

Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination

Redaktion P. Wunderlin (VSA)

Fachliche Begleitung D. Rensch (Projektleitung), Ch. Abegglen (VSA), D. Dominguez (früher AWA Bern, jetzt BAFU), Ch. Egli (AV Altenrhein), Y. LeGoaziou (früher Alpha WT jetzt BG), M. Schachtler (ARA Neugut), D. Pfund (ERZ), D. Urfer (RWB), D. Thonney (SIGE), A. Wittmer (Eawag), P. Wunderlin (VSA)

Die vorliegende Zusammenstellung der möglichen Konzepte und Methoden zur kontinuierlichen Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen zeigt, dass die UV-Absorbanz-Messung bei 254nm ein geeigneter Ersatzparameter für die Spurenstoffanalytik darstellt.

Es wird daher empfohlen das UV-Absorbanz-Signal bei 254nm im Zu- und Ablauf der Spurenstoffeliminationsstufe ($\Delta UV = (UV_{in} - UV_{out})/UV_{in}$), ergänzend zur periodischen Messung der Spurenstoffe, für die Überwachung der Reinigungsleistung zu messen. Dazu kann eine online Messung eingesetzt werden, entsprechende Sonden sind kommerziell verfügbar. Es ist aber auch möglich, durch periodische UV-Messungen von Sammelproben im Labor Informationen über den Spurenstoffabbau zu erhalten.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2
2. UV-Absorbanz bei 254nm	2
3. Electron Donating Capacity (EDC)	7
4. Fluoreszenz	8
5. Organische Substanz (DOC / CSB)	9
6. Weitere Konzepte	11
7. Gesamtfazit	13
8. Zentrale Sammlung und Ablage der Daten	14
9. Literaturverzeichnis	14

1) Einleitung

Ein wichtiger Aspekt bei der Umsetzung und dem Betrieb von weitergehenden Reinigungsstufen zur Spurenstoffelimination (nachfolgend MV-Stufe genannt) ist die Kontrolle der Reinigungsleistung und die Betriebsüberwachung. Im Idealfall könnte mittels robuster online Sonden oder einfach handhabbarer Testsysteme auf täglicher Basis überprüft werden, ob die MV-Stufe den gesetzlich vorgegebenen Reinigungseffekt von 80% gegenüber Rohabwasser (Gewässerschutzverordnung, GSchV, SR 814.20) einhält.

Es existieren bereits einige Erfahrungen in der Anwendung solcher Messverfahren im Zusammenhang mit der Spurenstoffelimination auf Abwasserreinigungsanlagen. Folgende Fragen sind aber noch offen: (i) mit welchen Parametern kann der Betrieb der Anlage überwacht werden?, (ii) gibt es bereits Erfahrungen aus Grossversuchen oder dem Betrieb von solchen Anlagen zu derartigen Mess- und Regelungskonzepten?, (iii) welche Methoden sind sinnvoll und zukunftssträftig?, oder (iv) Wo besteht Forschungsbedarf?

In diesem Dokument wird eine Auslegeordnung der aktuell vorhandenen Konzepte präsentiert, mit einer Einschätzung des jeweiligen Potentials. Es werden zudem die offenen Punkte und Fragestellungen identifiziert, um diese Aspekte in künftigen Projekten gezielt untersuchen zu können.

Folgende Verfahren werden detailliert erläutert: **(i) UV-Absorbanz, (ii) electron donating capacity (EDC), (iii) Fluoreszenz, (iv) DOC/CSB**. Das Prinzip dieser Konzepte ist jeweils sehr ähnlich: Es wird eine Alternative zur Spurenstoffanalytik verwendet, welche einfacher und kostengünstiger zu messen ist.

Zusätzlich zu den oben genannten Verfahren werden **weitere mögliche Konzepte (v)** dargelegt, welche sich aktuell nicht direkt für die Betriebsüberwachung eignen, aber die oben genannten Verfahren ergänzen können (wie die Berücksichtigung der konventionellen Betriebsparameter), in Zukunft interessant werden können (wie ökotoxikologische online-Sonden), oder sich eher bezüglich der Überwachung von sicherheitstechnischen Aspekten eignen (z.B. Überwachung der gelösten Ozonkonzentration im Ablauf bzw. in der Abluft).

2) UV-Absorbanz bei 254nm

Messprinzip. Für die Absorbanz der UV-Strahlen bei 254 nm sind organische Stoffe (DOC) mit spezifischen Eigenschaften im gereinigten Abwasser verantwortlich. So werden insbesondere die organischen Stoffe mit funktionellen Gruppen, d.h. mit hohen Elektronendichten (z.B. aromatische Moleküle) detektiert. Diese Stoffe werden gut durch Ozon oxidiert (Chon et al., 2015). Substanzen mit diesen Eigenschaften scheinen zudem auch sehr gut an die Aktivkohle zu adsorbieren (Altmann et al., 2015).

Allgemein gilt, dass durch die Elimination der Spurenstoffe - entweder durch Oxidation oder Sorption - die Molekülstrukturen (Aromaten) zerstört beziehungsweise aus dem Wasser entfernt werden, wodurch auch die UV-Absorbanz reduziert wird. Durch die kontinuierliche Messung des UV-Signals im Zu- und Ablauf der MV-Stufe und der Ermittlung der Absorbanzabnahme kann daher die Reinigungsleistung relativ einfach überwacht werden (schematisch dargestellt in Abb. 1). Wie stark die Absorbanz durch die MV-Stufe reduziert werden kann, ist abhängig von der dosierten Ozonmenge (Abb. 2), der dosierten Aktivkohlemenge, sowie der Standzeit eines GAK-Filters (Abb. 3). Die UV-Messungen in Abb. 3 wurden mittels Sammelproben im Labor erhoben. Es zeigt sich, dass die UV-Messung von Sammelproben im Labor eine vielversprechende Alternative zur online-

(Schachtler und Hubaux, 2016), PAK-Stufe ARA Bachwis in Herisau, Ozonung in Bad-Sassendorf). Dieses Messverfahren kann daher als zuverlässig und mittlerweile gut erprobt eingestuft werden.

