Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute
Association suisse des professionnels de la protection des eaux
Associazione svizzera dei professionisti della protezione delle acque
Swiss Water Pollution Control Association

VSA

Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem kommunalen Abwasser: AKTUELLER STAND DER ERFAHRUNGEN UND DES WISSENS

Dr. Pascal Wunderlin
VSA Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen»

Klärwärtertagung Kanton Aargau, 10. November 2016

Welche Verfahren sind für die Elimination der Mikroverunreinigungen geeignet?

Welche Dokumente sind zu beachten?

Wer hilft, wenn ich fragen habe?

Was sind Mikroverunreinigungen?

Wie muss ich vorgehen?

Verfahrenswahl: Was ist zu beachten?

Wie wird der Betrieb bzw. die Reinigungsleistung überprüft?

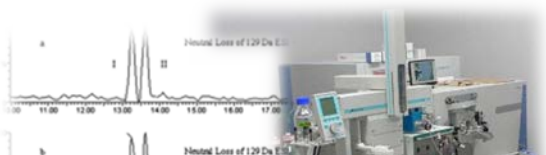
Warum müssen Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser eliminiert werden?

Welche Kläranlage muss Massnahmen treffen?

Was sind Mikroverunreinigungen?

- Tiefe Konzentrationen

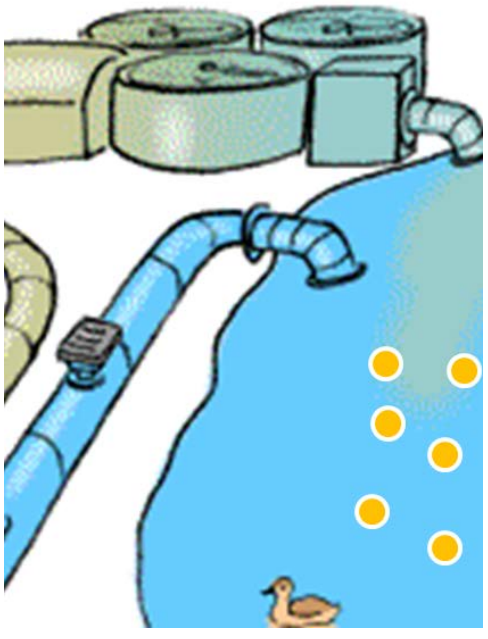
- Aufwändige Analytik



- Arzneimittel
- Nahrungszusätze (z.B. Süssstoffe)
- Kosmetika
- Flammschutzmittel
- Pestizide
- …

- Tausende verschiedene Stoffe in Gebrauch (ca. 30’000 Stoffe in der Schweiz)
- Verwendung auf Grund erwünschter biologischer Wirkung
- JEDOCH spezifische Wirkungen/ Nebenwirkungen in der Umwelt

Warum müssen Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser eliminiert werden?



- Viele davon gelangen über das Abwasser in die Kläranlagen
- Obwohl >90% des Abwassers in Kläranlagen gereinigt wird, sind deren Abläufe die bedeutendste Punktquelle für Spurenstoffeinträge ins Gewässer
- Negative Auswirkungen auf Organismen/Ökosysteme (z.B. spezifische Effekte durch hormon-aktive Substanzen → Verweiblichung)

- In Trinkwasserressourcen (Fliessgewässer → Grundwasser)

Welche Kläranlage muss Massnahmen treffen?

Schutz der Wasserressourcen

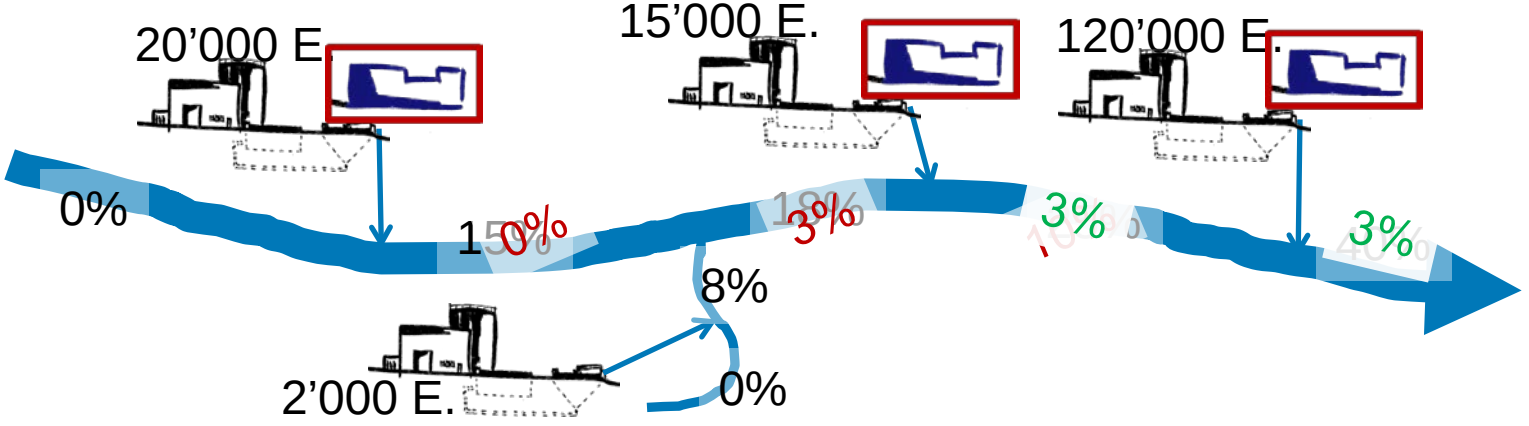
- ARA > 24’000 E. in See-Einzugsgebieten

Schutz der aquatischen Ökosysteme

- ARA > 8’000 E. in Fliessgewässerabschnitten mit einem hohen Abwasseranteil (> 10%)
- Bei besonderen hydrogeologischen Verhältnissen

Oberliegerverantwortung / Frachtreduktion

- ARA > 80’000 E.

