazid
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

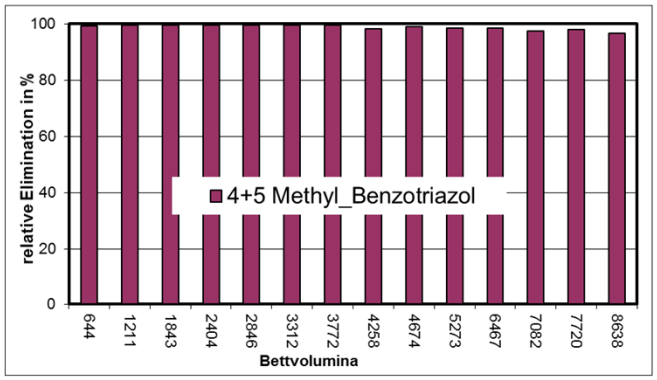

Iohexol
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

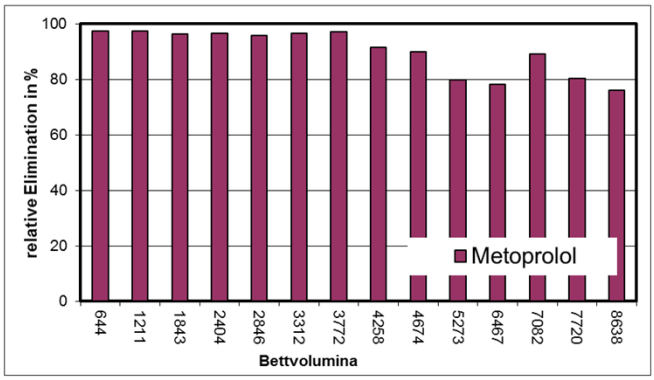

Iopromid
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

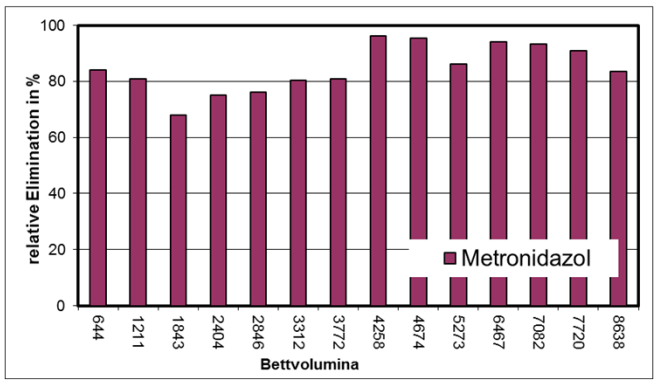

Levetirazetam
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

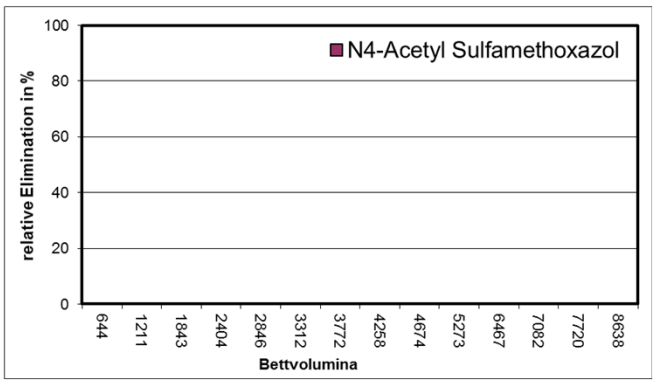

Mecoprop
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

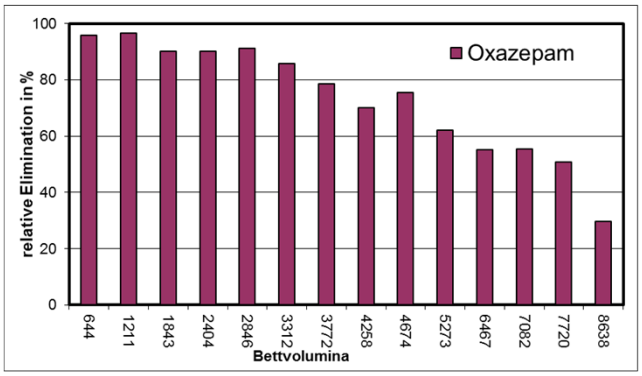

Mefenaminsäure
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

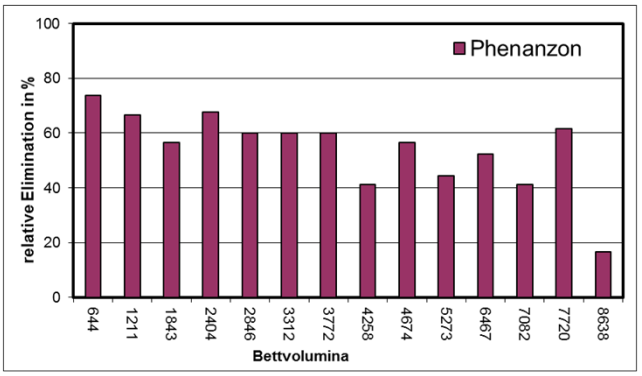

4+5 Methyl_Benzotriazol
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

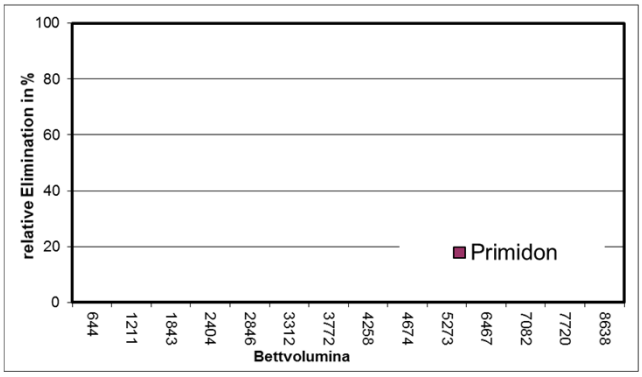

Metoprolol
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

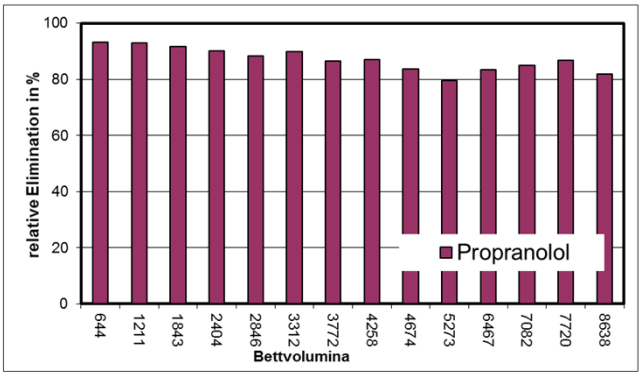

Metronidazol
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

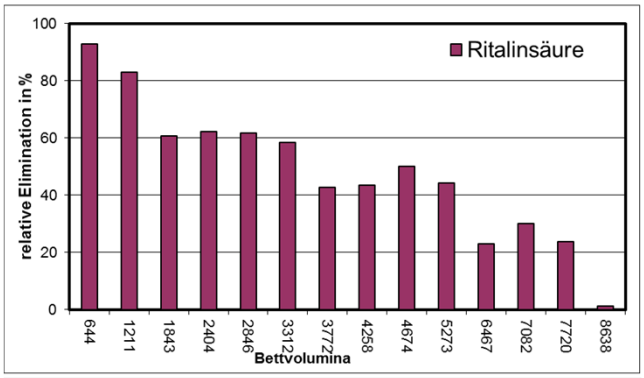

N4-Acetyl Sulfamethoxazol
relative Elimination in %
Bettvolumina
644 1211 1843 2404 2846 3312 3772 4258 4674 5273 6467 7082 7720 8638

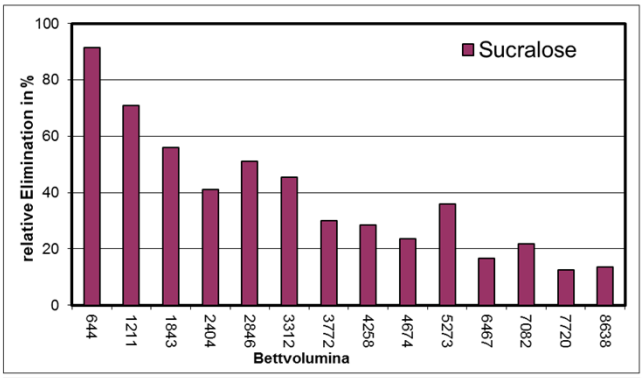

Oxazepam
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

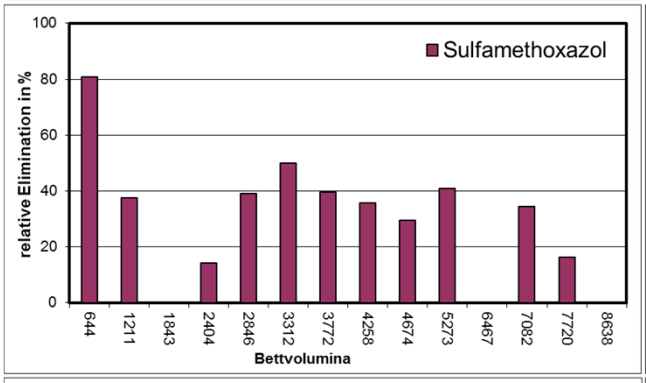

Phenanzon
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

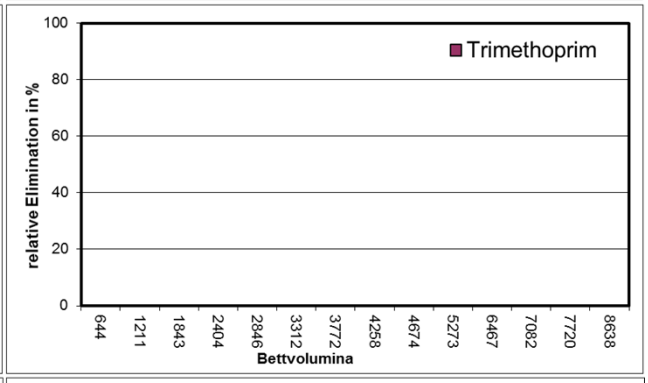

Primidon
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

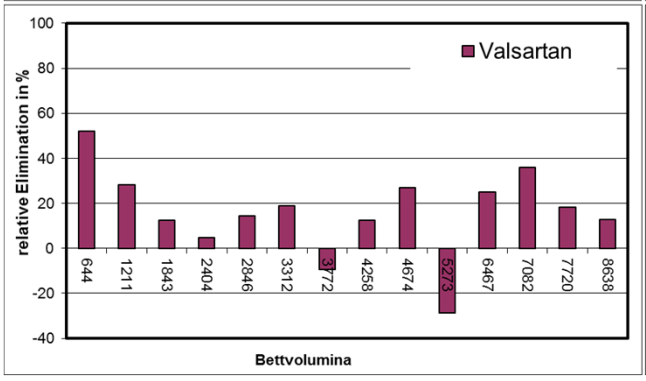

Propranolol
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

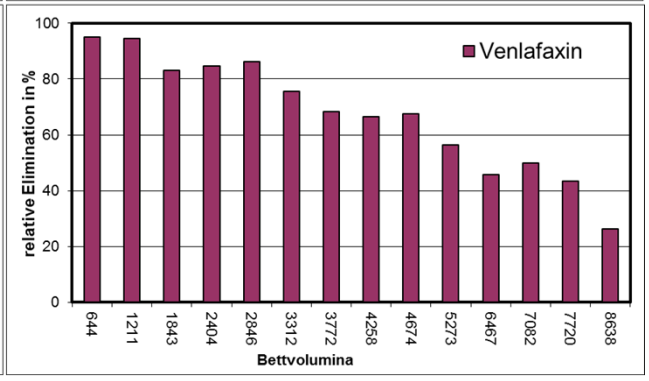

Ritalinsäure
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

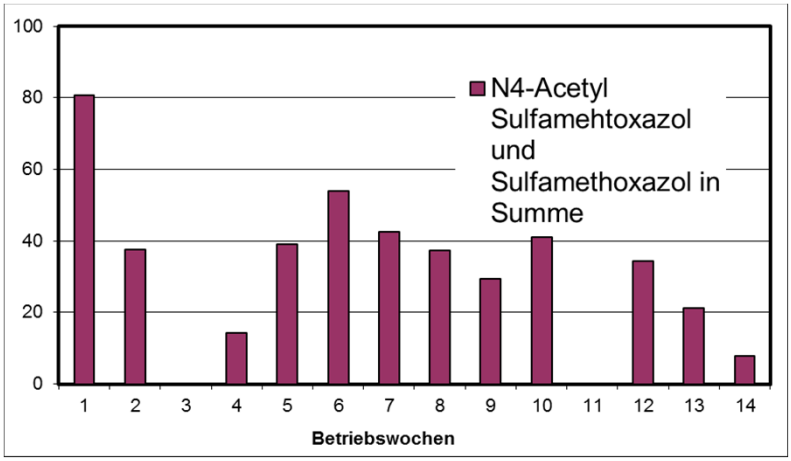

Sucralose
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638


Sulfamethoxazol
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638


Trimethoprim
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

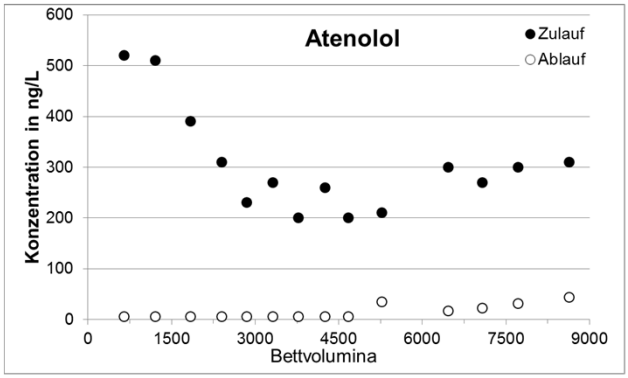

Valsartan
relative Elimination in %
Bettvolumina
-40
-20
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

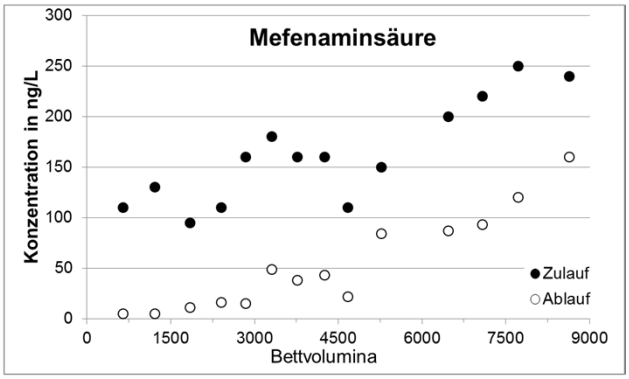

Venlafaxin
relative Elimination in %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
644
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

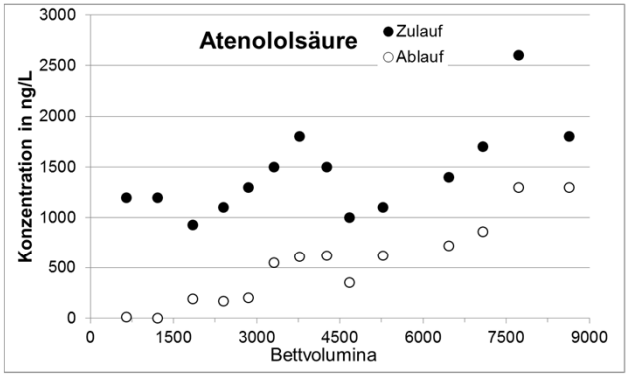

100
80
60
40
20
0
N4-Acetyl Sulfamehtoxazol und Sulfamethoxazol in Summe
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
Betriebswochen

