**Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen
Die Ministerin**

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz NRW - 40190 Düsseldorf

An den
Vorsitzenden des
Unterausschusses Bergbausicherheit
des Landtags Nordrhein-Westfalen
Herrn Frank Sundermann MdL
Platz des Landtags 1
40221 Düsseldorf

LANDTAG
NORDRHEIN-WESTFALEN
17. WAHLPERIODE

VORLAGE
17/3189

A18/1

Ursula Heinen-Esser
26.03.2020

IV-5 807

Frau Dr. Vietoris
Telefon 0211 4566-317
Telefax 0211 4566-946
poststelle@mulnv.nrw.de

Bericht zu Pilotanlagen zur PCB-Elimination: Ergebnisse, Bewertungen und Konsequenzen

Sehr geehrter Herr Sundermann,

hiermit übersende ich Ihnen den erbetenen Bericht über „Pilotanlagen zur PCB-Elimination: Ergebnisse, Bewertungen und Konsequenzen" für die nächste Sitzung des Unterausschusses für Bergbausicherheit.

Der Bericht enthält neben einer Zusammenfassung des Endberichts die Bedeutung der Ergebnisse für den möglichen Einsatz von Anlagen zur PCB-Elimination.

Ich bitte um Weiterleitung des Berichts an die Mitglieder des Unterausschusses Bergbausicherheit des Landtags Nordrhein-Westfalens.

Mit freundlichen Grüßen

Ursula Heinen-Esser

Ursula Heinen-Esser

Dienstgebäude und
Lieferanschrift:
Schwannstr. 3
40476 Düsseldorf
Telefon 0211 4566-0
Telefax 0211 4566-388
poststelle@mulnv.nrw.de
www.umwelt.nrw.de

Öffentliche Verkehrsmittel:
Rheinbahn Linien U78 und U79
Haltestelle Kennedydamm oder
Buslinie 721 (Flughafen) und 722
(Messe) Haltestlle Frankenplatz

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen

Schriftlicher Bericht

Pilotanlagen zur PCB-Elimination: Ergebnisse, Bewertungen und Konsequenzen

LT-Bericht „Pilotanlagen zur PCB-Elimination: Ergebnisse, Bewertungen und Konsequenzen“

Die Landesregierung wurde um einen Bericht zum Thema „Pilotanlagen zur PCB-Elimination: Ergebnisse, Bewertungen und Konsequenzen“ für die Sitzung des Unterausschusses für Bergbausicherheit am 20. März 2020 gebeten. Neben einer Zusammenfassung des angesprochenen Endberichtes wurde gebeten darzulegen, was die Ergebnisse für den möglichen Einsatz von Anlagen zur PCB-Elimination bedeuten.

Zu der angesprochenen Entfernung der PCB aus dem Grubenwasser wurden die im Bericht der Landesregierung vom 13.12.2017 (Vorlage 17/408) an den Landtag Nordrhein-Westfalen beschriebenen technischen Verfahren getestet, die in der Lage sein sollten, partikulär gebundenes PCB aus dem Grubenwasser in nennenswerter (und messbarer) Menge zu entfernen.

Mittlerweile liegen die Berichte zu den von der RAG in Auftrag gegebenen Untersuchungen vor:

- Versuche zur Probenahme und Analytik von PCB in Grubenwasser (IWW[1], Oktober 2018, Anlage 1)
- Pilotversuche zur Aufbereitung von Grubenwässern an den Standorten Haus Aden und Ibbenbüren der RAG AG – Endbericht (IWW, Dezember 2019[2], Anlage 2)

Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefasst:

<u>Betrieb der Versuchsanlagen</u>

An den Grubenwasser-Einleitungen Haus Aden und Püsselbüren (Klärteiche Ibbenbüren-Ost) der Bergwerke Ost bzw. Ibbenbüren wurden über einen Zeitraum von neun Monaten Pilotversuche zur Entfernung von partikelgebundenen PCB-Kongeneren durch das IWW im Auftrag der RAG durchgeführt. Am Standort Haus Aden wurde das Grubenwasser über einen Zeitraum von sechs Monaten direkt aus der Grubenwasserleitung mittels Festbett-Tiefenfiltration oder

[1] IWW - Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser, Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

[2] Der Endbericht wurde dem MULNV von der RAG per e-mail am 11.03.2020 übersandt.

kontinuierlicher Sandfiltration aufbereitet. Am Standort Ibbenbüren wurde der Ablauf der dort zur Grubenwasseraufbereitung genutzten Klärteiche über drei Monate mittels Festbett-Tiefenfiltration behandelt.

Mit einer neu entwickelten analytischen Messmethode für PCB in Wasserproben (siehe Anlage 1), die an der Grenze des analytisch Möglichen arbeitet, wurde das Wasser vor und nach der Versuchsanlage untersucht.

Ergebnisse Haus Aden

Das Grubenwasser Haus Aden war stark Natriumchlorid-haltig und enthielt hohe Konzentrationen an Schwefelwasserstoff und Methan und war vergleichsweise gering getrübt (drei FNU[3]), solange es nicht mit Luft in Kontakt trat. Das Grubenwasser wurde daher ohne Luftkontakt direkt filtriert, um die Ausfällung von molekularem Schwefel und den biologischen Abbau von Methan zu vermeiden. Die Trübung und damit die an Schwebstoff gebundene PCB-Fracht wurde durch die Festbett-Tiefenfiltration um 90 – 95% verringert (auf bis zu 0,1 FNU).

Die gemessene Konzentration an PCB gesamt[4] in den Wasserproben vor und nach Filtration ergab dagegen eine Abnahme um ca. 30 % (von ~11 auf 8 ng/l PCB gesamt – siehe Tabelle 11, Anlage 2). Die im Ablauf des Behandlungsstroms verbliebenen PCB waren nicht durch Filtration abtrennbar.

Die Festbett-Tiefenfiltration über eine Sand- oder ein Mehrschicht-Filterschüttung war zur Entfernung von Partikeln aus dem Grubenwasser während der gesamten Versuchsdauer von 10/2018 bis 3/2019 sehr gut geeignet. Es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Filterschüttungen.

Ergebnisse Ibbenbüren

Das Grubenwasser Ibbenbüren war deutlich stärker Natriumchlorid-haltig, steht aber durch die Klärteiche bereits in Kontakt mit Luft. Deshalb ist es durch Eisenoxide getrübt (Trübung von ca. 15 FNU gegenüber

[3] FNU: Formazine Nephelometric Units, Trübungseinheit gemäß ISO 7027
[4] PCB ges: Summe PCB-Kongenere der sog. Ballschmitter-Gruppe

3 FNU bei Haus Aden). Die Verringerung der Trübung und damit auch die Entfernung der Partikel gelang am Standort Ibbenbüren mit der Festbett-Tiefenfiltration mit 98 % (teilweise 99 %) noch besser als am Standort Haus Aden.

Es ergaben sich für die Festbett-Tiefenfilter Eliminationswerte um ca. 40 % der in den Wasserproben gemessenen PCB gesamt (von ~1,3 – 1,6 ng/l auf 0,7 – 0,8 ng/l PCB gesamt – siehe Tabelle 18, Anlage 2), so dass unter Berücksichtigung der weitgehenden Partikelentfernung auch hier der restliche Anteil des PCB im Filterzulauf der Pilotanlage gelöst vorgelegen und somit die Reinigungsstufe passiert haben muss.

Erörterung in einer Expertengruppe

Die zwischenzeitlichen Ergebnisse der Untersuchungen wurden in zwei Sitzungen einer Expertengruppe diskutiert und bewertet. An der Expertengruppe waren Vertreterinnen und Vertreter folgender Landes-Ministerien, Behörden, Universitäten und Institutionen beteiligt: Wirtschafts- und Umweltministerium, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Bergbehörde, ahu AG, RWTH Aachen, THGA – Technische Hochschule Georg Agricola, Spiekermann GmbH Consulting Engineers sowie die RAG AG mit Auftragnehmer IWW, DMT GmbH und Co. KG sowie UCL Umwelt Control Labor GmbH.

Die Expertengruppe ist zu folgenden Erkenntnissen gelangt:

Die Feststoffanteile des Grubenwassers konnten durch die Versuchsanlage ausweislich der Trübungsmessung weitgehend entfernt werden. Mit der vom IWW für die Versuchsreihe etablierten Messmethode erfolgte die Entfernung von PCB gesamt zu rund 30 – 40 % bezogen auf PCB-gesamt (PCB – Analyse in einer Wasserprobe incl. der enthaltenen Schwebstoffe bzw. Erfassung von PCB gelöst und partikulär gebundenes PCB).

Die Ergebnisse der Pilotversuche stimmen zudem mit den Ausführungen im Landesgutachten („Prüfung möglicher Umweltauswirkungen von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in Nordrhein-Westfalen“; http://www.umweltauswirkungen-utv.de) überein. Dies wurde einvernehmlich festgestellt und von den Gutachtern Prof. Schwarzbauer

und Dr. Denneborg bestätigt. Hierbei war zu berücksichtigen, dass bei den angetroffenen Schwebstoffgehalten und Konzentrationen der PCB-Belastung sich die Analysentechnik im Grenzbereich des Machbaren bewegt.

Laut dem o.g. Landesgutachten ist die Verteilung zwischen gelösten PCB und partikulär gebundenen PCB abhängig von der Menge an vorhandenem Schwebstoff im Grubenwasser. Das Gutachten prognostiziert für 3 mg/l Schwebstoff im Grubenwasser eine Verteilung von PCB zwischen Feststoff und Wasserphase die der in den Versuchsanlagen gefundenen Entfernungsleistung entspricht. In den Versuchsanlagen wurde der PCB Anteil am Feststoff mit dem Feststoff entfernt (Gutachten Teil 1 - Detailbericht 6, März 2017, Kapitel 11.1, http://www.umweltauswirkungen-utv.de/gutachten_1_Apr_2017/Detailbericht_6_LEK_final_7.pdf).
Anteile in dieser Größenordnung wurde mit der Versuchsanlage in Ibbenbüren erfolgreich entfernt. Die Schwebstoffgehalte im Grubenwasser Haus Aden lagen im Betriebszeitraum der Versuchsanlage mit 1 mg/l noch niedriger. Entsprechend ist auch nur ein kleinerer Teil der PCB-Gesamtfracht über Feststoffabtrennung entfernbar.

Die Expertengruppe stellte fest, dass mit den angewandten Filtrationstechniken eine Entfernung von PCB in Teilen möglich ist. Die Technik an sich eignet sich für die Reduktion des Schwebstoffgehaltes im Grubenwasser. Die Entfernungsleistung der Anlagen ist jedoch geringer als zunächst abgeschätzt, was auf den Rückgang der Schwebstofffracht im Grubenwasser gegenüber der erwarteten Menge in der Planungsphase zurückzuführen ist. Bei der Konzeption der Versuchsanlage wurde von einem höherem Schwebstoffgehalt (10 mg/l und mehr) ausgegangen und von einer PCB-Verteilung von 90:10 zugunsten der partikulär gebundenen PCB. Dieser Schwebstoffgehalt und auch die o.g. Verteilung wird nach Ende der untertägigen Aktivitäten nun aber nicht mehr erreicht. Damit sinkt die Effektivität einer Filtration in Bezug auf den PCB-Rückhalt, weil mit dem Grubenwasser keine große abzufiltrierende (Feststoff) PCB-Fracht mehr gehoben wird.

Weiteres Vorgehen: Empfehlungen der Expertenkommission zum Fortgang

Die Expertengruppe hat nach dem zweiten Treffen einvernehmlich empfohlen:

- das Messverfahren für die PCB-Bestimmung aus der Wasserphase weiter zu entwickeln und breiter zu etablieren,
- das Monitoring des aktuell noch eingeleiteten Grubenwassers um die neu entwickelte Wasseranalytik zu erweitern,
- die Ermittlung einer PCB-Hintergrundbelastung durch Untersuchung von Gewässern mit dem neuen analytischen Messverfahren für die PCB-Bestimmung aus der Wasserphase sowie
- zu gegebener Zeit alternative Aufbereitungsverfahren an anderen Einleitungsstellen mit vorhandener Fracht zu testen.

Der Endbericht wird der Expertengruppe übergeben. Sie erörtert den Bericht und prüft, ob die bereits auf Grundlage der zwischenzeitlichen Ergebnisse ausgesprochenen Empfehlungen einer Änderung oder Ergänzung bedürfen.

Fazit

Die Erprobung der im Bericht der Landesregierung vom 13.12.2017 (Vorlage 17/408) an den Landtag Nordrhein-Westfalen beschriebenen technischen Verfahren, die in der Lage sein sollten, partikulär gebundenes PCB aus dem Grubenwasser in nennenswerter (und messbarer) Menge zu entfernen, ist abgeschlossen.

Auf der vorliegenden Erkenntnisbasis kann derzeit jedoch fachlich noch nicht abschließend über den tatsächlichen Einsatz dieser Filtrations-Technik zur Grubenwasseraufbereitung bzgl. PCB im großtechnischen Maßstab entschieden werden. Alternative Aufbereitungsverfahren sind in der Praxis zu gegebener Zeit zu testen. Die neue analytische Messmethode für PCB in Wasserproben arbeitet an der Grenze des analytisch Möglichen und ist weiter zu etablieren. Das Monitoring des aktuell noch eingeleiteten Grubenwassers ist um diese neu entwickelte Wasseranalytik zu erweitern.