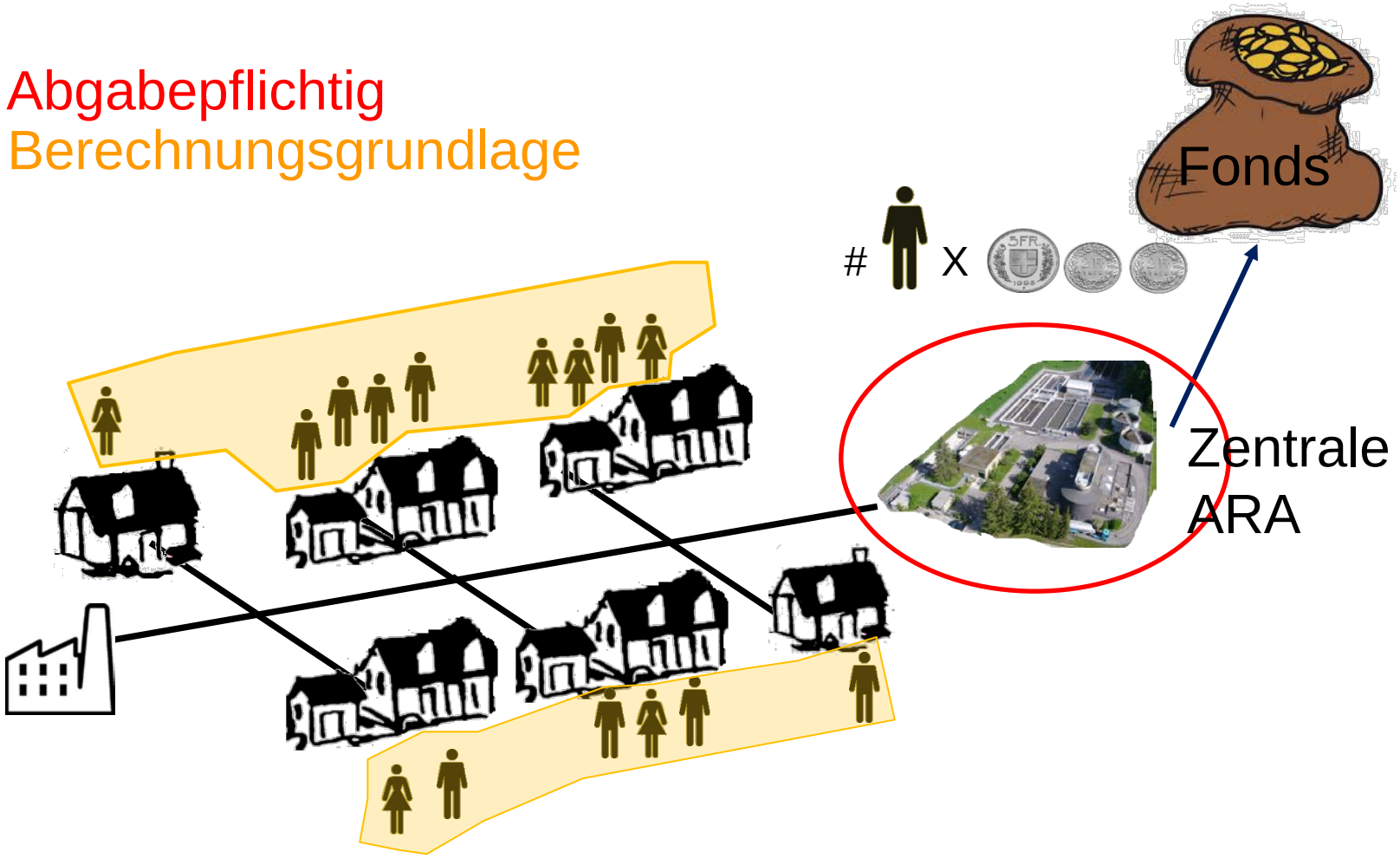


Abbildungen: Ch. Ort, Eawag

GSchV, Anhang 3.1, Allgemeine Anforderungen

Wer finanziert?

Abgabepflichtig
Berechnungsgrundlage

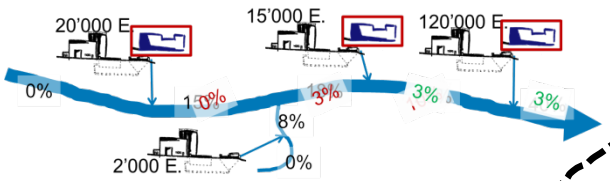


Folie: D. Dominguez, BAFU

Wie muss ich vorgehen für die Abgeltung?

Kanton

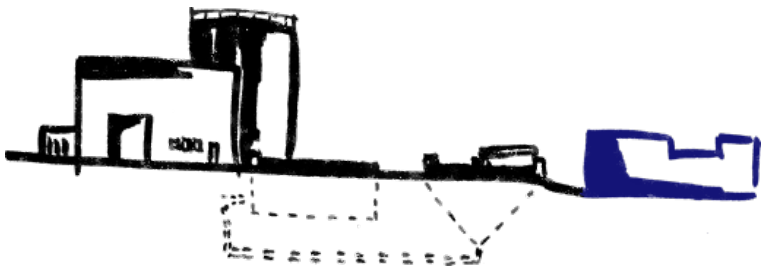
(1) Kantonale Planung



(2) Anhörung durch BAFU

Einzelnes Projekt

(3) Gesuch einreichen und Zusicherung



(4) Realisierung und Auszahlung

Folie: D. Dominguez, BAFU; Abbildungen: Ch. Ort, Eawag

Welche Verfahren sind für die Elimination von Mikroverunreinigungen geeignet?

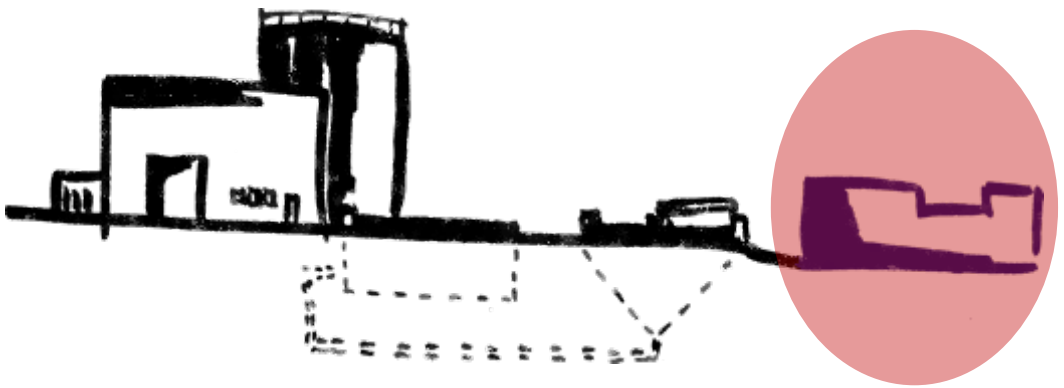


Abbildung: Ch. Ort, Eawag

Welche Verfahren sind für die Elimination von Mikroverunreinigungen geeignet?

Oxidation
- **Ozon**
- Ferrat
- (AOP)

Adsorption
- **PAK Ulm**
- GAK

Biologisch

Physikalisch
- Nanofiltration
- Umkehrosmose

Oxidation
- **Ozon**

Adsorption
- **PAK Ulm**
- **PAK auf Filter**
- PAK in Biologie
- GAK
- µGAK
- Extrafeine PAK

Kombi Oxidation und Adsorption

???

➔ Wir haben 25 Jahre Zeit

2000 — 2016 — 2040

Welche Verfahren sind für die Elimination von Mikroverunreinigungen geeignet?

Oxidation
- **Ozon**
- Ferrat
- (AOP)

Adsorption
- **PAK Ulm**
- GAK

Biologisch

Physikalisch
- Nanofiltration
- Umkehrosmose

Oxidation
- **Ozon**

Adsorption
- **PAK Ulm**
- **PAK auf Filter**
- PAK in Biologie
- GAK
- µGAK
- Extrafeine PAK

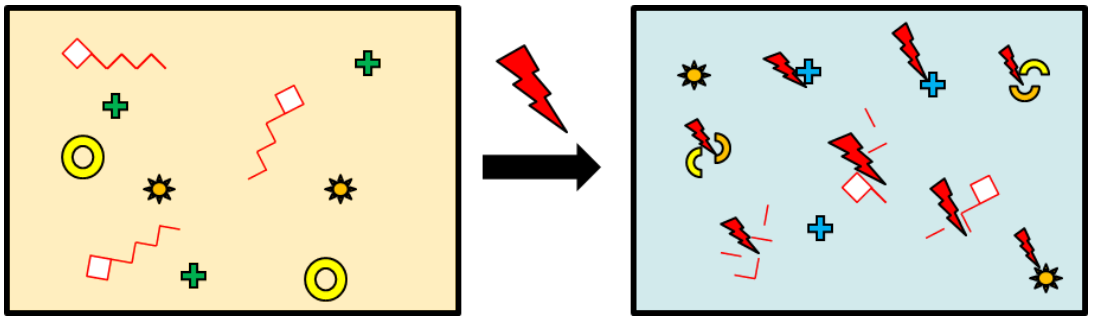
Kombi Oxidation und Adsorption

???