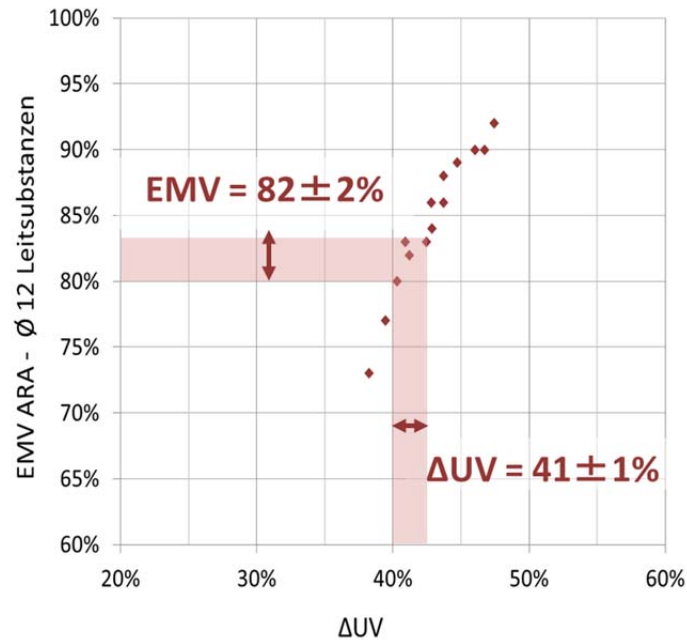


Abbildung 2. Korrelation der Spurenstoffelimination (12 Leitsubstanzen; gemäss Verordnung des UVEK) und der UV-Absorbanzabnahme bei 254nm durch die Ozonung auf der ARA Neugut (Quelle: Schachtler und Hubaux, 2016a).

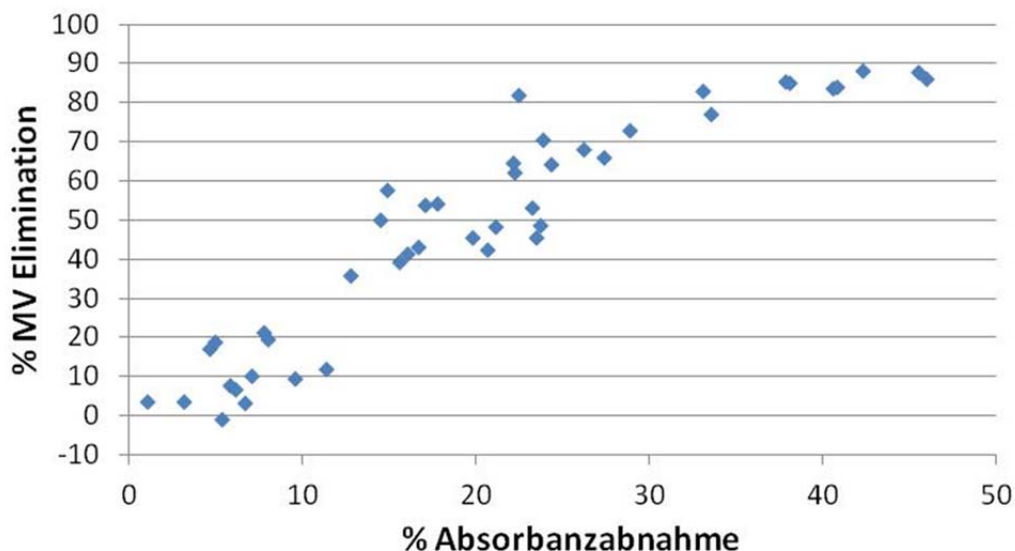


Abbildung 3. Zusammenhang zwischen der Spurenstoffelimination (12 Leitsubstanzen; gemäss Verordnung des UVEK) und der UV-Absorbanzabnahme bei 254nm durch die GAK-Filtration: ab einer UV-Absorbanzabnahme von 30% werden die Spurenstoffe zu mehr als 80% eliminiert. Off-line Messungen aus dem GAK-Versuch auf der ARA Bülach-Furt: GAK Filter, GAK Filter mit Teillast, Referenz Filter, Gesamtablauf ARA (Quelle: Gewässerschutzlabor AWEL ZH).

Anwendungsbereich. Der Einsatz der UV-Absorbanzmessung ist sowohl bei der Ozonung als auch bei den Aktivkohle-Verfahren (GAK und PAK) erprobt. Zum Einsatz bei Pulveraktivkohle-Stufen ist anzumerken, dass dies lediglich bei nachgeschalteten Verfahren wie dem „Ulmer-Verfahren“ (d.h. der Nachklärung nachgeschalteter Kontaktreaktor mit Sedimentation) oder der Direktdosierung auf den Sandfilter möglich ist, nicht aber bei der direkten Dosierung von PAK in die biologische Stufe. Die Messung der UV-Absorbanz im Zulauf zur biologischen Reinigungsstufe ist auf Grund von zu vielen Interferenzen aus der Hintergrundmatrix nicht möglich.

Das UV-Signal kann auch als „Schnelltestverfahren“ für die Vorauswahl von verschiedenen Pulveraktivkohleprodukten in sogenannten Rührversuchen verwendet werden (z.B. Zietzschmann et al., 2014). In Abb. 4 ist die Elimination von Candesarten und Irbesartan – zwei der zwölf Leitsubstanzen zur Überprüfung der gesetzlich geforderten Reinigungsleistung (gemäss Verordnung des UVEK) – gegen die UV-Absorbanzabnahme aufgetragen (Böhler et al., 2016). Bei einer höheren Spurenstoffelimination tritt auch eine stärkere UV-Absorbanzabnahme auf, während bei einer geringen Spurenstoffelimination auch die UV-Absorbanzabnahme weniger stark ausfällt. Auf diese Weise kann- ohne direkte Spurenstoffmessungen - die Eliminationseffizienz unterschiedlicher Aktivkohleprodukte für ein spezifisches Abwasser getestet werden.

Zuverlässigkeit, Wartung, Handhabung. Die Korrelation zwischen den Spurenstoffen und der UV-Absorbanz ist sehr abwasserspezifisch. Auch eine gewisse Saisonalität könnte durch eine veränderte Abwasserzusammensetzung auftreten. Die Datenlage ist aber gegenwärtig noch zu gering, um einen möglichen Einfluss abschliessend beurteilen zu können. Ein periodischer Abgleich mit den Spurenstoffmessungen ist aber notwendig.

Die Messung ist relativ einfach und gut reproduzierbar. Kritisch ist die Probenaufbereitung, d.h. die der Messung vorangehende Filtration. Bei Sonden, die der Ozonung nachgeschaltet sind, wuchs der Filter zu, was zu einem unstablen Messsignal geführt hat. Gemäss Versuchen von Schachtler und Hubaux (2016) auf der ARA Neugut ist für eine stabile UV-Messung eine Vorfiltration nicht notwendig, wenn die Messzelle regelmässig (idealerweise automatisch) gereinigt wird. Erfahrungen aus Baden-Württemberg zeigen, dass bei einer PAK-Stufe eine Vorfiltration empfohlen ist, da insbesondere bei Regenwetter ein erhöhter Feststoffabtrieb aus der Nachklärung zu ungenauen Messergebnissen führen kann. Obwohl dies durch gewisse Sonden automatisch kompensiert werden kann, empfiehlt sich bei (periodisch) erhöhten Feststoffkonzentrationen im Ablauf der Nachklärung die Verwendung eines Filters vor der UV-Messzelle, womit auf eine automatische Trübungskompensation verzichtet werden kann.