Über den späteren Einsatz von Verfahren zur Grubenwasser-aufbereitung ist zu entscheiden anhand

- der Qualität des zukünftigen Grubenwassers (Schwebstoff- und PCB-Konzentration, Verteilung zwischen gelösten PCB und partikulär gebundenen PCB) und
- der Verhältnismäßigkeit zwischen Aufwand und tatsächlicher PCB Entfernung aus zukünftigem Grubenwasser.

Erst wenn die erprobten technischen Möglichkeiten zur Reduzierung von PCB geeignet und auch in der erforderlichen Skalierung technisch umsetzbar sind, kann bei jeder einzelnen Einleitung abschließend auch die Verhältnismäßigkeit einer etwaigen Reduzierungsmaßnahme geprüft werden. Es kommt hierbei insbesondere auf die konkrete Belastung mit partikulär gebundenen und gelösten PCB, die Wirkung möglicher alternativer Maßnahmen zur Minderung der Belastung sowie den Aufwand für die Reinigung an.

Zu berücksichtigen sein wird auch, dass gemäß den vorliegenden Gutachten im Grubenwasseranstieg eine wirksame Maßnahme gesehen wird, den PCB-Austrag in Oberflächengewässer zu vermindern.

Unabhängig davon hat die RAG im Rahmen der Umsetzung der Abschlussbetriebsplanung die untertägig möglichen Minderungs-maßnahmen durchzuführen. Diese Maßnahmen werden der RAG von der Bergbehörde im Rahmen bergrechtlicher Betriebsplanzulassungen aufgegeben.

Anlage 1

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

Versuche zur Probenahme und Analytik von PCB in Grubenwasser

RAG Aktiengesellschaft
Shamrockring 1
44623 Herne

Bericht zum Angebot Nr. 10087/2018

Oktober 2018

Auftrag: RAG Aktiengesellschaft

Joachim Löchte

Bearbeitung

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr

www.iww-online.de

Dr. Dieter Stetter
Telefon: 0208 40303-240
d.stetter@iww-online.de

Dr. Peter Balsaa
Telefon: 0208 40303-221
p.balsaa@iww-online.de

RAG Aktiengesellschaft
Shamrockring 1
44623 Herne

Joachim Löchte
Telefon: +49(2323)15-3270
e-mail: Joachim.Loechte@rag.de

Bearbeitungszeitraum: Juni – Oktober 2018

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht enthält

- die Methodenbeschreibung zur Analytik von PCB_{gesamt} (gelöster und partikulär gebundener Anteil) einschließlich der Probenahme,
- die Ergebnisse der orientierenden Versuche,
- Validierungsdaten (Linearität, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie Präzision und Richtigkeit) der problemorientiert entwickelten Methode zur PCB-Analytik a) von Grubenwässern und b) von weitgehend partikelfreien Wasserproben (z.B. Ablauf einer Filteranlage) mit einer Bestimmungsgrenze von 0,2 ng/L für die PCB-Einzelkongenere 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180,
- die Beschreibung des Einsatzes von 13C-markierten PCB-Standards für die Kalibrierung mittels interner Standards über das Gesamtverfahren,
- Ergebnisse zu den Qualitätsparametern Blindwert, Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit,
- Untersuchungsergebnisse zur Probenstabilität sowie
- Erkenntnisse zur möglichen Fehleranfälligkeit der Methode.

Im Rahmen des Projekts konnte ein robustes und sensitives Verfahren zur Bestimmung von acht PCB (PCB 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180) entwickelt werden, mit dem sowohl schwebstoffbelastete Grubenwässer als auch partikelfreie Wasserproben reproduzierbar analysiert werden können. Durch den Einsatz eines GC-MS/MS-Systems konnte die geforderte Bestimmungsgrenze von 0,2 ng/L für die Einzelkongenere selbst in den matrixbelasteten Wässern erreicht werden. Aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses wäre ein Nachweis auch noch deutlich darunter zu erbringen.

Es zeigte sich, dass die Anreicherung mittel Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung von n-Hexan die höchsten Wiederfindungsraten (> 90%) lieferte. Die in den Vorversuchen getesteten Festphasenmaterialien ergaben deutlich schlechtere Ergebnisse hinsichtlich der Wiederfindung und der Reproduzierbarkeit.

Die Ergebnisse der Mehrfachbestimmung von Grubenwässern von der Probenahmestelle Haus Aden lassen erkennen, dass die Proben sehr homogen sind und die eigentlich erwarteten Schwankungen bezüglich variierender Schwebstofffrachten während der Probenahme vernachlässigbar sind.

Durch den Einsatz von 13C-markierten PCB-Standards vereinfachte sich das Verfahren hinsichtlich der Auswertung deutlich. Die Verwendung eines Volumenstandards trug entscheidend dazu bei, dass die Probenextrakte stärker aufkonzentriert werden konnten und somit das Verfahren die angestrebte Sensitivität erreichte.

Die Linearität im Arbeitsbereich (0,2 ng/L bis 20 ng/L) ist gegeben. Blindwerte waren nicht nachweisbar. Die übrigen Validierungsdaten wie Präzision, Richtigkeit sowie Messunsicherheit liegen in dem für organische Spurstoffe zu erwartenden Bereich.

Hinsichtlich der Probenstabilität wird in der DIN 38407-37 angemerkt, dass innerhalb von drei Tagen mit Minderbefunden von > 20% zu rechnen ist. Um dies zu prüfen, wurden mit dem Grubenwasser von Haus Aden zusätzliche Experimente durchgeführt. Angestrebt wird die Extraktion der Proben mittels n-Hexan sehr zeitnah (< 4h) nach der Probenahme im Labor. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den von Proben, die sieben Tagen im Kühlschrank bei 4-8 °C gelagert wurden, ergab Verluste von mehr als 20%. Da eine Extraktion innerhalb von 4 h nach der Probenahme nicht immer sicherzustellen ist, wurden weitere Versuche mit den Realproben zur Probenstabilität durchgeführt. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Proben aus Ibbenbüren ohne Verluste über 48 h gekühlt gelagert werden können, ohne dass Extraktionsmittel zugegeben werden muss. Die Proben von Haus Aden sollten aufgrund der vorliegenden Ergebnisse unbedingt noch vor Ort mit ISTD und Hexan dotiert und vorextrahiert werden, um repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Als Fazit ist festzuhalten, dass das angestrebte Ziel, ein Verfahren zum Nachweis von acht PCB zu entwickeln, erfolgreich war. Die erarbeitete Methode kann zur Bestimmung der acht PCB (PCB 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180) sowohl für schwebstoffbelastete Grubenwässer als auch für partikelfreie Wasserproben im Konzentrationsbereich von 0,2 ng/L bis 20 ng/L eingesetzt werden. Die Rahmenbedingungen der Probenahme, zur Probenbehandlung und zum Probentransport konnten geklärt werden.

Die Konzentration an partikelgebundenem PCB ($PCB_{geb.}$) ergibt sich dann aus der Differenz zwischen der Gesamt-Konzentration an PCB ($PCB_{ges.}$) und der Konzentration an gelöstem PCB ($PCB_{gel.)}$. Die Konzentration an $PCB_{gel.}$ wird aus einer Wasserprobe bestimmt, die durch eine direkte anaerobe vor-Ort-Filtration mit 0,45 µm-Cellulosenitratfiltern gewonnen wird.

Damit steht für die Bewertung der Pilotierungsversuche ein reproduzierbares Messverfahren zur Verfügung, um die Eliminationsleistung der Aufbereitungsanlage im Pilotmaßstab an den Standorten Ibbenbüren und Haus Aden beurteilen zu können.

i..V. i.A.

Dr. Wolf Merkel Dr. Dieter Stetter Dr. Peter Balsaa

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

Inhaltsverzeichnis

1	**Vorgaben und Ziele**	**1**
2	**Versuche**	**1**
2.1	Messsysteme	2
2.2	Isotopen-markierte ISTD	4
2.3	Volumenstandard	5
2.4	Bezugslösungen	5
2.5	Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan	6
2.6	Festphasenanreicherung	8
3	**Probenahme**	**10**
4	**Beschreibung der Verfahrenskenndaten**	**11**
4.1	Linearität	11
4.2	Wiederfindungsraten	16
4.3	Bestimmungsgrenzen (BG) und Nachweisgrenzen (NG)	17
4.4	Präzision und Richtigkeit	21
4.5	Blindwerte	22
4.6	Messunsicherheit (U)	22
4.7	Untersuchung von schwebstoffhaltigen Grubenwässern	24
4.8	Zusätzliche Untersuchungen an Realproben von Haus Aden und Ibbenbüren	28
5	**Probenstabilität**	**29**
5.1	Versuche zur Probenlagerung	30
5.2	Untersuchungen zur Stabilität mit Realproben von beiden Standorten	34
6	**Fehleranfälligkeit der Methode einschließlich Probenahme**	**39**
7	**Literatur**	**40**
8	**Anhang**	**41**
8.1	Messmethode GC-MSD	41
8.2	Darstellung der Massenspuren (Q1 und Q2) mit dem berechneten S/N	43
8.2.1	Q1-Übergänge mit S/N, c = 0,2 ng/L	43
8.2.2	Q2 Übergänge mit S/N, c = 0,2 ng/L	46
8.3	Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen	49
8.3.1	Grubenwasser Haus Aden	49
8.3.2	Ibbenbüren, Ablauf Klärteich	53

1 Vorgaben und Ziele

Ziel der vorliegenden Arbeit sollte die Erstellung einer robusten und sensitiven Methode zur Bestimmung der PCB-Einzelkongenere 4, 10, 28, 52, 101, 138,153, 180 für a) partikulärbelastete Grubenwässer und für b) von weitgehend partikelfreien Wasserproben (Ablauf einer Filterablage) sein. Es wurde angestrebt in **einem** Anreichungsschritt sowohl die PCB in der Wasserphase als auch die an den Schwebstoffen sorbierten PCB zu erfassen. Hinsichtlich der Empfindlichkeit wurde mit dem Auftraggeber vereinbart, dass mit dem Verfahren die Konzentration von 0,2 ng/L je Einzelkongener sicher bestimmbar ist. Damit würde diese Methode auch den Vorgaben der Oberflächengewässerverordnung [1] gerecht, in der für die PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 ein UQN-Wert 0,5 ng/L zu überprüfen wäre. Um die Praktikabilität hinsichtlich der Probenahme zu erhöhen, sollte das Probenvolumen auf 1 Liter begrenzt werden.

2 Versuche

Im Rahmen des Projekts wurden zwei Analysensysteme

- GC-MSD (GC 6890N, Agilent; Detektor MSD 5973, Agilent; Injektor KAS 3, Gerstel; Autosampler MPS2, Gerstel)
- GC-MS/MS (GC 2010Plus, Shimadzu; Detektor MS TQ 8030, Shimadzu; Injektor splitlos, isotherm, Shimdzu; Autosampler MPS, Gerstel)

und zwei unterschiedliche Anreicherungsverfahren

- Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan
- Festphasenanreicherung mit zwei unterschiedlichen Phasenmaterialien (ENV+, 0,2 g, 3 mL, Biotage; PolarPlus C18, 1 g, 6 mL, Avantor)

getestet.

2.1 Messsysteme

Zur Überprüfung welches Messsystem in der Lage sein würde unter optimalen Bedingungen die angestrebten Bestimmungsgrenzen (BG) von 0,2 ng/L zu erreichen, wurden Versuche mit zwei Messsystemen (s.o.) durchgeführt.

Eine sehr entscheidende Kenngröße hinsichtlich der optimalen Empfindlichkeit stellt das Injektionsvolumen dar. Durch Messung der aus käuflichen Stammlösungen hergestellten Bezugslösungen (Kalibrierlösungen) wurde die Sensitivität der zwei Messsysteme untersucht. Die Herstellung der verdünnten Bezugslösungen erfolgte unter der Annahme, dass das zu entwickelnde Verfahren mit einem Anreicherungsfaktor von 5000 hinreichend sensitiv sei. Die weitere Parameteroptimierung erfolgte in Anlehnung an die DIN38407-37 [2].

Ergebnisse

Die beiden Systeme unterschieden sich im Injektionssystem und im Detektor. Hinsichtlich der chromatographischen Trennung wurden die gleichen Kapillarsäulen mit einem nahezu gleichen Ofenprogramm verwendet. Es zeigte sich bei dem GC-MSD, dass ein Injektionsvolumen von 1 bzw. 2 µl nicht ausreichend war, um die BG von 0,2 ng/L zu erreichen. Somit wurde mit der Large-Volume-Injektionstechnik gearbeitet, die mit dem im Gerät eingebauten Kaltaufgabesystem durchgeführt werden konnte. Hier zeigte es sich, dass erst bei einem Aufgabevolumen von 10 µL eine fast ausreichende Sensitivität gegeben war. Somit wurden mit diesem System keine weiteren Versuche durchgeführt. Die Angaben zu den Messbedingungen befinden sich im Anhang.

Um aber auch in matrix-/schwebstoffbelasteten Proben die nötige Empfindlichkeit zu erreichen, wurden weitere Versuche mit dem GC-MS/MS durchgeführt. Hier zeigte es sich, dass dieses Messsystem bei einem Injektionsvolumen von 2 µL die gewünschte Empfindlichkeit besaß.

