

AUSBAU DER ARA BASEL MIT 4. REINIGUNGSSTUFE

PILOTSTUDIE: ELIMINATION MIKROVERUNREINIGUNGEN UND ÖKOTOXIKOLOGISCHE WIRKUNGEN

Auf der ARA Basel der ProRheno AG, die hauptsächlich kommunales Abwasser reinigt, wird aufgrund ihrer Grösse eine zusätzliche Stufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen nötig sein. Während mehreren Monaten wurde in einer Pilotanlage untersucht, ob sich die Verfahren Zugabe von Pulveraktivkohle (PAK) und Ozonung grundsätzlich auf der ARA Basel eignen. Zusätzlich wurde die Reinigungsleistung der weitergehenden Abwasserbehandlung für kommunales Abwasser der ARA Basel getestet, das einen gewissen Anteil biologisch gereinigtes Industrieabwasser enthielt.

*Christian Fux, TBF + Partner AG; Cornelia Kienle, Oekotoxzentrum
Adriano Joss; Anita Wittmer, Eawag; Roberto Frei, ProRheno AG*

RÉSUMÉ

EXTENSION DE LA STEP DE BÂLE AVEC LA 4^{ÈME} ÉTAPE D'ÉPURATION ÉTUDE PILOTE POUR L'ÉLIMINATION DES MICROPOLLUANTS ET DES EFFETS ÉCOTOXICOLOGIQUES

Conformément à l'état de la technique actuel, les deux procédés que sont l'application de carbone actif en poudre (CAP) avec filtration subséquente et l'ozonation avec post-traitement biologique sont disponibles pour l'épuration continue des eaux usées traitées biologiquement à la STEP de Bâle. Pour étudier l'aptitude des deux méthodes, une usine pilote consistant en une étape d'épuration biologique (SBR de nitrification, Sequencing Batch Reactor) et deux lignes parallèles pour le post-traitement des eaux usées épurées biologiquement (ajout de CAP et/ou ozonation) a été installée à la STEP. Deux sous-études ont été menées: d'abord seulement avec les eaux usées de la STEP de Bâle (sous-étude 1), ensuite avec une proportion d'eaux usées de la STEP chimique (sous-étude 2).

Fondamentalement, les résultats des tests des deux sous-études montrent qu'à la STEP de Bâle, les deux procédés d'épuration continue des eaux usées (CAP ou ozonation) conviennent pour éliminer les micropolluants en quantités suffisantes. Sur l'ensemble de la STEP (étape biologique et post-traitement n° 1), une élimination de 68–78% a pu être atteinte avec un dosage de CAP 18 ± 4 et de 14 ± 2 mg/l (sans recirculation CAP dans la biologie). L'ozonation (de 0,6 à 1 g O₃/g DOC) suivie d'un lit fluidisé a entraîné une élimination de 84 à 90%.

AUSGANGSLAGE

Die ProRheno AG betreibt in Basel zwei Abwasserreinigungsanlagen (ARA): die ARA Basel zur Reinigung des kommunalen Abwassers der Stadt Basel und einiger umliegender Gemeinden sowie die ARA Chemie zur Reinigung der Abwässer diverser Chemiebetriebe. Beide leiten das gereinigte Abwasser in den Rhein ein. Die ARA Basel wird in den nächsten zehn Jahren auf den neuesten Stand der Technik gebracht. Noch kann in der biologischen Stufe eine Vielzahl an Mikroverunreinigungen nicht oder nur zum geringen Teil eliminiert werden. Das 2016 in Kraft tretende neue Gewässerschutzgesetz verlangt, dass die ARA Basel als grosse Kläranlage bis spätestens 2040 eine zusätzliche Stufe zur Elimination dieser Mikroverunreinigungen erstellt. Gemäss heutigem Stand der Technik stehen zwei der biologischen Reinigung nachgeschaltete Verfahren zur Verfügung:

- Zugabe von Pulveraktivkohle (PAK) mit anschliessender Abtrennung und Entsorgung der mit Mikroverunreinigungen beladenen Kohle
- Ozonung mit anschliessender biologischer Nachbehandlung zur Elimination von möglicherweise toxischen biologisch abbaubaren Umwandlungsprodukten, die in der Ozonung entstehen können

* Kontakt: cf@tbf.ch

In der vorliegenden Studie wurde in Zusammenarbeit zwischen der *ProRheno AG*, der *Eawag*, dem *Oekotoxzentrum* und der *TBF + Partner AG* abgeklärt, ob für die weitergehende Behandlung des biologisch gereinigten Abwassers der ARA Basel sowie der ARA Chemie beide Verfahrenstechniken grundsätzlich in Frage kommen. Sämtliche Resultate wurden in einem Gesamtbericht zusammengefasst [1]. Hierfür wurde auf der ARA Basel eine Pilotanlage erstellt, die aus einer biologischen Reinigungsstufe (nitrifizierender SBR, *Sequencing Batch Reactor*) und zwei parallelen Linien zur Nachbehandlung des biologisch gereinigten Abwassers bestand (Zugabe von PAK sowie Ozonung mit und ohne Wirbelbett). Es wurden zwei Teilstudien durchgeführt (ohne und mit Abwasser der ARA Chemie). Das Analyseprogramm umfasste neben der Analytik allgemeiner Abwasserparameter und ausgewählter Mikroverunreinigungen auch verschiedene ökotoxikologische Biotests. Die zu untersuchenden Mikroverunreinigungen wurden in Absprache mit dem Amt für Umwelt und Energie (AUE) des Kantons Basel-Stadt festgelegt. Für die Biotests wurden aus dem umfangreichen Testprogramm im BAFU-Projekt «Strategie Micropoll» [2] jene ausgewählt, die sich als geeignet erwiesen hatten und wichtige Effekte im Abwasser erfassen (Östrogenität, Erbgutschädigung: Genotoxizität/Mutagenität, Fotosynthesehemmende Wirkungen (u. a. durch bestimmte Herbizide), Frassaktivität von Bachflohkrebsen und Entwicklung von Fischembryonen und -larven (s. *Artikel Kienle, S. 18* [3]).

Dieser Artikel fasst die Resultate verschiedener ökotoxikologischer Biotests sowie die Elimination ausgewählter Einzelstoffe und allgemeiner Abwasserparameter dieser beiden Teilstudien zusammen.