➔ Wir haben 25 Jahre Zeit

2000 — 2016 — 2040

Funktionsweise Ozonung

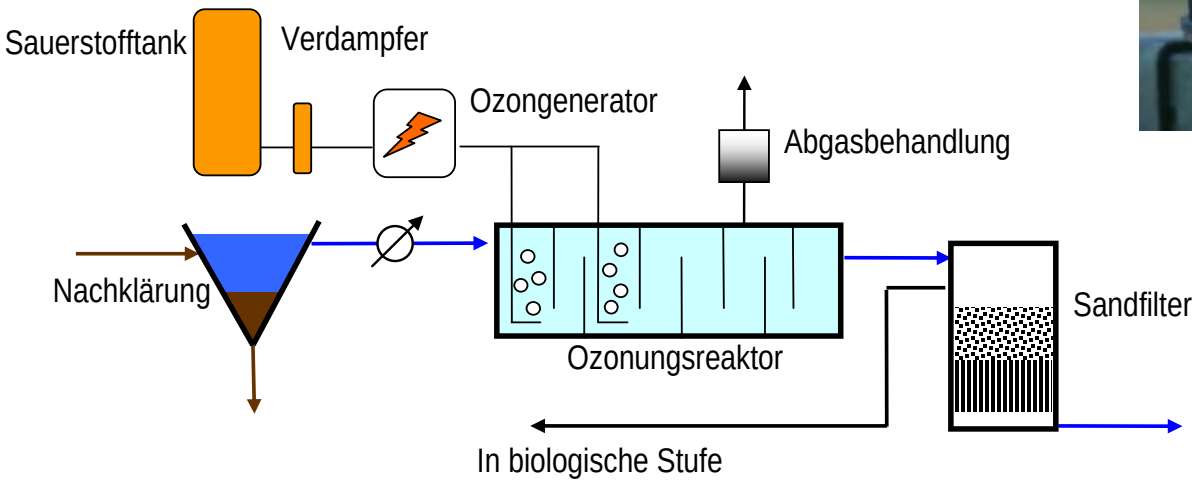


- Die Spurenstoffe werden durch Ozon und OH-Radikale zerstört
- Es bleiben Bruchteile der Spurenstoffe ohne Wirkung übrig

- Die übrigen Abwasserinhaltsstoffe (organische, anorganische) reagieren ebenfalls mit Ozon und OH-Radikalen
- Die meisten dieser Reaktionsprodukte haben auch keine Wirkung

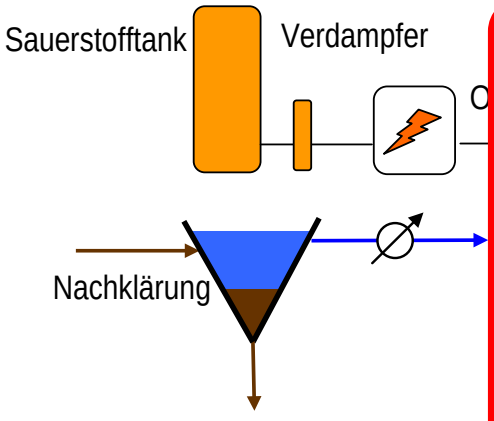
- In problematischen Abwässern können toxische Oxidations-nebenprodukte entstehen
- Einige davon sind biologisch abbaubar, einige nicht!

Ozonung - Allgemeines



- Stoffumwandlung (Reaktionsprodukte)
  - → biologische Nachbehandlung notwendig
  - → **Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung**
- Sicherheit (Ozon ein Reizgas, Umgang mit Sauerstoff)
- Platzsparend
- Wenig Wechselwirkungen mit bestehender Kläranlagen

Ozonung - Allgemeines



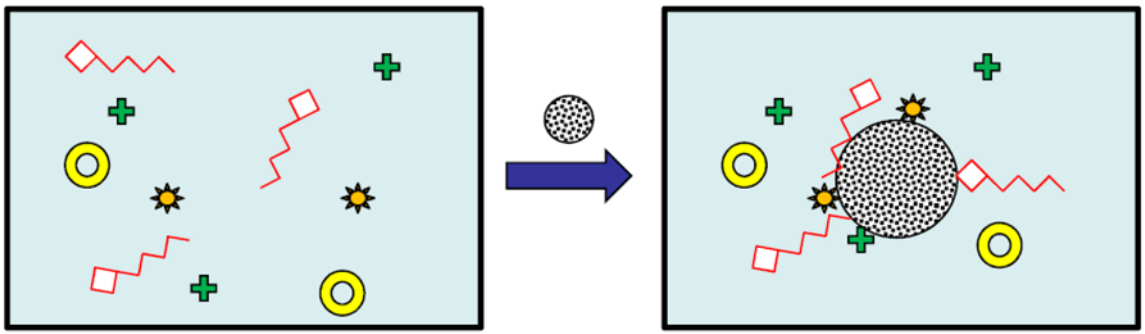
Wichtiger Hinweis:
Eine biologisch aktive Nachbehandlung ist notwendig, zur Elimination von labilen Reaktionsprodukten sowie zur Elimination des gut abbaubaren Kohlenstoffs (AOC)
Mögliche Verfahren: Wirbelbett, Sandfilter, GAK-Filter (zusätzliche Elimination von Spurenstoffen)

- Stoffumwandlung (R
  - → biologische N
  - → **Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung**
- Sicherheit (Ozon ein Reizgas, Umgang mit Sauerstoff)
- Platzsparend
- Wenig Wechselwirkungen mit bestehender Kläranlagen

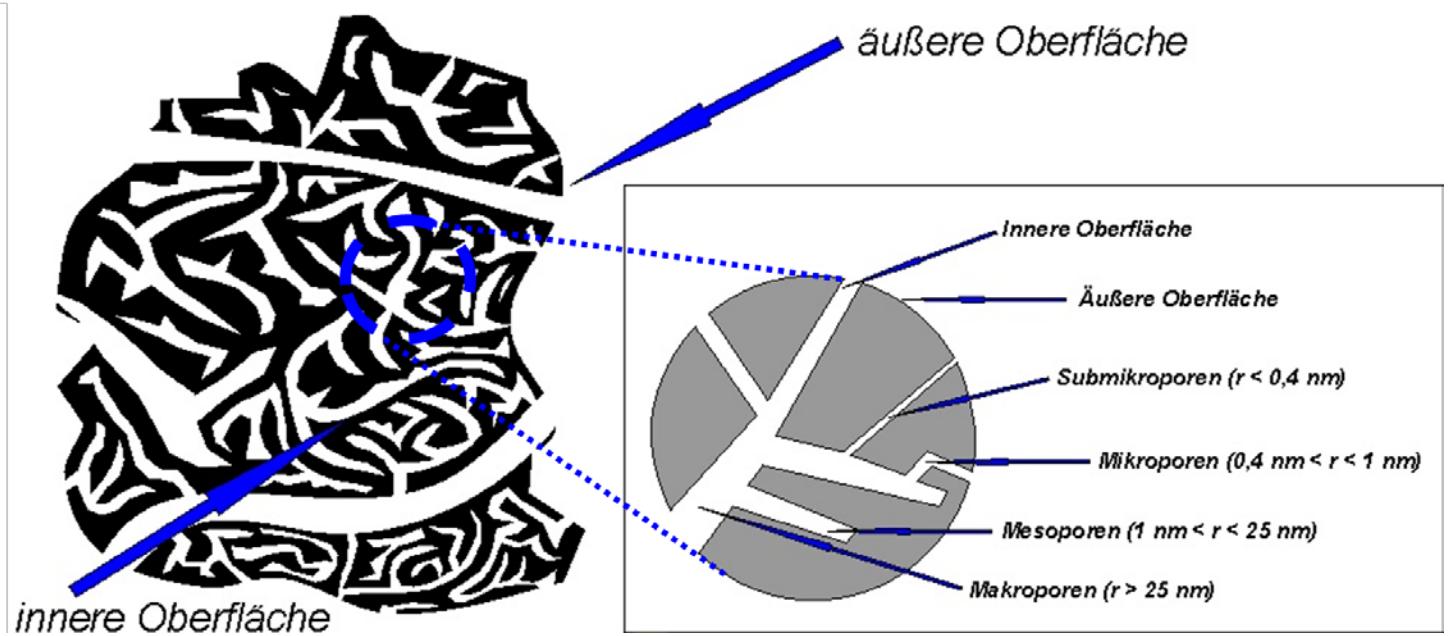
Erste grosstechnische Ozonung von kommunalem Abwasser in der Schweiz
→ Siehe Beitrag M. Schachtler