Nachfolgend sind die genauen Angaben zu den GC-MS/MS-Messbedingungen zusammengestellt.

Messmethode

Gaschromatograph:	GC-MS-TQ 8030, Shimadzu
Säule:	Phenomenex, ZB50, 30 m, 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Injektionsvolumen:	2 µl
Injektorprogramm:	splitlos
Isotherm:	265 °C
Ofenprogramm:	70 °C, Haltezeit 1 min, mit 10 °C/min auf 280 °C, Haltezeit 10 min

In Tabelle 1 sind die für die Bestimmung ausgewählten Massenübergänge sowohl für die nativen PCB als auch für die 13C-markierten internen Standards einschließlich des Volumenstandards gelistet.

Tabelle 1. Zusammenstellung der substanzspezifischen Massenübergänge für die Quantifizierung/Berechnung Q1 und für die Qualifizierung (Q2 und Q3)

Parameter	Q1	Q2	Q3
PCB 10	222.00>152.10	224.00>152.10	
PCB 4	222.00>152.10	222.00>187.10	152.00>126.10
PCB 28	256.00>186.10	258.00>186.10	258.00>188.10
PCB 52	220.00>150.20	292.00>257.00	220.00>185.10
PCB 101	326.00>253.90	326.00>256.20	326.00>290.90
PCB 153	360.00>289.90	362.00>289.90	360.00>325.10
PCB 138	360.00>290.10	362.00>326.90	360.00>325.00
PCB 180	394.00>323.80	394.00>358.90	394.00>321.80
MBP 4 C13	199.00>164.10	234.00>164.10	234.00>199.10
MBP 28 C13	268.00>198.10	270.00>198.00	198.00>163.10
MBP 52 C13	302.00>232.00	232.00>162.10	304.00>234.00
MBP 101 C13	338.00>267.90	338.00>265.90	338.00>302.90
MBP 153 C13	372.00>301.80	374.00>301.90	372.00>299.70
MBP 138 C13	372.00>301.80	374.00>301.70	372.00>299.70
MBP 180 C13	406.00>335.80	408.00>335.80	408.00>337.80
F PCB 18	274.00>204.00	204.00>169.10	276.00>204.00

2.2 Isotopen-markierte ISTD

Vorgabe war es ein Verfahren zu etablieren, das mittels isotopenmarkierter Standards als ISTD-Methode über das Gesamtverfahren kalibriert werden sollte. Hierfür wurden für die PCB 4, 28, 52, 101, 138, 153 und 180 13C-markierte Standards (50 µg/mL, in Nonan) gekauft. Da es für PCB 10 keinen käuflichen 13C-markierten Standard gab, erfolgte die Auswertung von PCB 10 mit dem markierten Standard des PCB 4 (13C-2,2´-Dichlorobiphenyl). Die 13C-markierten PCB-Lösungen waren Standardlösungen von der Firma Wellington (s. Tabelle 2). Um eine Dotierung in der Wasserprobe durchführen zu können, wurden aus den käuflichen Lösungen Verdün-

nungen in Aceton hergestellt. Die Konzentration der ISTDs in der Wasserprobe betrug 1 ng/L je Einzelkomponente.

Tabelle 2: Verwendet 13C-markierte PCB-Verbindungen der Firma Wellington

Kennung	PCB-Bezeichnung	Konzentration
MBP 4	13C12-2,2´-Dichlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 28	13C12-2,4,4´-Trichlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 52	13C12-2,2´,5,5`-Tetrachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 101	13C12-2,2´,4,5,5´-Pentachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 138	13C12-2,2,3,4,4,5-Hexachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 153	13C12-2,2,3,4,4,5-Hexachlorobiphenyl	50 µg/mL
MBP 180	13C12-2,2,3,4,4,5-Hexachlorobiphenyl	50 µg/mL

2.3 Volumenstandard

Aus den orientierenden Vorversuchen war bereits erkennbar, dass für die benötigte Sensitivität ein Anreicherungsfaktor von 5000 benötigt würde. D.h. das Endvolumen des organischen Extrakts würde dann ausgehend von 1000 mL Wasservolumen bei 200 µL liegen. Wenn ein organischer Extrakt auf ein Endvolumen von 200 µL aufkonzentriert werden soll, dann ist die exakte Bestimmung des Volumens nur durch die Normierung mittels eines sogenannten Volumenstandards möglich. Für die Normierung wurde ein fluoriertes PCB, 3-Fluoro-2,2',5-trichlorobiphenyl, 3-F-PCB-18, eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine käufliche Lösung von der Firma Chiron mit einer Konzentration 100 µg/mL in Isooctan. Dem auf ca. 200 µL eingeengten Extrakt wurde 10 µL des Volumenstands (Konz. 5 ng/10 µL) zugesetzt.

2.4 Bezugslösungen

Zur Herstellung der Bezugslösungen wurden käufliche Stammlösungen der Einzelstoffe PCB 4 und PCB 10 sowie die PCB-Mischung PCB-Mix 7 von der Firma Neochema verwendet. Die Lösungen waren in Cyclohexan und hatten eine Konzentration von 10 µg/mL je Einzelstoff. Aus diesen Stammlösungen wurden Verdünnungen in n-Hexan hergestellt. Zum Dotieren der Wasserprobe wurden Verdünnungen in Aceton verwendet. Zur Überprüfung der Bezugslösungen wurde ein Kontrollstandard aus käuflichen Stammlösungen (PCB-Mix 6, PCB 4 und PCB 10,Konz. 10 µg/mL in Cyclohexan, Neochema) hergestellt. Beim Ansetzen der Kontrollprobe wurde darauf geachtet, dass die verwendeten Stammlösungen aus einem anderen Ansatz waren wie die der Stammlösungen, die für die Bezugslösungen genutzt wurden.

2.5 Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexan

Zur Anreicherung der PCB aus Grubenwässern und aus partikelfreien Wasserproben wurde n-Hexan (Qualität zur Rückstandsanalyse, LGC) verwendet. Alle im Anreichungsschritt verwendeten Glasgeräte wurden vor der Nutzung zusätzlich ebenfalls mit n-Hexan vorgespült. Die zur Probenahme verwendeten 1-Liter-Steilbrustflaschen wurden in der Laborspülmaschine mit einem alkalischen Tensid gereinigt und bei 70 °C getrocknet.

Durchführung des Extraktionsschritts

Zu der mit exakt 1 Liter Probenwasser befüllten Flasche (die exakte Menge des zu untersuchenden Wassers wird gravimetrisch bestimmt) werden 100 µL des internen Standards dotiert, kräftig durchmischt und dann erfolgt die Zugabe von 20 mL n-Hexan. Um die Extraktion am Magnetrührer durchzuführen, wird ein Magnetrührstäbchen (zylindrisch, Länge 4 cm) in die Wasserprobe gegeben. Die Rührgeschwindigkeit muss so eingestellt sein, dass der sich bildende Flüssigkeitstrichter bis zum Flaschenboden reicht und somit eine vollständige Durchmischung des Wasser/Lösungsmittelgemisches sichergestellt ist (erkennbar an der Eintrübung der Wasserprobe). Nach 30 Minuten Extraktion wird die Probe verschlossen mindestens 5 Minuten stehengelassen, damit sich eine gute Phasentrennung ausbilden kann. Danach wird die n-Hexanphase mit blindwertfreiem Wasser unterschichtet und so in

den Flaschenhals verdrängt. Mithilfe einer Pasteurpipette werden dann 15 ml der organischen Phase in ein graduiertes Reagenzglas überführt. Der Extrakt wird anschließend im Stickstoffgasstrom auf ca. 200 µL eingeengt, im Anschluss erfolgte die Zugabe des Volumenstandards (10 µL). Der Extrakt wird am Vortexer durchmischt und dann in ein Probenvial überführt, um ihn gaschromatographisch zu untersuchen. Die aufbereiteten Extrakte können aber auch kühl und dunkel im Kühlschrank bei 4-8 °C mehrere Tage gelagert werden.

Mit der hier beschriebenen Anreichungsprozedur wurden alle weiteren Versuche zur Erhebung der Kenndaten durchgeführt.

Ergebnisse

Für die Validierungsuntersuchungen wurde ein hochreines Trinkwasser, das aus einem anthropogen unbelasteten Tiefengrundwasser gewonnen wird, genutzt, da es absolut keine PCB enthält (s. Blindwert). Die Wasserqualität ist so gut, dass auch keine Desinfektionsmaßnahmen notwendig sind.

Die Kalibrierung mit der direkten Bezugslösung, sieben Konzentrationslevel (0,2 ng/L bis 20 ng/L) ergab eine sehr gute Linerarität mit R^2 >0,99. Bei dem PCB 180 lag der oberste Kalibrierpunkt etwas zu niedrig, so dass bei der Validierung über das Gesamtverfahren nur der Konzentrationsbereich bis 10 ng/L berücksichtigt wurde. Aus den orientierenden Vorversuchen hatte sich im Übrigen bereits gezeigt, Befunde > 10 ng/L waren in den Grubenwässern nicht zu erwarten. Für die Bestimmung der Wiederfindungsraten wurden aus den käuflichen Stammlösungen durch Verdünnung die benötigten Bezugslösungen in Aceton (Qualität zur Rückstandsanalyse, LGC) hergestellt. 200 µl der jeweiligen Lösung wurden in die Wasserprobe (1 Liter) dotiert, durchmischt und im Anschluss wurde die Probe nach Zugabe des ISTDs und des Hexans aufgearbeitet. Die Wiederfindungsraten wurden an drei Konzentrationslevel 0,2 ng/L, 1 ng/L und 10 ng/L ermittelt, lagen im Bereich von 90 bis 130 % und waren damit sehr gut. Um noch sensitiver zu werden, wäre eine weitere Aufkonzentrierung des organischen Extrakts denkbar, es zeigte sich aber, dass dadurch Verluste bei PCB 4 und PCB 10 auftraten. Aus diesem Grund darf der Extrakt auch nicht bis zur Trockene eingeengt werden.

Blindwert

Zur Überprüfung des Verfahrensblindwerts wird ein PCB-freies Trinkwasser verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass der Extrakt dieses Wassers im Chromatogramm keine Signale an den für die Targetkomponenten erwarteten Retentionszeiten besaß.

2.6 Festphasenanreicherung

In den orientierenden Vorversuchen wurde auch die Festphasenanreicherung an zwei unterschiedlichen Phasenmaterialien und Kartuschentypen getestet. Die Festphasenanreicherung wird als Extraktionsverfahren für organische Spurenstoffe be-

reits seit mehr als 30 Jahren erfolgreich eingesetzt. Problematisch wird es bei den Festphasen immer dann, wenn sich Partikel bzw. Schwebstoffe in der Wasserphase befinden. Dies führt in der Regel zur Verblockung des Materials und dadurch zu schlechten Wiederfindungsraten. Trotz dieser bekannten Risiken wurden Versuche mit den folgenden Festphasen a) ENV+, 0,2 g, 3 mL, Biotage und b) PolarPlus C18, 1 g, 6 mL, Avantor durchgeführt. Beide Materialien haben sich bisher bei der Anreicherung von chlorierten Pflanzenschutzmitteln hervorragend bewährt.

Durchführung des Extraktionsschritts

Zu der mit exakt 1 Liter Probenwasser befüllten Flasche (die exakte Menge des zu untersuchenden Wassers wird gravimetrisch bestimmt) wurden 100 µL der Kalibrierlösung und 100 µL des internen Standards dotiert und kräftig durchmischt.
Vor der Anreicherung wurden die Kartuschen mit jeweils 3 x 2 mL Aceton konditioniert. Im Anschluss wurde die Wasserprobe mittels Unterdruck durch das Festphasenmaterial gesaugt, dabei wurde ein Volumenstrom von 1000 mL/h eingestellt. Die Trocknung der Kartuschen erfolgte im Stickstoffstrom für ca. 30 Minuten. Anschließend wurden die Kartuschen mit 5 x 2 mL Aceton extrahiert. Der Extrakt wurde anschließend im Stickstoffgasstrom auf ca. 200 µL eingeengt, dann erfolgte die Zugabe des Volumenstandards (10 µL). Der Extrakt wurde nochmals am Vortexer durchmischt und dann in ein Probenvial überführt, um ihn gaschromatographisch zu untersuchen. Die aufbereiteten Extrakte können kühl und dunkel im Kühlschrank bei 4-8 °C gelagert werden.

Ergebnisse

Für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren wurde das hochreine Trinkwasser mit PCB-Konzentrationen von 0,2 ng/L bis 10 ng/L dotiert. Dabei zeigte es sich, dass nur für PCB 4, 10, 28 und 52 eine brauchbare Linearität besteht. Die Wiederfindungsraten lagen bei dem C18-Material zwischen 40 und 70% und bei dem ENV+ zwischen 25 und 55. Bei der Anreicherung des Grubenwassers von Haus Aden gab es erstaunlicherweise keine größeren Probleme hinsichtlich einer Verblockung des Materials. Die schlechten Wiederfindungsraten und die fehlende Linearität über das Ge-

samtverfahren bei PCB 101, 138, 153 und 180 führten dazu, dass die Festphasenanreicherung nicht weiter berücksichtigt wurde.