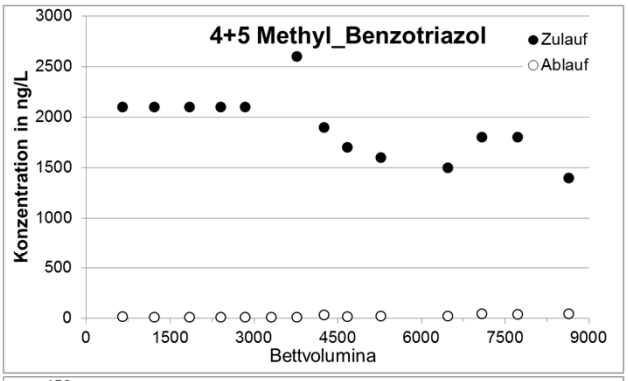
Zulaufkonzentrationen und Ablaufkonzentrationen

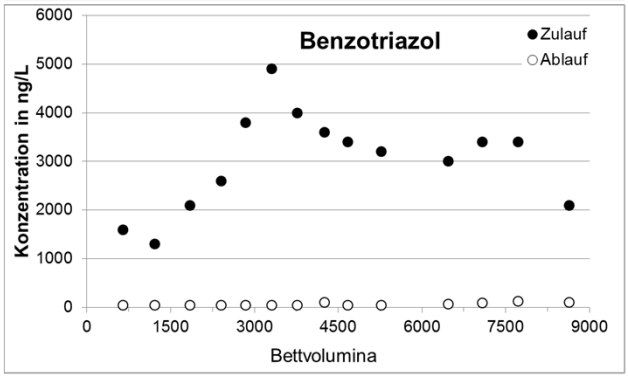
Wochen-Sammelproben

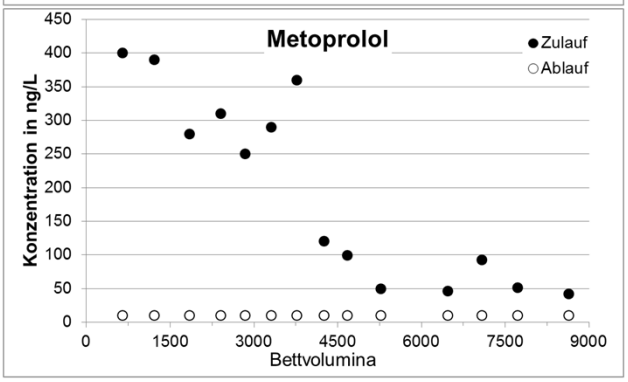

Atenolol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

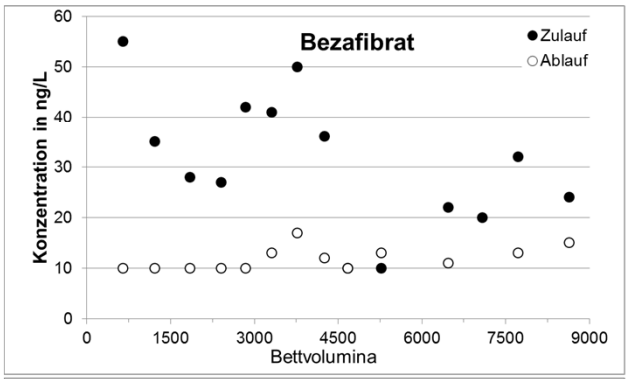

Mefenaminsäure
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

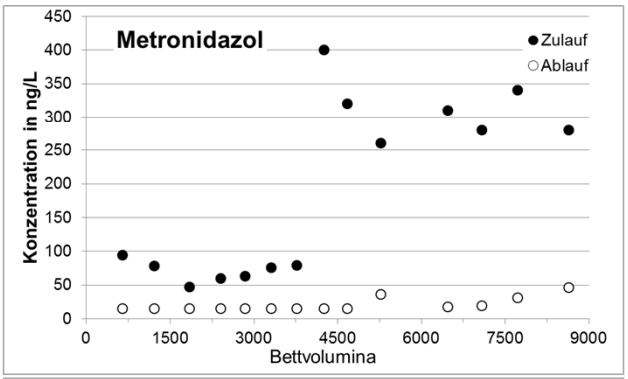

Atenololsäure
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

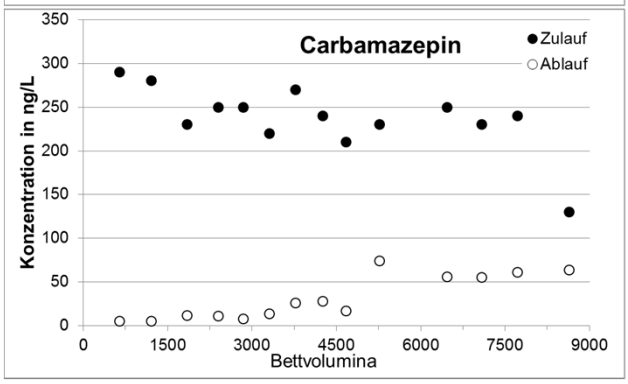

4+5 Methyl_Benzotriazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

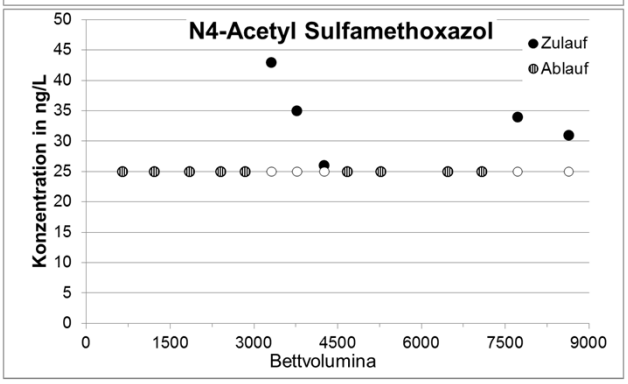

Benzotriazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

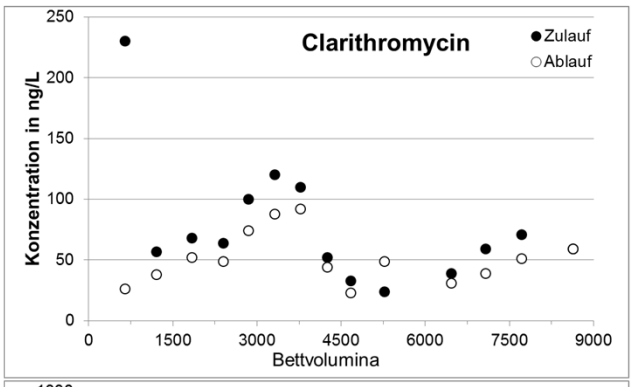

Metoprolol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

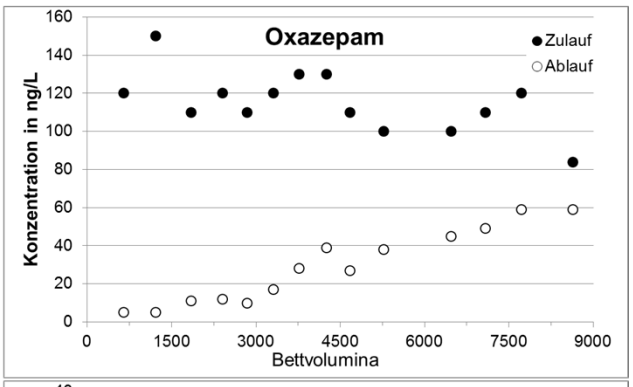

Bezafibrat
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

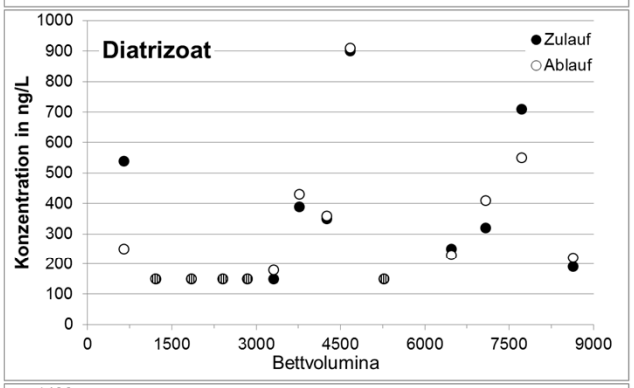

Metronidazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

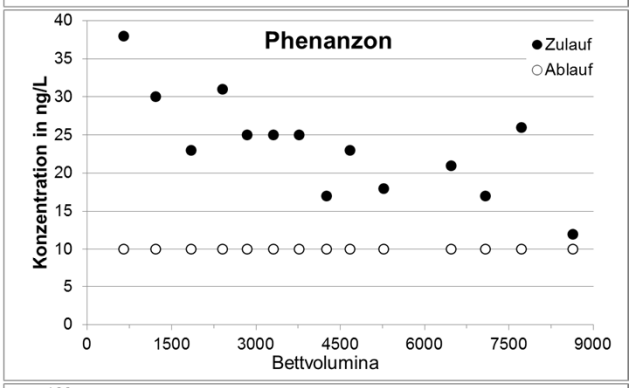

Carbamazepin
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

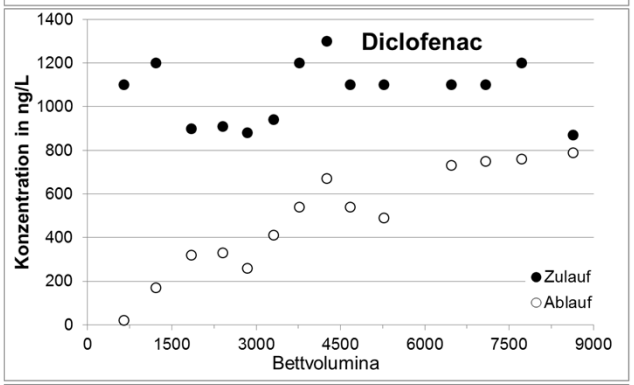

N4-Acetyl Sulfamethoxazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

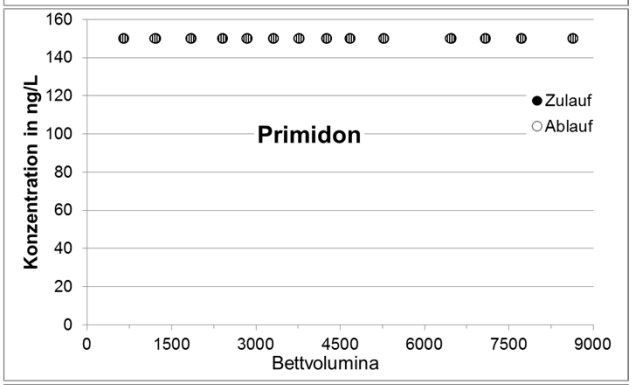

Clarithromycin
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

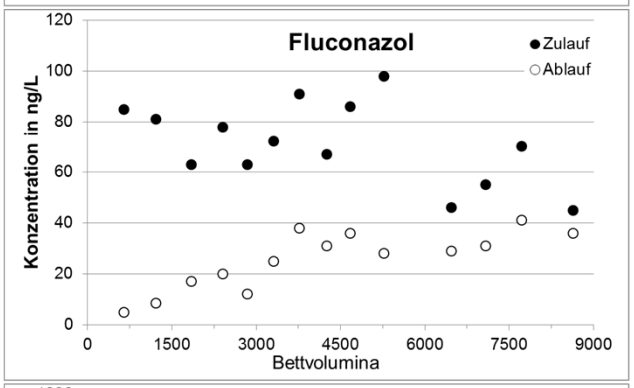

Oxazepam
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

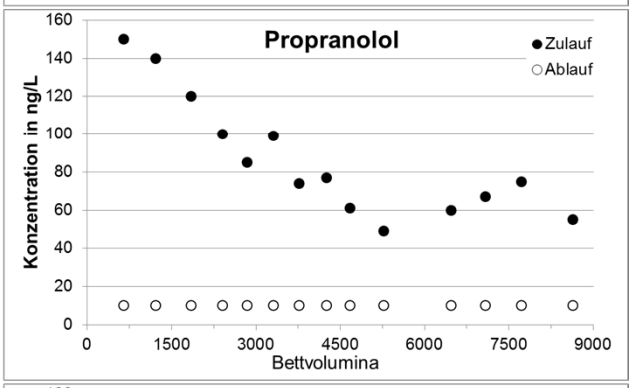

Diatrizoat
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

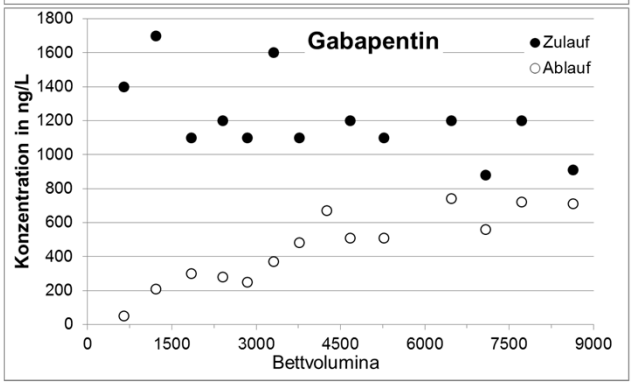

Phenanzon
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

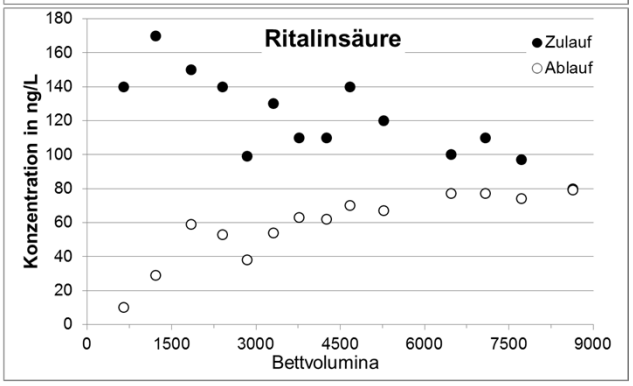

Diclofenac
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

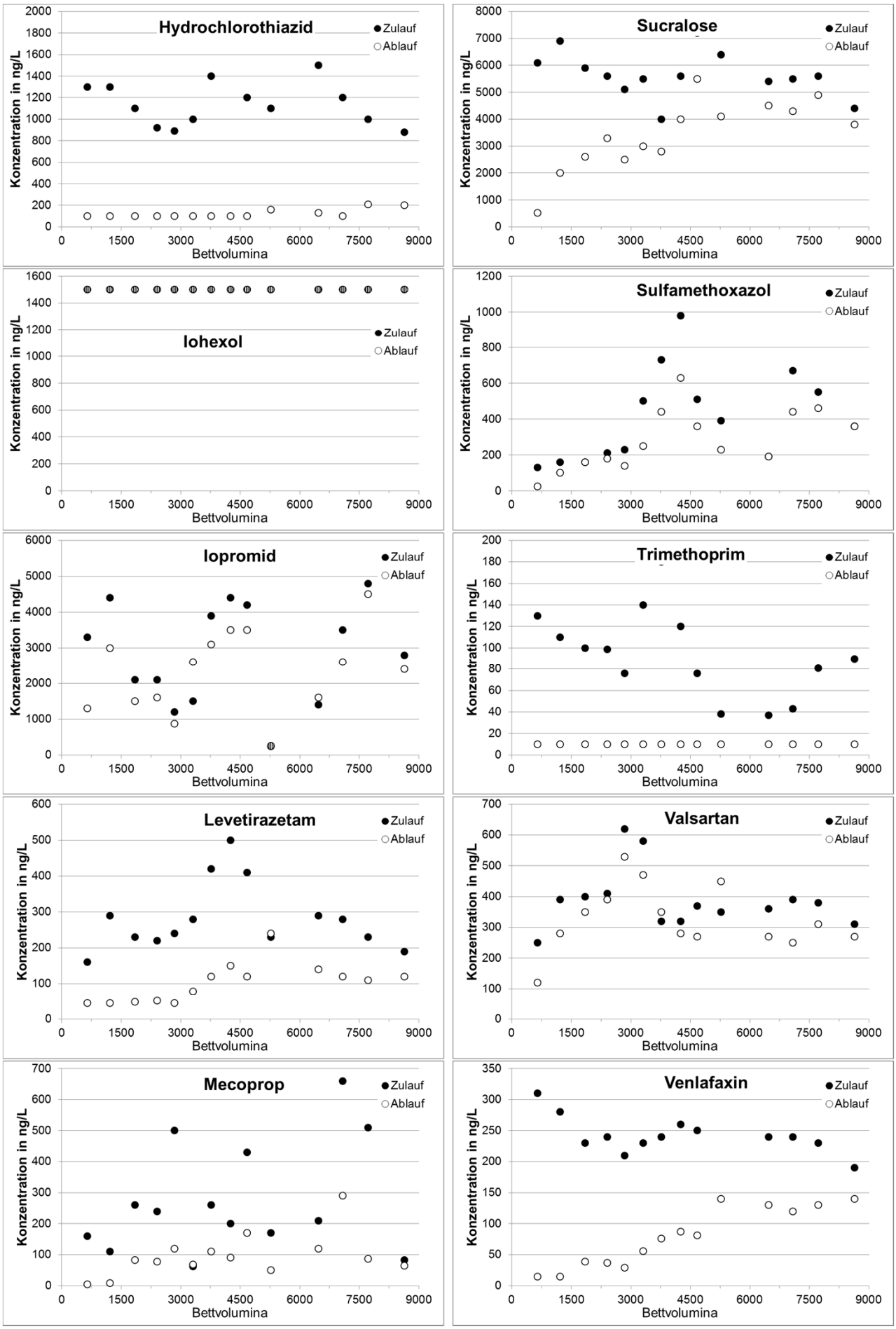

Primidon
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

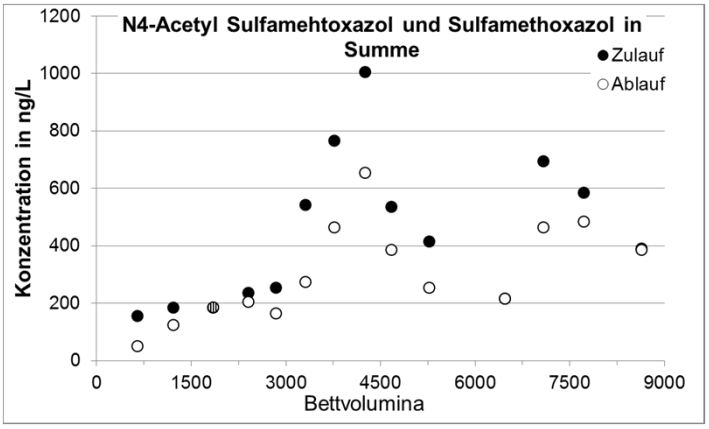

Fluconazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina


Propranolol
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina


Gabapentin
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

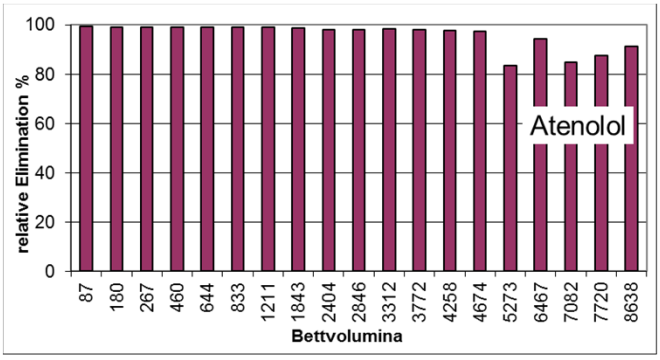

Ritalinsäure
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

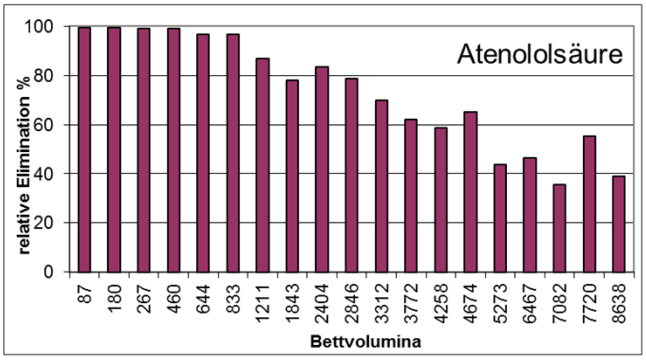

Hydrochlorothiazid
Sucralose
Iohexol
Sulfamethoxazol
Iopromid
Trimethoprim
Levetirazetam
Valsartan
Mecoprop
Venlafaxin
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

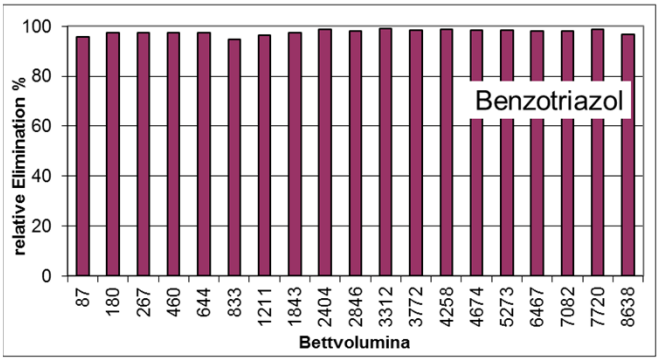

N4-Acetyl Sulfamehtoxazol und Sulfamethoxazol in Summe
Zulauf
Ablauf
Konzentration in ng/L
1200
1000
800
600
400
200
0
0
1500
3000
4500
6000
7500
9000
Bettvolumina

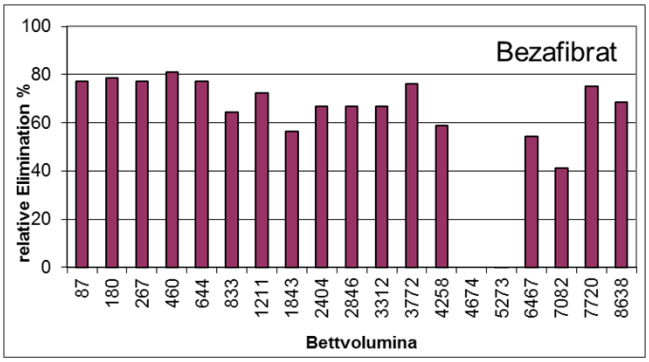
Relative Elimination

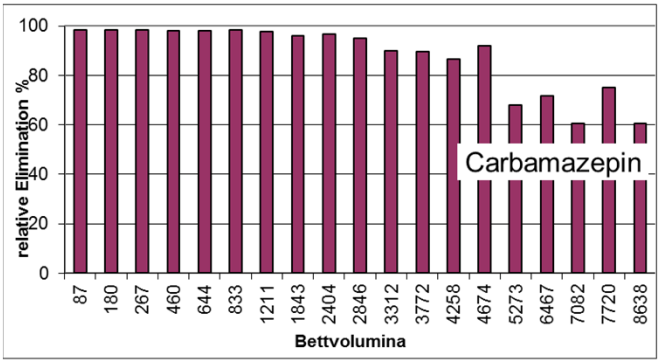
Tages-Sammelproben

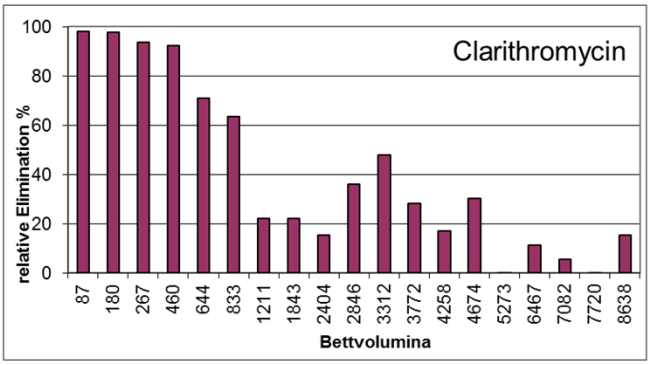

Atenolol
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

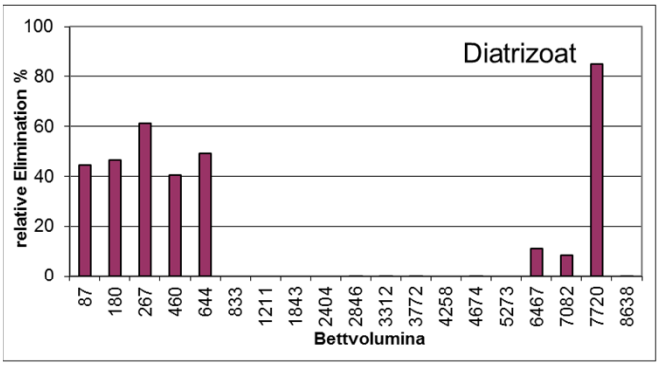

Atenololsäure
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

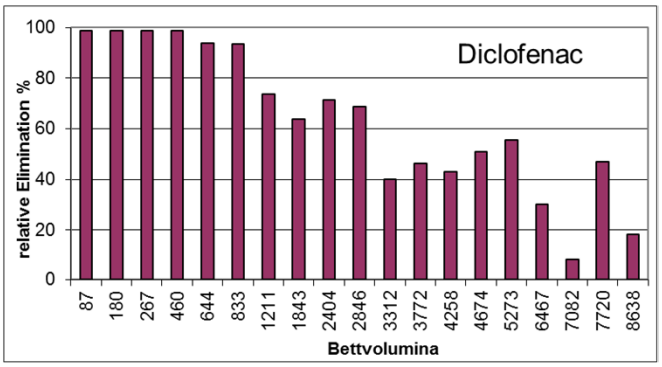

Benzotriazol
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

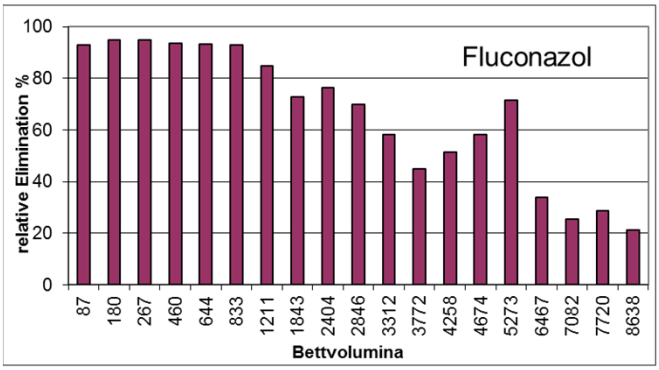

Bezafibrat
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

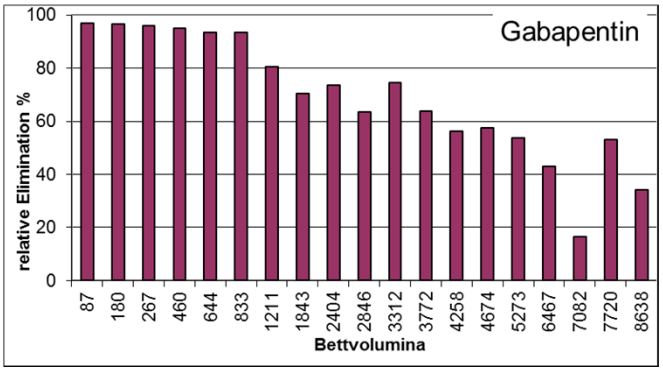

Carbamazepin
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

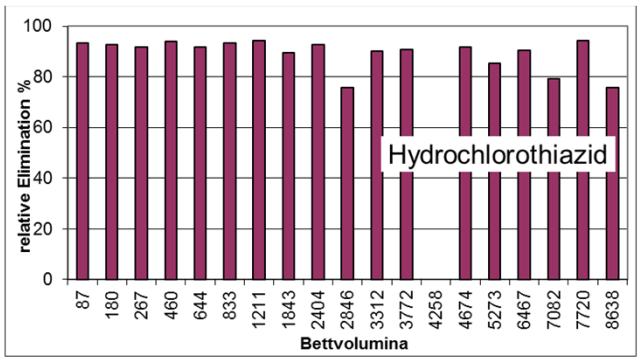

Clarithromycin
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

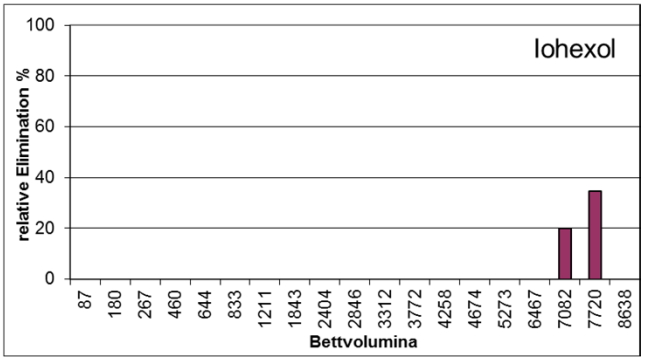

Diatrizoat
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

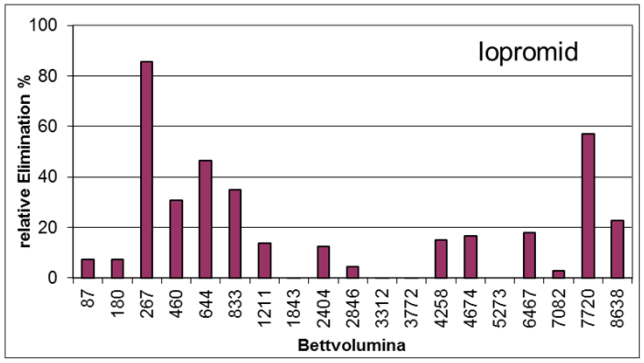

Diclofenac
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

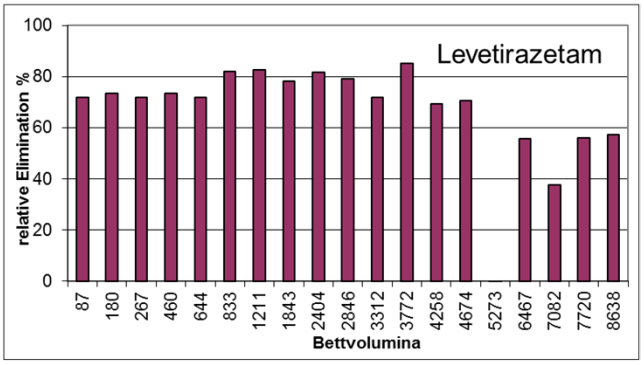

Fluconazol
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

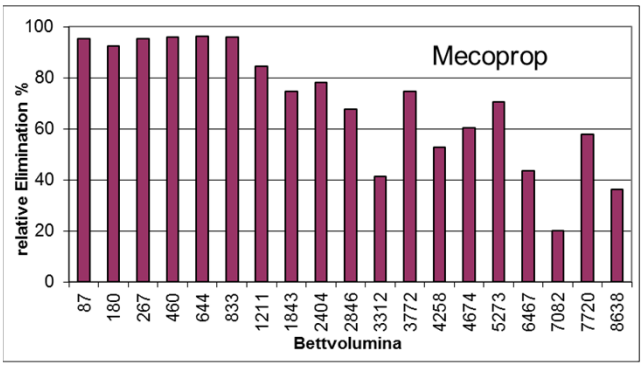

Gabapentin
relative Elimination %
Bettvolumina
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638