(Quelle: www.neugut.ch)

Pulveraktivkohle - Allgemeines



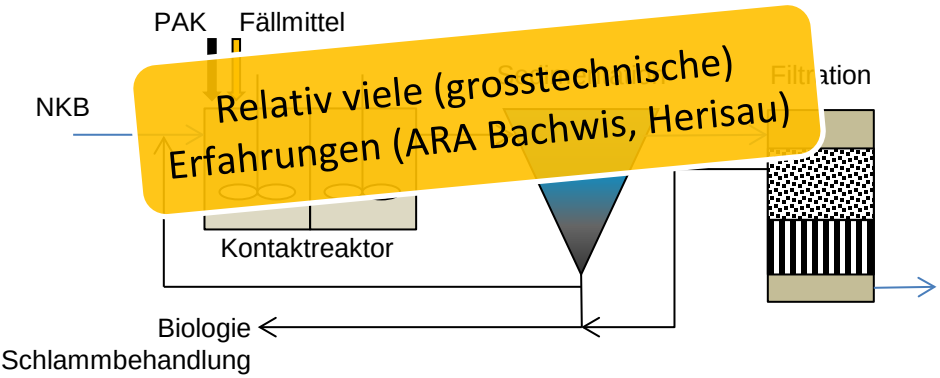
✓ Anlagerung der Stoffe **(Adsorption)** an Oberfläche der AK



Aktivkohle-Anwendungen (PAK)

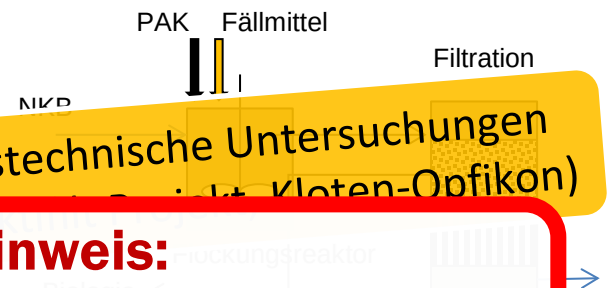
Mögliche Verfahrenstechniken

«Ulmer-Verfahren»



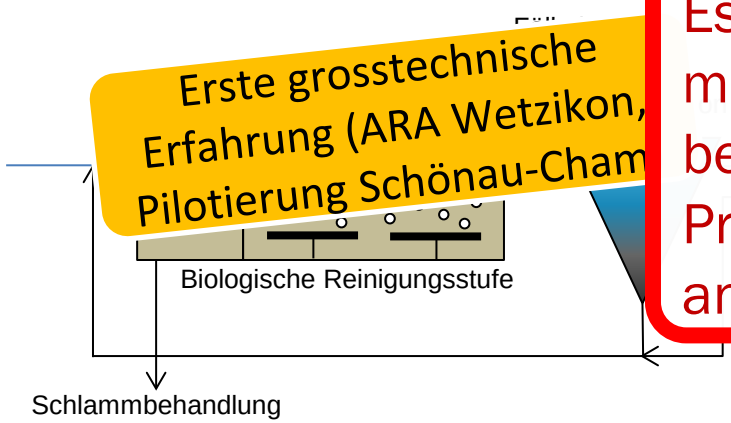
Relativ viele (grosstechnische) Erfahrungen (ARA Bachwis, Herisau)

Dosierung in Raumfilter



Grosstechnische Untersuchungen

Dosierung in die Biol



Erste grosstechnische Erfahrung (ARA Wetzikon, Pilotierung Schönau-Cham

Wichtiger Hinweis:
Es ist empfohlen, dass vorgängig mittels Schüttelversuchen das am besten geeignete Aktivkohle-Produkt ausgewählt wird (z.B. anhand UV-Absorbanz-Abnahme).

Folie: M. Böhler, Eawag

Kläranlage Bachwis, Herisau
Erste Schweizer Pulveraktivkohle-Stufe

Folie: A. Joss / Photo : H. Messmer, August 2015

Einsatz von granulierter Aktivkohle (GAK)