Einsatz als Steuer- und Regelparameter. Auf der ARA Neugut wurden verschiedene Steuer- und Regelungskonzepte untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Ozondosierung anhand des UV-Signals im Zulauf zum Ozonreaktor sehr gut funktioniert (Fleiner, J. Masterarbeit, 2015). Auf diese Weise kann aber die Spurenstoffelimination nicht überwacht werden. Eine zusätzliche UV-Messung im Ablauf der Ozonung (ΔUV) ermöglicht – neben einer kontinuierlichen Überwachung der Reinigungsleistung – eine bedarfsgerechte Ozondosierung bei einer konstanten MV-Elimination (BEAR-Strategie nach Schachtler und Hubaux, 2016a und 2016b).

Bei der Direktdosierung von PAK auf den Filter ist die UV-Absorbanzmessung im Zu- und Ablauf des Filters (ΔUV) ebenfalls geeignet, da das System dynamischer ist als das „Ulmer-Verfahren“. Ein ungewolltes Aussteigen der PAK-Dosierung könnte damit relativ schnell erkannt werden.

In einer Studie auf der Kläranlage Mannheim (Ulmer Verfahren) konnte gezeigt werden, dass bei gleicher dosierter Kohlemenge das ΔUV -Signal bei verdünntem Abwasser (d.h. geringe UV-

Absorbanz im Zulauf der MV-Stufe) deutlich stärker abnahm (d.h. grösseres ΔUV), als bei Abwasser mit höherer „Eingangsabsorbanz“ (Neef, 2015). Dies deutet darauf hin, dass eine Regelung der PAK-Dosierung über die Absorbanz-Abnahme auch beim Ulmer Verfahren ein gewisses Potential aufweist.

Offene Fragen, Optimierungspotential. Für eine stabile UV-Messung ist nach wie vor ein Augenmerk auf die Aufbereitung der Probe zu legen, wie beispielsweise eine Vorfiltration bei erhöhten GUS-Ablaufwerten. Gemäss den Erfahrungen aus Hubaux und Schachtler (2016a) ist eine stabile ΔUV -Messung bei einer Ozonung aber ohne Probleme möglich.

Kommerziell vorhandene Produkte. Es existieren verschiedene Produkte auf dem Markt.

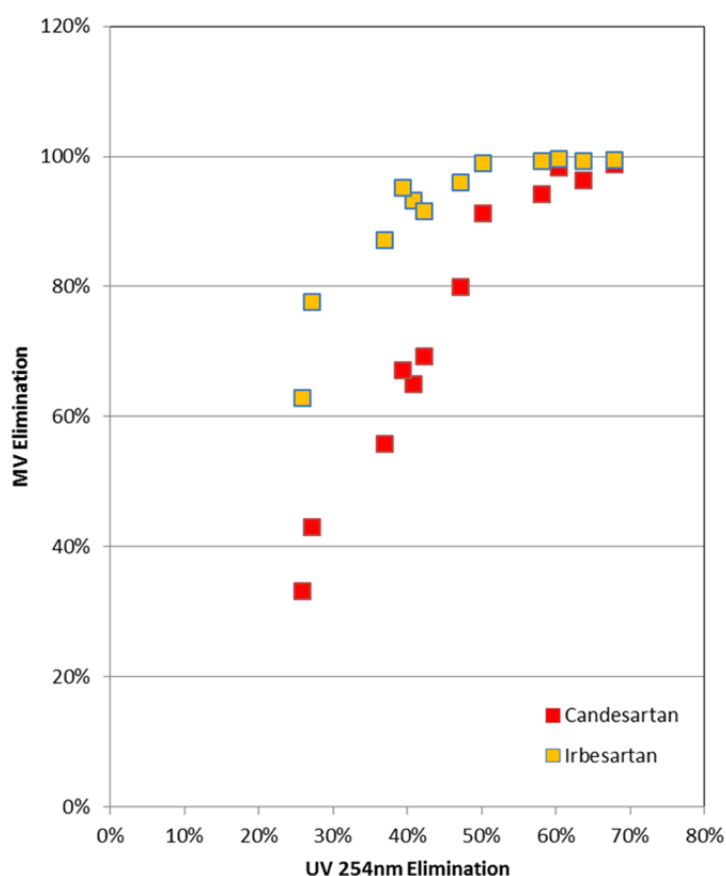


Abbildung 4. Schüttelversuche mit biologisch gereinigtem Abwasser des Abwasserverbands Glarnerland und Pulveraktivkohle (6 verschiedene PAK-Produkte bei je 15mg/L und 30mg/L). Die Eliminationsleistung der beiden Spurenstoffe Candesartan und Irbesartan, sowie der UV-Absorbanz wurden zu Beginn der Versuche und nach 24 Stunden Kontaktzeit ermittelt (Quelle: Böhler et al., 2016).

Fazit UV-Messung. Die ΔUV -Absorbanzmessung (d.h. im Zu- und Ablauf des MV-Verfahrens) zur Überprüfung des Reinigungseffekts (sowie als möglicher Steuer-/Regelparameter für die Ozon- und PAK-Dosierung) hat sich als sehr vielversprechend erwiesen. Einerseits ist die Korrelation zwischen der Absorbanz- und Spurenstoffabnahme über die MV-Stufe recht gut, und andererseits hat sich die Anwendung im grosstechnischen Massstab bewährt. Eine stabile online UV-Messung ist ohne Probleme möglich. Ein Augenmerk ist aber noch auf die Aufbereitung der Probe, wie beispielsweise eine Vorfiltration bei erhöhten GUS-Ablaufwerten, zu legen (v.a. bei PAK-Anlagen).

3) Electron Donating Capacity (EDC)

Messprinzip. Wie bei der UV-Absorbanz handelt es sich bei der electron donating capacity (EDC) um einen Ersatz für die Spurenstoffanalytik. Dieser Parameter ist ein Mass für das Potential zur Elektronenabgabe und somit ein Mass dafür, wie gut die im gereinigten Abwasser enthaltenen Stoffe oxidiert werden können. Es geht dabei hauptsächlich um Stoffe mit spezifischen funktioniellen Gruppen (Phenol-Gruppen), welche durch Ozon oxidiert werden. Der Abbau dieser Stoffgruppen korreliert dabei direkt mit dem Abbau der Spurenstoffe (Lee and von Gunten, 2010; Chon et al., 2015). Daraus folgt, dass im Zulauf zur MV-Stufe die EDC grösser ist als im Ablauf (Abbildung 5). Wie stark die EDC durch die MV-Stufe reduziert werden kann, ist abhängig von der dosierten Ozonmenge.