3 Probenahme

Für die Probenahme sind ausschließlich Glasflaschen (1-Liter Steilbrustflaschen) mit Glasschliffstopfen zu verwenden. Es hat sich gezeigt, dass ein Vorspülen der Probenflasche mit dem Probengut keinen Einfluss auf das Ergebnis hatte (s. Ergebnisse der Dreifachbestimmung des Grubenwassers Haus Aden PN 18.8.2018). Um trotzdem eine ggf. erfolgende Anreicherung von Schwebstoffen in der Probenflasche zu vermeiden, sollte die Flasche direkt im ersten Schritt bis zur 1-Litermarkierung befüllt werden. Es ist darauf zu achten, dass keine störenden Substanzen (z.B. Staubpartikel) in die Probe gelangen. Um Minderbefunde durch Sorption an der Glaswandung möglichst zu minimieren soll die Probenextraktion möglichst noch am Tag der Probenahme durchgeführt werden.

In weiteren Versuchen wird geprüft, ob die Extraktion der Probe auch nach 24 h bzw. 48 h durchgeführt werden kann, ohne dass es durch die Lagerdauer zu signifikanten Minderbefunden kommt.

4 Beschreibung der Verfahrenskenndaten

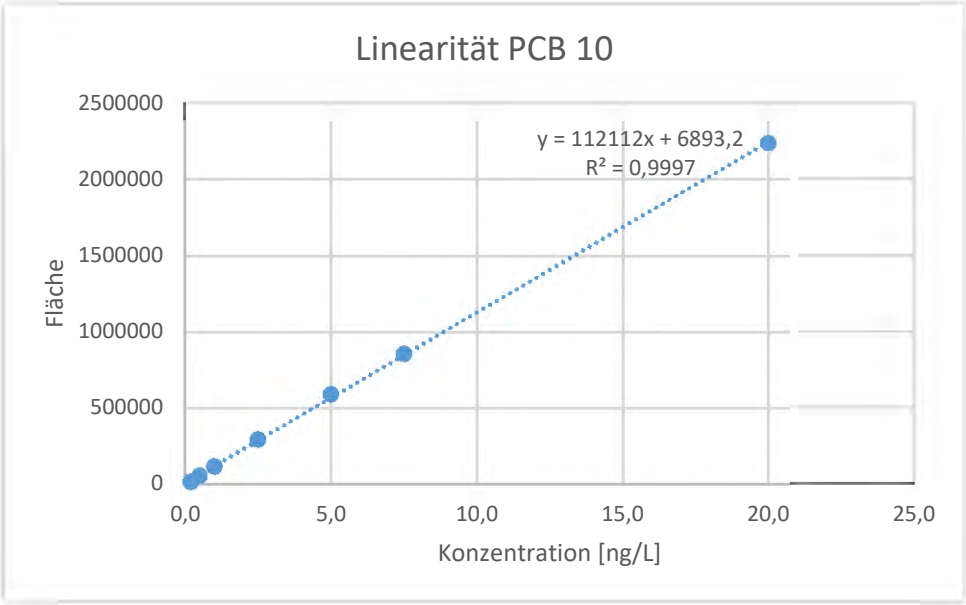
4.1 Linearität

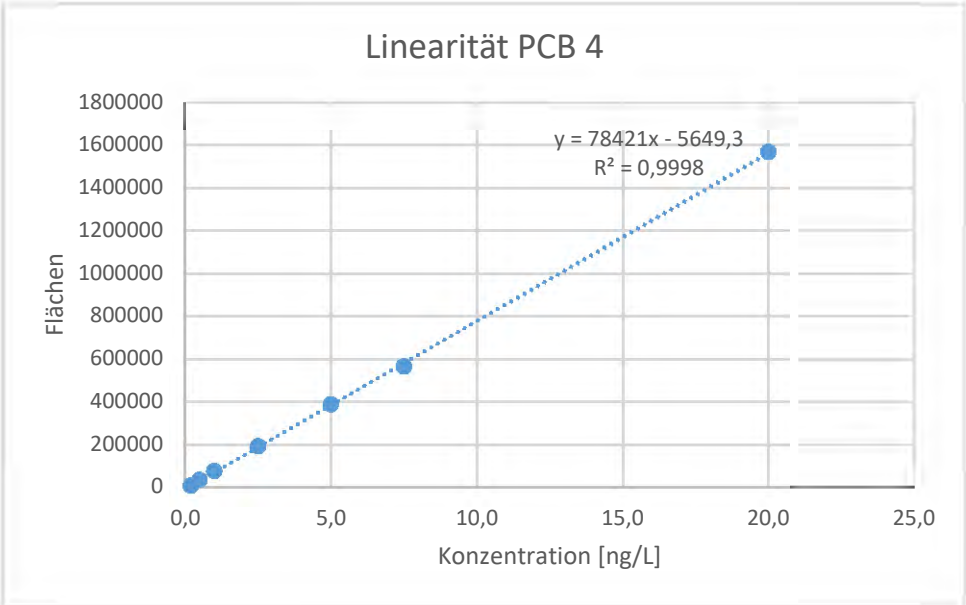
Die Linearität wurde mit sieben Konzentrationsniveaus im Bereich von 0,2 – 20,0 ng/L ermittelt. Es wurden die Geradengleichungen, das Bestimmtheitsmaß (R^2), Reststandardabweichung (residual SD) und rel. Verfahrensstandardabweichung (V_{x0}) berechnet.

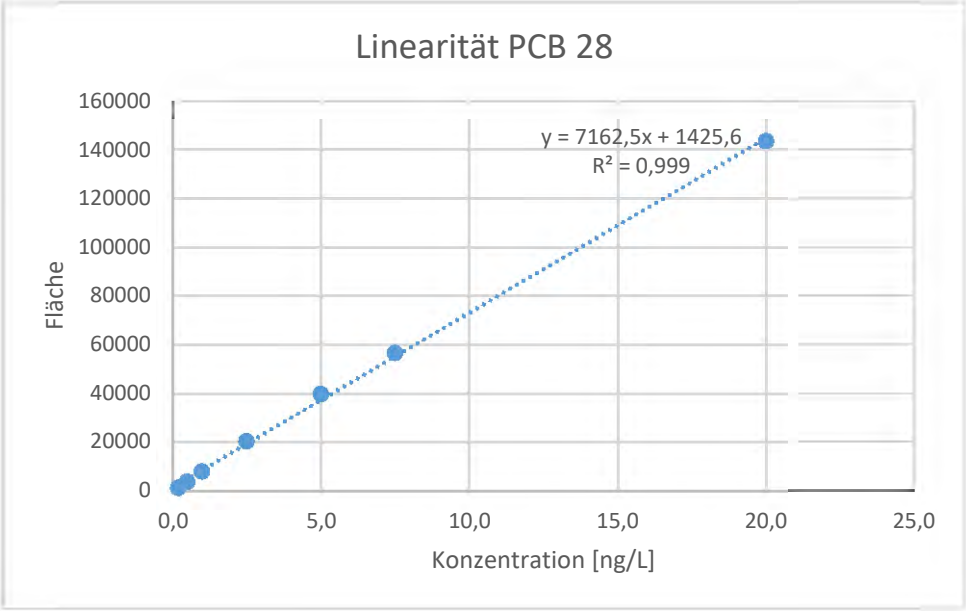
Tabelle 3: Verfahrenskenndaten zur Linearität

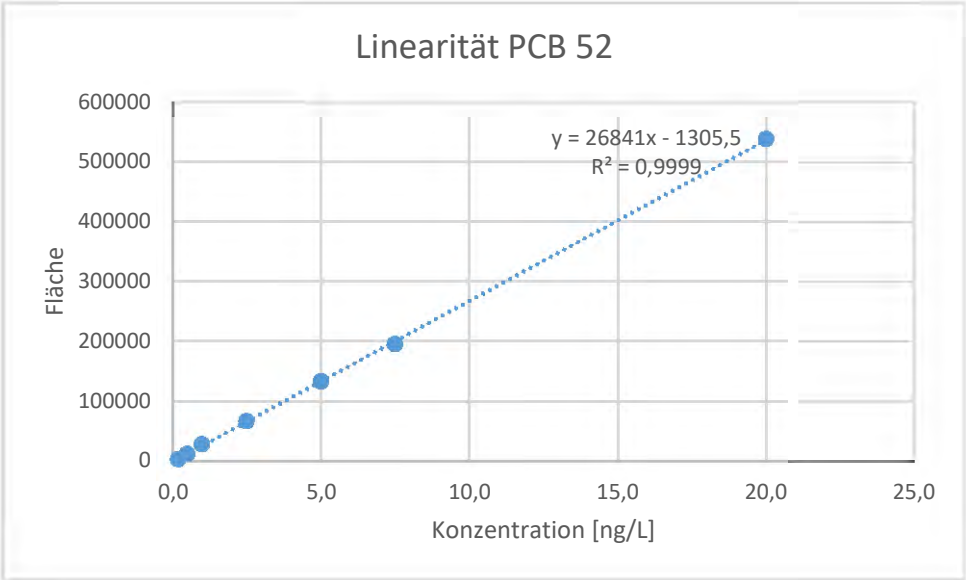
Parameter	Geradengleichung	R^2	residual SD	V_{x0}
PCB 10	y = 112112x + 6893,2	0,9997	14069	1,24
PCB 4	y = 78421x - 5649,3	0,9998	8429	1,06
PCB 28	y = 7162,5x + 1425,6	0,9990	1709	2,36
PCB 52	y = 26841x - 1305,5	0,9999	2489	0,92
PCB 101	y = 28835x + 3323,9	0,9994	5209	1,79
PCB 153	y = 24936x + 3676,3	0,9985	7498	2,98
PCB 138	y = 20197x + 4585,1	0,9964	9322	4,57
PCB 180	y = 12560x + 9039,5	0,9747	15581	12,28

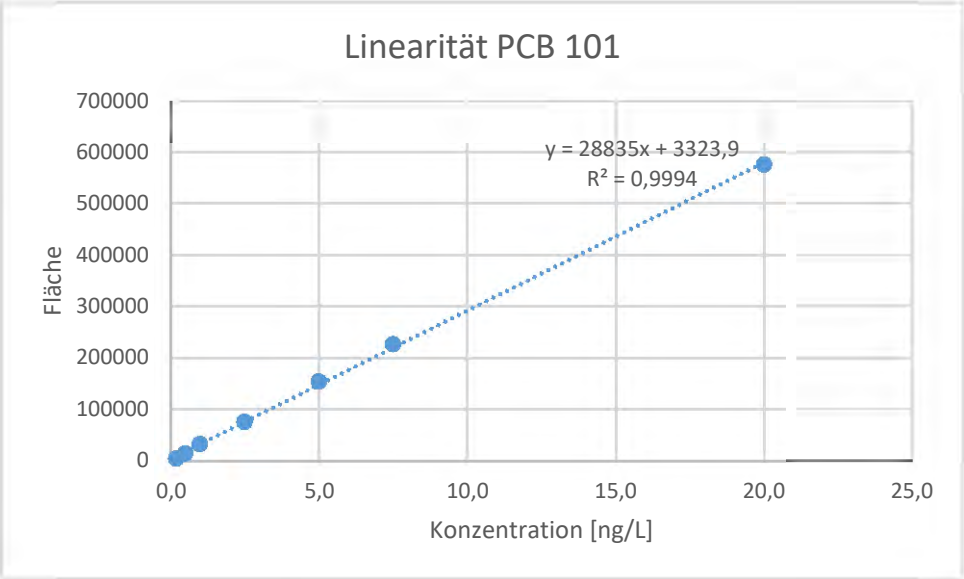
Abbildung 1: Darstellung der linearen Funktion der untersuchten acht PCB