Nachklärbecken

Biologie

Sandfilter: Bei 2 Filtern Sand durch GAK ersetzt

Vorklärbecken

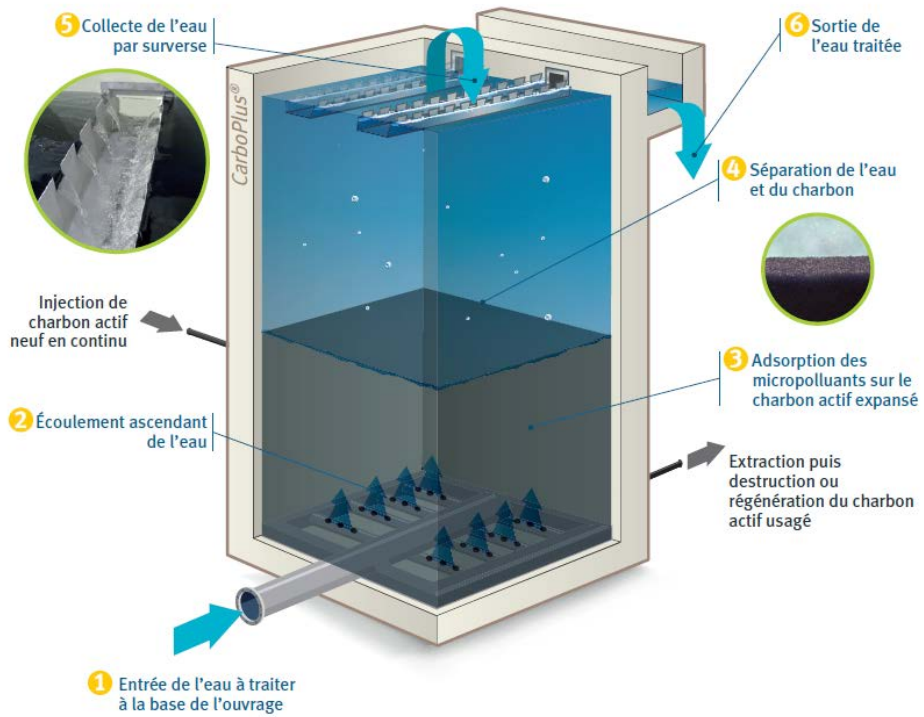
Folie: A. Joss, Eawag

Impressionen: Sand Ausbau

Impressionen: GAK Einbau

Einsatz von µGAK: Prinzip Carboplus-Verfahren

Pilot CarboPlus® mit µGAK im Wirbelbett



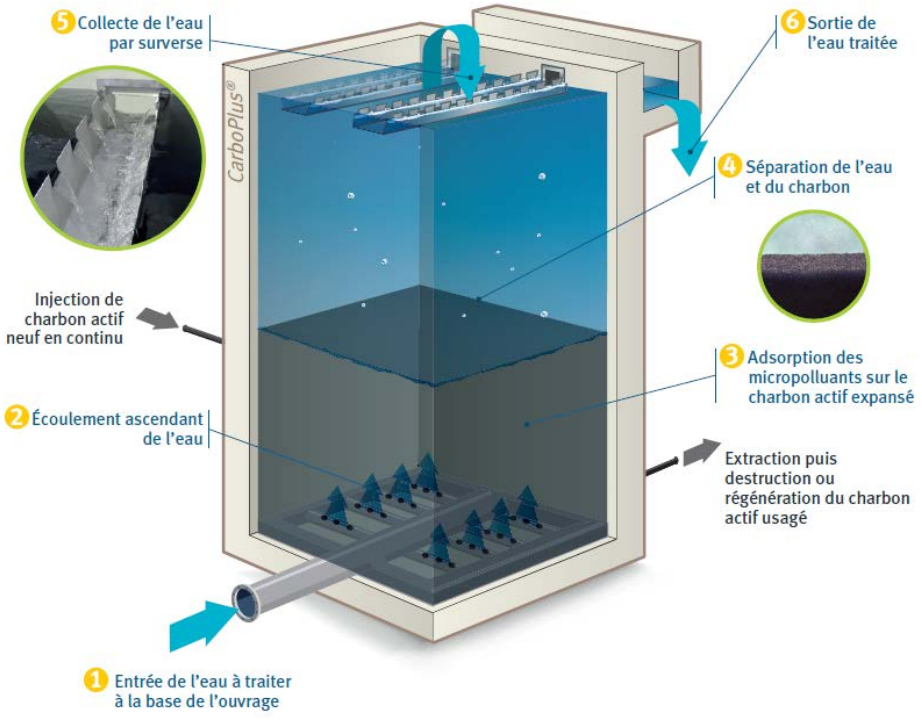
Verfahrensschema CarboPlus® mit µGAK aus Prospekt

Folie: R. Casazza, Triform

Einsatz von µGAK: Prinzip Carboplus-Verfahren

Pilot CarboPlus® mit µGAK im Wirbelbett

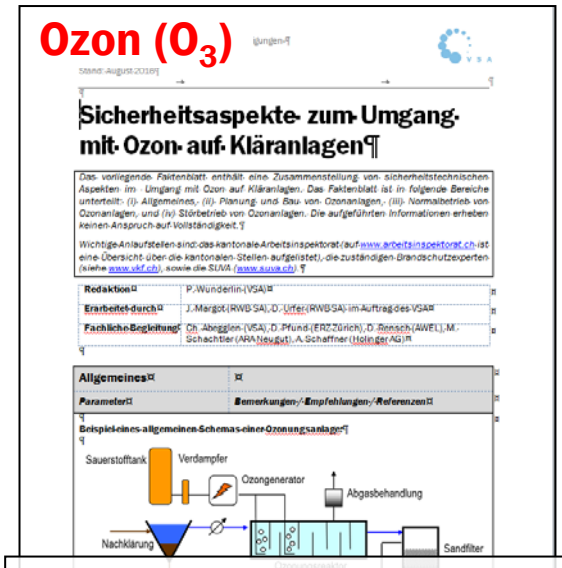
- Q, Beschickung: 0.7-2.0 m^3/h (ca. 1% $Q_{TW,ARA}$)
- Beschickung: 7-15 (max. 20) m/h
- Kontaktzeit: 8-17 Min. (Annahme: 50% Kohle-Wirbelbett, 50% Wasser)
- µGAK Dosierung: 12-15 mg/L
- µGAK Extraktion: 12-15 mg/L
- Kohlealter: 90-100 d
- Kohlekonzentration (im Bereich Kohlebett): 300 g/L

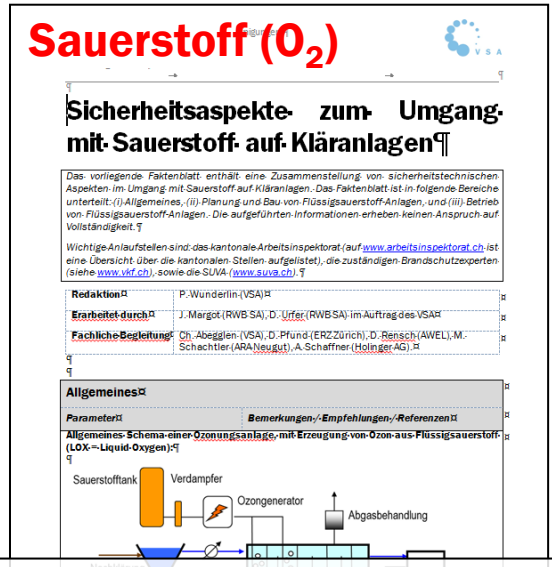


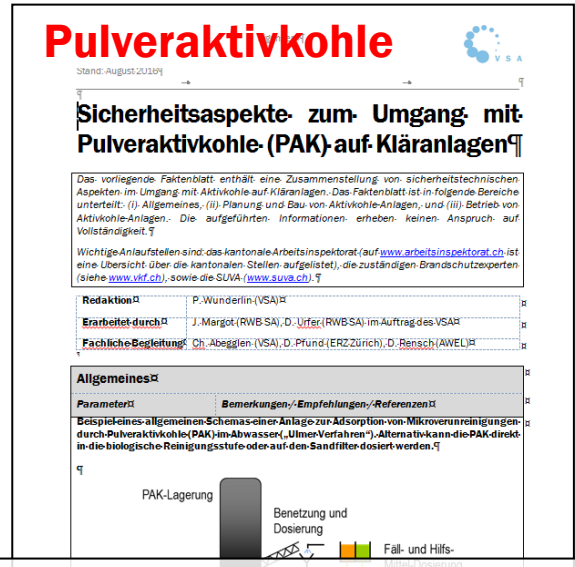
Verfahrensschema CarboPlus® mit µGAK aus Prospekt

Folie: R. Casazza, Triform

Betriebssicherheit: Faktenblätter







- **4-6 Seiten pro Faktenblatt**
- **Allgemeine Angaben:** Eigenschaften, Gesundheitsrisiken, Geruchsschwelle, Explosionsgefahr (O_2), etc.
- **Planung und Bau:** Materialwahl, Korrosion, Abrasion, Luft-Messungen, Lüftung, Lagerung,
- **Normalbetrieb:** O_3-Zerstörung im Ablauf, O_3-Zerstörung in der Abluft, Handling, etc.
- **Störbetrieb:** O_3-Detektoren/O_3-Schnüffler, etc.