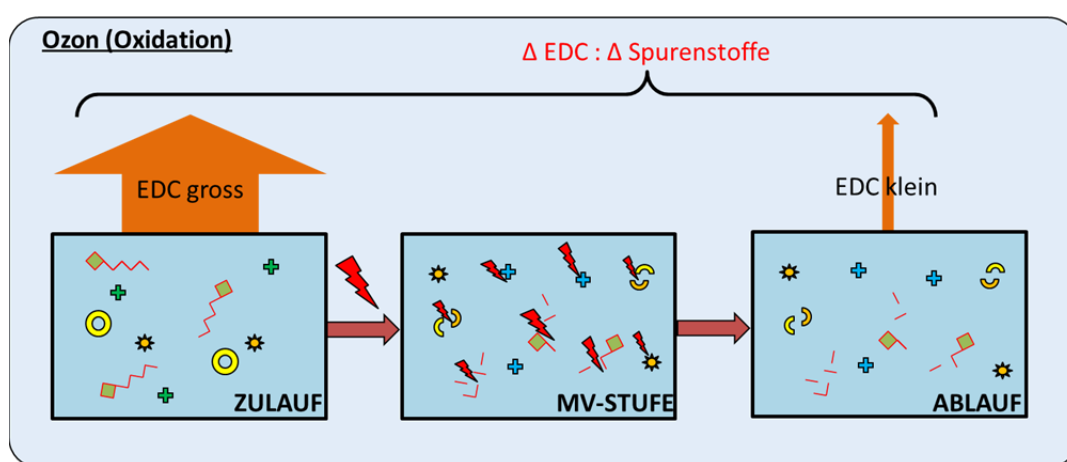


Abbildung 5. Schematische Darstellung des Konzepts der EDC-Abnahme für die Ozonung. Für die Aktivkohleanwendung mit Abwasser wurde dieses Verfahren noch nicht untersucht.

Erfahrungen. Dieses Konzept wurde bis anhin lediglich im Zusammenhang mit der Ozonung in einer Labor-Studie auf das Abwasser übertragen (Chon et al., 2015). Es hat sich gezeigt, dass eine gute Korrelation zwischen der EDC- und der Spurenstoffabnahme besteht. Dieses Signal scheint aber bei geringen Ozondosen ($<0.25\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$) sensitiver zu sein, als bei höheren Dosen ($0.25\text{-}1.45\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$). Eine Erklärung dafür ist die grössere EDC jener Stoffe, welche mit Ozon gut abbaubar sind. Dies kann für die Anwendung auf Kläranlagen limitierend sein, da die Ozondosen in der Regel höher (bei $0.4\text{-}0.6\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$) und somit in einem Bereich liegen, wo das Signal nicht mehr allzu sensitiv ist.

Interessant scheint die Kombination der EDC- mit der UV-Messung: Es hat sich gezeigt, dass dadurch eine Aussage über die Bromatbildung gemacht werden kann (Chon et al., 2015).

Die EDC-Messung wurde jedoch noch nicht im grosstechnischen Massstab angewandt, da ein Messgerät dafür zuerst noch optimiert werden muss.

Anwendungsbereich. Dieses Konzept wurde im Abwasserbereich erst für die Ozonung im Labor-massstab getestet. Es ist daher unklar, wie es sich bei PAK-Systemen verhält. Für PAK-Stufen würde es sich lediglich dann lohnen, wenn die EDC-Messungen einfacher und sensitiver wären als die UV-Absorbanzmessungen. Da neben der Elimination der Spurenstoffe zusätzlich eine Aussage über die Bromatbildung gemacht werden kann, ergäben sich Vorteile für die Anwendung bei der Ozonung. Die Sensitivität der Messung könnte jedoch auf Grund der im Abwasserbereich üblicherweise eingesetzten Ozondosen eingeschränkt sein.

Zuverlässigkeit, Wartung, Handhabung. In der Studie von Chon et al. (2015) wurde ein neues Verfahren zur EDC-Bestimmung entwickelt und angewandt. Wie sich diese Messung auf eine ARA transferieren lässt, ist noch offen.

Einsatz als Steuer- und Regelparameter. Hierzu bestehen noch keine Erfahrungen.

Offene Fragen, Optimierungspotential. Aktuell ist noch unklar, wie gut sich dieses Konzept auf den grosstechnischen Massstab übertragen lässt.

Kommerziell vorhandene Produkte. Das Messverfahren ist noch nicht kommerziell verfügbar.

Fazit EDC-Messung. *Das EDC-Verfahren birgt ein gewisses Potential, da angesichts der Erkenntnisse aus Chon et al. (2015) - in Kombination mit einer UV-Absorbanzmessung - für eine Ozonung eine Aussage über eine allfällige Bromatbildung gemacht werden kann. Das Konzept befindet sich aber noch im Forschungsstadium und die Messung ist noch nicht kommerziell verfügbar. Es lohnt sich, dieses Konzept im Auge zu behalten und allenfalls in kommenden Projekten mit zu berücksichtigen.*

4) Fluoreszenz

Messprinzip. Die Anregung der im gereinigten Abwasser gelösten organischen Stoffe wird durch die Einstrahlung von Licht (z.B. bei 254 nm; Gerrity et al., 2012) erreicht. Die Wasserprobe emittiert daraufhin ein charakteristisches Fluoreszenzspektrum, das detektiert werden kann. Durch die Oxidation (oder Adsorption an Kohle) der Spurenstoffe werden die Molekülstrukturen verändert (bzw. werden die Moleküle aus dem Wasser entfernt beim Einsatz von Aktivkohle), was zu einer Änderung des Fluoreszenzspektrums führt (Abbildung 6).

Erfahrungen. Diese Methode ist im Zusammenhang mit der Überprüfung des Reinigungseffekts von MV-Stufen auf ARA noch nicht intensiv untersucht worden. In einer Studie (Gerrity et al., 2012) wurde eine Korrelation zwischen Fluoreszenz- und Spurenstoffabnahme für die Ozonung untersucht. In einem noch laufenden Projekt an der Technischen Universität (TU) Wien kommt die Fluoreszenz-Spektroskopie zur Prozesssteuerung der Ozonung und der GAK zum Einsatz (Kornfeind et al., 2015).

Gemäss Henderson et al. (2009) ist die Sensitivität der Fluoreszenzmessung um 10-1000mal besser als die der UV-Absorbanzmessung.

Anwendungsbereich. Die Fluoreszenzmessung wird routinemässig angewandt, um Algenblüten in Seen zu detektieren (über die Messung des Chlorophylls). Sie kommt ebenfalls in einem aktuell laufenden Projekt zur Spurenstoffelimination auf ARAs zum Einsatz (Kornfeind et al., 2015).

Zuverlässigkeit, Wartung, Handhabung. Diesbezüglich kann keine Aussage gemacht werden, da die Erfahrungen fehlen.