VERSUCHSAUFBAU

PILOTANLAGE

Figur 1 zeigt ein Schema der Pilotanlage. Vorgeklärtes Abwasser der ARA Basel wurde zunächst in einem nitrifizierenden SBR (Nutzvolumen rund 400 Liter) biologisch gereinigt und in einen Pufferbehälter (ebenfalls 400 Liter) geleitet. Aufbau und Betrieb des SBR sind in [4] beschrieben.

Die nachgeschaltete Reinigungsstufe bestand aus einer Referenzlinie (REF,

Ablauf des SBR gefolgt von einer Membranfiltration [MF, Ultrafiltrationsmembran Typ *Zenon ZW10*]), einer PAK-Linie (Behandlung mit Pulveraktivkohle inkl. MF), einer Ozon-Linie (Behandlung mit Ozon inkl. MF) und einer Ozon-plus-WB-Linie (Behandlung mit Ozon und einem Wirbelbett [WB] inkl. MF). Diese Anlagen wurden im Durchlauf betrieben.

Die Membranfiltration wurde für die Durchführung der ökotoxikologischen Biotests mit partikelfreiem Wasser benötigt und wird nicht als notwendige Stufe für weitergehende Verfahren angesehen.

Teilstudie 1

In Teilstudie 1 wurde der SBR Ende 2012 während 13 Wochen mit vorgeklärtem Abwasser der ARA Basel beschickt. Der Durchfluss auf die verschiedenen Linien der erweiterten Verfahren betrug 5 bis 10 l/h pro Becken (*Tab. 1*).

Teilstudie 2

Im Sommer 2013 wurde der SBR während 16 Wochen in der Teilstudie 2 zusätzlich

zum vorgeklärten Abwasser der ARA Basel (kommunale Kläranlage) auch mit biologisch gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf der Feststoff-Flotation der ARA Chemie (Industrie-Kläranlage) beschickt. Der Anteil der ARA Chemie betrug rund 10% der Abwassermenge.

EINSATZ VON PAK UND OZON

Oberhalb des PAK-Reaktors wurde eine PAK-Stammlösung mit ca. 1 g PAK/l in einem Behälter gelagert und ständig mit einem Rührwerk gemischt. Die PAK-Suspension wurde jeweils von Hand angerührt und deren Konzentration im Leitsystem eingetragen. Alle zwei Stunden wurden 0,18 ± 0,02 g PAK dosiert. Die PAK-Suspension wurde entsprechend der PAK-Konzentration der Stammlösung sowie des Abwasserzulaufs volumetrisch dosiert. Die Dosierung der ersten Teilstudie lag im empfohlenen Bereich [10] für Anlagen ohne PAK-Rückführung in die vorgeschaltete biologische Stufe (15 bis 20 mg PAK/l). In der zweiten Teilstudie wurde etwas weniger Aktivkohle dosiert.

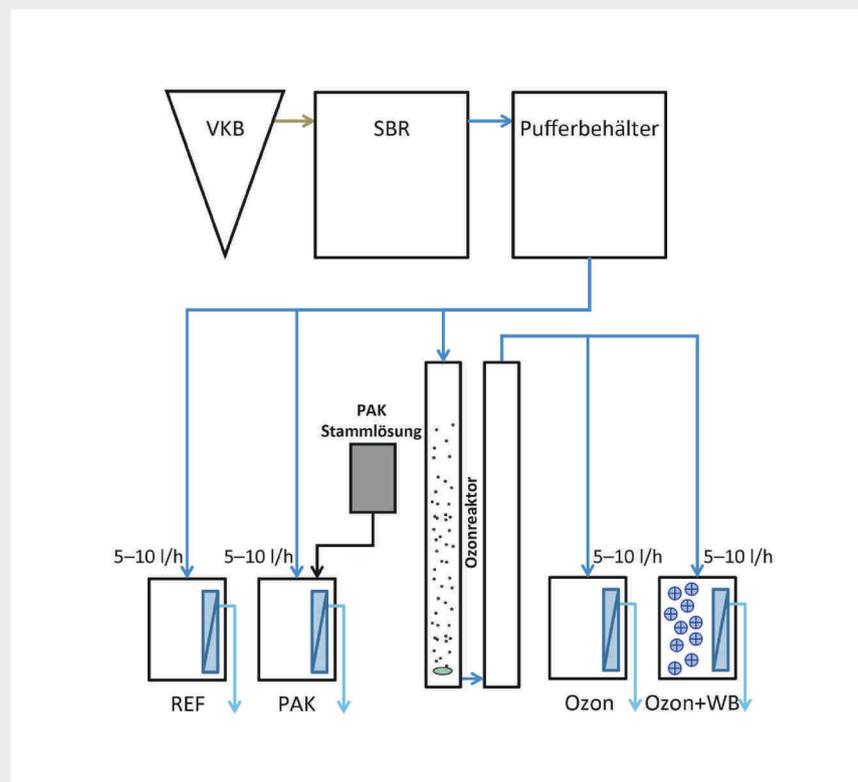


Fig. 1 Fließschema der Pilotanlage inkl. Nachbehandlungsstufen.

VKB = Vorklärbecken, SBR = Sequencing Batch Reactor, REF = Referenz (Abwasser aus dem SBR), PAK = Pulveraktivkohle, WB = Wirbelbett. Der Abfluss aus allen vier Nachbehandlungsstufen erfolgt über einen Membranfilter

Diagramme d'écoulement de l'usine pilote comprenant les étapes de post-traitement. VKB = Décanteurs primaires, SBR = Sequencing Batch Reactor, REF = référence (eaux usées provenant du SBR), PAK = charbon actif en poudre, WB = lit fluidisé. L'effluent provenant de chacune des quatre étapes de post-traitement se produit sur un filtre à membrane

Eine Rückführung in die biologische Stufe, die für grosse Anlagen – falls verfahrenstechnisch möglich – stets empfohlen wird, konnte in der vorliegenden Pilotierung nicht durchgeführt werden, da dies auch den Zulauf der Ozonung beeinflusst hätte.