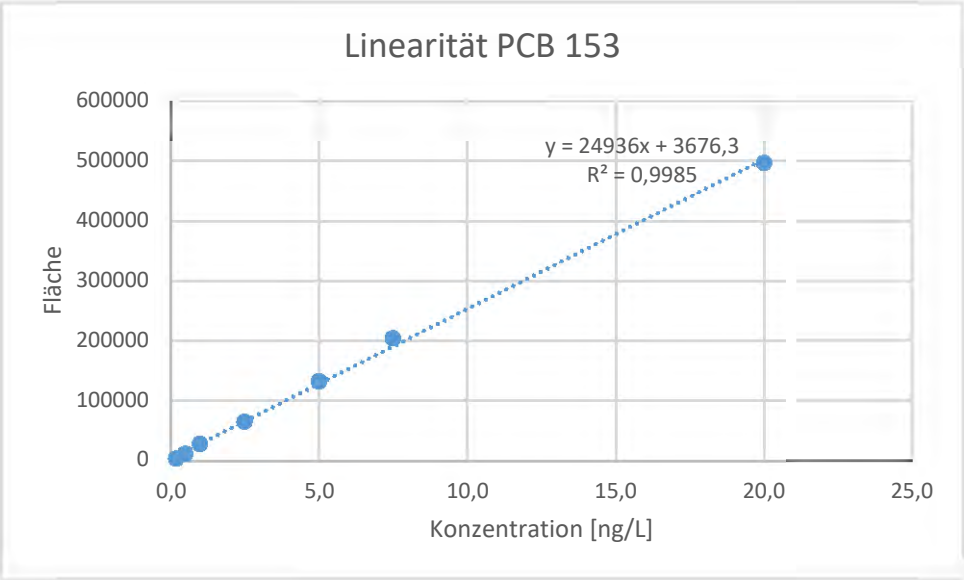


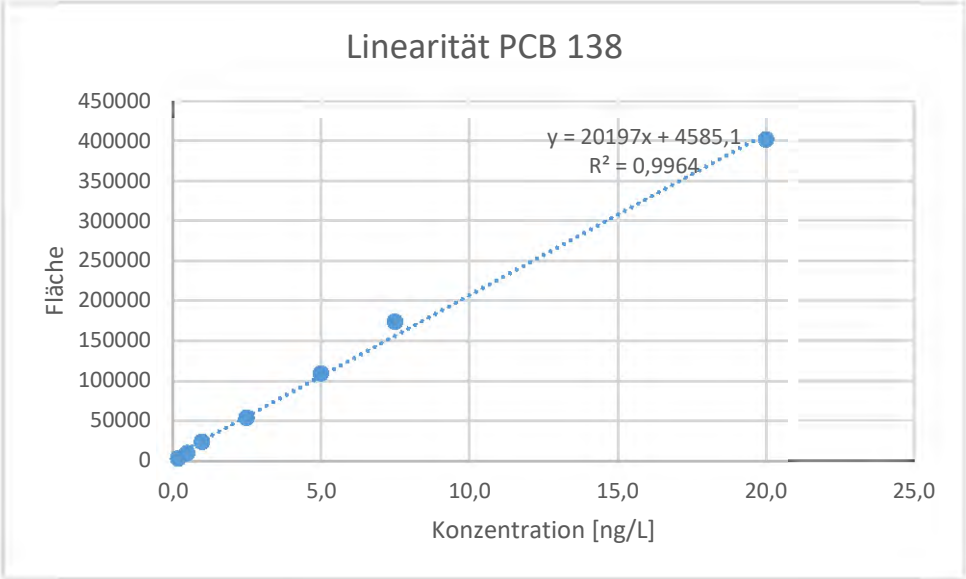


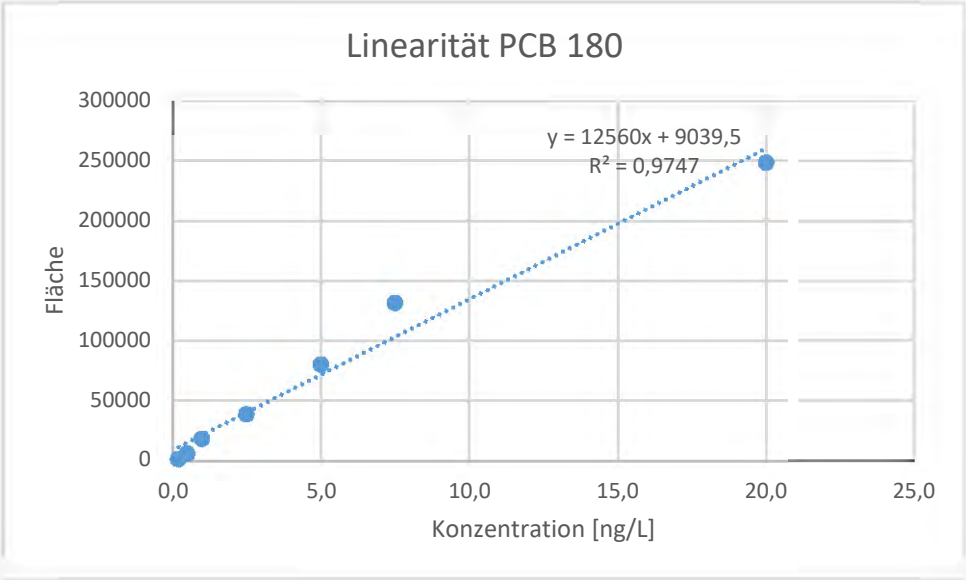

Linearität PCB 28
y = 7162,5x + 1425,6
R² = 0,999
Fläche
160000
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
0,0
5,0
10,0
15,0
20,0
25,0
Konzentration [ng/L]


Linearität PCB 52
y = 26841x - 1305,5
R² = 0,9999
Fläche
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
0,0
5,0
10,0
15,0
20,0
25,0
Konzentration [ng/L]


Linearität PCB 101
y = 28835x + 3323,9
R² = 0,9994
Fläche
700000
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
0,0
5,0
10,0
15,0
20,0
25,0
Konzentration [ng/L]


Linearität PCB 153
y = 24936x + 3676,3
R² = 0,9985
Fläche
600000
500000
400000
300000
200000
100000
0
0,0
5,0
10,0
15,0
20,0
25,0
Konzentration [ng/L]





Bewertung

Die Kalibrierung mit direkten Bezugslösungen, sieben Konzentrationslevel (0,2 ng/L bis 20 ng/L), ergab eine sehr gute Linerarität mit R^2 >0,99. Nur bei dem PCB 180 lag der oberste Kalibrierpunkt etwas zu niedrig, so dass für die Validierung über das Gesamtverfahren nur der Konzentrationsbereich von 0,2 ng/L bis 10 ng/L berücksichtigt wurde.

4.2 Wiederfindungsraten

Die Wiederfindungsraten wurden aus drei Aufarbeitungen auf drei Konzentrationsniveaus (0,2 ng/L, 1,0 ng/L und 10 ng/L) über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der internen Standards ermittelt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Wiederfindungsraten von acht PCB, Konzentrationslevel 0,2 ng/L, n=3.

Parameter	WFD [%]	RSD [%]
PCB 10	124	4
PCB 4	125	6
PCB 28	90	8
PCB 52	130	8
PCB 101	130	7
PCB 153	131	10
PCB 138	131	20
PCB 180	115	31

Tabelle 5: Ergebnisse der Wiederfindungsraten von acht PCB, Konzentrationslevel 1,0 ng/L, n=3.

Parameter	WFD [%]	RSD [%]
PCB 10	93	18
PCB 4	98	15
PCB 28	90	2
PCB 52	96	4
PCB 101	102	11
PCB 153	105	7
PCB 138	106	15
PCB 180	116	11

Tabelle 6: Ergebnisse der Wiederfindungsraten von acht PCB, Konzentrationslevel 10,0 ng/L, n=3.

Parameter	WFD [%]	RSD [%]
PCB 10	102	1
PCB 4	101	1
PCB 28	91	4
PCB 52	103	3
PCB 101	103	6
PCB 153	99	5
PCB 138	90	2
PCB 180	112	6

Bewertung

Bei Analysenverfahren, die einen Probenanreichungsschritt enthalten, sollten Wiederfindungsraten reproduzierbar im Bereich von 70% bis 130% liegen. Diese Forderung wurde sogar für das unterste Konzentrationsniveau (0,2 ng/L) erreicht.

4.3 Bestimmungsgrenzen (BG) und Nachweisgrenzen (NG)

Die analytischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden über das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelt. Dazu wird das S/N-Verhältnis des niedrigsten Konzentrationspunktes des linearen Arbeitsbereiches extrapoliert auf das S/N-Verhältnis an der NG bzw. BG. Es gelten dabei folgende Vorgaben:

- NG S/N = 3

- BG S/N = 10

Dabei ist zu berücksichtigen, dass neben dem Signal im Quantifizierungsübergang auch ein Signal im Qualifizierungsübergang erkennbar ist. In der Regel sind die Qualifizierungsübergänge weniger intensiv als die Quantifizierungsübergänge, so dass es im unteren Konzentrationsbereich vorkommen kann, dass der Qualifizierungsübergang nicht immer eindeutig erkennbar ist. Aufgrund der hohen Selektivität des multiple reaction monitoring (MRM)-Modus des Triple Quadrupol Massenspektrometers, kann der eindeutige Nachweis auch durch die Retentionszeitübereinstimmung und dem Quantifizierungsübergang erfolgen.

In der nachfolgenden Tabelle wurden für die S/N-Verhältnisse für alle acht PCB sowohl für den Quantifizierungsübergang (Q1) als auch für den Qualifizierungsübergang (Q2) am untersten Konzentrationspunkt (c = 0,2 ng/L) aufgelistet.

Tabelle 7: S/N-Verhältnisse für alle acht PCB für den Q1- und Q2-Übergang, c = 0,2 ng/L

Parameter	Übergang Q1	S/N für Q1	Übergang Q2	S/N für Q2
PCB 10	222.00>152.10	387	224.00>152.10	202
PCB 4	222.00>152.10	392	222.00>187.10	182
PCB 28	256.00>186.10	108	258.00>186.10	137
PCB 52	220.00>150.20	600	292.00>257.00	84
PCB 101	326.00>253.90	426	326.00>256.20	276
PCB 153	360.00>289.90	225	362.00>289.90	177
PCB 138	360.00>290.10	170	362.00>326.90	17
PCB 180	394.00>323.80	110	394.00>321.80	77

Tabelle 8: S/N-Verhältnis für Q1- und Q2-Übergang, c = 0,2 ng/L, extrapolierte BG

Parameter	S/N Q1	BG für Q1 [ng/L]	S/N Q2	BG für Q2 [ng/L]
PCB 10	387	**0,005**	202	**0,010**
PCB 4	392	**0,005**	182	**0,011**
PCB 28	108	**0,019**	137	**0,015**
PCB 52	600	**0,003**	84	**0,024**
PCB 101	426	**0,005**	276	**0,007**
PCB 153	225	**0,009**	177	**0,011**
PCB 138	170	**0,012**	17	**0,118**
PCB 180	110	**0,018**	77	**0,026**

Tabelle 9: S/N-Verhältnis für Q1- und Q2-Übergang, c = 0,2 ng/L, extrapolierte NG

Parameter	S/N Q1	NG für Q1 [ng/L]	S/N Q2	NG für Q2 [ng/L]
PCB 10	387	**0,002**	202	**0,003**
PCB 4	392	**0,002**	182	**0,003**
PCB 28	108	**0,006**	137	**0,004**
PCB 52	600	**0,001**	84	**0,007**
PCB 101	426	**0,001**	276	**0,002**
PCB 153	225	**0,003**	177	**0,003**
PCB 138	170	**0,004**	17	**0,035**
PCB 180	110	**0,005**	77	**0,008**

Bewertung

Aus den Ergebnissen lässt sich klar ableiten, dass die extrapolierten Bestimmungsgrenzen des Verfahrens bei allen acht PCB deutlich unterhalb des bisherigen untersten Kalibrierpunkts von 0,2 ng/L liegen. Die chromatographische Darstellungen der Massenübergänge zeigen aber, dass insbesondere bei den Qualifizierungsübergängen nur sehr bedingt eine sichere und eindeutige Bestimmung deutlich unterhalb von 0,1 ng/L möglich sein wird. **Festzustellen bleibt, eine sichere Bestimmung kann im Arbeitsbereich von 0,2 ng/L bis 20 ng/L mit dem entwickelten Verfahren reproduzierbar gewährleistet werden.**

4.4 Präzision und Richtigkeit

Die Präzision wurde ermittelt über den Mittelwert und die Standardabweichung von 10 unabhängigen Bestimmungen des Kontrollstandards (c = 5 ng/L) über das Gesamtverfahren unter Wiederholbedingungen.

Die Richtigkeit wurde ermittelt aus 10 unabhängigen Messungen des Kontrollstandards (c = 5 ng/L) unter Wiederholbedingungen und angegeben als relative Differenz des Mittelwerts zum Sollwert.

Tabelle 10: Ergebnisse zur Richtigkeit und Präzision, ermittelt aus einer 10-fach Messung des Kontrollstandards (c = 5 ng/L).

Parameter	Richtigkeit [%]	Präzision [%]
PCB 10	8,5	4,6
PCB 4	11,0	4,5
PCB 28	4,1	3,5
PCB 52	4,3	3,0
PCB 101	1,3	5,3
PCB 153	6,6	4,5
PCB 138	1,1	6,5
PCB 180	17,5	8,4

Bewertung

Die Ergebnisse zeigten, dass mit dem optimierten Verfahren Ergebnisse mit hoher Präzision und Richtigkeit bestimmt werden können.

4.5 Blindwerte

Der Verfahrensblindwert wurde in jeder Messsequenz mit einer aufgearbeiteten hochreinen Trinkwasserprobe bestimmt. Es waren keine Auffälligkeiten erkennbar. Störsignale, die das Ergebnis der Zielsubstanzen beeinflussen könnten, traten nicht auf.

4.6 Messunsicherheit (U)

Die Messunsicherheit ist nach GUM „*ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können*“. Sie gibt folglich an, in welcher Größenordnung ein Analysenergebnis schwankt [3].

Die Messunsicherheit kann aus realen Analysenergebnissen abgeschätzt werden (sog. *Top down*-Ansatz), indem zufällige als auch systematische Abweichungen berücksichtigt werden. Zufällige Abweichungen gehen aus den Daten zur Präzision hervor, systematische Beiträge ergeben sich aus der Richtigkeit durch Bestimmungen von Referenzmaterialien.