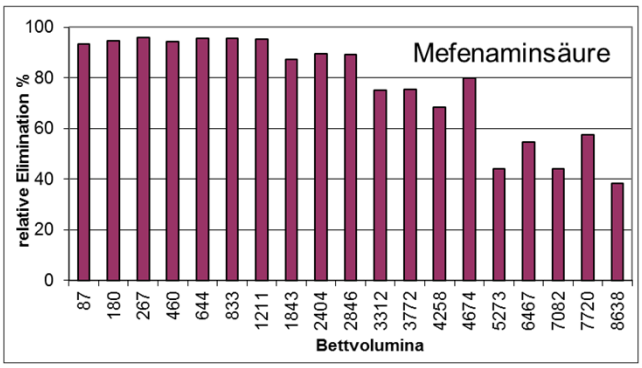

Hydrochlorothiazid
relative Elimination %
Bettvolumina

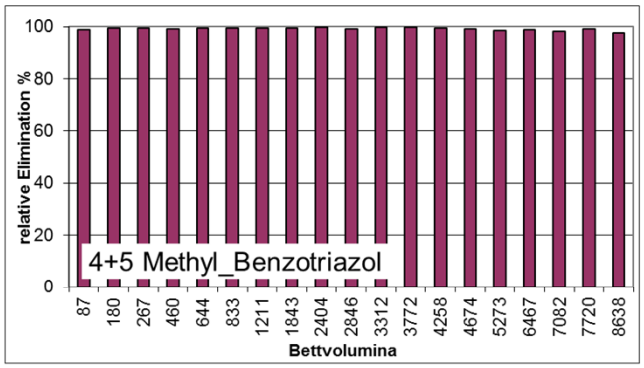

Iohexol
relative Elimination %
Bettvolumina

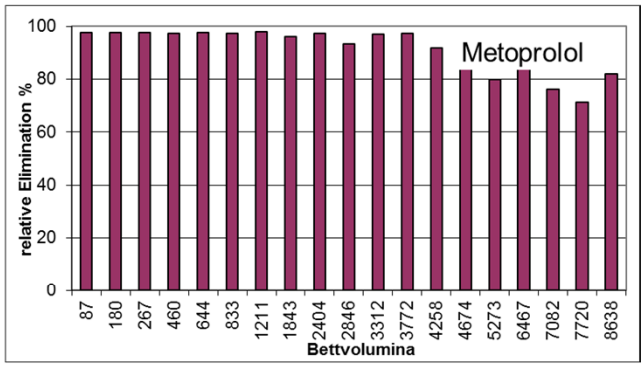

Iopromid
relative Elimination %
Bettvolumina

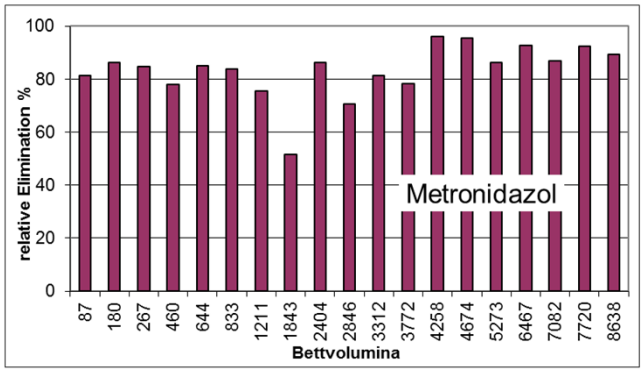

Levetirazetam
relative Elimination %
Bettvolumina

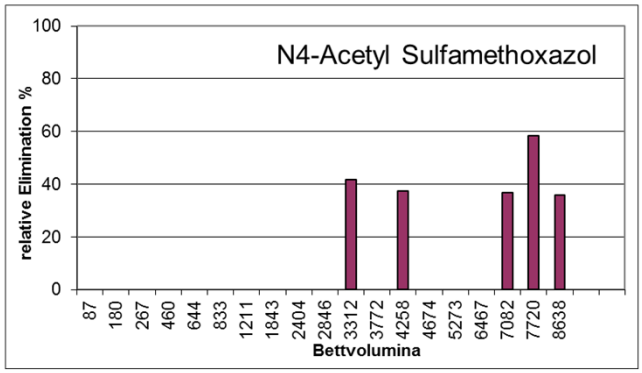

Mecoprop
relative Elimination %
Bettvolumina

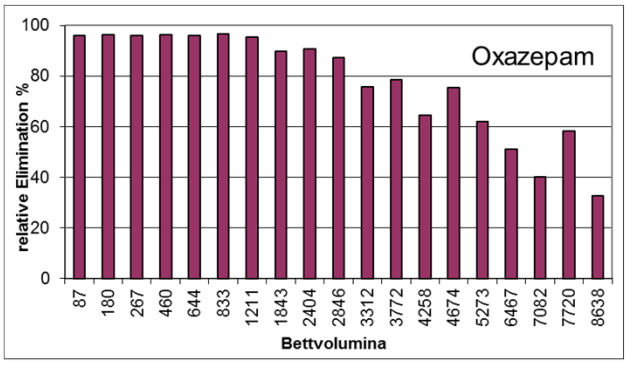

Mefenaminsäure
relative Elimination %
Bettvolumina

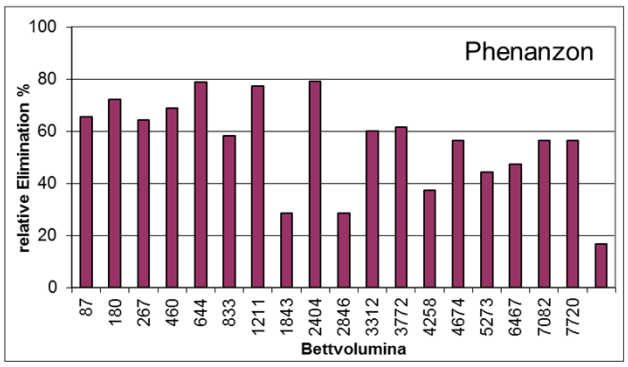

4+5 Methyl_Benzotriazol
relative Elimination %
Bettvolumina

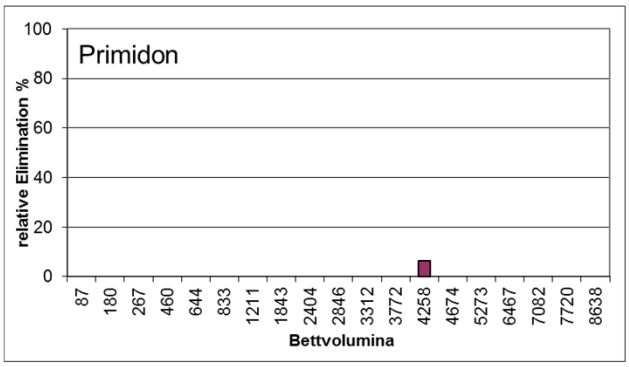

Metoprolol
relative Elimination %
Bettvolumina

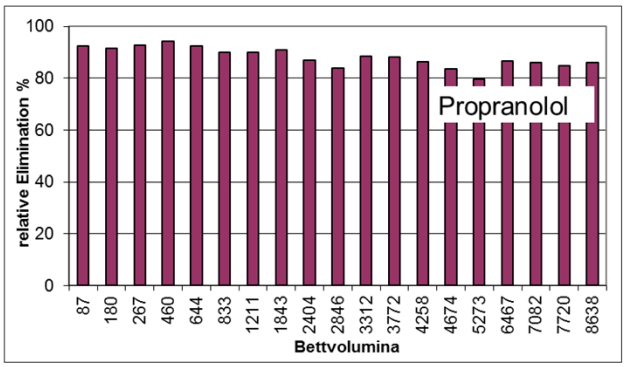

Metronidazol
relative Elimination %
Bettvolumina

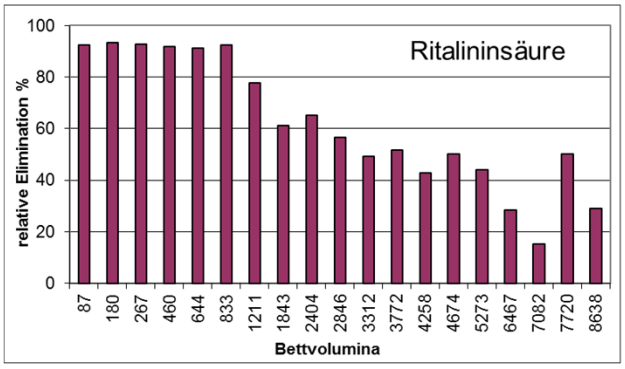

N4-Acetyl Sulfamethoxazol
relative Elimination %
Bettvolumina

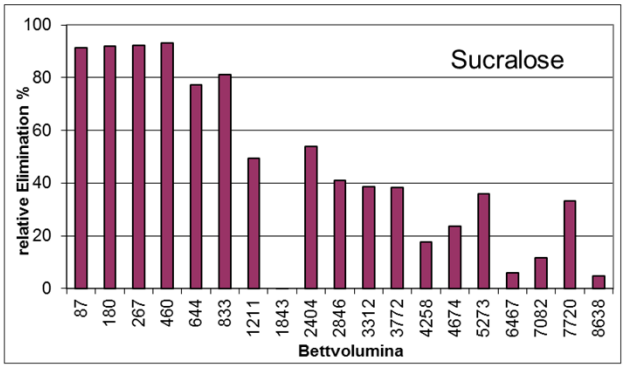

Oxazepam
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

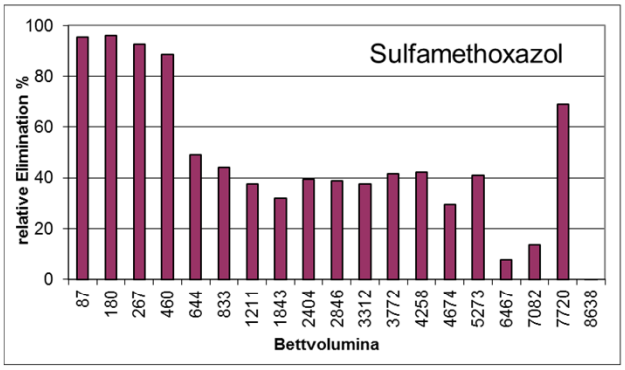

Phenanzon
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
Bettvolumina

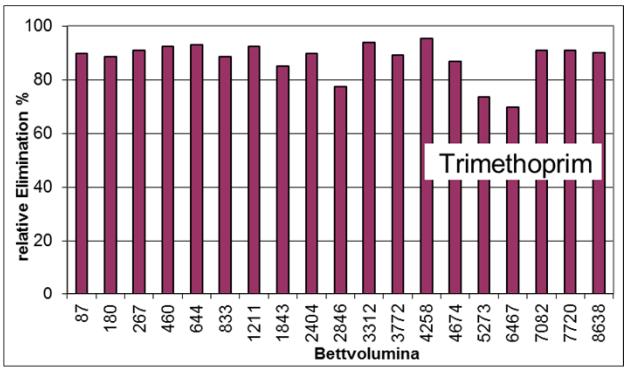

Primidon
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

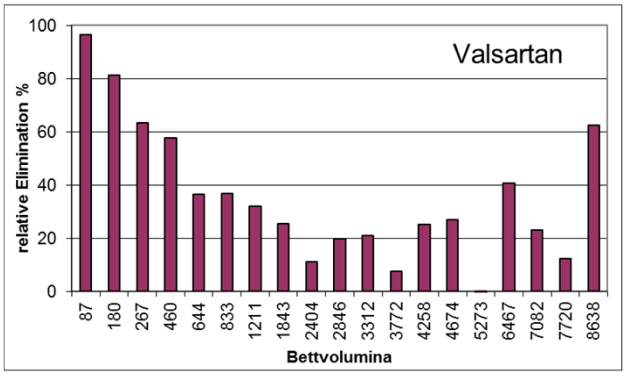

Propranolol
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

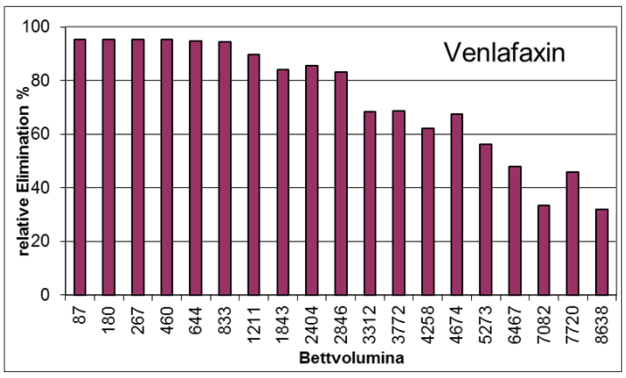

Ritalininsäure
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

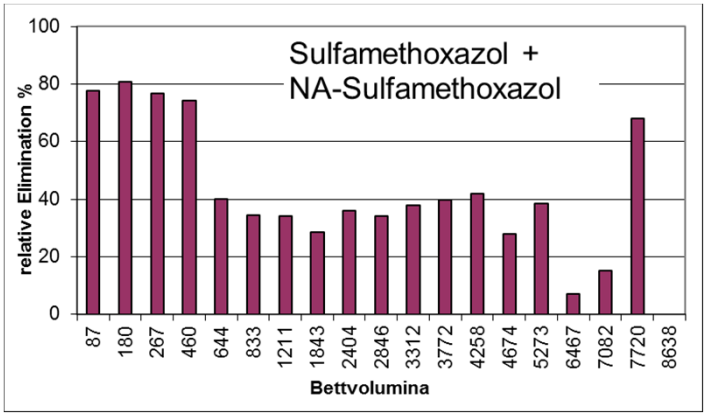

Sucralose
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina


Sulfamethoxazol
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina


Trimethoprim
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

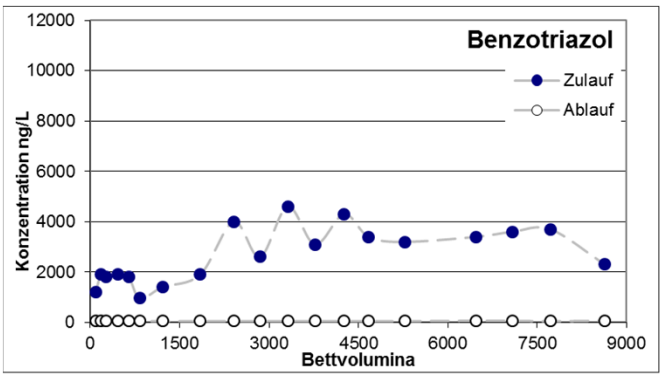

Valsartan
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

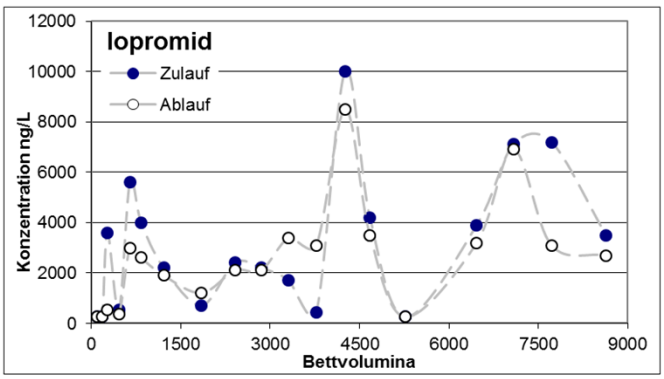

Venlafaxin
relative Elimination %
0
20
40
60
80
100
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

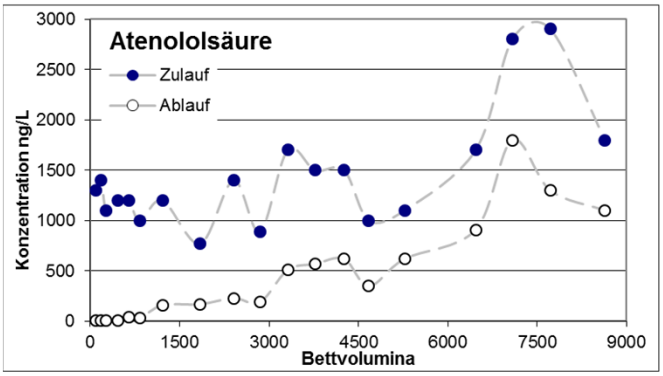

Sulfamethoxazol +
NA-Sulfamethoxazol
relative Elimination %
100
80
60
40
20
0
87
180
267
460
644
833
1211
1843
2404
2846
3312
3772
4258
4674
5273
6467
7082
7720
8638
Bettvolumina