Die Ozonproduktion erfolgte vor Ort aus Druckluft. Die mit Ozon angereicherte Druckluft wurde im Gegenstromverfahren unten in das Abwasser in der 4 m hohen Kolonne eingedüst. Die zweite Kolonne diente der Erhöhung der Aufenthaltzeit um 25 Minuten und damit der Sicherstellung einer minimalen Reaktionszeit des Ozons, sodass im Ablauf der zweiten Kolonne kein gelöstes Ozon mehr vorhanden war. In der Zu- und Abluft wurde die Ozonkonzentration gemessen und daraus die zugegebene Ozondosis ermittelt. Aufgrund des konstanten Durchflusses und einer relativ konstanten DOC-Konzentration (*Dissolved Organic Carbon*) im Ablauf des SBR wurde die Ozondosis auf einen festen Wert eingestellt. Der Ablauf der Ozonung wurde gleichmässig aufgeteilt: einmal ohne weitere Behandlungsstufe nur mit Membranfiltration zur Entfernung der Feststoffe (Probenahmestelle Ozon) und einmal mit einem Wirbelbett als biologische Nachbehandlung ebenfalls gefolgt von einer Membranfiltration (Probenahmestelle Ozon + WB). Das Wirbelbett wurde belüftet, um damit das Trägermaterial in Bewegung zu halten. Die spezifische Ozondosis war in Teilstudie 1 höher als üblich [5], allerdings kann diese aufgrund von Ungenauigkeiten des Messgeräts nur als Minimalwert angegeben werden ($> 1,0 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$). In Teilstudie 2 lag die spezifische Ozondosis im empfohlenen Bereich ($0,6 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$) und konnte mit üblicher Genauigkeit bestimmt werden. Angaben zur Dosierung von PAK und Ozon sind in *Tabelle 1* aufgeführt.

PROBENAHME

Bei den Proben handelt es sich um zeitproportionale 24-h-Sammelproben. Je nach Messstelle wurden 20 bis 25 Proben analysiert. Es wurden Proben an allen Wochentagen (inkl. Wochenenden) genommen. Für die Durchführung von ökotoxikologischen Biotests wurden jeweils 24-h-Sammelproben einer Woche zu einer Mischprobe zusammengefügt.

CHEMISCHE ANALYTIK

Die Konzentrationen von DOC, TOC, NH_4^+ , NO_2^- und NO_3^- wurden im Labor der ARA Basel bestimmt. DOC und TOC wurden mit einem *Shimadzu TOC-L-CSH*-Gerät, basierend auf der Verbrennungsmethode, gemessen. NH_4^+ , NO_2^- und NO_3^- wurden mittels Fotometrie (Küvetten-Tests von *HachLange*) analysiert.

Das Amt für Umwelt und Energie hat die festgelegten Substanzen im Ablauf aller vier Becken (REF, PAK, Ozon, Ozon + WB) analysiert. In der ersten Teilstudie wurde zusätzlich auch die Konzentration im Zulauf zur biologischen Stufe gemessen. Die Proben wurden mittels Festphasenextraktion angereichert und an der LC-HRMS (*Orbitrap XL* von *Thermo Scientific*) im Fullscan bei einer Auflösung von 60 000 bei m/z 400 gemessen. Parallel hierzu wurden MS/MS-Spektren aufgenommen. Jede Substanz wurde über einen eigenen internen Standard mithilfe einer internen Standardkalibrierung quantifiziert [6]. Bromid wurde mittels Ionenchromatografie (mit Zweisäulen- und Suppressortechnik, Detektion via Leitfähigkeits- und UV-Detektor) gemessen.

ÖKOTOXIKOLOGISCHE BIOTESTS

Zur Untersuchung von ökotoxikologischen Wirkungen kamen in beiden Teilstudien folgende Tests zum Einsatz: *in vitro*-Biotests mit gentechnisch veränderter Hefe zur Erfassung von östrogenaktiven Stoffen (Hefezellöstrogentest) und

mit einzelligen Grünalgen zur Untersuchung von Effekten auf die Fotosynthese (u. a. durch bestimmte Herbizide) und das Wachstum der Grünalgen. Zur Erfassung von Wirkungen auf ganze Organismen (*in vivo*-Biotests) wurden ein chronischer Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen, ein Frassaktivitätstest mit Bachflohkrebsen und ein *Fish early life stage toxicity*-Test zur Untersuchung von Auswirkungen auf die Entwicklung von frühen Lebensstadien von Regenbogenforellen durchgeführt. Die Biotests werden in Artikel *Kienle et al.*, S. 18 [3] und sind in zwei Berichten des Oekotoxizentrums [7, 8] ausführlich beschrieben.

Die ökotoxikologischen Auswirkungen auf Algen, Wasserflöhe und Hefen wurden in insgesamt drei Messreihen über jeweils sieben Tage (Mischprobe aus sieben 24-h-Sammelproben) im Labor untersucht. Die Tests mit Bachflohkrebsen (Dauer: 7 Tage) und Regenbogenforellen (Dauer: 64 Tage) wurden im Durchfluss direkt auf der Pilotanlage durchgeführt. Da gemäss früheren Studien (z. B. [9]) bei Abwasser mit hohem Industrieanteil die Bildung möglicherweise schädlicher Umwandlungsprodukte nach einer Ozonung auftreten kann, wurden in Teilstudie 2 zusätzliche Untersuchungen zur erbgutschädigenden Wirkung des Abwassers nach der Ozonung durchgeführt. Diese wurde mit Gentoxizitätstests (erbgutschädigende Wirkung, Mikrokern-Test mit einer Hamster-Zelllinie) und Mutagenitätstests (vererbare erbgutverändernde Wirkung, Ames-Test mit dem Bakterium *Salmonella typhimurium*) überprüft. Auch diese Effekte wurden in insgesamt drei Messkampagnen über jeweils sieben Tage untersucht.

RESULTATE

DOC-, NITRIT- UND AMMONIUMELIMINATION

Die DOC-Konzentrationen im Ablauf der biologischen Stufe (REF) lagen im Mittel bei $6,3 \text{ mg/l}$ (Teilstudie 1) resp. $7,9 \text{ mg/l}$ (Teilstudie 2). Es muss davon ausgegangen werden, dass durch das Abwasser der ARA Chemie die DOC-Konzentration im Ablauf des SBR signifikant erhöht wurde. Durch die PAK-Stufe resp. durch Ozonung inkl. Wirbelbett wurden 20 bis 30% des DOC entfernt.

Die Ammoniumkonzentration lag bei allen Linien im Mittel unter $0,1 \text{ mg NH}_4^+-\text{N/l}$. In den Fischbecken wurden nie mehr als $0,25 \text{ mg NH}_4^+-\text{N/l}$ gemessen.