Aus beiden Beiträgen wird die kombinierte Messunsicherheit *u* nach folgender Formel berechnet werden:

$$u = \sqrt{(Richtigkeit)^2 + (\mathrm{Pr}\,äzision)^2}\ )$$

Die erweiterte Messunsicherheit *U* ergibt sich mit einem Vertrauensbereich von 95 % (Erweiterungsfaktor k = 2) dann nach

$$U = k \cdot u$$

Aus drei Aufarbeitungen mit drei Konzentrationsniveaus (0,2 ng/L, 1,0 ng/L und 10 ng/L) über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der internen Standards wurden

für jedes Konzentrationsniveau Richtigkeit, Präzision und Messunsicherheit ermittelt. Die Ergebnisse wurden in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 11: Ergebnisse des Konzentrationsniveaus **0,2 ng/L**.

Parameter	Richtigkeit [%]	Präzision [%]	u [%]	U [%]
PCB 10	24,3	4,0	24,7	49,3
PCB 4	25,1	5,6	25,7	51,3
PCB 28	9,7	7,9	12,5	25,0
PCB 52	30,1	8,3	31,2	62,4
PCB 101	29,7	6,7	30,4	60,8
PCB 153	31,1	9,8	32,6	65,2
PCB 138	31,3	19,6	37,0	74,0
PCB 180	15,0	31,3	34,7	69,3

Tabelle 12 Ergebnisse des Konzentrationsniveaus **1,0 ng/L**.

Parameter	Richtigkeit [%]	Präzision [%]	u [%]	U [%]
PCB 10	7,2	17,8	19,2	38,3
PCB 4	1,7	14,9	15,0	30,1
PCB 28	9,8	1,5	9,9	19,9
PCB 52	4,5	3,8	5,8	11,7
PCB 101	1,9	10,6	10,8	21,6
PCB 153	5,2	7,3	9,0	18,0
PCB 138	6,1	14,5	15,7	31,5
PCB 180	16,1	10,8	19,4	38,8

Tabelle 13: Ergebnisse des Konzentrationsniveaus **10,0 ng/L**.

Parameter	Richtigkeit [%]	Präzision [%]	u [%]	U [%]
PCB 10	1,7	0,9	0,9	3,8
PCB 4	0,9	1,5	1,5	3,4
PCB 28	9,5	4,0	4,0	20,6
PCB 52	2,6	3,2	3,2	8,2
PCB 101	2,5	6,2	6,2	13,5
PCB 153	0,8	4,6	4,6	9,4
PCB 138	10,1	2,5	2,5	20,7
PCB 180	11,8	6,2	6,2	26,6

Bewertung

Die Ergebnisse zur Richtigkeit und Präzision sind sehr gut und entsprechen den Werten anderer Methoden zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen in Wasser.

4.7 Untersuchung von schwebstoffhaltigen Grubenwässern

Die Praxistauglichkeit des Verfahrens wurde an aufgearbeiteten Grubenwasserproben vom Standort Haus Aden (Probenahme 16.08.2018) und an Proben aus Ibbenbüren Ablauf Klärteiche (Probenahme 28.06.2018) überprüft.

Bei der durchgeführten Probenahme am 16.08.2018 am Standort Haus Aden wurden zusätzlich drei unterschiedliche Varianten des Probenhandlings getestet. Sie sollten Erkenntnisse zur Probenstabilisierung liefern. Zur Absicherung wurden die Versuche dreifach durchgeführt.

Versuch 1: Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD und Hexan, Extraktion händisch ca. 1 Minute.

Versuch 2: Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD, Durchmischen händisch ca. 1 Minute.

Versuch 3: Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), die Aufarbeitung erfolgte im Labor.

Nach dem Eintreffen der Proben im Labor (nach ca. 4 h) wurden die Proben nach den Verfahrensvorgaben aufgearbeitet.

Versuch 1: Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Versuch 2: Zugabe von 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Versuch 3: Zugabe des ISTD und 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Die Untersuchungsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 14: Untersuchungsergebnisse **Versuch 1** Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 16.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	**Probe C1 [ng/L]**	**Probe C2 [ng/L]**	**Probe C3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,44	0,50	0,52	0,49	0,03	6,43
PCB 4	7,54	8,24	8,32	8,04	0,35	4,37
PCB 28	5,96	6,16	5,97	6,03	0,09	1,52
PCB 52	3,67	3,37	3,46	3,50	0,13	3,67
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 15: Untersuchungsergebnisse **Versuch 2** Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 16.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	**Probe B1 [ng/L]**	**Probe B2 [ng/L]**	**Probe B3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,48	0,50	0,49	0,49	0,01	1,40
PCB 4	7,94	8,22	8,20	8,12	0,13	1,60
PCB 28	6,78	6,40	6,32	6,50	0,20	3,06
PCB 52	3,61	3,66	3,76	3,68	0,06	1,75
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 16: Untersuchungsergebnisse **Versuch 3** Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 16.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	**Probe A1 [ng/L]**	**Probe A2 [ng/L]**	**Probe A3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,52	0,49	0,51	0,51	0,01	2,23
PCB 4	8,71	7,77	8,69	8,39	0,44	5,23
PCB 28	6,72	6,57	6,70	6,66	0,07	0,99
PCB 52	4,16	3,75	3,69	3,87	0,21	5,38
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 17: Untersuchungsergebnisse Ibbenbüren, Ablauf Klärteiche PN 28.06.2018, Aufarbeitung 24.08.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD).

Parameter	Probe 1 [ng/L]	Probe 2 [ng/L]	Probe 3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	1,25	1,29	1,22	1,25	0,03	2,22
PCB 28	1,31	1,47	1,29	1,35	0,08	5,93
PCB 52	0,70	0,74	0,69	0,71	0,02	3,29
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Bewertung

Alle Proben waren in der Anreicherung unkritisch. Es gab keine Probleme mit der Phasentrennung und die Ergebnisse der Dreifachbestimmung zeigten eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die drei unterschiedlichen Probenanreicherungsvarianten bei den Proben Haus Aden lieferten sehr vergleichbare Ergebnisse, was trotz der Schwebstoffanteile auf eine sehr gute Homogenität der Probe schließen lässt.

Aufgrund der bisher vorliegenden Daten kann festgestellt werden, dass das entwickelte Verfahren zur Bestimmung der acht PCB (PCB 4, 10, 28, 52, 101, 138, 153, 180) sowohl für schwebstoffbelastete Grubenwässer als auch für partikelfreie Wasserproben im Konzentrationsbereich von 0,2 ng/L bis 20 ng/L eingesetzt werden kann.

4.8 Zusätzliche Untersuchungen an Realproben von Haus Aden und Ibbenbüren

In zusätzlichen Untersuchungen sollte geprüft werden, ob mit der neuen Methode die acht PCB vollständig extrahierbar sind. Hierzu wurden Wasserproben von beiden Standorten mit PCB aufgestockt. Die Dotierkonzentration betrug 5 ng/L je Einzelkomponente. In den nachfolgenden Tabellen sind Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 18: Untersuchungsergebnisse Ibbenbüren, Ablauf Klärteiche PN 04.09.2018, Aufarbeitung 05.09.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die rel. Standardabweichung (RSD) und die Wiederfindungsrate (WFD) der Aufstockung.

Parameter	Probe 1 [ng/L]	Probe 2 [ng/L]	Probe 3 [ng/L]	MW [ng/L]	RSD [%]	WFD [%]
PCB 10	5,39	5,33	6,42	5,71	10,70	114
PCB 4	7,78	7,69	8,83	8,10	7,84	109
PCB 28	6,39	6,31	7,36	6,69	8,77	105
PCB 52	5,70	5,84	6,90	6,15	10,64	104
PCB 101	5,64	5,38	6,55	5,86	10,53	116
PCB 153	5,06	4,96	6,34	5,46	14,05	109
PCB 138	5,89	5,62	6,71	6,07	9,38	121
PCB 180	4,88	4,64	5,83	5,12	12,32	102

Tabelle 19: Untersuchungsergebnisse Haus Aden, Grubenwasser PN 05.09.2018, Aufarbeitung 06.09.2018, dreifach. Angegeben sind die Messwerte, der Mittelwert (MW), die rel. Standardabweichung (RSD) und die Wiederfindungsrate (WFD) der Aufstockung.

Parameter	Probe 1 [ng/L]	Probe 2 [ng/L]	Probe 3 [ng/L]	MW [ng/L]	RSD [%]	WFD [%]
PCB 10	5,39	5,33	6,42	5,71	5,82	91
PCB 4	7,78	7,69	8,83	8,10	2,92	109
PCB 28	6,39	6,31	7,36	6,69	3,00	115
PCB 52	5,70	5,84	6,90	6,15	7,31	108
PCB 101	5,64	5,38	6,55	5,86	13,93	105
PCB 153	5,06	4,96	6,34	5,46	17,19	102
PCB 138	5,89	5,62	6,71	6,07	19,14	104
PCB 180	4,88	4,64	5,83	5,12	31,52	126

Bewertung

Die Wiederfindungsraten lagen bei allen PCB im Bereich von 91% bis 121%. Mit den Ergebnissen konnte eindeutig belegt werden, dass die PCB mit dieser Anreicherungsmethode vollständig extrahierbar sind.

5 Probenstabilität

Die Extraktion der Wasserprobe sollte innerhalb von drei Tagen (siehe DIN 38407-37) nach der Probenahme durchgeführt werden, um Verluste an PCB durch Adsorption an die Gefäßwandung so gering wie möglich zu halten. Da diese Vorgaben nicht immer einzuhalten sind, wurden folgende Versuche zur Probenstabilität durchgeführt.

5.1 Versuche zur Probenlagerung

Bei der durchgeführten Probenahme am 16.08.2018 wurden hierzu drei Optionen getestet, die Erkenntnisse zur Probenstabilisierung liefern sollten. Zur Absicherung wurden die Versuche dreifach durchgeführt.

Versuch 1: Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD und Hexan, Extraktion händisch ca. 1 Minute.

Versuch 2: Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), Zugabe von ISTD, Durchmischen händisch ca. 1 Minute.

Versuch 3: Abfüllen von 1000 ml Grubenwasser (3 x), die Aufarbeitung erfolgte im Labor.

Die abgefüllten neun Proben wurden gekühlt zum Labor gebracht, wo sie im Kühlschrank bei 4 – 8 °C sieben Tage gelagert wurden.

Nach **sieben** Tagen wurden die Proben nach den Verfahrensvorgaben aufgearbeitet.

Versuch 1: Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Versuch 2: Zugabe von 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Versuch 3: Zugabe des ISTD und 20 ml n-Hexan, Extraktion durch Ausrühren 30 Minuten

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 20: Untersuchungsergebnisse **Versuch 1**: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe C4 [ng/L]**	**Probe C5 [ng/L]**	**Probe C6 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,49	0,50	0,51	0,50	0,01	1,44
PCB 4	4,91	5,48	5,37	5,25	0,25	4,69
PCB 28	4,69	4,55	4,37	4,54	0,13	2,94
PCB 52	2,71	3,04	2,44	2,73	0,24	8,97
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 21: Untersuchungsergebnisse **Versuch 2**: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe B4 [ng/L]**	**Probe B5 [ng/L]**	**Probe B6 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,48	0,49	0,52	0,50	0,02	3,55
PCB 4	5,36	5,20	5,48	5,34	0,12	2,15
PCB 28	4,56	4,60	4,44	4,53	0,07	1,49
PCB 52	2,63	2,71	2,64	2,66	0,03	1,28
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			

PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 22: Untersuchungsergebnisse **Versuch 3**: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe A4 [ng/L]**	**Probe A5 [ng/L]**	**Probe A6 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,49	0,48	0,47	0,48	0,01	1,92
PCB 4	5,20	4,97	4,73	4,97	0,19	3,89
PCB 28	4,60	3,69	3,49	3,93	0,48	12,30
PCB 52	2,64	2,35	1,51	2,17	0,48	22,09
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 23: Vergleich der Untersuchungsergebnisse: Grubenwasser Haus Aden PN 16.08.2018, Aufarbeitung 23.08.2018. Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, dabei wurden die Mittelwerte der Probe A, die am 16.08.2018 direkt aufgearbeitet, als 100% gesetzt (Tabelle 16, Spalte 5).

Parameter	Probe A MW A4-A6 [ng/L]	Probe B MW B4-B6 [ng/L]	Probe C MW C4-C6 [ng/L]	WFR Probe A Versuch 3 [%]	WFR Probe B Versuch 2 [%]	WFR Probe C Versuch 1 [%]
PCB 10	0,49	0,50	0,50	94,6	102,0	102,7
PCB 4	5,20	5,34	5,25	59,2	65,8	65,4
PCB 28	4,60	4,53	4,54	58,9	69,8	75,3
PCB 52	2,64	2,66	2,73	56,0	72,3	78,0
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Bewertung

Die Ergebnisse zeigten, dass insbesondere beim Versuch 3 deutliche Minderbefunden (bis zu 44%) auftraten. Wenn auch bei Versuche 1 und 2 die Verluste geringer waren, so ist es notwendig, dass weitere Versuche zur Probenstabilität mit Realproben durchgeführt werden, denn es kann nicht grundsätzlich sichergestellt werden, dass die Anreicherung noch am Tag der Probenahme durchgeführt wird. In weiteren Untersuchungen sollten deshalb die Probenstabilität nach einer Lagerdauer von 24 h und 48 h geprüft werden. Diese Versuche wurden mit Proben von beiden Standorten durchgeführt.