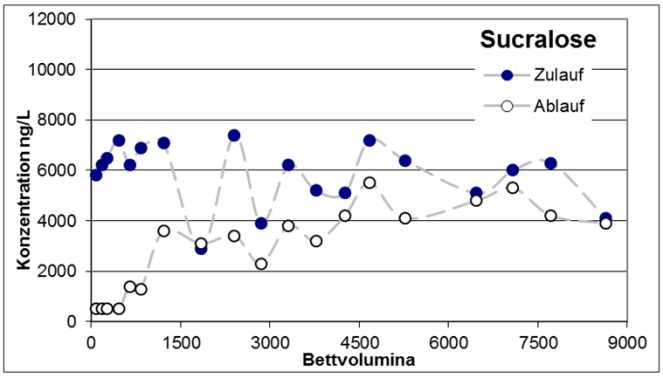
Zulaufkonzentrationen und Ablaufkonzentrationen

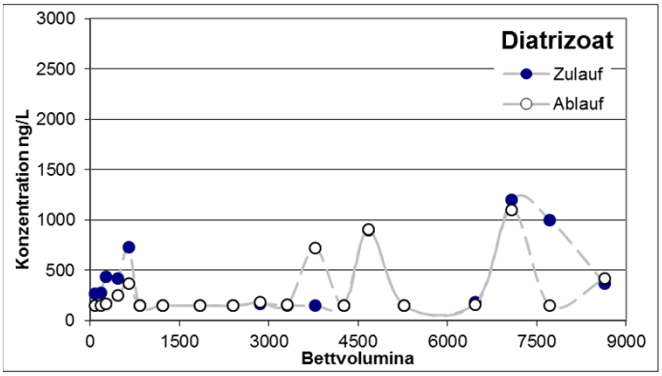
Tages-Sammelproben

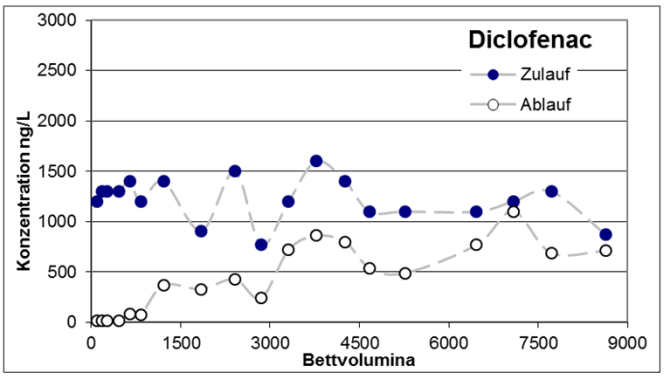

Benzotriazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

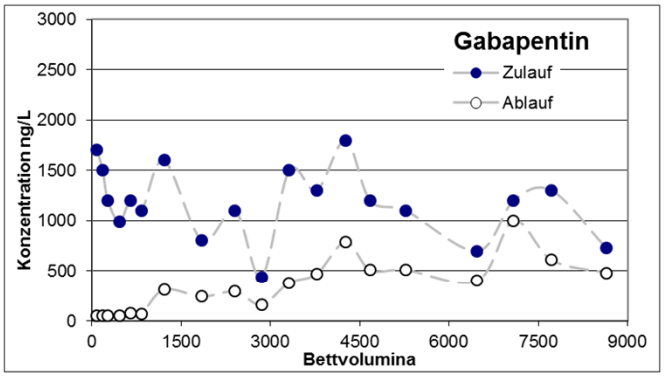

Iopromid
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

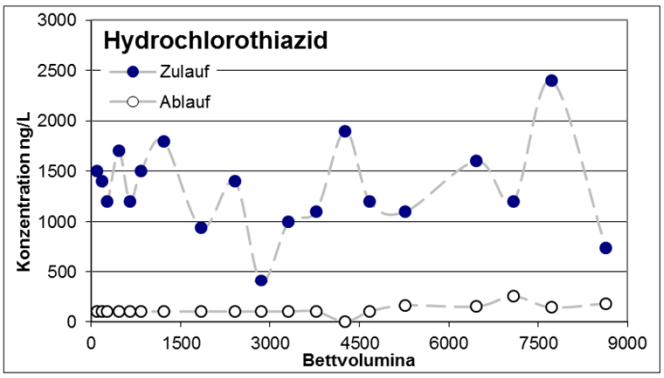

Atenololsäure
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

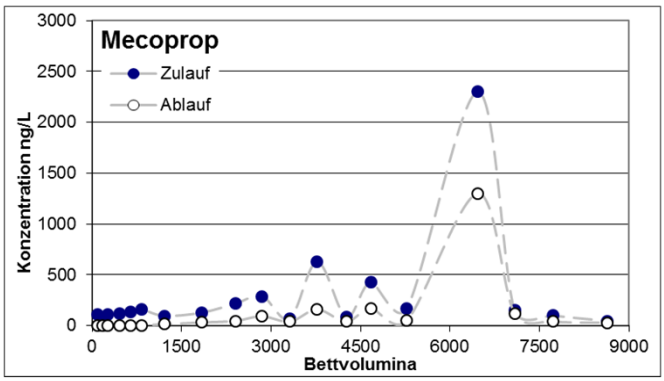

Sucralose
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

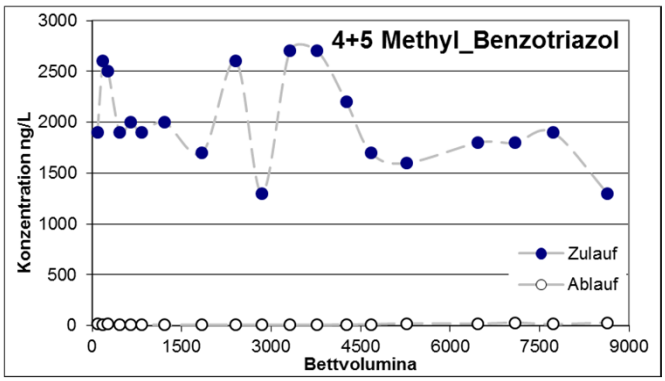

Diatrizoat
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

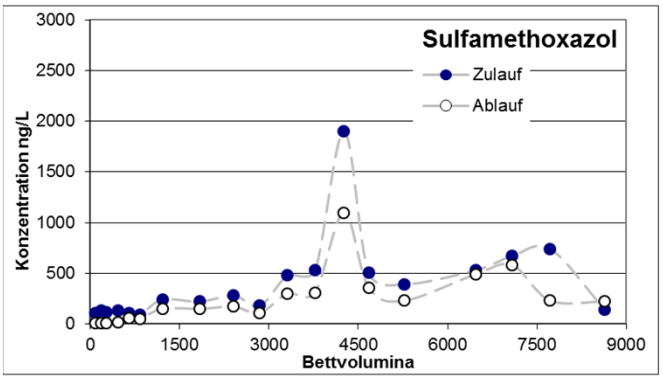

Diclofenac
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

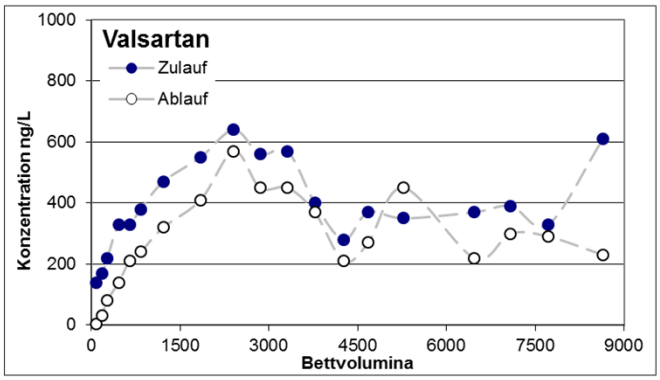

Gabapentin
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

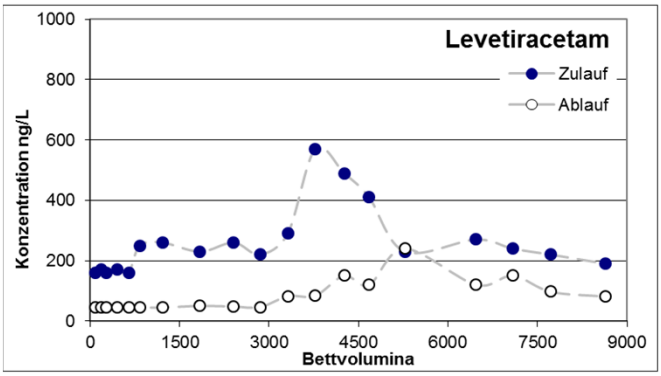

Hydrochlorothiazid
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

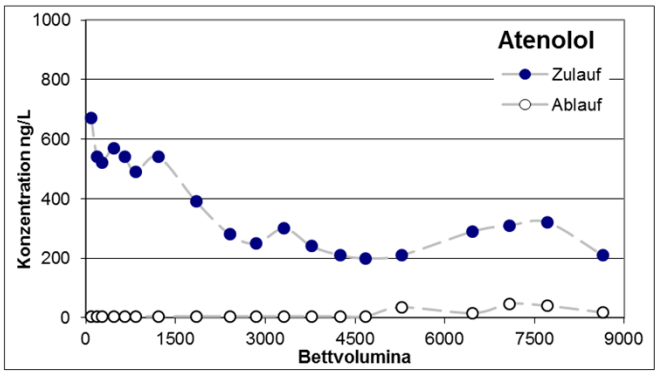

Mecoprop
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

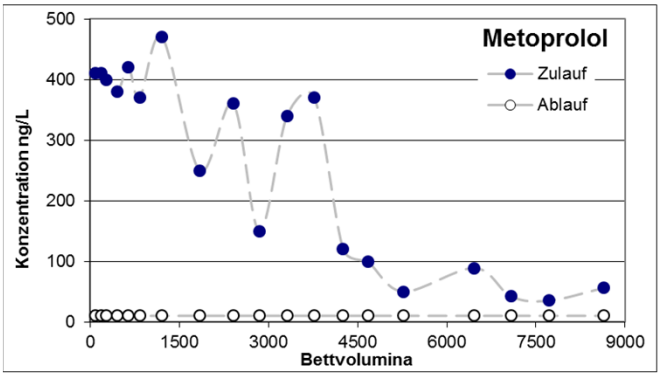

4+5 Methyl_Benzotriazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

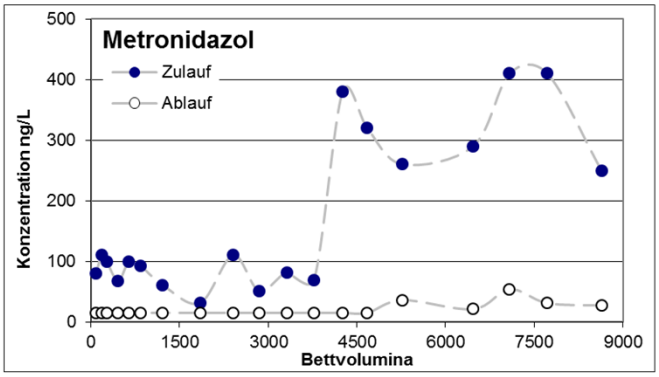

Sulfamethoxazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

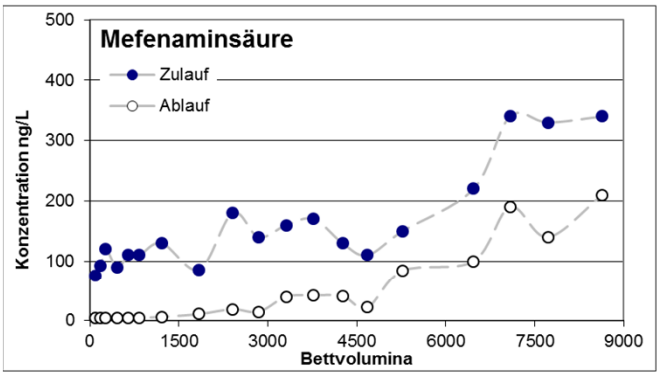

Valsartan
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

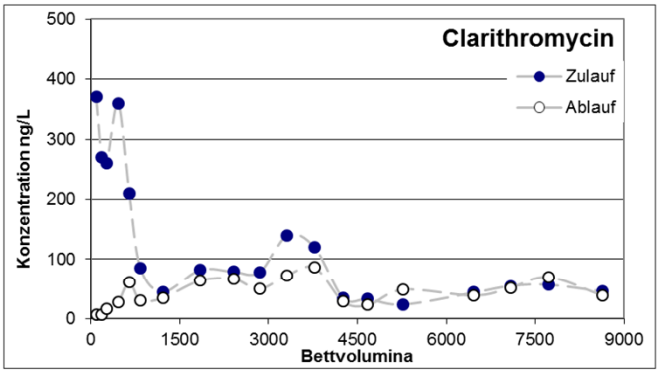

Levetiracetam
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

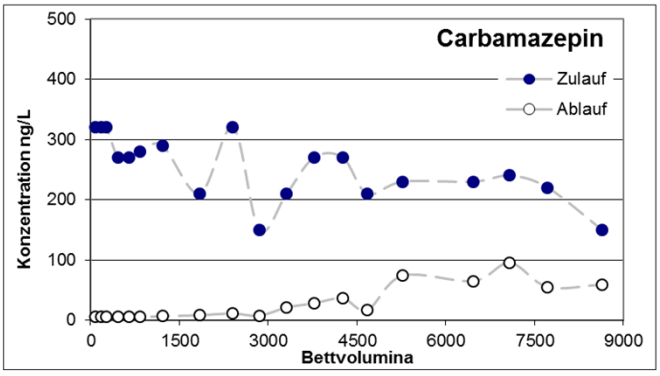

Atenolol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

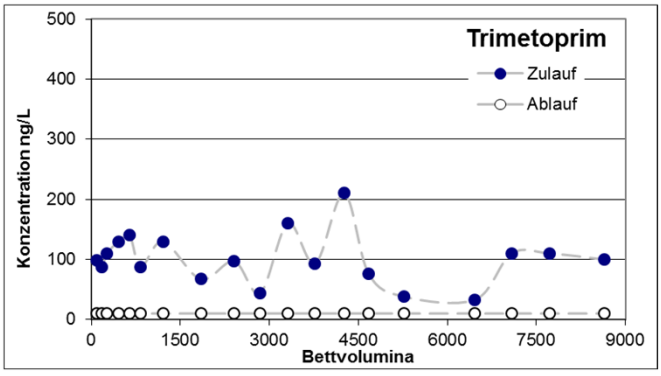

Metoprolol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

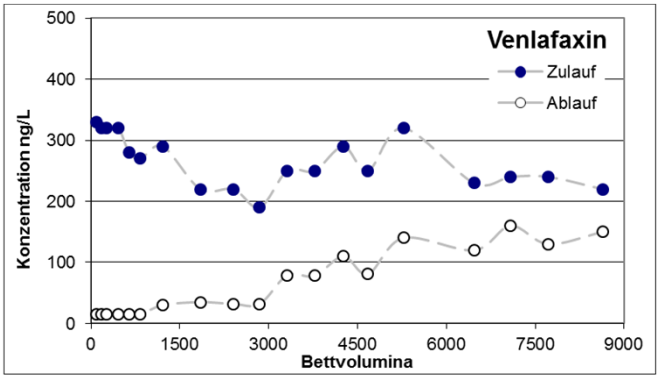

Metronidazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