Einsatz als Steuer- und Regelparameter. Auch hier ist aufgrund fehlender Erfahrungen keine Aussage möglich.

Offene Fragen, Optimierungspotential. Es fehlen zum heutigen Zeitpunkt die Erfahrungen, um kritische Punkte oder ein Optimierungspotential zu erkennen. Insbesondere sind folgende Punkte relevant: (i) Kalibrationsaufwand, (ii) Anwendungsbereich, (iii) saisonale Einflüsse, (iv) Messauflösung, (v) Empfindlichkeit, (vi) Messgenauigkeit, etc.

Kommerziell vorhandene Produkte. Aktuell unklar.

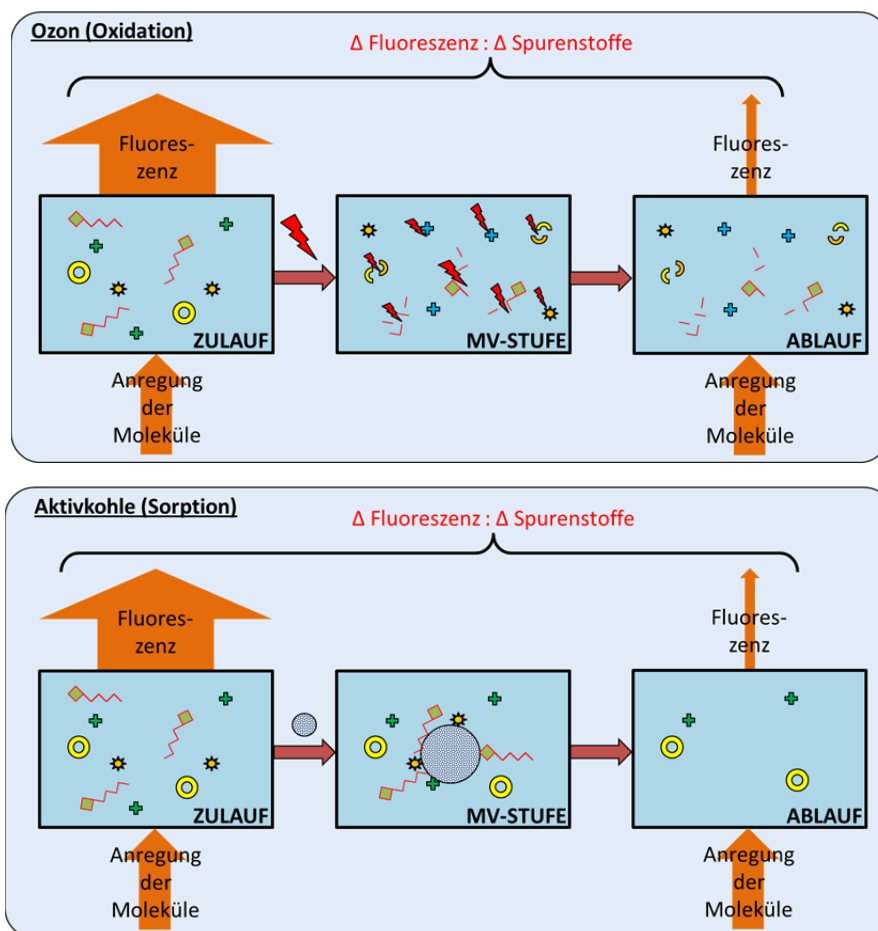


Abbildung 6. Schematische Darstellung des Konzepts „Fluoreszenzabnahme“ für die Ozonung (oben) und die Aktivkohle (unten). Zum besseren Verständnis: Vor der MV-Behandlung ist die Fluoreszenz gross (d.h. es werden viele Substanzen angeregt, die dann Licht im Fluoreszenz-Bereich emittieren), während nach der Behandlung die Fluoreszenz gering ist (d.h. ein Grossteil der Substanzen wurde durch die MV-Behandlung eliminiert).

Fazit Fluoreszenz-Messung. Die Fluoreszenzmessung verfolgt einen analogen Ansatz zur UV-Absorbanzmessung. Die Vor-/Nachteile der Methode sind aber noch wenig bekannt, da dieses Messprinzip noch nicht im Abwasserbereich (Pilot-/Vollmassstab) eingesetzt wurde bzw. liegen die Erfahrung und Erkenntnisse noch nicht vor. Diese Methode müsste daher gewichtige Vorteile gegenüber der UV-Absorbanzmessung aufweisen, um für den Einsatz auf ARA interessant zu sein.

5) Organische Substanz (DOC / CSB)

Messprinzip. In verschiedenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass durch die Zugabe von Aktivkohle zu gereinigtem Abwasser nicht nur die Spurenstoffe, sondern auch die übrigen organischen Stoffe (auch als Summenparameter „DOC“ oder „CSB“ bekannt) bis zu 40-50% reduziert werden können, da sie sich an die Oberflächen der Kohle anlagern (Böhler et al., 2012). Durch die Behandlung mit Ozon wird der DOC hingegen nicht substantiell abgebaut, da Ozon hauptsächlich mit elektronenreichen Verbindungen reagiert (z.B. Lee et al., 2012). Im Rahmen des ReTreat-Projekts auf der ARA Neugut wurde eine mittlere DOC-Elimination durch die Ozonung von lediglich 5-10%

gemessen (Böhler et al., 2015). Die Elimination des DOC (oder CSB) kann somit als potentieller Indikator für die Spurenstoffeliminationseffizienz v.a. bei Aktivkohleanwendungen betrachtet werden (Abbildung 7).

Erfahrungen. In einer Untersuchung auf der Kläranlage Mannheim (Neef, 2015) wurde eine Korrelation zwischen den Summerparametern CSB, DOC und UV-Absorbanz bei 254 nm über die MV-Stufe (Zulauf zu Ablauf) bestätigt. Einzelne Proben zeigen aber auch Abweichungen in der Korrelation, was darauf hindeutet, dass mit den genannten Summerparametern (CSB, DOC, UV-Absorbanz) unterschiedliche Stoffe (organische Moleküle) erfasst werden. Dies scheint nachvollziehbar, da nicht alle organischen Substanzen eine UV-Absorbanz aufweisen. Entscheidend für die Überprüfung des Reinigungseffekts ist jedoch die Korrelation zu den Spurenstoffen.

Ob eine CSB-/DOC-Elimination als Ersatzparameter für die Spurenstoffe herangezogen werden kann, muss noch vertieft geprüft werden.