5.2 Untersuchungen zur Stabilität mit Realproben von beiden Standorten

Im Kapitel 5.1 konnte gezeigt werden, dass es bei Proben, die sieben Tage im Kühlschrank gelagert wurden, bereits zu signifikanten Minderbefunden gekommen ist. Es war deshalb notwendig, weitere Versuche zur Probenstabilität durchzuführen. Hierzu wurden am 4.09.2018 in Ibbenbüren und am 05.09.2018 in Haus Aden Realproben genommen. Für diese Untersuchung wurden 18 Proben (jeweils 1 Liter) am Standort Ibbenbüren und 18 Proben am Standort Haus Aden abgefüllt. 9 Proben wurden davon bereits vor Ort mit ISTD und Hexan dotiert und kräftig durchmischt. Diese Proben wurden zusammen mit den anderen 9 Proben gekühlt zum Labor transportiert. Im Labor wurden drei Proben, die bereits vor Ort mit ISTD und Hexan versetzt wurden, 30 durch Ausrühren extrahiert und weiter aufgearbeitet Die restlichen sechs Proben wurden bei 4 – 8 °C im Kühlschrank gelagert. Drei Proben wurden nach 24 h bzw. 48 h extrahiert und aufgearbeitet. Analog erfolgte die Bearbeitung der neun Proben, die vor Ort einfach nur in die Flaschen abgefüllt wurden. Zur Absicherung erfolgten alle Versuche dreifach. Die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen sind im Anhang, Kapitel 8.3, tabellarisch aufgeführt. In den nachfolgenden Tabellen wurden die Ergebnisse der vier Versuchsreihen zur Beurteilung der Probenstabilität zusammengefasst:

Versuchsreihe 1: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe A), nach 24 h (Probe B) und nach 48 h (Probe C),

Versuchsreihe 2: **Grubenwasser Haus Aden,** PN 05.09.2018, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe D), nach 24 h (Probe E) und nach 48 h (Probe F),

Versuchsreihe 3: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe G), nach 24 h (Probe H) und nach 48 h (Probe I),

Versuchsreihe 4: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.18, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe J), nach 24 h (Probe K), nach 48 h (Probe L).

Die Einzelergebnisse zeigten bereits, dass die Proben, die vor Ort mit ISTD und Extraktionsmittel versetzt und noch am Tag der Probenahme vollständig aufgearbeitet wurden, die absolut betrachtet höchsten PCB-Konzentrationen ergaben. Aus diesem

Grund wurden beim Vergleich der Wiederfindungsraten im Falle von Haus Aden die Proben A und im Falle von Ibbenbüren die Proben G auf 100% normiert.

Tabelle 24: Ergebnisse Versuchsreihe 1: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe A), nach 24 h (Probe B) und nach 48 h (Probe C). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe A (100%).

Parameter	Probe A MW [ng/L]	Probe B MW [ng/L]	Probe C MW [ng/L]	WFR Probe A [%]	WFR Probe B [%]	WFR Probe C [%]
PCB 10	0,25	0,22	0,22	100	98	100
PCB 4	7,30	7,12	7,40	100	97	101
PCB 28	5,26	6,43	6,67	100	97	100
PCB 52	3,25	3,99	4,06	100	99	101
PCB 101	0,26	0,28	0,30	100	110	118
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 25: Ergebnisse Versuchsreihe 2: **Grubenwasser Haus Aden,** PN 05.09.2018, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 05.09.2018 (Probe D), nach 24 h (Probe E) und nach 48 h (Probe F). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe A (100%).

Parameter	Probe D MW [ng/L]	Probe E MW [ng/L]	Probe F MW [ng/L]	WFR Probe D [%]	WFR Probe E [%]	WFR Probe F [%]
PCB 10	0,25	0,24	0,29	111	105	131
PCB 4	7,30	6,61	8,07	100	90	110
PCB 28	5,26	5,06	6,12	79	76	92
PCB 52	3,25	2,81	3,78	81	70	94
PCB 101	0,15	0,11	0,25	58	43	98
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 26: Ergebnisse Versuchsreihe 3: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, **Dotierung vor Ort**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe G), nach 24 h (Probe H) und nach 48 h (Probe I). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe G (100%).

Parameter	Probe G MW [ng/L]	Probe H MW [ng/L]	Probe I MW [ng/L]	WFR Probe G [%]	WFR Probe H [%]	WFR Probe I [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,40	2,31	2,28	100	96	95
PCB 28	1,34	1,30	1,30	100	97	97
PCB 52	0,90	0,88	0,90	100	98	101
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle 27: Ergebnisse Versuchsreihe 4: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, **Dotierung im Labor**, Aufarbeitung am 04.09.2018 (Probe J), nach 24 h (Probe K) und nach 48 h (Probe L). Neben den Mittelwerten sind die WFR aufgeführt, Bezugsgröße: Mittelwerte der Probe G (100%).

Parameter	Probe J MW [ng/L]	Probe K MW [ng/L]	Probe L MW [ng/L]	WFR Probe D [%]	WFR Probe E [%]	WFR Probe F [%]
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,49	2,67	2,40	104	116	105
PCB 28	1,42	1,43	1,15	106	110	88
PCB 52	0,99	0,97	0,95	111	111	105
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Bewertung

Im ersten Stabilitätstest (Kap. 5.1) hatte es sich gezeigt, dass die Lagerdauer von 7 Tagen zu deutlichen Minderbefunden (bis zu 44%) führte. In weiteren Untersuchungen wurden deshalb die Probenstabilität nach einer Lagerdauer von 24 h und 48 h geprüft, dazu wurden Realproben von beiden Standorten verwendet. Es war deutlich erkennbar, dass die Proben von den beiden Standorten ein unterschiedliches Verhalten zeigten. Die Proben aus Ibbenbüren lieferten in beiden Versuchsreihen nahezu identische Ergebnisse. D.h., ob vor Ort die ISTD zugegeben und mit Hexan bereits vorextrahiert (händisch geschüttelt) wurde, oder die Probe im Labor aufgearbeitet wurde, hatte auf das Ergebnis keinen Einfluss. Eine Probenlagerung von 48 h war im Fall von Ibbenbüren unkritisch. Bei den Proben von Haus Aden sah das Bild anders aus. Hier lieferten nur die Proben, die bereits vor Ort mit ISTD und n-Hexan präpariert waren vergleichbare und sehr gute Wiederfindungsraten selbst dann, wenn die Proben 48 h gelagert wurden. In der Versuchsreihe 1 zeigten die Proben eine größere Streuung und es gab auch signifikante Minderbefunde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Proben vom Standort Ibbenbüren ohne Probleme 48 h bei 4 – 8 °C gelagert werden können. Die Proben von Haus Aden sollten aufgrund der vorliegenden Ergebnisse unbedingt noch vor Ort mit ISTD und Hexan dotiert und vorextrahiert werden, um repräsentative und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

6 Fehleranfälligkeit der Methode einschließlich Probenahme

Inhomogenitäten im Zusammenhang mit der Partikelfracht des Rohwassers können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Bei der Probenahme ist somit darauf zu achten, dass die Probenahmestelle geeignet ist, um eine möglichst repräsentative Probe zu entnehmen. Totvolumina an der Zapfstelle sind zu vermeiden. Die bisherigen Ergebnisse von dem Grubenwasser Haus Aden zeigten keine Auffälligkeiten, so dass davon auszugehen ist, dass die Zapfstelle für die Probenahme geeignet ist.

Wenn die Probe nicht am Tag der Probenahme ins Labor gebracht werden können, sollte, um insbesondere PCB-Verluste durch Sorption zu vermeiden, die Probe noch vor Ort extrahiert werden. Alle notwendigen Gerätschaften und Lösungen sollten dafür zur Verfügung stehen. In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob eine Lagerdauer von 24 bzw. 48 h bei 4 – 8 °C ohne Verluste möglich ist. Die Überprüfung hat ergeben, dass es besser ist, wenn bereits vor Ort nach Zugabe des IS´TD direkt mit n-Hexan (händisch) extrahiert wird. Diese Vorgehensweise erlaubt es, die Proben danach noch bis zu 48 h im Kühlschrank zu lagern, signifikante Verluste der Zielkomponenten treten dabei nicht auf.

Zur Überprüfung von auffälligen Ergebnissen kann es sinnvoll sein, auch eine Rückstellprobe zu nehmen. Die Ergebnisse der Proben von Haus Aden, die erst sieben Tage nach der Probenahme angereichert wurden, zeigten zwar Verluste bei den PCB 4, 28 und 52, aber um ggf. Auffälligkeiten zu verifizieren, wäre die Untersuchung der Rückstellprobe ausreichend.

Die bisher untersuchten Realproben waren in der Anreicherung und auch in der nachfolgenden GC-MS-Analyse unproblematisch. Wie robust das Verfahren in der Routine sein wird und wie es auf ggf. starke Veränderungen der Rohwasserbeschaffenheit reagieren wird, kann nicht vorgesagt werden. Durch den Einsatz von mehre-

ren internen Standards über das Gesamtverfahren sollten solche Veränderungen aber zu kompensieren sein.

7 Literatur

[1] Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373).

[2] DIN 38407-37:2013-11, Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlor biphenylen und Chlorbenzolen in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatogra phie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Ex traktion (F 37).

[3] “Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen”, deutsche Übersetzung des *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM), DIN V ENV 13005, Juni 1999, Beuth Verlag GUM.

8 Anhang

8.1 Messmethode GC-MSD

Gaschromatograph: GC 6890N, Agilent; Detektor MSD 5973, Agilent; Injektor KAS 3, Gerstel; Autosampler MPS2, Gerstel

Säule: Phenomenex, ZB50, 30 m, 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm

Injektionsvolumen: 1, 2 bzw. 10 µL-Largevolume

Injektorprogramm: Splitlos bzw. Split mit Solvent Venting
40 °C, mit 10 °C/s auf 280 °C, Haltezeit 10 min

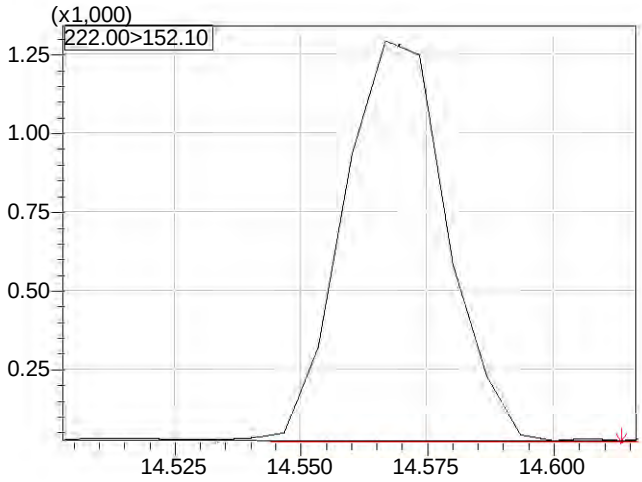
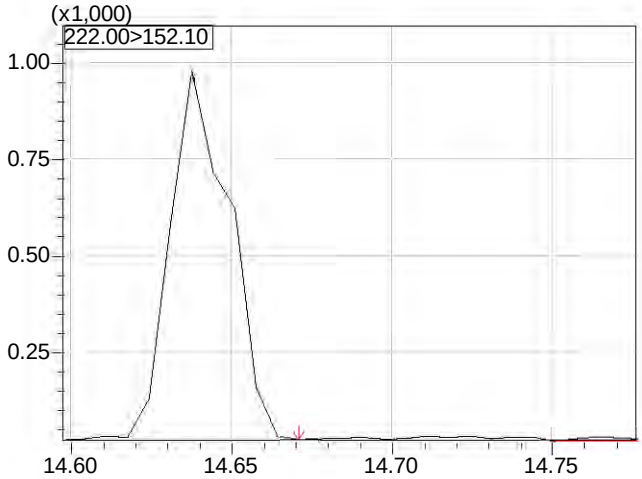
Ofenprogramm: 70 °C, 1 min Haltezeit mit 10 °C/s auf 280 °C,
Haltezeit 10 min

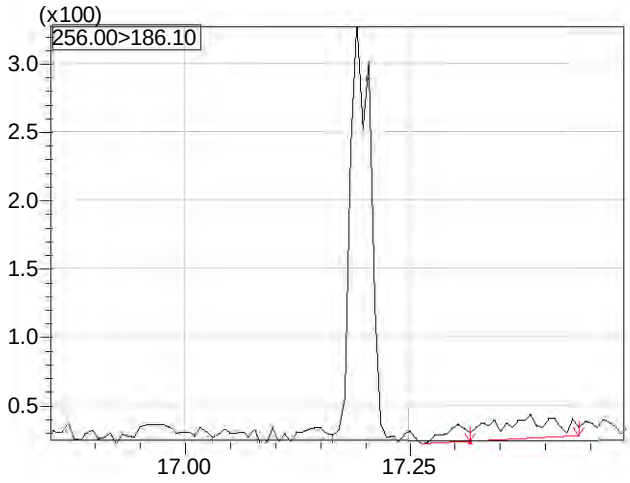
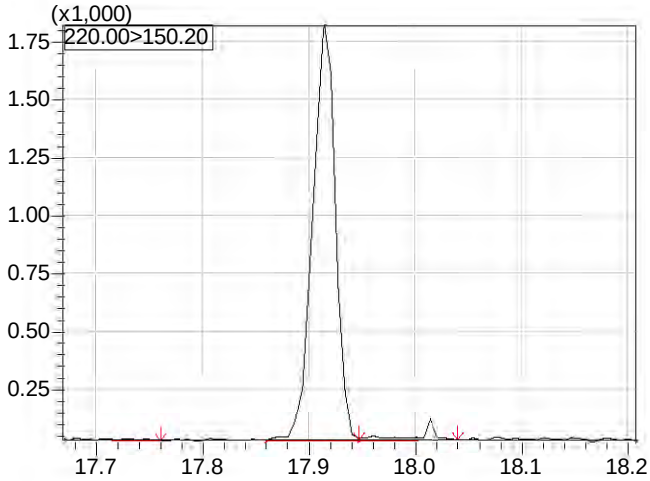
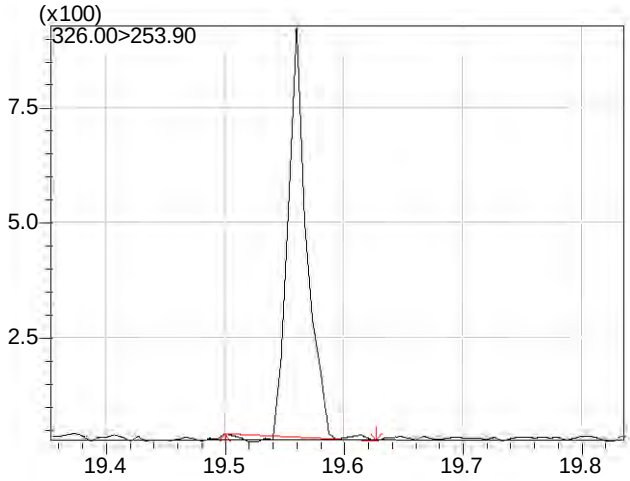
Zusammenstellung der substanzspezifischen SIM-Massen für die Quantifizierung (Target) und für die Qualifizierung (Qualifier).