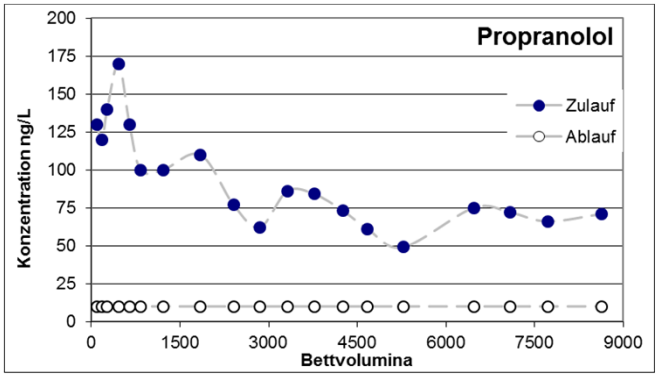

Mefenaminsäure
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

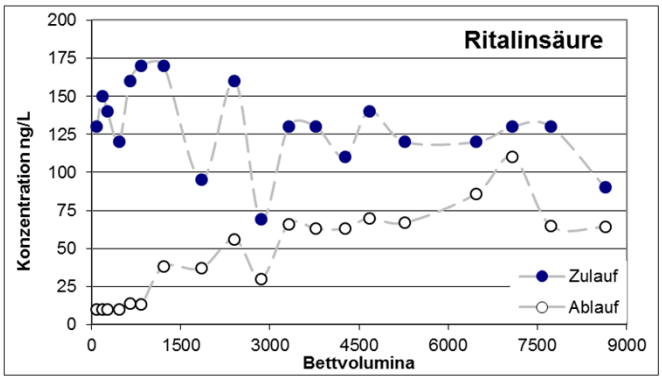

Clarithromycin
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

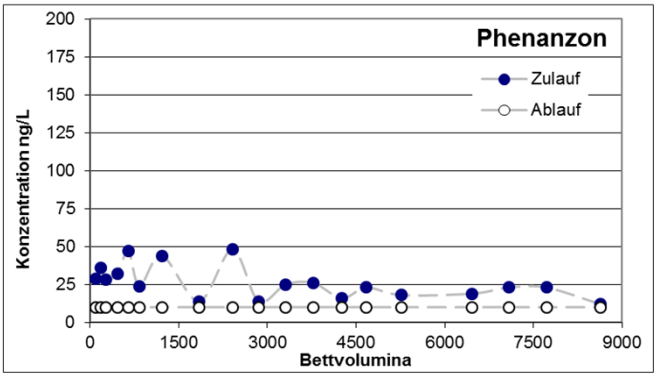

Carbamazepin
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

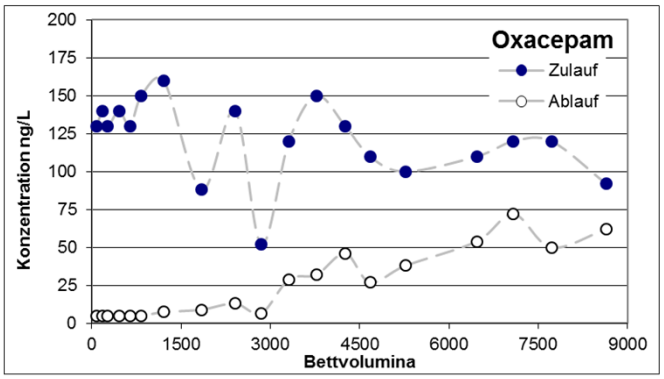

Trimetoprim
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

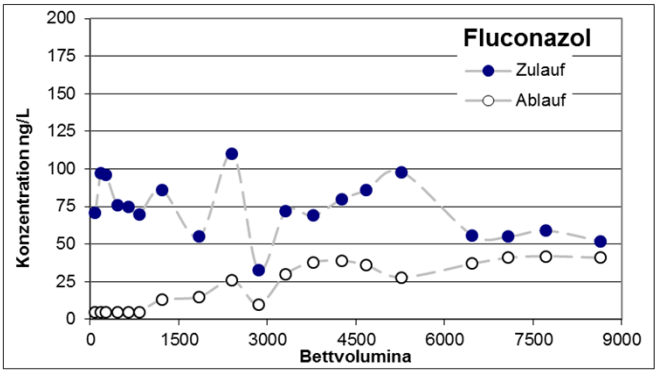

Venlafaxin
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

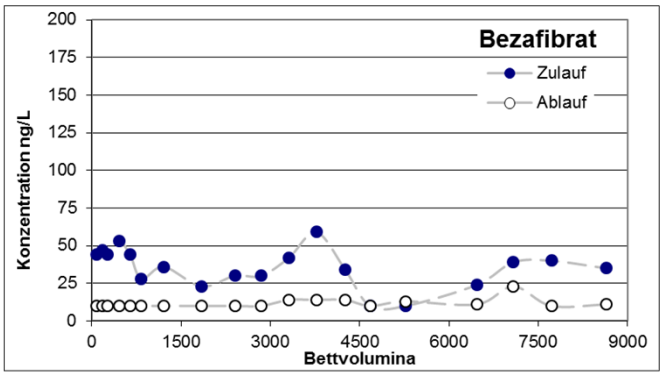

Propranolol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

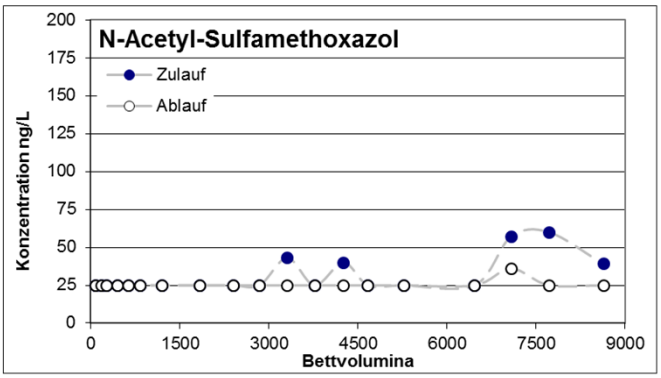

Ritalinsäure
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

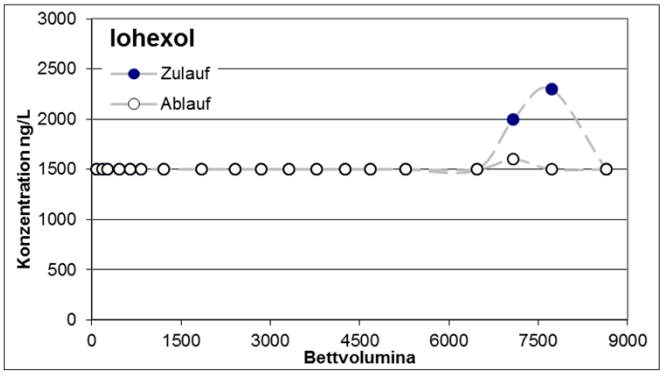

Phenanzon
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

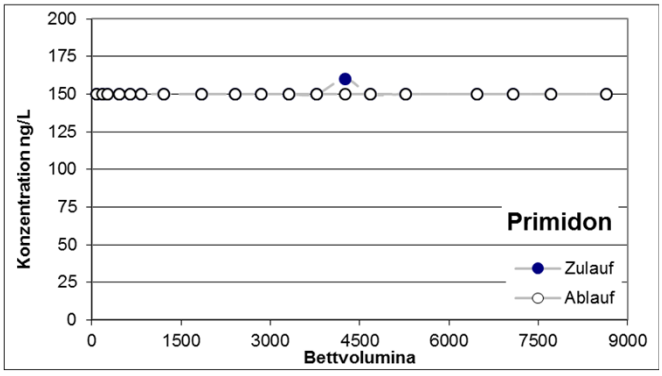

Oxacepam
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina


Fluconazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina


Bezafibrat
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

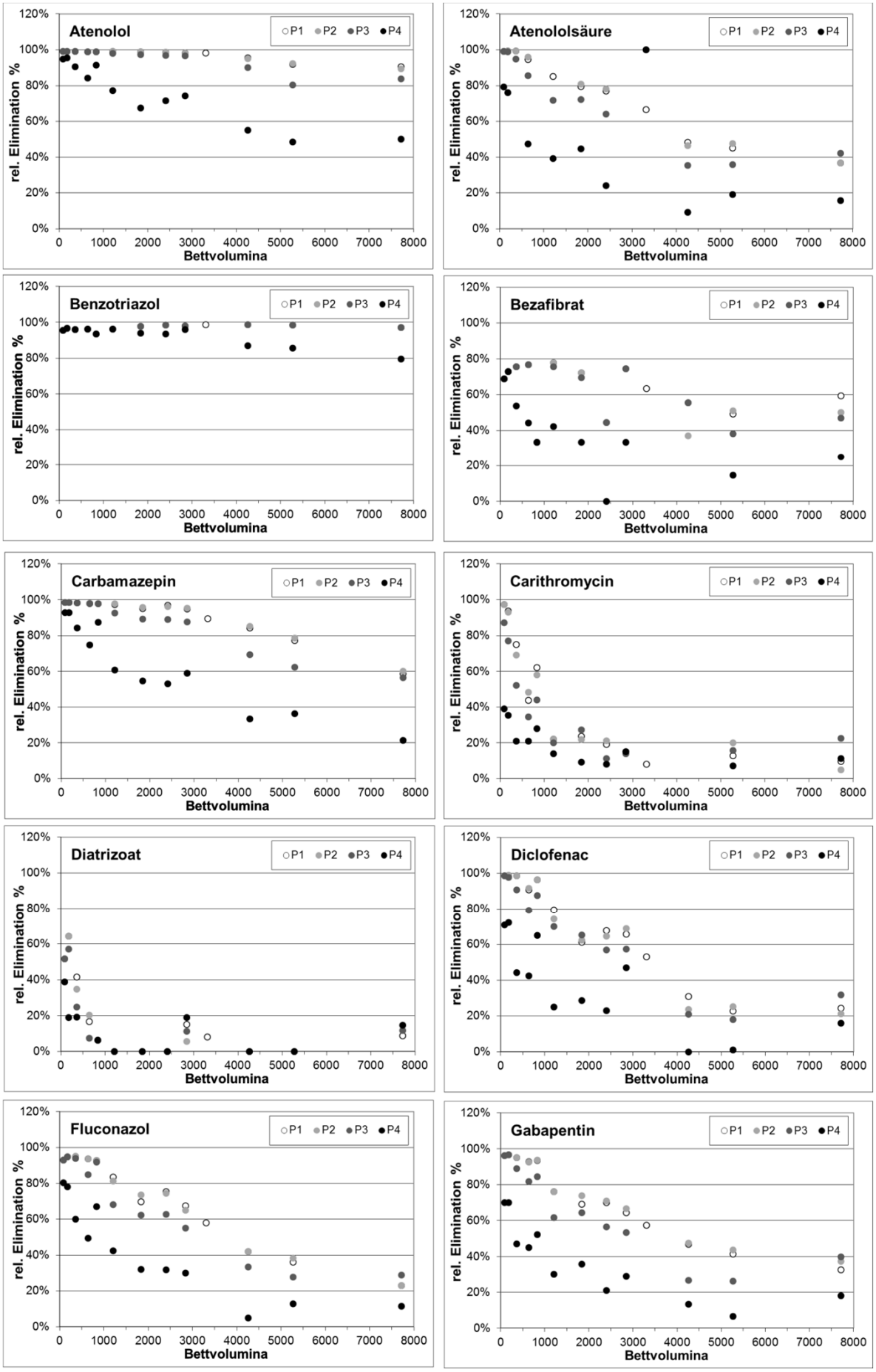

N-Acetyl-Sulfamethoxazol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

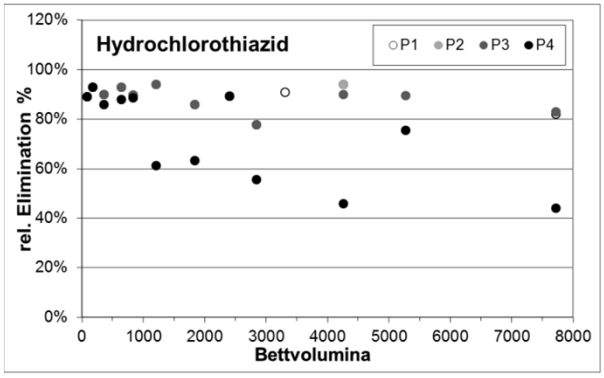

Iohexol
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

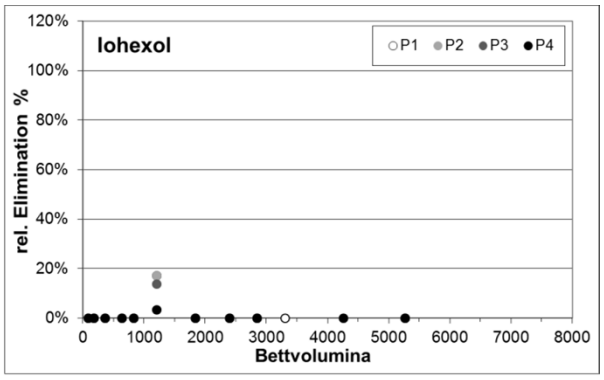

Primidon
Zulauf
Ablauf
Konzentration ng/L
Bettvolumina

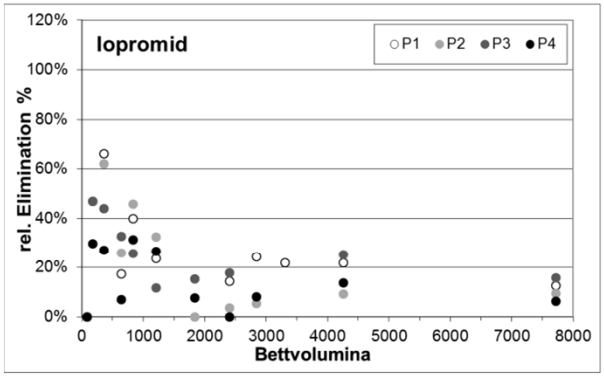
Relative Elimination

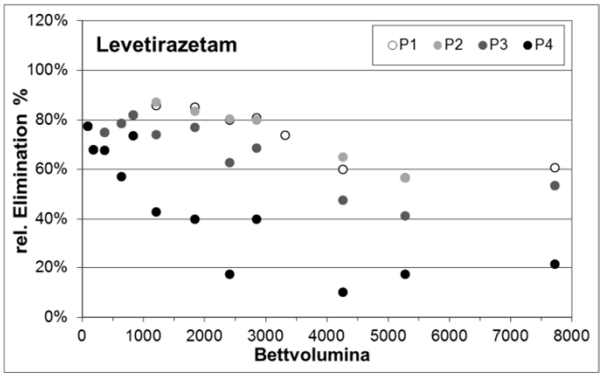
Stichproben

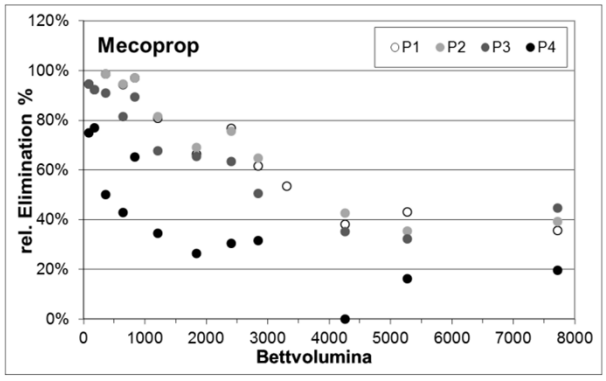

Atenolol
Atenololsäure
Benzotriazol
Bezafibrat
Carbamazepin
Carithromycin
Diatrizoat
Diclofenac
Fluconazol
Gabapentin
P1
P2
P3
P4
rel. Elimination %
Bettvolumina
0%
20%
40%
60%
80%
100%
120%
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000