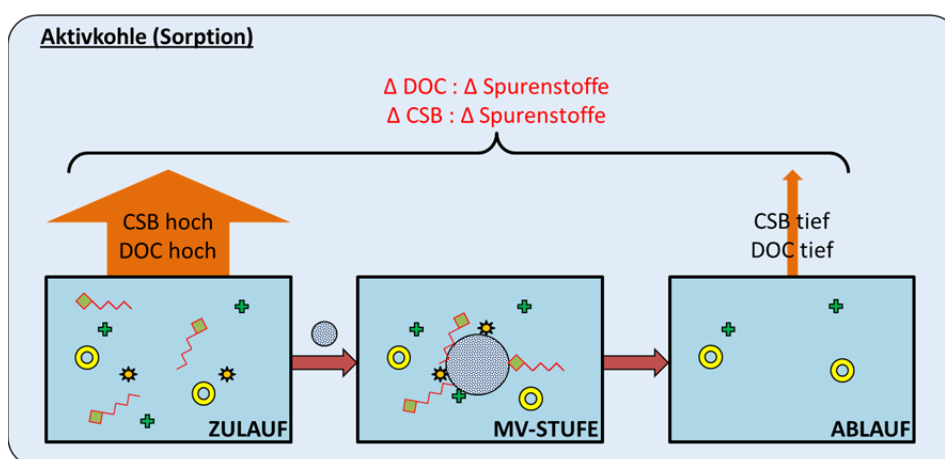


Abbildung 7. Schematische Darstellung des Konzepts, für die Aktivkohle-Anwendung. Bei der Ozonung wird der DOC/CSB zu einem geringeren Masse abgebaut.

Anwendungsbereich. Der Einsatz ist bei den Pulveraktivkohle-Stufen (nachgeschaltet, d.h. entweder als „Ulmer-Verfahren“ mit Kontaktreaktor und Sedimentation oder Direkt dosiert auf den Sandfilter, nicht aber bei der PAK-Direkt dosierung in die biologische Reinigungsstufe), sowie der granulierten Aktivkohle (GAK)-Filtration denkbar.

Zuverlässigkeit, Wartung, Handhabung. Die CSB- und die DOC-Messungen werden im Labor nach einem Standardmessverfahren (Lange-Messung) durchgeführt. Es könnten somit periodische CSB-/DOC-Messungen der Sammelproben im Labor durchgeführt werden. Online DOC-Messgeräte können eine Alternative zu den periodischen Labormessungen darstellen. Dabei ist entscheidend, dass die Messung stabil läuft, bei ausreichender Messgenauigkeit und möglichst geringem Wartungsaufwand. Eine online Messung kann in Zukunft durchaus ein mögliches Messverfahren darstellen.

Einsatz als Steuer- und Regelparameter. Unter der Voraussetzung eines stabilen, ausreichend genauen und wenig wartungsaufwändigen online DOC-Messgeräts, kann das DOC-Signal als Steuer- und Regelparameter künftig interessant sein.

Offene Fragen, Optimierungspotential. Die Datengrundlage ist im Moment zu gering, um ein abschliessendes Fazit zu ziehen. Es müssen weitere Messungen durchgeführt und ausgewertet

werden, um die Korrelation zwischen der Abnahme des DOC/CSB und den Spurenstoffen besser belegen zu können. Insbesondere sollten auch saisonale Einflüsse angeschaut, sowie Regenwettertagen miteinbezogen werden.

Kommerziell vorhandene Produkte. Für die DOC- und CSB-Messung werden verschiedene Produkte auf dem Markt angeboten.

Fazit DOC-/CSB-Messung. *Dieses Konzept weist lediglich für Aktivkohleverfahren ein gewisses Potential auf, da die DOC-/CSB-Elimination hier höher ist als bei der Behandlung mit Ozonung. Bei einer Ozonungsanlage könnte jedoch aufgrund der DOC-Konzentration im Zulauf der Ozon-eintrag bedarfsgerecht gesteuert werden. Alternativ zu einer online Messung wären auch Labormessungen denkbar. Bei einem „Ulmer-Verfahren“ (mit nachgeschaltetem Kontaktreaktor und Sedimentation) könnte die Messung von 2-3 Sammelproben pro Woche ausreichend sein. Es sind aber noch weitere Daten notwendig, um hierzu eine gut abgestützte Aussage machen zu können. Die Korrelation der DOC-Abnahme zur Spurenstoffabnahme muss im Einzelfall bestimmt werden.*

6) Weitere Konzepte

Ozonkonzentration im Ozonungsreaktor. In der Trinkwasseraufbereitung kann die Ozonung anhand der online Ozon-Messung gesteuert werden. Dieses neuartige Konzept wird aktuell in der Trinkwasserversorgung Zürich implementiert (Kaiser et al., 2013): Anhand einer Ozonkonzentrations-Messung im Ablauf, sowie einer kontinuierlichen Ermittlung der Ozonzerfallsrate (in externen Batch-Reaktoren) kann in Kombination mit weiteren Parametern auf den Abbau der Spurenstoffe sowie auf die Desinfektionsleistung geschlossen werden. In der Abwasserreinigung ist bedingt durch die Hintergrundmatrix der Ozonzerfall aber einiges schneller als im Trinkwasser, was die Bestimmung der gelösten Ozonkonzentration im Reaktor erschwert. Zudem scheint die Messung der gelösten Ozonkonzentration technisch schwierig (Ozonzerfall in den Probenahmeleitungen). Aktuell ist es daher eher unwahrscheinlich, dass dieses Konzept in der Abwasserreinigung umgesetzt werden kann.

Redox-Potential im Ozonungsreaktor. Das Redox-Potential ist grundsätzlich ein interessanter Ansatz mit einer relativ einfachen Messmethodik. Anwendungen haben jedoch gezeigt, dass die Sensitivität zu gering ist. Die Eignung zum Einsatz für die Betriebsüberwachung ist daher als gering einzustufen. Zur Detektion eines möglichen Ozon-Verlusts im Ablauf des Ozonreaktors scheint das Redox-Signal aber sehr gut geeignet zu sein. Denn bei dieser Anwendung ist nicht ein genauer absoluter Messwert notwendig, sondern eine relative Veränderung des Signals ausreichend (eine kontinuierliche Zunahme des Redox-Signals würde beispielsweise auf eine zunehmende Ozonkonzentration im Ablauf hindeuten).

Ozonkonzentration in der Abluft. Der Ozongehalt in der Abluft des Reaktors wird kontinuierlich erfasst. Da der Ozoneintrag nach einer Blasenanstiegshöhe von 5-6 Metern mehr oder weniger vollständig ist, sind die Abluftkonzentrationen im Normalfall sehr tief (im Bereich von zirka 0.8-6 ppm). Ein plötzlicher Anstieg der Abluftkonzentration wäre ein Indiz für eine notwendige „betriebliche Kontrolle“ (d.h. Abklären der möglichen Ursachen wie Regenwetter, Veränderte O₃-Zerhung im Abwasser etc.). Es geht bei diesem Parameter hauptsächlich um die relativen Veränderungen, nicht um die absoluten Werte. Damit ist diese Messung ein möglicher Überwachungsparameter für den Betriebszustand. Die Information ist deutlich weniger sensitiv als beispielsweise die UV-

Absorbanzmessung. Für die Betriebsüberwachung ist das Potential dieses Ansatzes daher als gering einzustufen. Ebenfalls eignet sich die Ozonzentrationsmessung in der Abluft nicht zur Regelung der Ozondosierung. Für sicherheitstechnische Aspekte ist die Ozonkonzentration in der Abluft aber eine wichtige Messung.