Publikation auf www.micropoll.ch

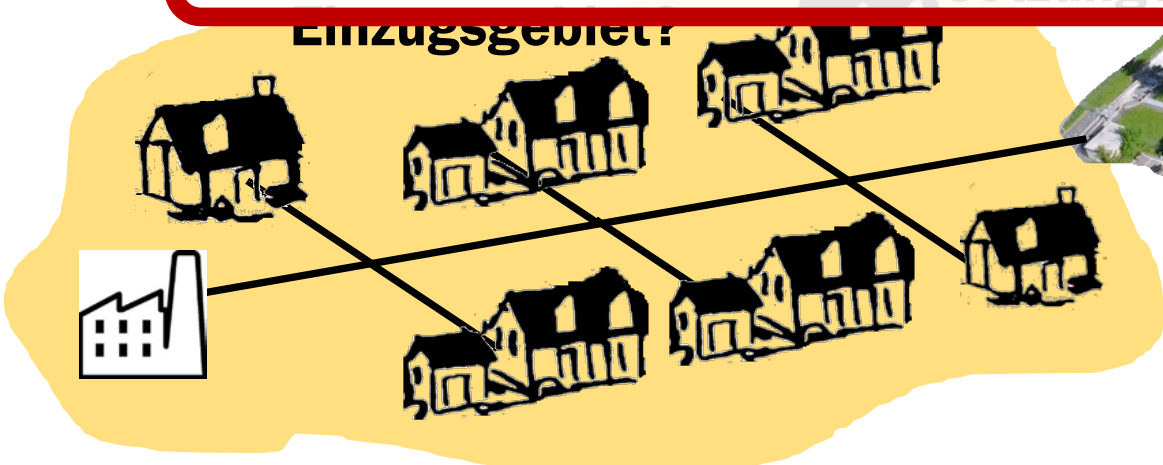
VERFAHRENSTECHNIK IM JAHRE 2040...?

Verfahrenswahl: Was ist zu beachten?

???

Voraussetzungen gemäss Art. 63 GSchG erfüllt?

- Zweckmässige Planung
- Sachgemässer Gewässerschutz
- Stand der Technik
- Wirtschaftlichkeit



Kläranlage?

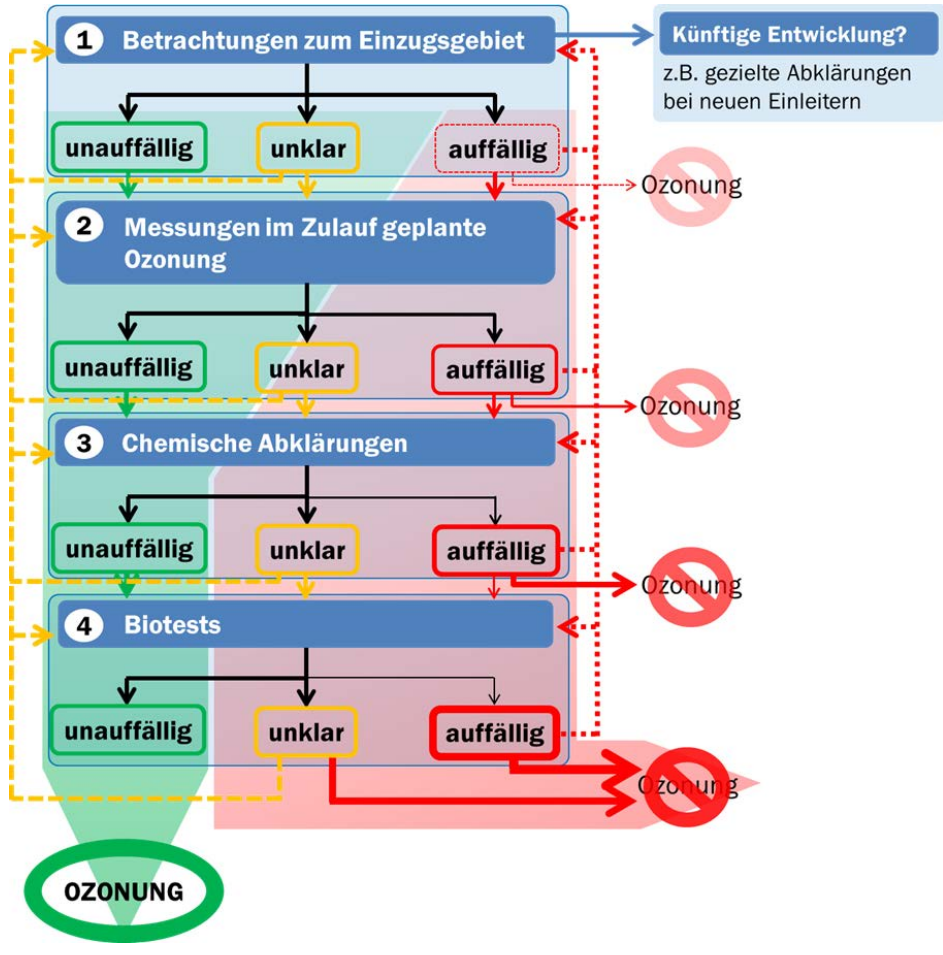
Abbildung: Ch. Ort, Eawag

Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung (Empfehlung des VSA)

Die Ozonung eliminiert…

- Spurenstoffe
- ökotoxikologische Effekte
- Farbstoffe
- Keime (desinfizierende Wirkung)

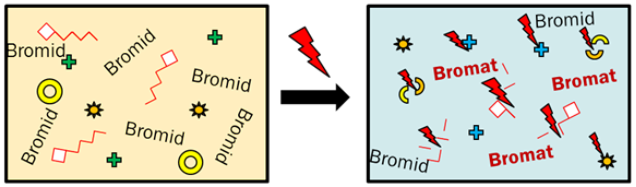
WICHTIG: Berücksichtigung der <u>Randbedingungen</u>! Ansonsten Gefahr der Bildung von problematischen Reaktionsprodukten!



Problematische Reaktionsprodukte

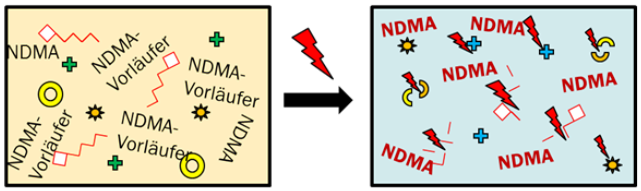
Chemische Analytik

Einzeln messbare Oxidationsnebenprodukte



Bromid → Bromat

- Aerob nicht abbaubar
- Potentiell kanzerogen



Vorläufersubstanzen → Nitrosamine

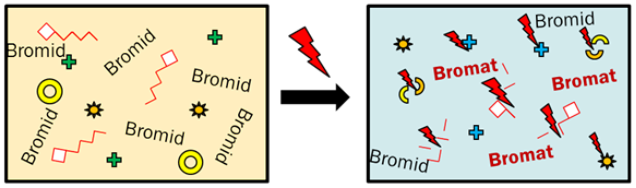
- Unterschiedliche Nitrosamine
- NDMA: häufigstes / problematischstes
- Aerob abbaubar

(Chrom → Chromat)

Problematische Reaktionsprodukte

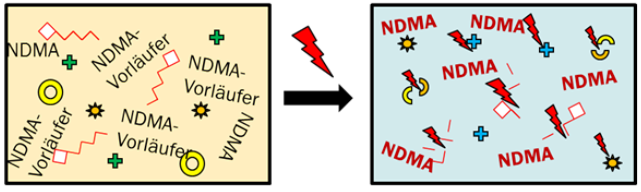
Chemische Analytik

Einzeln messbare Oxidationsnebenprodukte



Bromid → Bromat

- Aerob nicht abbaubar
- Potentiell kanzerogen



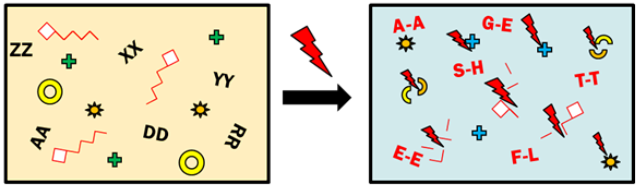
Vorläufersubstanzen → Nitrosamine

- Unterschiedliche Nitrosamine
- NDMA: häufigstes / problematischstes
- Aerob abbaubar

(Chrom → Chromat)