		Teilstudie 1	Teilstudie 2
Zulauf PAK und REF	l/h	$9,6 \pm 2,5$	$6,7 \pm 1,0$
Zulauf Ozon und Ozon + WB	l/h	10,2*	$7,1 \pm 0,6$
DOC-Konzentration (Stichproben Ablauf REF)	mg DOC/l	$6,3 \pm 0,7$	$7,9 \pm 1,2$
PAK Dosis	mg/l	18 ± 4	14 ± 2
PAK/DOC Verhältnis	g PAK/g DOC	$2,5 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,5$
Ozondosis	g $\text{O}_3/\text{g DOC}$	$> 1,0$	$0,6 \pm 0,3$

*Zulauf der Ozonung sowie die Ozondosis konnten nur ungenau bestimmt werden (s. Text)

Tab. 1 Angaben zur Dosierung von PAK und Ozon

Informations sur le dosage de charbon actif en poudre et d'ozone

Daher können negative Auswirkungen von Ammonium resp. Ammoniak in den ökotoxikologischen Biotests ausgeschlossen werden.

Die Nitrit-Ablaufkonzentration bei der Referenzstrasse betrug 0,12 mg NO₂⁻-N/l (Teilstudie 1) resp. 0,03 mg NO₂⁻-N/l (Teilstudie 2). Diese tiefen Konzentrationen stellen weder für die Umwelt noch für die Nachbehandlung ein Problem dar. Falls im Ablauf der biologischen Stufe noch viel Nitrit vorhanden wäre, würde dieses zu einem signifikanten Ozonverbrauch führen (3,4 mg O₃/mg NO₂⁻-N), da Nitrit im Gegensatz zu Ammonium mit Ozon reagiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass aufgrund der weitgehenden Nitrifikation in der biologischen Stufe (SBR) weder Nitrit noch Ammonium einen signifikanten Einfluss auf die Versuchsergebnisse hatten.

ÖKOTOXIKOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

Mit *in vitro*-Biotests zur Erfassung spezifischer Wirkungen und *in vivo*-Biotests zur Erfassung von Effekten auf Organismen wurde im Vergleich zu biologisch gereinigtem Abwasser (REF) durchgehend eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität in Bezug auf Östrogenität, Fotosynthesehemmende Wirkung und Entwicklungsstörungen bei Fischembryonen und -larven beobachtet.

In vitro-Biotests

In beiden Teilstudien lag die Gesamtelimination der östrogenen Wirkung sowie der Fotosynthese- bzw. wachstumshemmenden Wirkungen auf Grünalgen zwischen 80 und 100% (Tab. 2). In Teilstudie 2 wurde trotz erhöhtem Industrieabwasseranteil nach der Ozonung nur in einem Biotest eine erhöhte Toxizität des Abwassers festgestellt: eine leichte Erhöhung an erbgutverändernden Effekten im Ames-Test, die möglicherweise auf eine erhöhte Bromatbildung oder die Bildung reaktiver Umwandlungsprodukte in der Ozonung zurückzuführen ist. Diese Effekte wurden durch das nachfolgende Wirbelbett entfernt. Die Hauptaufgabe dieser Stufe ist der Abbau reaktiver, biologisch abbaubarer Umwandlungsprodukte, die eine erbgutverändernde resp. krebserzeugende Wirkung aufweisen können. Eine erhöhte Gentoxizität im ozonierten Abwasser wurde auch andersorts beobachtet [9]. Die Eliminationseffizienz ist vergleichbar mit früheren Arbeiten. In den Pilot-

Behandlungsstufe resp. Messstelle	Östrogene Wirkung [Elimination % in Teilstudie 1 bzw. 2]	Grünalgen Fotosynthesehemmung [Elimination % in Teilstudie 1 bzw. 2]	Grünalgen Wachstumshemmung [Elimination % in Teilstudie 1 bzw. 2]
Referenz (REF) [Elimination bezogen auf Ablauf VKB]	92/97%	61/23%	73/69%
Pulveraktivkohle (PAK) [Elimination bezogen auf Ablauf Biologie]	76/64%	85/80%	81/65%
Ozon [Elimination bezogen auf Ablauf Biologie]	83/76%	77/80%	86/67%
Ozon + Wirbelbett [Elimination bezogen auf Ablauf Biologie]	83/84%	81/74%	88/71%
Gesamtelimination bezogen auf Ablauf Vorklämung	98/99% (PAK) 99/100% (Ozon + WB)	95/85% (PAK) 93/80% (Ozon + WB)	96/89% (PAK) 97/90% (Ozon + WB)

Tab. 2 Zusammenfassung der Biotestergebnisse zur Messung spezifischer Effekte

PAK = Pulveraktivkohle, WB = Wirbelbett

Résumé des résultats de l'essai biologique pour la mesure des effets spécifiques

PAK = charbon actif en poudre, WB = lit fluidisé

studien auf den ARA Regensdorf und Lausanne betrug die Gesamtelimination sowohl mit PAK (nur Lausanne, spezifische PAK-Dosis 10–20 mg PAK/l) als auch Ozonung (beide ARA, spezifische Ozondosis 0,4–1,1 mg O₃/g DOC) nahezu 100% [2, 11]. Eine ähnlich gute Elimination wurde auch auf der ARA Neuss in Deutschland gemessen [12]. Fotosynthese- und wachstumshemmende Effekte bei Algen wurden in Regensdorf und Lausanne zu 95% (Biologie + Ozonung) bzw. 96% (Biologie + PAK) entfernt [2, 11]. Diese Elimination liegt damit etwas höher als die in der vorliegenden Studie gemessene.

In vivo-Biotests

Es wurden keine Wirkungen der unterschiedlich behandelten Abwässer auf die Frassaktivität von Bachflohkrebsen gemessen, die den Abwässern über sieben Tage im Durchfluss ausgesetzt waren. Das heisst, die Frassaktivität der Bachflohkrebsen im Abwasser nach biologischer Reinigung und nach Behandlung mit PAK, Ozon oder Ozon + WB unterschied sich nicht signifikant zu der von Bachflohkrebsen in unbelastetem Kontrollwasser. Einzig beim Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen im Labor wurden in Teilstudie 1 (überhöhte Ozon-Dosierung) nach der Ozonung und nach Ozonung