Ozonkonzentration im Ablauf. Im hinteren Teil des Ozonungsreaktors kann die gelöste Ozonkonzentration online gemessen werden. Die Dosierung des Ozons könnte auf Grund dieses Signals geregelt werden. Problematisch ist die Detektion kleinster Ozonkonzentrationen (die Messgeräte benötigen eine Mindestkonzentration an Ozon), was zu einem hohen Wartungsaufwand führt. Weitere offene Punkte in diesem Zusammenhang sind: unklares Verhalten bei unterschiedlichen Durchflüssen (Wo wäre der geeignete Messpunkt im Reaktor? Könnte die Probenahmestelle variiert werden?). Die Kombination mit einer Durchfluss-Messung wäre zwingend. Das Potential für den Einsatz von Ozonkonzentrations-Messungen zur Betriebsüberwachung ist als eher gering einzustufen.

Eine Ozonmessung (oder alternativ die Messung des Redox-Signals; siehe weiter oben) im hinteren Teil des Reaktors ist aber relevant, um bei Ozon-Überdosierungen das Austreten von Ozon zu verhindern. Dieses Konzept wurde beispielsweise in den Pilotuntersuchungen in Lausanne getestet (Margot et al., 2011). Auf der ARA Neugut wird das Redox-Signal zur Überwachung des Ablaufs eingesetzt (siehe auch „Sicherheitsaspekte zum Umgang mit Ozon auf Kläranlagen“).

Trübung im Ablauf von PAK-Stufen. Durch die Messung der Trübung im Ablauf (d.h. nach der Polishing-Stufe) kann ein möglicher PAK-Verlust über den Ablauf frühzeitig erkannt werden. Dieser Ansatz ist für die Betriebsüberwachung nicht geeignet, kann aber sicherheitstechnisch interessant sein, um beispielsweise eine Notabschaltung der PAK-Dosierung einzuleiten. Um den quantitativen Zusammenhang zwischen der Trübung und dem PAK-Verlust erfassen zu können, sind periodische Vergleichsmessungen mit dem thermogravimetrischen Verfahren nach Krahnstöver et al. (2016) zu empfehlen. Mit dieser Methode lässt sich die PAK-Konzentration im Ablauf relativ genau bestimmen.

Konventionelle Betriebsparameter. Durch die Aufzeichnung von konventionellen Betriebskenngrößen kann sehr grob auf den Betrieb der Spurenstoffeliminationsstufe geschlossen werden. Folgende Betriebskenngrößen können herangezogen werden: (i) Behandelte Abwassermenge (Tagessumme), (ii) Sauerstoffverbrauch bei einer Ozonung (Monatsmengen respektive Tankanlieferungen), (iii) Elektrischer Energieverbrauch für die Ozonbildung (Monatssumme), (iv) Mittlere tägliche Dosiermenge (in mg Ozon / Liter oder in mg PAK / Liter), (v) Betriebsstunden des Ozongenerators (Monatssumme), (vi) Störungen und Ausserbetriebnahmen (Beschreibung). Die konventionellen Betriebsparameter werden routinemässig erfasst und erlauben eine grobe Kontrolle der Reinigungsleistung. Eine Beurteilung alleine auf Grund der Betriebsparameter ist jedoch zu wenig genau. Eine Kombination mit einer anderen Methode ist daher notwendig.

Ökotoxikologische Online-Messungen. Anhand von gezielt ausgewählten ökotoxikologischen Tests kann der ARA-Ablauf online überwacht werden. Aktuell sind zwar einige Testsysteme verfügbar (als Online-Sonde: z.B. Einsatz von Gammariden (Gerhardt et al., 2013), oder das „Watch-Frog-Konzept“, siehe www.watchfrog.fr), jedoch befinden sich diese entweder noch im Forschungsstadium, deren Durchführung ist eher aufwändig, oder es ist (noch) unklar welche Stoffe/Stoffgruppen damit erfasst werden. Wann diese Art von Test-Verfahren für die kontinuierliche Messung im ARA-Ablauf verfügbar sind, ist gegenwärtig schwierig abschätzbar. Im Weiteren ist

unklar, ob diese Konzepte effektiv Informationen über den aktuellen Betrieb liefern können oder eher über mittel- / langfristige Entwicklungen Auskunft geben (z.B. über Effekte in den Gewässern). Unter Berücksichtigung der Kosten und Nutzen ist die Eignung von ökotoxikologischen Online-Sonden zum Einsatz in der Betriebsüberwachung im Moment fraglich.

Online Spurenstoffanalytik. In dem Artikel von Url et al. (2016) wird die Möglichkeit der Spurenstoff-online-Analytik diskutiert, und dabei verschiedene Messverfahren miteinander verglichen. Die online-Spurenstoffanalytik zur Überprüfung des Reinigungseffekts auf Kläranlagen muss jedoch sehr kritisch beurteilt werden, und wird gegenwärtig nicht als alternatives Konzept zur kontinuierlichen Überwachung des Reinigungseffekt betrachtet.

Fazit weitere Konzepte. Die in diesem Kapitel ausgeführten Konzepte sind nicht direkt geeignet zur alltäglichen Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination. Die ausgeführten Konzepte lassen sich in folgende Bereiche einteilen:

(i) Konzepte für eine „**grobe**“ (**jedoch nicht ausreichend genaue**) **Beurteilung** der Reinigungsleistung, wie beispielsweise die konventionellen Betriebsparameter, sind aber möglicherweise eine sinnvolle Ergänzung mit anderen Methoden (z.B. UV-Absorbanzmessung).

(ii) Konzepte, welche für die Betriebsüberwachung **eher ungeeignet sind, stattdessen aber wichtig im Zusammenhang mit sicherheitstechnischen Aspekten**, wie beispielsweise die Messung der Ozonkonzentration in der Abluft / im Ablauf, sowie die Trübungsmessung im Ablauf von PAK-Stufen und die Messung des Redox-Potentials im Ablauf von Ozonreaktoren

(iii) Konzepte, die **grundsätzlich wirksam, jedoch (noch) nicht ausreichend entwickelt** sind (wie ökotoxikologische online Messungen, online-Spurenstoffanalytik) oder deren Einsatz **messtechnisch, bzw. auf Grund der Gegebenheiten** (z.B. rasche Ozonzehrung im Abwasser) **schwierig realisierbar** sind.