Ökotoxikologische Untersuchungen

Unbekannte Oxidationsnebenprodukte: Erfassung <u>Summenwirkungen</u>



Vorläufersubstanzen → andere Oxidationsnebenprodukte

- Grösster Teil unproblematisch (d.h. geringere Effekte als Ausgangs-substanzen)
- Einzelne Oxidationsnebenprodukte können aber toxischer sein

Wie wird der Betrieb bzw. die Reinigungs-leistung überprüft? (Dept. Verordnung UVEK)

Periodische Messungen der Spurenstoffe

Kategorie	Stoff
1	Amisulprid
1	Carbamazepin
1	Citalopram
1	Clarithromycin
1	Diclofenac
1	Hydrochlorothiazid
1	Metoprolol
1	Venlafaxin

Kategorie	Stoff
2	Benzotriazol
2	Candesartan
2	Irbesartan
2	4-Methylbenzotriazol / 5-Methylbenzotriazol

- Kategorie 1: Kategorie 2 = 4:2
- Mindestens 6 Stoffe
- Ideal: 12 Stoffe

Berechnung: Elimination pro Substanz, dann Mittelwert der Eliminationen pro Probenahme (80% Reinigungseffekt bei jeder Probenahme – NICHT im Jahresmittel)

Wie wird der Betrieb bzw. die Reinigungs-leistung überprüft? (Dept. Verordnung UVEK)

Peri

Tabelle der zulässigen Abweichungen

GSchV, Anhang 4.2, Zulässige Abweichungen (bestehend)

Anzahl der jährlichen Probenahmen	Anzahl der zulässigen Abweichungen	Anzahl der jährlichen Probenahmen	Anzahl der zulässigen Abweichungen
4– 7	1	172–187	14
8– 16	2	188–203	15
17– 28	3	204–219	16
29– 40	4	220–235	17
41– 53	5		
54– 67	6		
68– 81	7		
82– 95	8		

GSchV, Anhang 4.1, Häufigkeit der Probenahme
ARA > 2‘000 EW: mindestens 4 (im ersten Jahr 8)
ARA > 10‘000 EW: mindestens 8 (im ersten Jahr 12)
ARA > 50‘000 EW: mindestens 12 (im ersten Jahr 24)

Kate

ol /
ol

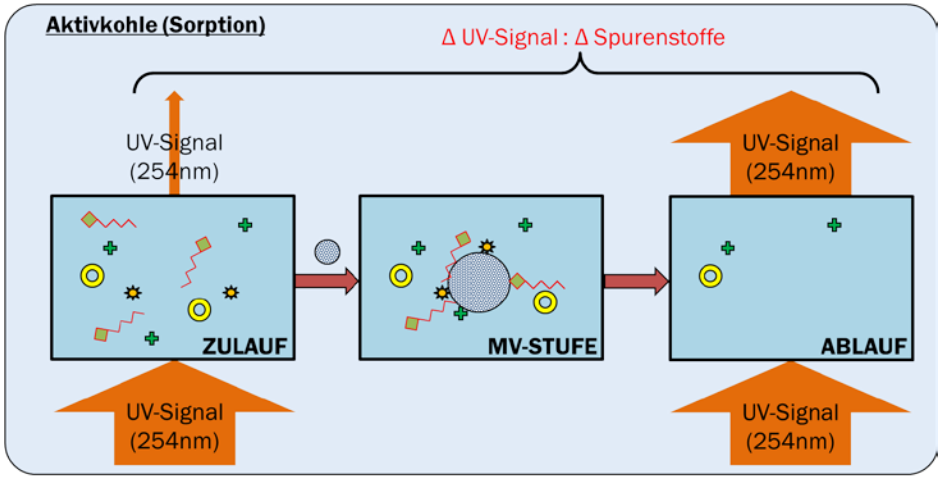
4:2

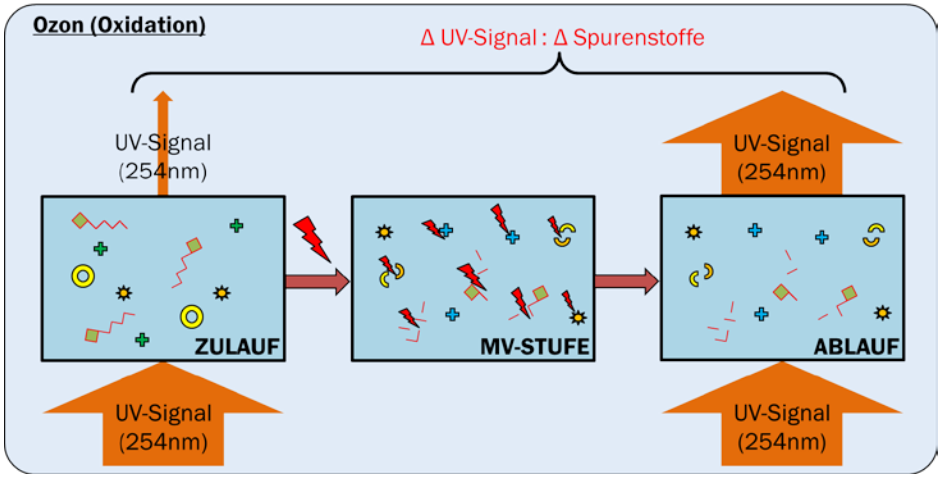
1	Venlafaxin

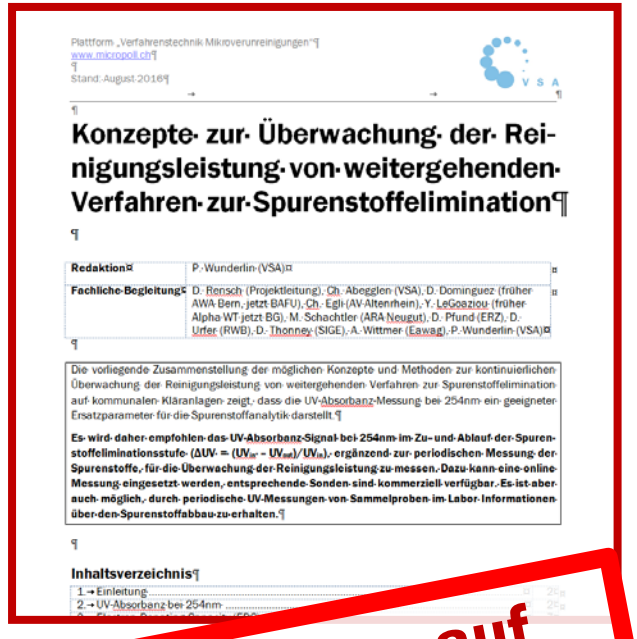
- Ideal: 12 Stoffe

Berechnung: Elimination pro Substanz, dann Mittelwert der Eliminationen pro Probenahme (80% Reinigungseffekt bei jeder Probenahme – NICHT im Jahresmittel)

Wie wird der Betrieb bzw. die Reinigungs-leistung überprüft?
UV-ABSORBANZMESSUNG (254nm)







Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen"
www.micropoll.ch
Stand: August 2016

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.