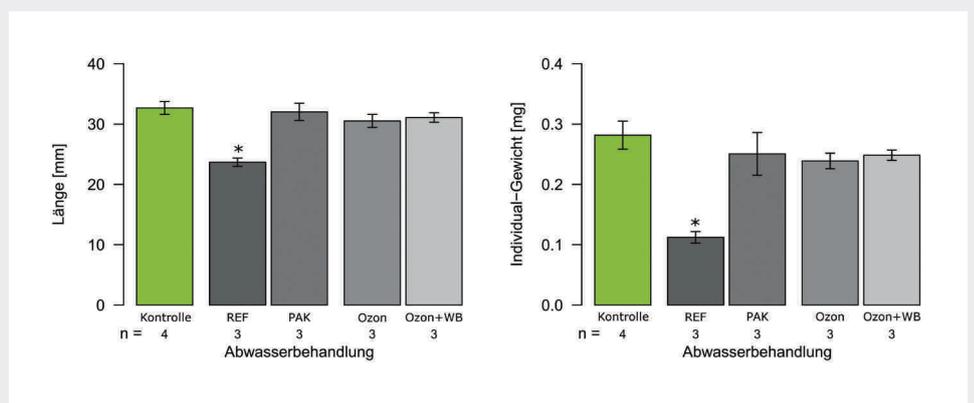


Fig. 2 Fish early life stage toxicity-Test mit Regenbogenforellen (Mittelwerte ± Standardabweichung):

Länge und Gewicht der Fische nach Testende. Stern = signifikante Veränderung im Vergleich zur Kontrolle mit unbelastetem Wasser, REF = biologische Behandlung, PAK = Pulveraktivkohle, WB = Wirbelbett, Kontrolle = künstlich aus deionisiertem Wasser hergestelltes Kontrollmedium

Fish early life stage toxicity-test avec des truites arc-en-ciel (moyennes ± écart-type):

Longueur et poids du poisson après la fin du test. Étoile = changement significatif par rapport au contrôle avec de l'eau non contaminée, REF = traitement biologique, PAK = charbon actif en poudre, WB = lit fluidisé, contrôle = moyen de contrôle produit artificiellement à partir de l'eau déminéralisée

plus Wirbelbett und in der zweiten Teilstudie nach der PAK-Stufe (geringere PAK-Dosierung als in Teilstudie 1, 14 vs. 18 mg PAK/l) vereinzelt negative Effekte nachgewiesen. Hieraus folgt, dass bei zu hoher Ozon-Dosierung mit negativen Effekten zu rechnen resp. eine zu geringe PAK-Dosierung zu vermeiden ist.

Junge Regenbogenforellen, die 64 Tage im Durchfluss unterschiedlich behandelter Abwässer ausgesetzt waren, waren im biologisch gereinigten Abwasser deutlich kleiner und leichter als in unbelastetem Kontrollwasser (Fig. 2). Somit wirkte sich das biologisch gereinigte Abwasser nachteilig auf die Entwicklung der Fische aus. Diese Effekte wurden durch die Behandlung des Abwassers mit Pulveraktivkohle, Ozon oder Ozon + WB entfernt. Die Fische in diesen Abwässern waren wieder ähnlich gross und schwer wie im Kontrollwasser.

ELIMINATION DER MIKROVERUNREINIGUNGEN

In Tabelle 3 werden für ausgewählte Mikroverunreinigungen die Konzentrationen im Zulauf zur Biologie der ARA Basel mit denjenigen anderer ARA verglichen (Sammelproben) [5]. Die Konzentrationen der Mikroverunreinigungen der ARA

Basel sind bis auf eine erhöhte Konzentration an Kontrastmitteln (Iopromid, Iomeprol, Iopamidol) vergleichbar. Es ist aber bekannt, dass die Konzentrationen und Frachten dieser Kontrastmittel generell eine hohe Fluktuation aufweisen und eine repräsentative Probenahme daher schwierig ist. Die übrigen Substanzen lagen im Bereich der Vergleichswerte. Demnach weist das pilotierte Abwasser bezüglich der gemessenen Stoffauswahl eine typisch kommunale Zusammensetzung auf.

In der biologischen Stufe wurde in der Teilstudie 1 im Mittel 44% der Fracht der gemessenen Substanzen eliminiert (Tab. 4; Teilstudie 2 nicht gemessen). Mit einer nachgeschalteten Stufe mit PAK-Dosierung konnte die Elimination der Mikroverunreinigungen über die gesamte ARA von 44% (nur Biologie) auf 68% (Teilstudie 2)¹ bis 78% (Teilstudie 1), mit Ozonung und anschliessendem Wirbelbett auf 84 bis 90% erhöht werden. Die durchschnittliche Eliminationseffizienz der PAK-Stufe betrug in Teilstudie 1

¹ Annahme: In Teilstudie 2 wurde wie in Teilstudie 1 44% der Fracht der Spurenstoffe in der biologischen Stufe eliminiert.

mehr als 65% und in Teilstudie 2 mehr als 52%. Fast alle Mikroverunreinigungen wurden in Teilstudie 1 besser eliminiert als in Teilstudie 2, was in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Dosierungen von 18±4 und 14±2 mg/l ist.

Mit der getesteten PAK-Dosierung wurde die angestrebte Eliminationsleistung von >80% über die gesamte ARA knapp nicht erreicht. Dies hängt stark damit zusammen, dass keine Rückführung der beladenen PAK in die biologische Stufe (Gegenstromprinzip) erfolgte. Hiermit könnten erfahrungsgemäss höhere Eliminationsraten erzielt werden (je nach Stoff 10 bis 50%) [10].

Die durchschnittliche Eliminationsrate in der Ozonung lag bei über 81% (Teilstudie 1) und über 68% (Teilstudie 2). Die durchschnittliche Eliminationsrate der Kombination aus Ozonung und nachgeschaltetem Wirbelbett lag bei >85% (Teilstudie 1) bzw. >78% (Teilstudie 2). Die Reduktion der Mikroverunreinigungen war in Teilstudie 1 aufgrund der höheren Ozondosierung höher als in Teilstudie 2. Durch die der Ozonung nachgeschaltete biologische Stufe (Wirbelbett) konnte die Eliminationsleistung einiger Spurenstoffe gegenüber der reinen Ozonung weiter erhöht werden.

Die ausgezeichnete Reinigungsleistung bei der Ozonung in Teilstudie 1 war auch auf die hohe Ozondosierung zurückzuführen. Generell wird 0,6 bis 0,8 g O₃/g DOC empfohlen. In der ersten Teilstudie war die Zugabe von >1,0 g O₃/g DOC verhältnismässig hoch. In der zweiten Teilstudie lag sie mit 0,6 g O₃/g DOC im üblichen Bereich.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass mit beiden Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung (PAK und Ozonung) die Mikroverunreinigungen in ausreichendem Masse eliminiert werden können.