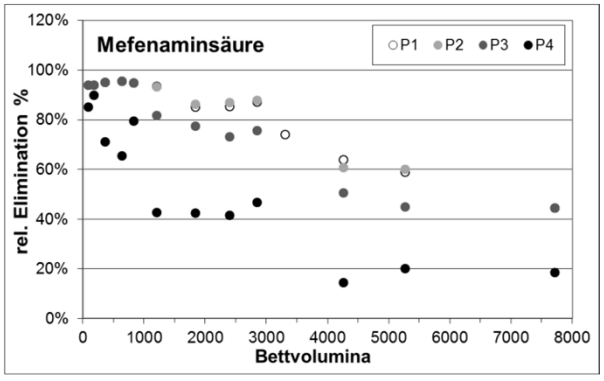

Hydrochlorothiazid
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

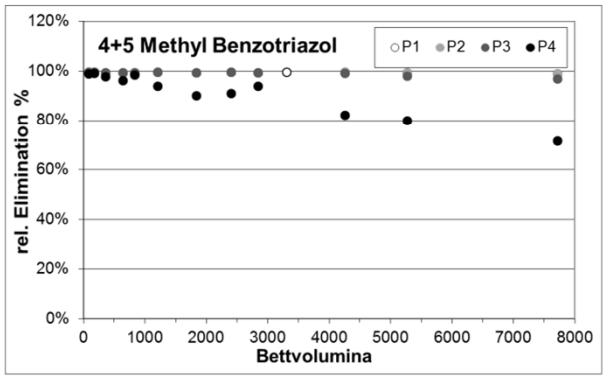

Iohexol
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

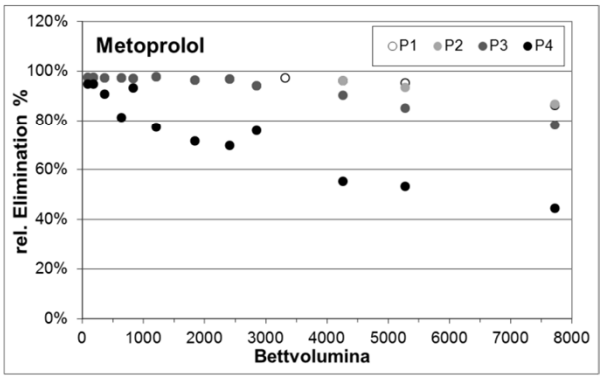

Iopromid
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

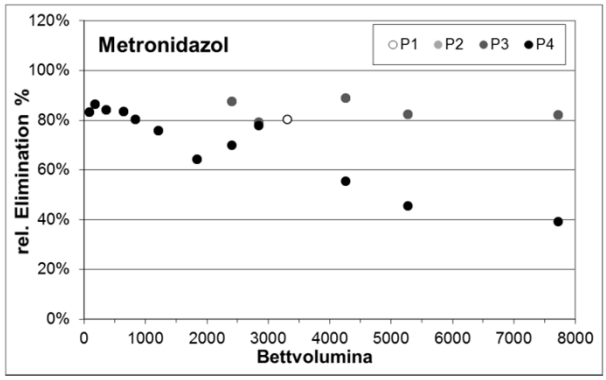

Levetirazetam
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

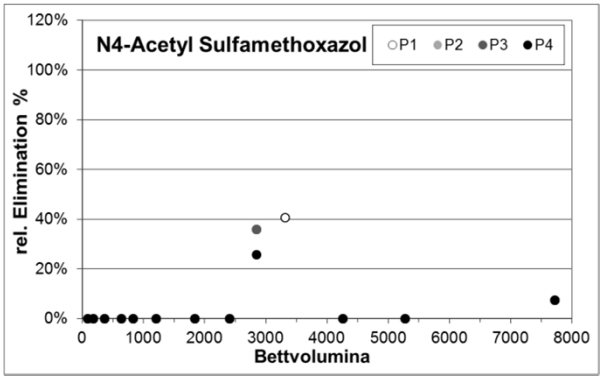

Mecoprop
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

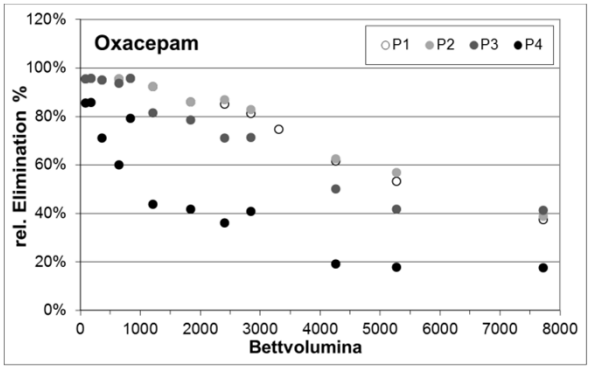

Mefenaminsäure
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

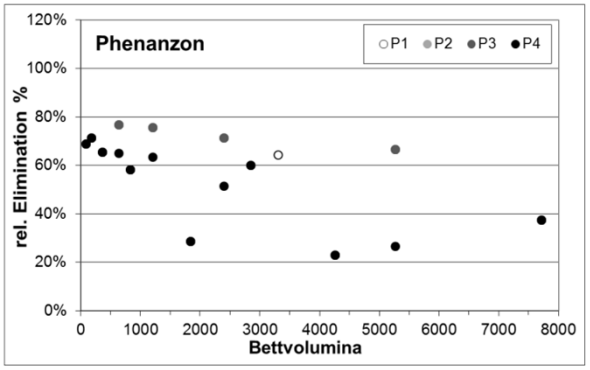

4+5 Methyl Benzotriazol
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

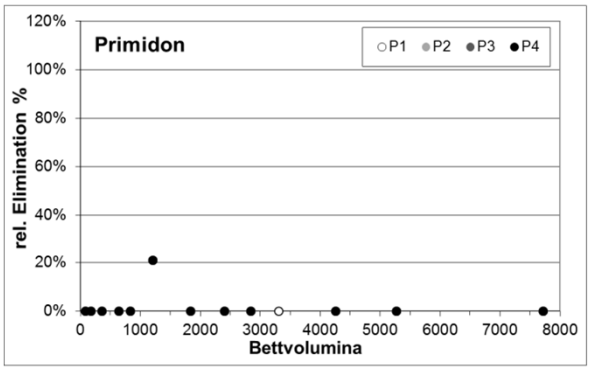

Metoprolol
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

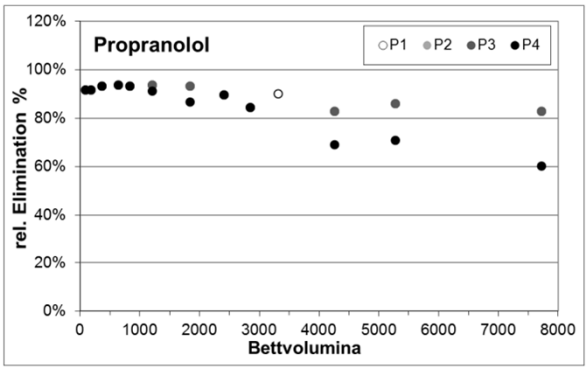

Metronidazol
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

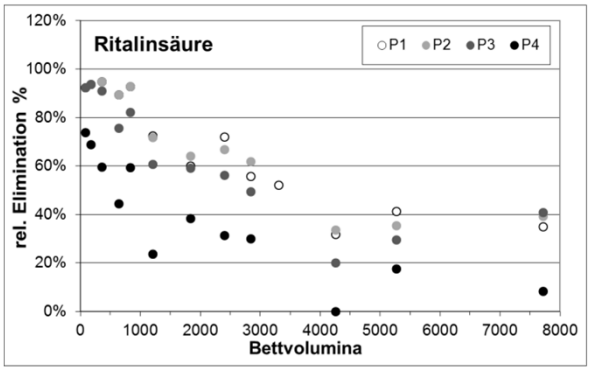

N4-Acetyl Sulfamethoxazol
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

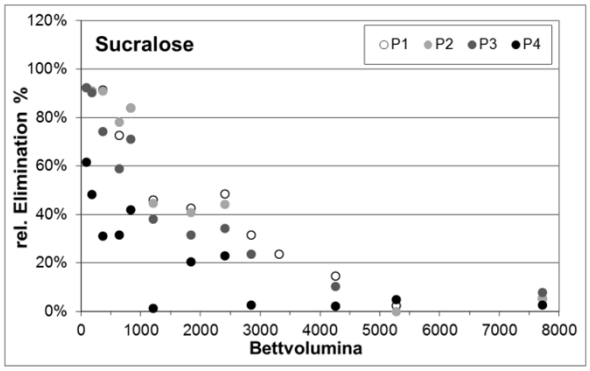

Oxacepam
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

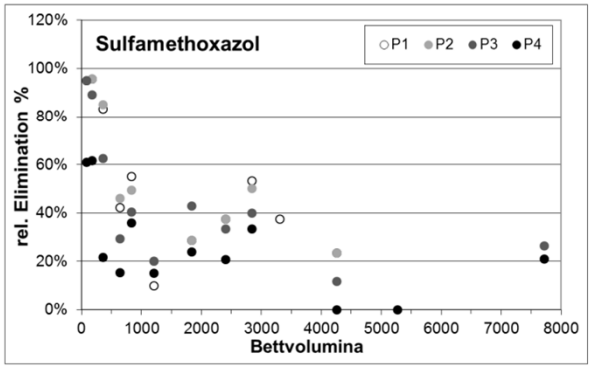

Phenanzon
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

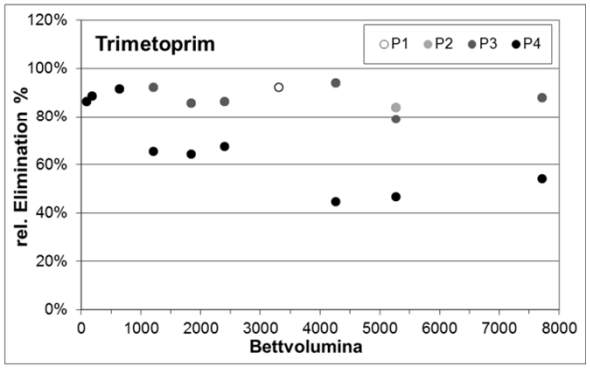

Primidon
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

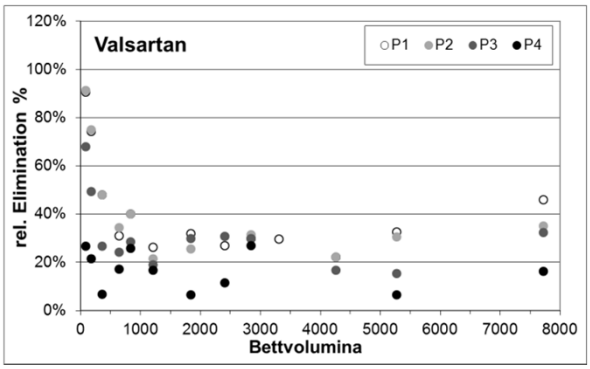

Propranolol
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

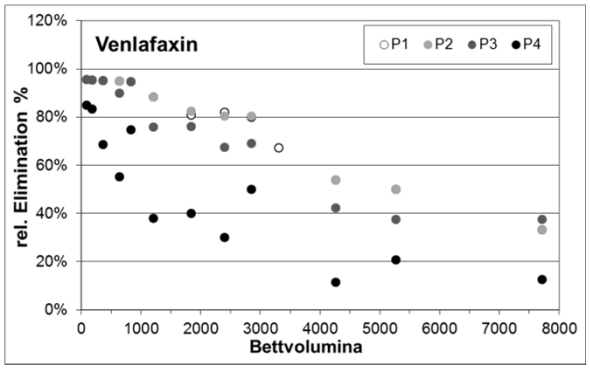

Ritalinsäure
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina


Sucralose
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina


Sulfamethoxazol
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

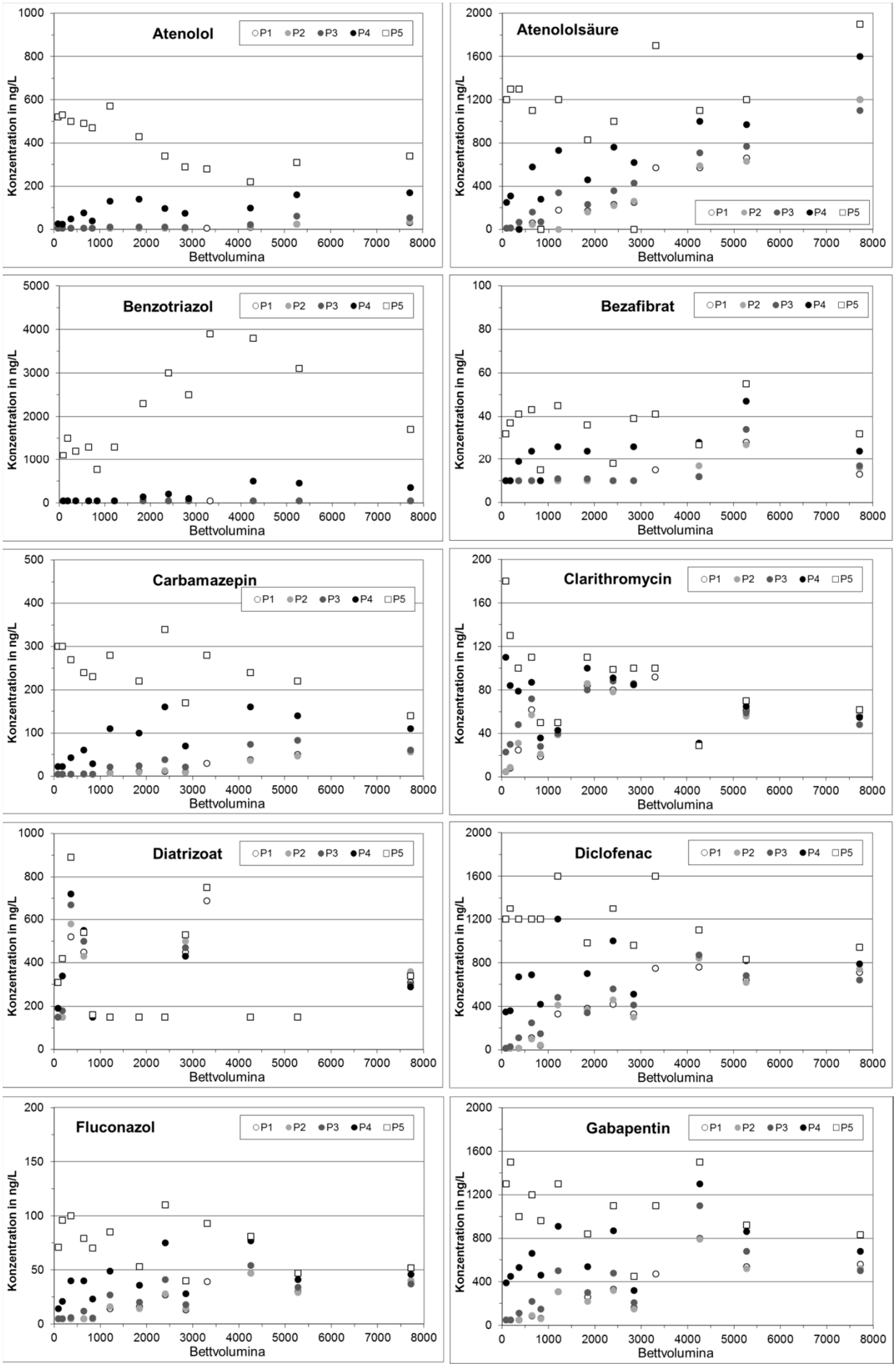

Trimetoprim
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

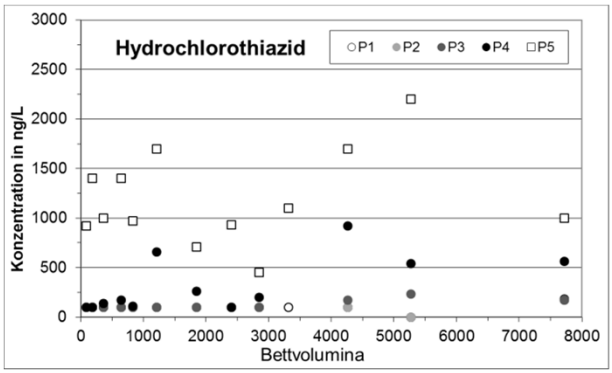

Valsartan
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

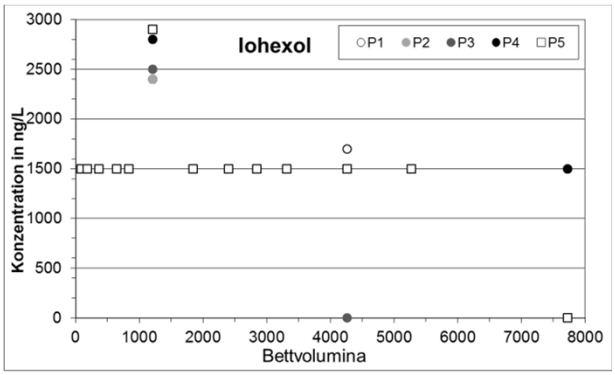

Venlafaxin
P1 P2 P3 P4
rel. Elimination %
Bettvolumina

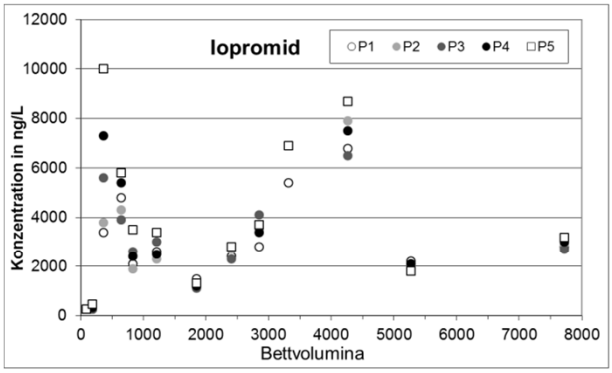
Zulaufkonzentrationen und Ablaufkonzentrationen