7) Gesamtfazit

Die beschriebenen Methoden und Konzepte stellen eine Auslegeordnung über den aktuellen Stand des Wissens sowie der Erfahrungen dar. Es konnten verschiedene Methoden identifiziert werden, die ein grosses Potential zur alltäglichen Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination darstellen. Darunter fallen sicherlich die UV-Absorbanz bei 254 nm sowohl für die Ozonung, wie auch Aktivkohleanlagen (siehe auch BEAR-Strategie nach Schachtler und Hubaux, 2016a & b), sowie die CSB- und allenfalls DOC- Abnahme bei einer Aktivkohle-Stufe. Für Ozonungsanlagen kann in Ergänzung zur UV-Absorbanz die Messung der EDC (electron donating capacity) zur Identifikation einer möglichen Bromatbildung hilfreich sein. Dieser Ansatz befindet sich jedoch noch im Forschungsstadium. Bei der Fluoreszenzmessung ist der Vorteil gegenüber der UV-Absorbanzmessung noch nicht aufgezeigt worden, zudem fehlen kommerziell verfügbare Messgeräte für den Einsatz auf ARA.

Es wird empfohlen das UV-Absorbanz-Signal bei 254nm im Zu- und Ablauf der Spurenstoffeliminationsstufe ($\Delta UV = (UV_{in} - UV_{out})/UV_{in}$), ergänzend zur periodischen Messung der Spurenstoffe (gemäss den gesetzlichen Vorgaben), für die Überwachung der Reinigungsleistung zu messen. Dazu kann eine online Messung eingesetzt werden; entsprechende Sonden sind kommer-

ziell verfügbar. Es ist aber auch möglich, durch periodische UV-Messungen von Sammelproben im Labor Informationen über den Spurenstoffabbau zu erhalten.

8) Zentrale Sammlung und Ablage der Daten

Die Daten werden in anonymisierter Form der VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ zur Verfügung gestellt. Damit kann der Datensatz zur Bestimmung der Korrelation mit den Spurenstoffen – anhängig von den eingesetzten Verfahren - laufend erweitert werden.

9) Literaturverzeichnis

Altmann, J., Sperlich, A., Jekel, M. (2015). Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. *Water Research*, 84: 58-65.

Boehler, M., Zwickenspflug, B., Hollender, J., Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H. (2012). Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science and Technology*, 66: 2115-2121.

Böhler, M., Fleiner, J., Schachtler, M., Siegrist, H. (und Partner ReTREAT; 2015). Übersicht zu den biologischen Nachbehandlungen – Projekt ReTREAT – Verfahrenstechnik und Betriebsergebnisse. VSA/Peak-Kurs, Freitag 12. und 19. Juni 2015.

Böhler, M., McArdeell, C.S., Biermann, K., Bourgin, M., Fleiner, J. (2016). Evaluation geeigneter Aktivkohlen für den Abwasserverband Glarnerland (AVG) – Teilauszug der Ergebnisse.

Chon, K., Salhi, E., von Gunten, U. (2015). Combination of UV absorbance and electron donating capacity to assess degradation of micropollutants and formation of bromate during ozonation of wastewater effluents. *Water Research*, 81: 388-397.

Fleiner, J. (2015). Praxisanwendung einer online UV-Messung zur Optimierung der Ozondosierung zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, Masterarbeit. In Zusammenarbeit mit der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Eawag, Dübendorf, Schweiz, und der ARA Neugut, Dübendorf, Schweiz.

Gerhardt, A., Bühler, C., Hofer, M. (2013). Biomonitoring in der kommunalen Abwasserreinigung. *Aqua & Gas*, Nr. 7/8, 58-62.

Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G.V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., von Gunten, U., Wert, E.C., Snyder, S.A. (2012) Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Research*, 46: 6257-6272.

Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J. (2009) Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research*, 43: 863-881.

Kaiser H.-P., Köster, O., Gresch, M., Périsset, P.M.J., Jäggi, P., Salhi, E., von Gunten, U. (2013) Process control for ozonation systems: A novel real-time approach. *Ozone: Science & Engineering*, 35: 168-185.

- Kornfeind, L., Winkelbauer, A., Schaar, H., Haslinger, J., Walder, C., Saracevic, E., Kreuzinger, N. (2015). Applying 3D-fluorescence spectroscopy as process control for micropollutant removal by activated carbon and ozonation as advanced wastewater treatment steps. 9th IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants and Hazardous Substances in Water, 22-26 November 2015, Singapore.
- Krahnstöver, T., Plattner, J., Wintgens, T. (2016). Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). *Water Research*, 101, 510-518.
- Lee, Y. Gerrity, D., Lee, M., Encinas Bogeat, A., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A., von Gunten, U. (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. *Environmental Science and Technology*, 47: 5872-5881.
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chevre, N., de Alencastro, F., Rossi, L. (2011). Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). Ed. Ville de Lausanne.
- Neef, J. (2015). Einsatz von SAK-Sonden zur Überwachung des adsorptiven Reinigungsprozesses am Beispiel der Kläranlage Mannheim, Masterarbeit. Durchgeführt bei dem Eigenbetrieb Stadtentwässerung Mannheim in Kooperation mit dem Kompetenzzentrum Spurenstoffe (KomS) Baden-Württemberg.
- Schachtler, M., Hubaux, N. (2016a). BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung – UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen. *Aqua & Gas* N° 5, S. 84-93.
- Schachtler, M., Hubaux, N. (2016b). Bedarfsgerechte Ozonproduktion mit BEAR – ARA Neugut: MV-Elimination seit 2014 Betrieb & Entwicklungen. Emmetten, 1.3.6.2016.
- Url, M., Hiller, C., Schuhen, K. (2016). Detektion von organischen Spurenstoffen in kommunalen Kläranlagen, *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 63, Nr. 2, S. 119-123.
- Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen, 15. Februar 2016, Anhörung.
- Wittmer, A. Heisele, A., Mc Ardell, C.S., Böhler, M., Longree, P., Siegrist, H. (2015). Decreased UV absorbance removal efficiency in wastewater treated with ozone. *Water Science and Technology*, 71: 980-985.
- Wittmer, A., Ramisberger, M., Böhler, M., Heisele, A., Hollender, J., Mc Ardell, C., Longrée, P., Siegrist, H. (2013) UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung – Labor- und halbtechnische Pilotversuche. Eawag, Schlussbericht, Projekt-Nr. 85341.
- Zietzschmann, F., Altmann, J., Ruhl, A.S., Dünnbier, U., Dommisch, I., Sperlich, A., Meinel, F., Jekel, M. (2014) Estimating organic micro-pollutant removal potential of activated carbons using UV absorption and carbon characteristics. *Water Reserach*, 56: 48-55.