In Tabelle 5 werden die Resultate der ProRhen AG für die Elimination von Einzelstoffen mit Literaturwerten verglichen.

BROMATBILDUNG IN DER OZONUNG

Bei der Ozonung wird Bromid teilweise zu Bromat oxidiert, das potenziell krebserzeugend ist. In verschiedenen Messkampagnen über jeweils mehrere Wochen wurde Ende 2014/Anfang 2015 im Ablauf der ARA Basel die Bromid-Konzentration analysiert. Die Konzentrationen innerhalb jeder Messreihe waren verhältnismässig konstant, deren Mit-

	ProRhen	Regensdorf	Lausanne	Eawag
Substanz	(ng/l)	(ng/l)	(ng/l)	(ng/l)
Methylbenzotriazol	4300 ± 1400			
Acesulfam (E950)	38000 ± 10000			
Atenolol	3100 ± 800	3155 ± 1151	1401 ± 937	1542 ± 477
Benzotriazol	7300 ± 1800	13921 ± 10588	9231 ± 3176	10199 ± 5192
Carbamazepin	510 ± 170	711 ± 354	522 ± 620	269 ± 142
Koffein	62000 ± 25000			
Diclofenac	1800 ± 500	1394 ± 340	1124 ± 477	1214 ± 271
Gabapentin	2600 ± 700		3977 ± 1528	
Hydrochlorothiazid	2500 ± 600			
Iomeprol		67 ± 81	15041 ± 9792	287 ± 671
Iopamidol	11000 ± 7000	51 ± 55	3019 ± 2109	87 ± 67
Iopromid	24000 ± 9000	4107 ± 3388	6300 ± 2599	6149 ± 6046
Levetiracetam	4300 ± 1100			
Mecoprop und Mecoprop-P	160 ± 220	316 ± 377	275 ± 305	503 ± 672
Mefenamensäure	1600 ± 400	2504 ± 719	946 ± 455	2138 ± 835
Metformin	71000 ± 20000			
Sucralose (E955)	2600 ± 1200			
Sulfamethoxazol	630 ± 180	282 ± 184	264 ± 229	548 ± 267
Valsartan	6900 ± 1900			

Tab. 3 Konzentrationen im Zulauf der biologischen Stufe ohne Abwasser der ARA Chemie.

Die Werte für Regensdorf, Lausanne und Eawag stammen aus [5]

Concentrations dans le point d'alimentation de l'étape biologique sans eaux usées de la STEP chimique. Les valeurs pour Regensdorf, Lausanne et l'Eawag proviennent de [5]

Teilstudie	1		2
	Ganze Anlage (Biologie und Nachbehandlung, bezogen auf Ablauf Vorklärbecken)	Nur Nachbehandlung (bezogen auf den Zulauf der jeweiligen Stufe)	Nur Nachbehandlung (bezogen auf den Zulauf der jeweiligen Stufe)
Nur biologische Stufe	>44%	-	-
PAK	>78%	>65%	>52%
Ozonung	>89%	>81%	>68%
Ozonung und Wirbelbett	>90%	>85%	>78%

Tab. 4 Durchschnittliche relative Verminderung der Konzentrationen der 16 gemessenen Mikroverunreinigungen (PAK = Pulveraktivkohle; Dosierung siehe Tab. 1)

Réduction relative moyenne des concentrations des 16 micropolluants mesurés (PAK = charbon actif en poudre; dosage: voir tab. 1)

Substanz	ProReno				Lausanne		Regensdorf	Eawag
	1		2					
Teilstudie	SBR				Wirbelbett		Belebtschlamm	Belebtschlamm
	PAK	Ozon + WB	PAK	Ozon + WB	PAK	Ozon + Sandfilter	PAK	Ozon + Sandfilter
Methylbenzotriazol	90%	> 96%	78%	> 81%				
Acesulfam [E950]	18%	85%	-1%	62%				
Atenolol	80%	> 94%	56%	> 90%	77%	> 83%	97%	79%
Benzotriazol	87%	94%	72%	81%	80%	62%	88%	63%
Carbamazepin	93%	> 94%	83%	> 89%	82%	96%	> 88%	> 99%
Diclofenac	89%	> 96%	83%	> 91%	62%	93%	> 81%	> 99%
Gabapentin	18%	87%	11%	78%		39%		
Hydrochlorothiazid	89%	> 95%	78%	> 84%				
Iopromid	71%	> 83%	54%	> 77%	43%	38%	81%	16%
Mecoprop und Mecoprop-P	> 65%	> 81%	> 47%	> 79%	31%	60%	76%	66%
Metformin	32%	71%	49%	81%				
Sucralose [E955]	70%	45%	48%	34%				
Sulfamethoxazol*	47%	> 83%	22%	> 84%	50%	> 88%	50%	> 86%
Iomeprol	> 66%		> 47%		50%	44%		
Iopamidol		> 78%		> 74%	44%	42%	57%	
Valsartan	90%	> 96%	78%	> 81%				
Mittelwert (alle Substanzen)	> 65%	> 85%	> 52%	> 78%	61%	> 65%	> 75%	> 73%

* Ohne N-Acetyl Sulfamethoxazol

Tab. 5 Elimination (%) durch Pulveraktivkohle und Ozonung: Vergleich mit Literaturwerten

Élimination (%) par charbon actif en poudre et ozonation: comparaison avec les valeurs des ouvrages de référence

telwerte schwankten jedoch zwischen < 50 µg/l und 200 µg/l. Dies ist verglichen mit früheren Studien auf der ARA Wüeri/Regensdorf (< 30 µg/l, [13]), ARA Neugut und ARA Kloten/Opfikon (< 45 µg/l, [14]) erhöht. Es muss beachtet werden, dass ein signifikanter Anteil des Bromids der ARA Basel wohl aus dem Zentrat der Schlamm-entwässerung der ARA Chemie oder aus der Schlammverbrennung stammen könnte.

Die Bromatbildung muss bei der Verfahrenswahl bei der ARA Basel sicher berücksichtigt werden. Beim PAK-Verfahren wird kein Bromat gebildet. Die

Bromidkonzentrationen im Ablauf der ARA Basel sind generell höher als auf den anderen aufgeführten ARA, sodass auch von einer erhöhten Bromatbildung ausgegangen werden muss. Die Reduktion der Bromidkonzentration im Zulauf zur ARA kann nur mit Massnahmen an der Quelle erfolgen.