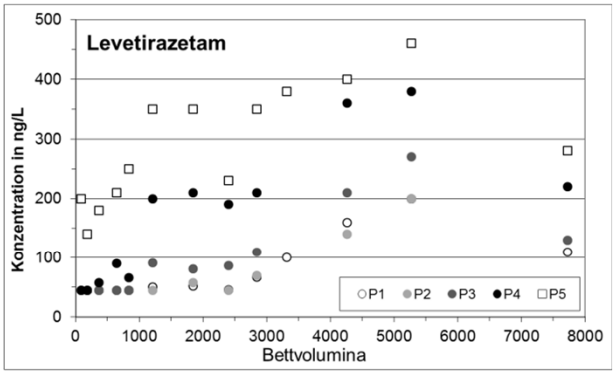
Stichproben

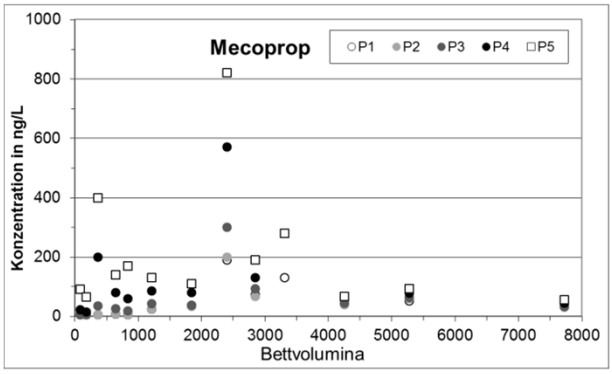

Atenolol
Atenololsäure
Benzotriazol
Bezafibrat
Carbamazepin
Clarithromycin
Diatrizoat
Diclofenac
Fluconazol
Gabapentin
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

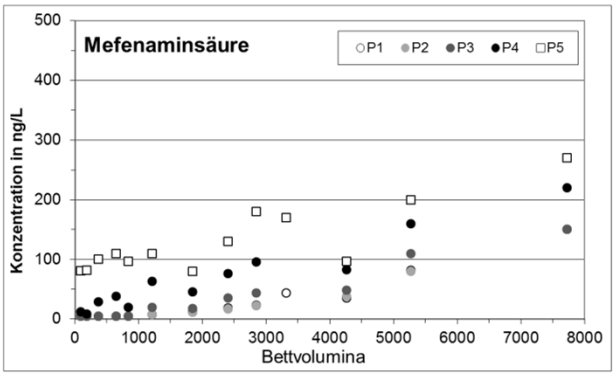

Hydrochlorothiazid
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

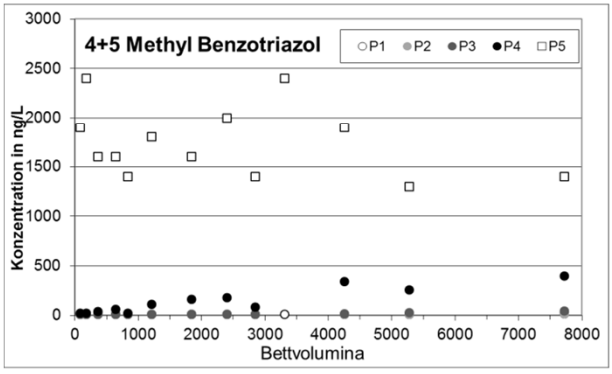

Iohexol
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

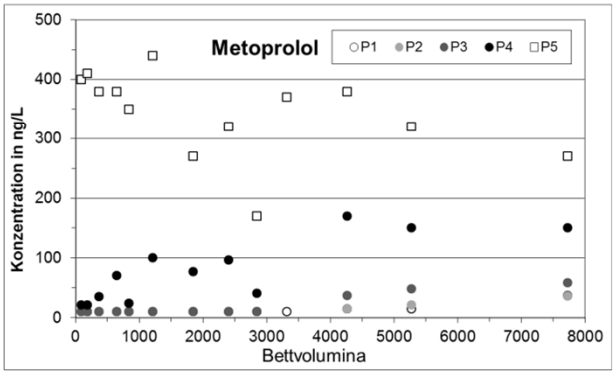

Iopromid
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

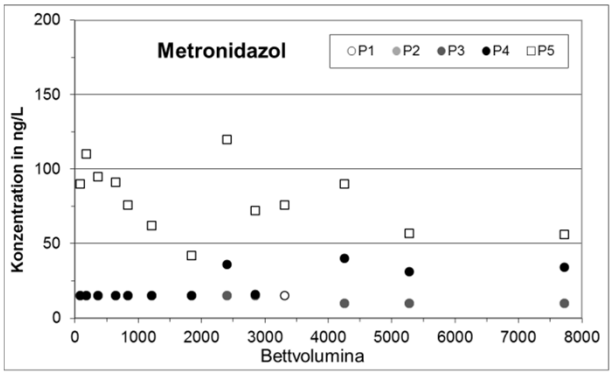

Levetirazetam
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

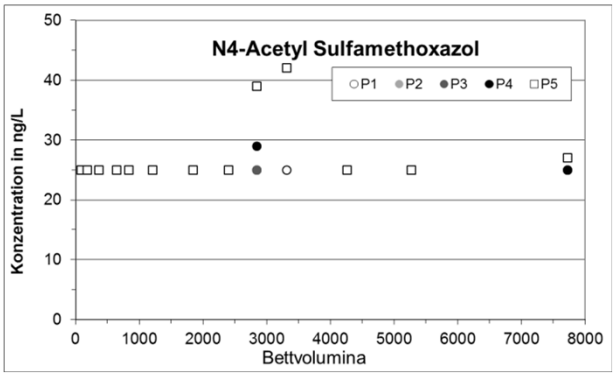

Mecoprop
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

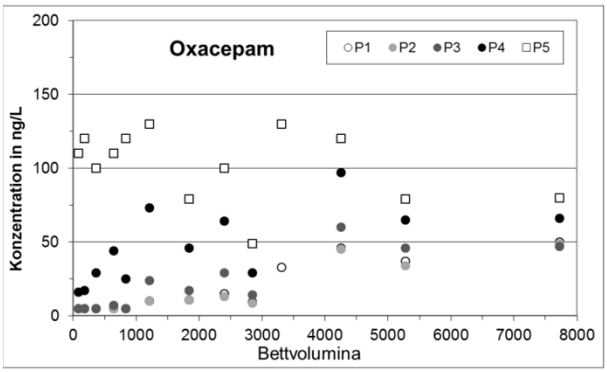

Mefenaminsäure
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

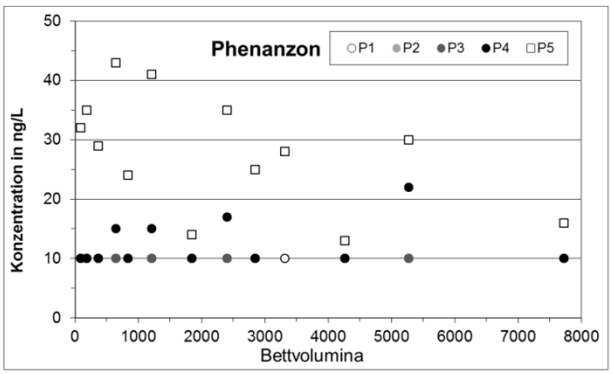

4+5 Methyl Benzotriazol
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

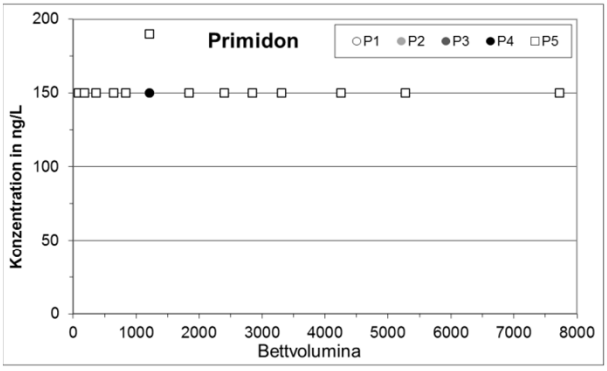

Metoprolol
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

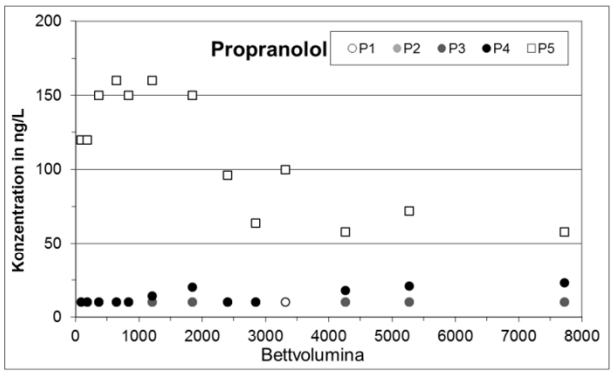

Metronidazol
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

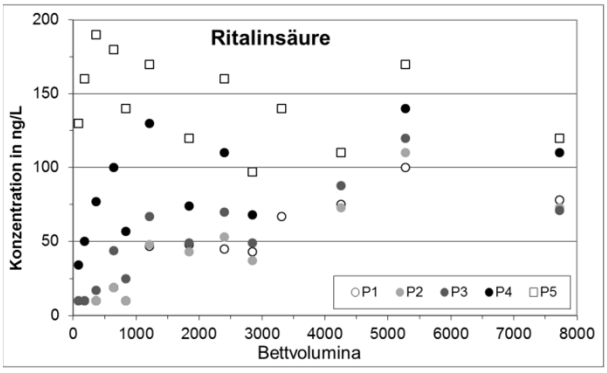

N4-Acetyl Sulfamethoxazol
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

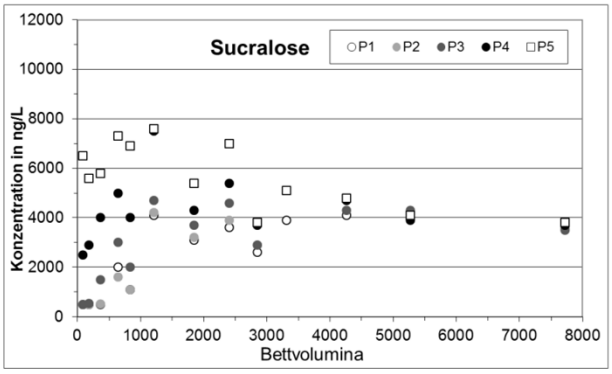

Oxacepam
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

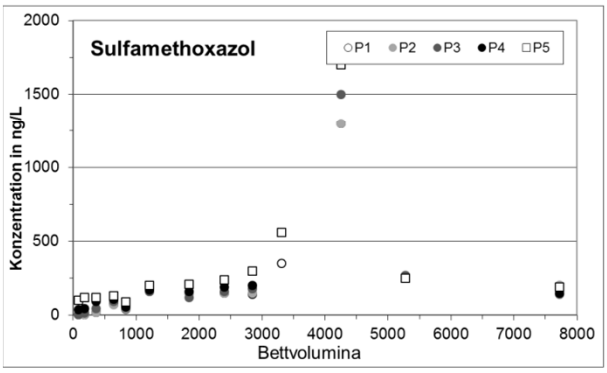

Phenanzon
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

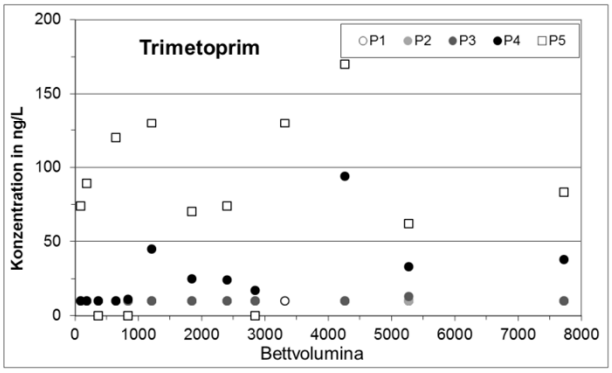

Primidon
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

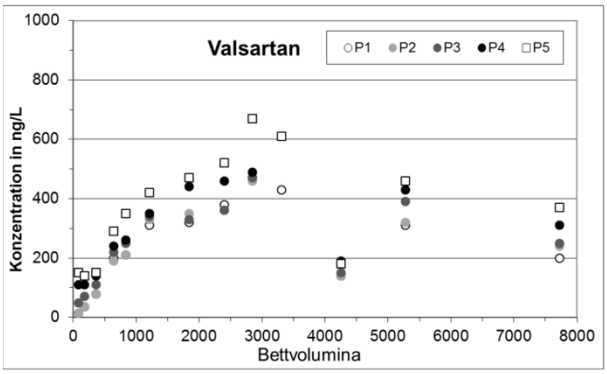

Propranolol
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina

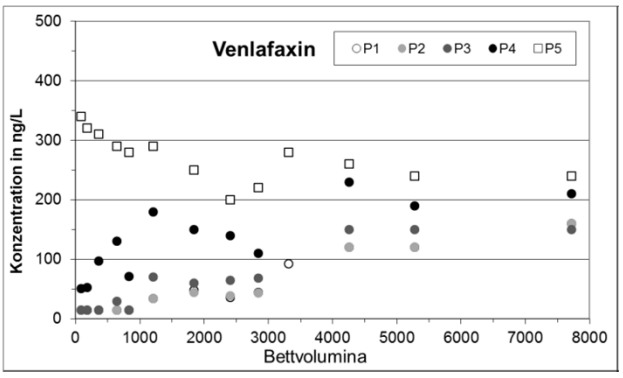

Ritalinsäure
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina


Sucralose
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina


Sulfamethoxazol
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina


Trimetoprim
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina


Valsartan
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina


Venlafaxin
P1 P2 P3 P4 P5
Konzentration in ng/L
Bettvolumina