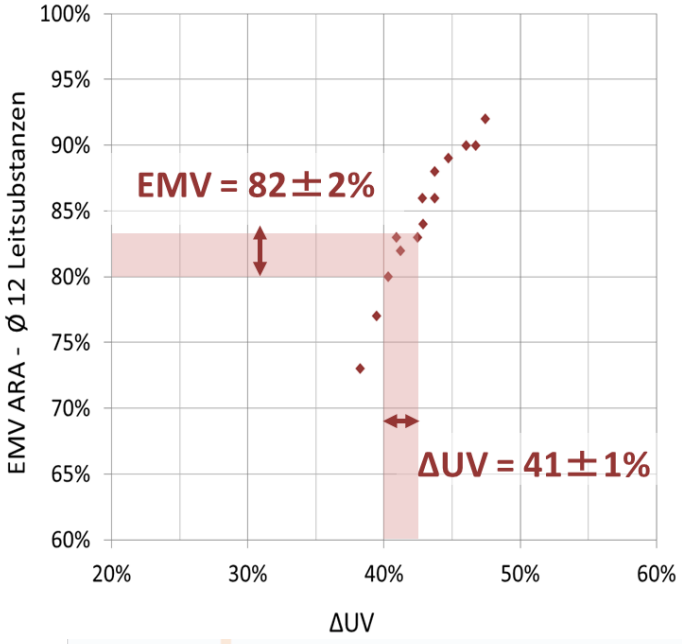
Es wird daher empfohlen das UV-Absorbanz-Signal bei 254nm im Zu- und Ablauf der Spurenstoffeliminationsstufe ($\Delta UV = (UV_{in} - UV_{out})/UV_{in}$), ergänzend zur periodischen Messung der Spurenstoffe, für die Überwachung der Reinigungsleistung zu messen. Dazu kann eine online-Messung eingesetzt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

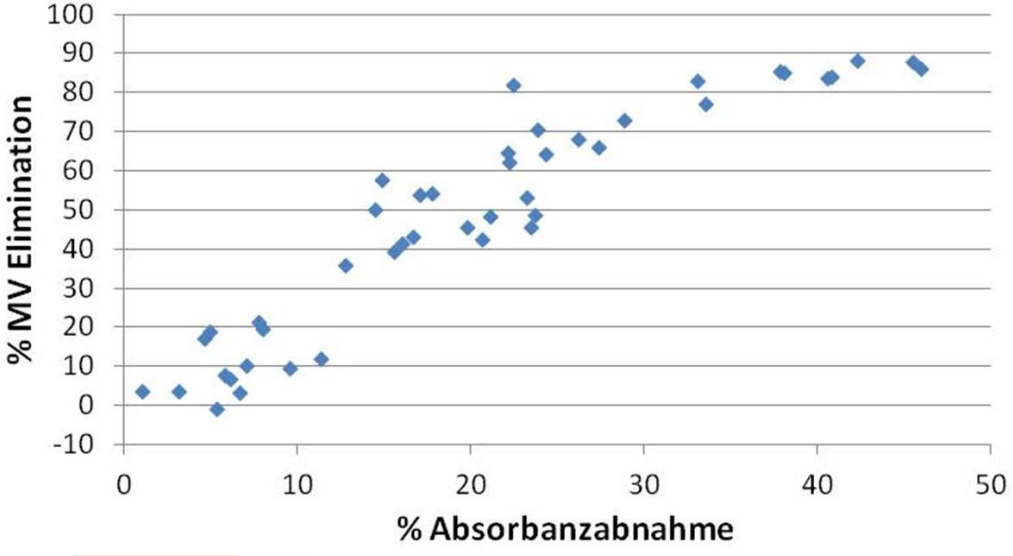
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. UV-Absorbanz bei 254nm

Publikation auf www.micropoll.ch

Wie wird der Betrieb bzw. die Reinigungs-leistung überprüft?
UV-ABSORBANZMESSUNG (254nm)





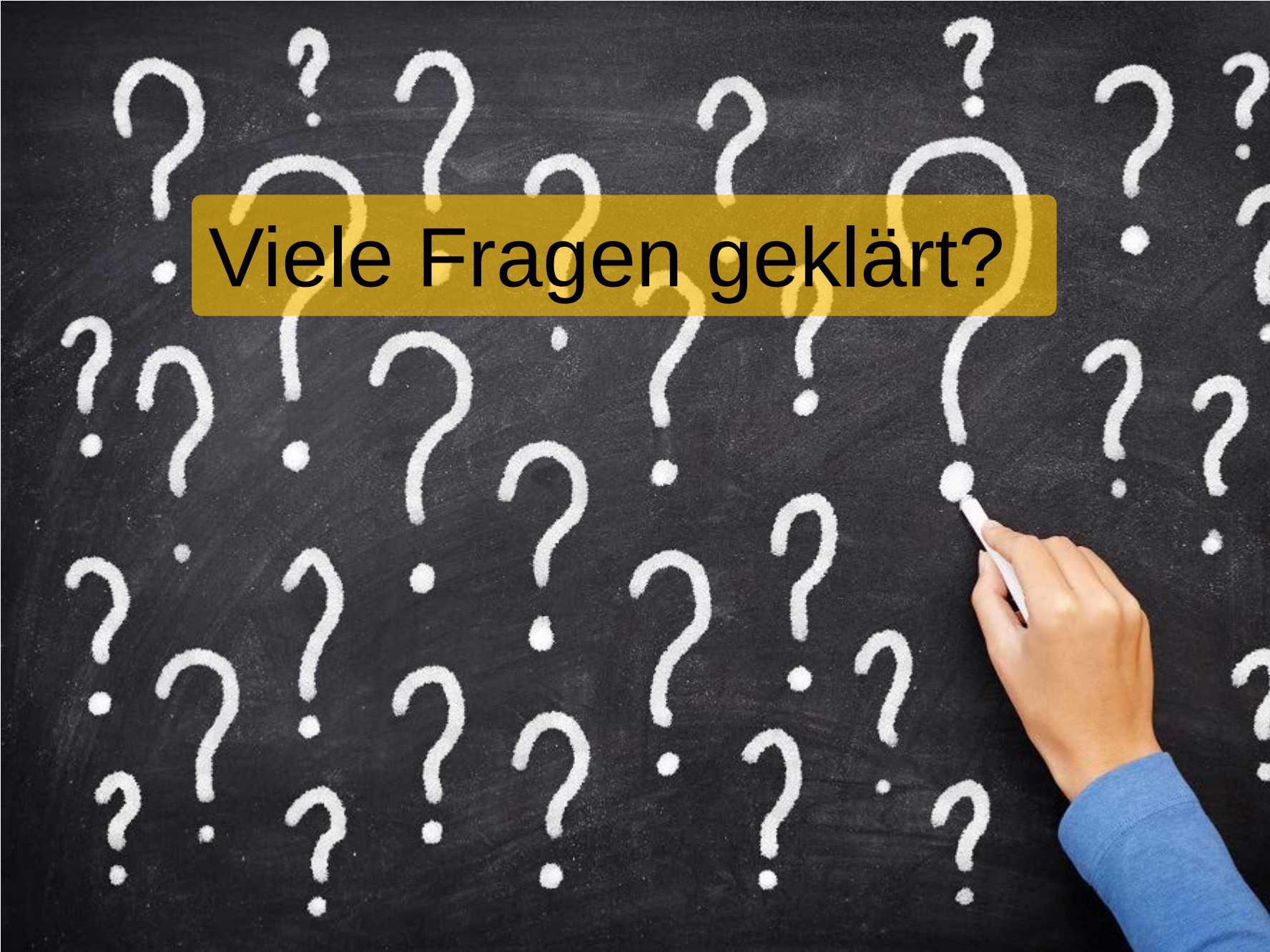
Wer hilft, wenn ich Fragen habe?

www.micropoll.ch

Wir kommen sehr gerne auch persönlich bei Ihnen vorbei

pascal.wunderlin@vsa.ch

julie.grelot@vsa.ch


Viele Fragen geklärt?

VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT

WWW.MICROPOLL.CH

pascal.wunderlin@vsa.ch

Rheinschwimmen Basel (2013)

http://bazonline.ch/basel/stadt/3000-genossen-das-Rheinschwimmen/story/17230764