Derzeit existiert keine gesetzliche Grundlage, die einen Richt- oder Grenzwert für Bromat im Abwasser oder in Gewässern vorgibt. Der niedrigste veröffentlichte Ökotoxwert für Bromat liegt bei 1,09 mg/l für empfindliche Krebstiere (*Hyalella azteca*) [15]. Die Grenzwerte werden derzeit

diskutiert. In einzelnen Stichproben im ozonierten Abwasser der ARA Basel wurden Bromatkonzentrationen gemessen, die zwei- bis dreifach über dem Toleranzwert für Trinkwasser liegen (10 µg/l, [16]). Weitere Grundlagen zu dieser Thematik werden derzeit im VSA-Projekt «Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon» erarbeitet (s. Artikel Wunderlin et al., S. 28 [17]).

FAZIT

Grundsätzlich sind auf der ARA Basel PAK oder Ozonung zur weitergehenden

DANKSAGUNG

Dieses Projekt wurde durch die ProRhen AG finanziert. Ein grosser Dank geht an *Daniela Baumberger, Bea Läubli, Andrea Schifferli, Wolfgang Locher* und *Martin Kopf* für die Unterstützung bei der Probenahme und im Labor. Danken möchten wir auch *Sini Flückiger, Stefan Gartiser, Daniel Gilbert, Martina Knauer, Sergio Santiago, Lisa Vorberg* und *Mirco Weil* für die Durchführung eines Teils der Biotests, ebenso wie *Caitlyn O'Brien, Özgür Saricimen* und *Steffen Ruppe* für die Durchführung der chemischen Analytik. Danke auch an *Christian Abegglen, Urs von Gunten, Hansruedi Siegrist, Saskia Zimmermann-Steffens, Inge Werner* und *Etienne Vermeirssen* für wertvolle Kommentare zum Manuskript.

Abwasserreinigung geeignet, da mit beiden Verfahren die Anforderungen der GSchV erfüllt werden können. Über die ganze ARA betrachtet (biologische

Stufe und Nachbehandlung²), konnte mit der gewählten PAK-Dosierung von 14 bis 18 mg PAK/l eine Elimination der Mikroverunreinigungen von 68 bis 78%, mit Ozonung (0,6 bis 1 g O₃/g DOC) und anschliessendem Wirbelbett von 84 bis 90% erzielt werden. Bei der gewählten PAK-Dosierung wurde die angestrebte Eliminationsleistung von >80% knapp nicht erreicht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Pilotanlage auf ein Gegenstromprinzip mit Rückführung der beladenen PAK in die biologische Stufe verzichtet und eine eher tiefe PAK-Dosierung gewählt wurde. Die Elimination durch PAK kann erfahrungsgemäss durch diese angepasste Betriebsweise und höhere PAK-Dosierung gesteigert werden. Mit Ozonung konnte unter den hier gefahrenen Bedingungen deutlich >80% der Mikroverunreinigungen eliminiert werden. Durch chemische Analytik

² Die Elimination bezieht sich auf den Ablauf der Vorklä- rung (und nicht auf den Ablauf der biologischen Stufe).

und ökotoxikologische Biotests konnten wertvolle Erkenntnisse über die Elimination von Mikroverunreinigungen und ihrer Wirkungen durch eine PAK-Stufe und eine Ozonung gewonnen werden. Grundsätzlich waren die Ergebnisse vergleichbar mit denjenigen bisheriger Studien. Für einen definitiven Verfahrensentscheid der ProRhen muss sicherlich Folgendes berücksichtigt werden:

PAK-Stufe

Bei einer PAK-Stufe ist wegen der besseren PAK-Ausnützung eine Auslegung mit Rückführung der PAK in die Biologie empfehlenswert. Zusätzlich scheint aufgrund neuer Ergebnisse (*Actifilt*-Projekt auf der ARA Ergolz) eine Auslegung mit Flockungsreaktor und Sandfilter (d.h. ohne PAK-Sedimentation) prüfenswert.

Ozonung

Im Falle einer Ozonung sollte eine zu hohe Ozondosis möglichst vermieden werden, um die Bromatbildung zu begrenzen.

> SUITE DU RÉSUMÉ

Le rendement d'élimination ciblé > 80% en moyenne a en effet été à peine atteint avec le dosage CAP. On s'attend toutefois à ce que l'élimination puisse suffisamment être augmentée par un dosage de CAP plus élevé et un mode d'exploitation personnalisé (principe de contre-courant avec recirculation du CAP chargé dans l'étape biologique).

La sous-étude n° 1 a montré que la toxicité des eaux usées communales (inhibition de la photosynthèse, entre autres, par certains herbicides, œstrogénicité, troubles du développement des embryons et des larves de poissons) a pu être considérablement réduite avec les deux techniques par rapport aux eaux usées traitées seulement biologiquement, à condition que le dosage ne soit ni trop bas ni trop élevé, dans le cas d'une ozonation (> 1 g O₃/g DOC).

Malgré une proportion accrue d'eaux usées industrielles (10% des eaux usées purifiées biologiquement de la STEP chimique) dans la sous-étude 2,

une toxicité accrue (effets mutagènes) des eaux usées traitées en continu n'a été constatée que partiellement. Cependant, étant donné que dans cette sous-étude, l'addition de CAP ainsi que la dose d'ozone étaient plus faibles que dans la sous-étude n° 1, l'augmentation de la toxicité ne peut être clairement attribuée aux eaux usées industrielles. Elle peut donc provenir à la fois des eaux usées industrielles ainsi que des eaux usées municipales moins fortement polluées de la STEP de Bâle.

Étant donné le degré élevé de nitrification dans l'étape biologique (SBR), ni le nitrite, ni l'ammonium n'ont eu une influence significative sur les résultats du test. L'élimination DOC dans le post-traitement s'est élevée autour des 20 à 30% à l'étape CAP (sans recirculation dans l'étape biologique) et lors de l'ozonation avec lit fluidisé.

En raison de la concentration parfois relativement élevée de bromure dans l'effluent issu de la STEP de Bâle (200 µg/l selon les échantillons), la formati-

on de bromate potentiellement cancérigène est à prévoir avec une ozonation, contrairement à un système de CAP. Cela a également été confirmé par des échantillons.

L'étude de faisabilité montre que le CAP ou l'ozonation de Bâle sont appropriés pour l'élimination continue des micropolluants sur le site de la STEP. En raison des concentrations parfois élevées de bromure, une surdose d'ozone a un effet négatif sur la qualité de l'eau du processus de la STEP. Dans le cadre de l'avant-projet pour la rénovation et l'expansion de la STEP de Bâle, les deux procédés classiques (CAP et ozonation) ont été comparés à un procédé combiné (ozonation avec un ajout ultérieur de charbon actif en poudre, suivie d'un filtre à sable). Le procédé combiné est celui qui donne les meilleurs résultats pour l'instant. Mais les résultats des tests détaillés ne sont pas encore disponibles. Par conséquent, le processus combiné sera piloté dans une prochaine étape par ProRhen.

Kombiniertes Verfahren aus Ozonung und PAK

Mit einem kombinierten Verfahren, bestehend aus Ozonung und anschliessender PAK-Dosierung, vor der Filtration könnte eine hohe Elimination der Spurenstoffen, bei hoher Prozessflexibilität erreicht werden. Diese Versuchsanordnung wird deshalb noch auf der ARA Basel pilotiert.

Einige Module des Testverfahrens zur Beurteilung der Eignung eines Abwassers für eine Ozonung, das in Wunderlin *et al.*, S. 28 [17] vorgestellt wird, zeigen ein gewisses Risiko für das Abwasser der ARA Basel/Chemie an. Darunter fallen die Bromatbildung und einige Tests zur Mutagenität bei leicht überhöhter Ozondosierung. Die Vorteile der Ozonung liegen beim geringen Betriebsaufwand sowie beim niedrigen Platzbedarf. Die Durchführung von Pilotversuchen am Standort der ARA Basel ist aufgrund des bedeutenden Chemieabwasseranteils, dem Bromidgehalt im Zulauf sowie der Grösse der Anlage gerechtfertigt.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Fux, C. *et al.* (2014): Weitergehende Abwasserbehandlung durch Zugabe von Pulveraktivkohle und Ozonung auf der ARA Basel. Gesamtbericht
- [2] Kienle, C. *et al.* (2011): Evaluation of bioassays and wastewater quality - In vitro and in vivo bioassays for the performance review in the project «Strategy Micropoll». Swiss Centre for Applied Ecotoxicology Eawag-EPFL, Dübendorf
- [3] Kienle, C. *et al.* (2015): Ökotoxikologische Biotests überprüfen Elimination von Mikroverunreinigungen. Aqua & Gas
- [4] Fux, C.; Joss, A. (2013): Nitrifikation und Denitrifikation des Abwassers der ARA Basel im SBR, Resultate der Versuchsphase 1 vom 1. Juni 2012 bis zum 22. August 2012, TBF + Partner AG/Eawag, Version 2 vom 28. Juni 2013
- [5] Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S
- [6] Singer, H.W. *et al.* (2009): Multikomponenten-Screening für den Rhein bei Basel
- [7] Kienle, C. *et al.* (2013): Evaluation der Ökotoxizität von Kläranlagenabwasser der ARA Basel mit Biotests vor und nach der Anwendung erweiterter Abwasserbehandlungsmethoden. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf
- [8] Kienle, C. *et al.* (2013): Evaluation der Ökotoxizität von Kläranlagenabwasser der ARA Basel mit Biotests vor und nach der Anwendung erweiterter Abwasserbehandlungsmethoden – Folgeprojekt. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf
- [9] von Sonntag, C.; von Gunten, U. (2012): Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing
- [10] Stalter, D. *et al.* (2010): Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery. Water Research 44: 2610–2620
- [11] Abegglen, C. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Eawag, Dübendorf. p. 80
- [12] Stalter, D. (2011): Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: removal of endocrine activity and cytotoxicity. Water Res 45: 1015–1024
- [13] Böhler, M. *et al.* (2013): Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der ARA Neugut
- [14] Abegglen, C. *et al.* (2009): Schlussbericht Pilotversuche Regensdorf. Eawag, AWEL, Bafu, BMG, Hunziker Betatech AG
- [15] Environment Canada (2007): Technical information – categorization spreadsheets: inorganic substances [on CD-ROM]. Gatineau (QC): Environment Canada, Existing Substances Division. [released 2007 Apr]. Verfügbar auf Anfrage
- [16] Fremd- und Inhaltsstoffverordnung FIV, SR 817.021.23 vom 26. Juni 1995, Stand 21. Oktober 2014
- [17] Wunderlin, P. (2015). Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon – Testverfahren zur Beurteilung. Aqua & Gas

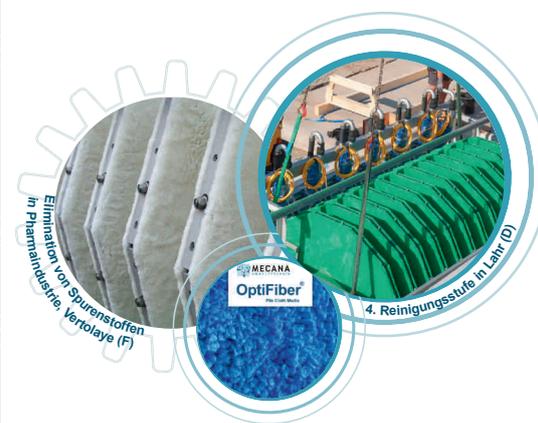


MECANA
UMWELTTECHNIK



Spurenstoffe? 4. Reinigungsstufe?

Mecana Optifiber® Polstofffilter zur Abtrennung von Pulveraktivkohle



Mecana Umwelttechnik GmbH
CH-8864 Reichenburg | T +41 55 464 12 00 | www.optifibermedia.com
www.mecana.ch | info@mecana.ch

Gemeinsam weiter...



...so wird vieles einfacher! Eine gute Zusammenarbeit garantiert ein optimales Ergebnis, Effizienz und minimalen Betriebsaufwand.

Die Kunden profitieren von individuellen und massgeschneiderten Lösungen, Hand in Hand entwickelt mit den Spezialisten des Bereichs **Kommunal und Industrie**. Qualität und Preis-/Leistungsverhältnis stimmen, die Zusammenarbeit macht erst noch Spass. **Wir sorgen dafür.**

HÄNY

Häny AG - Pumpen, Turbinen und Systeme • Buechstr. 20 • CH-8645 Jona
Tel. +41 44 925 41 11 • Fax +41 44 923 38 44 • www.haeny.com