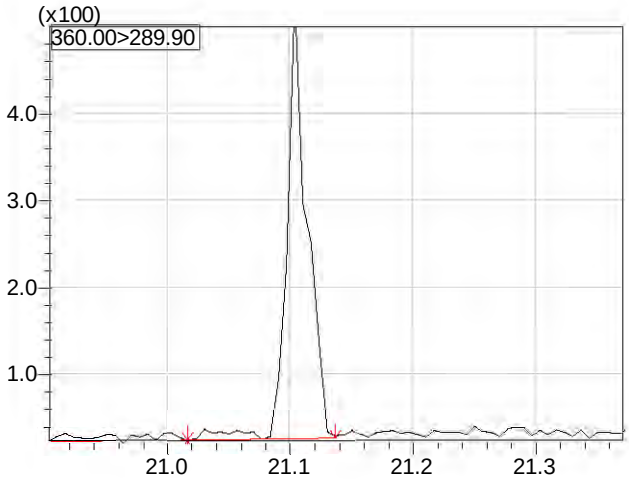
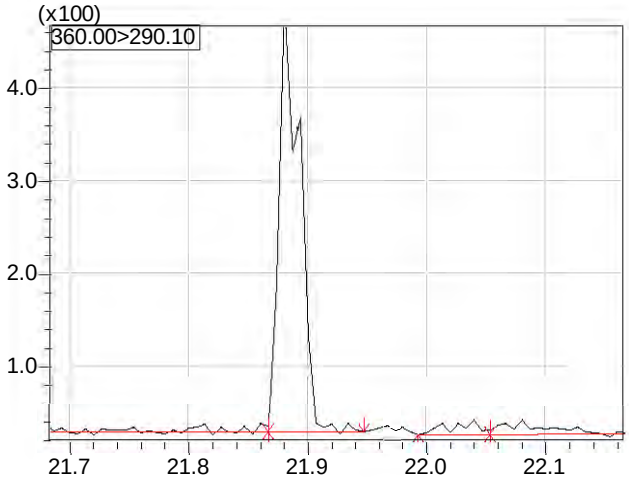
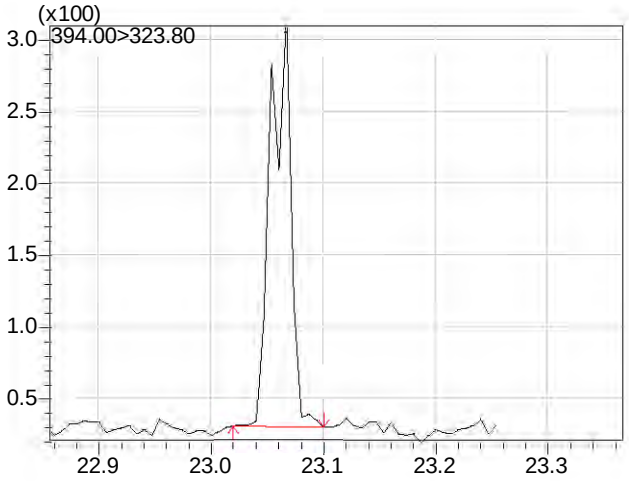
Parameter	Target	Qualifier
PCB 10	152.00	187.00-221.00-224.00
PCB 4	152.00	187.00-221.00-224.00
PCB 28	186.00	256.00-258.00
PCB 52	220.00	290.00-292.00
PCB 101	326.00	328.00-254.00-256.00
PCB 153	360.00	362.00-290.00
PCB 138	360.00	362.00-290.00
PCB 180	394.00	396.00-324.00
MBP 4 C13	164.00	234.00-199.00
MBP 28 C13	268.00	270.00-198.00
MBP 52 C13	304.00	302.00-232.00
MBP 101 C13	338.00	336.00-266.00
MBP 153 C13	372.00	374.00-302.00
MBP 138 C13	372.00	374.00-302.00
MBP 180 C13	406.00	408.00-336.00
F PCB 18	204.00	234.00-199.00

8.2 Darstellung der Massenspuren (Q1 und Q2) mit dem berechneten S/N

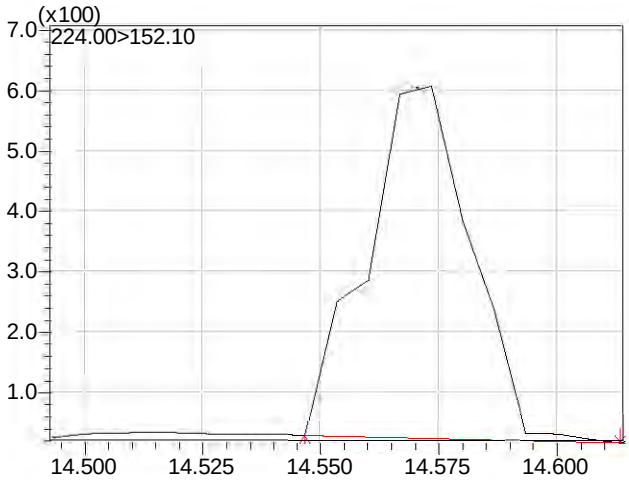
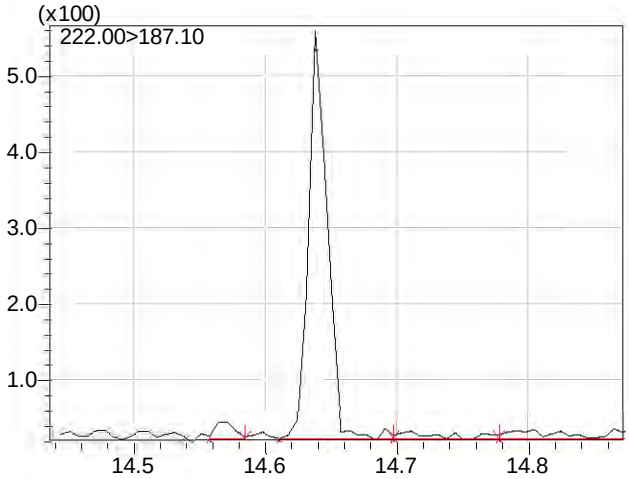
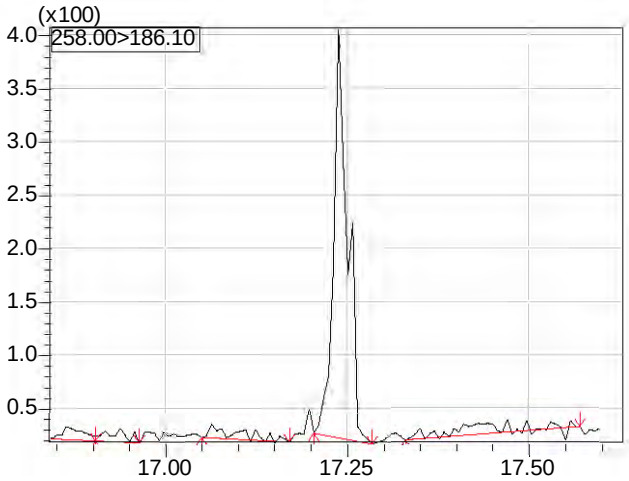
8.2.1 Q1-Übergänge mit S/N, c = 0,2 ng/L

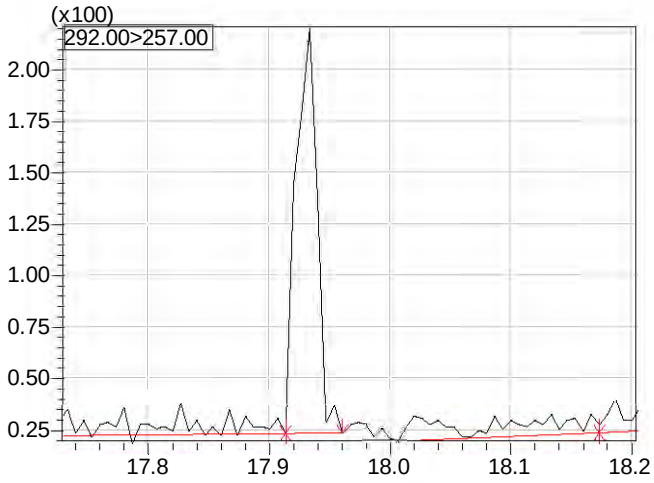
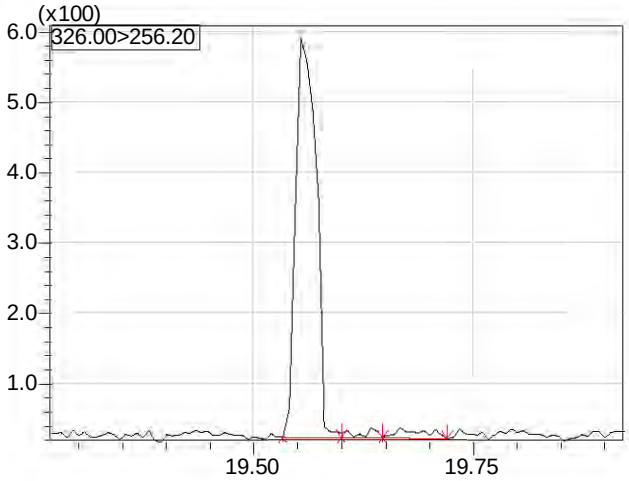
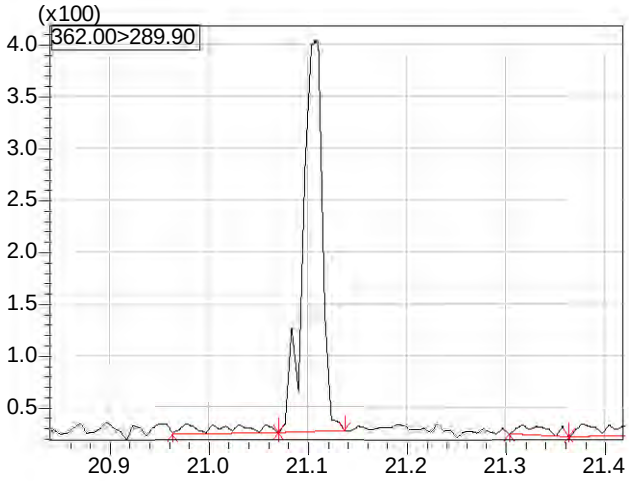
PCB 10 c = 0,2 ng/L S/N = 387	
PCB 4 c = 0,2 ng/L S/N = 392	

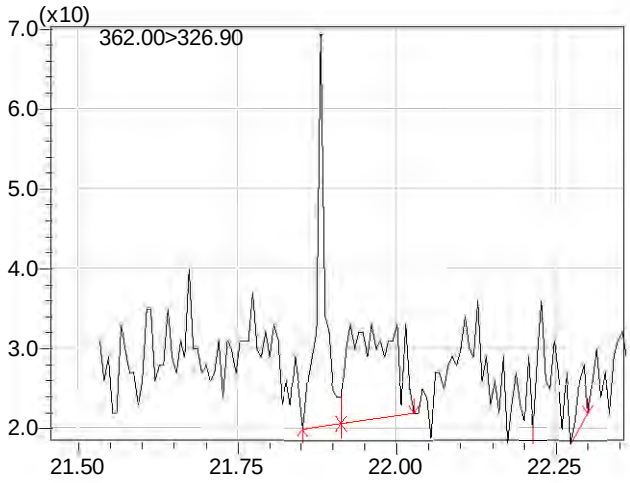
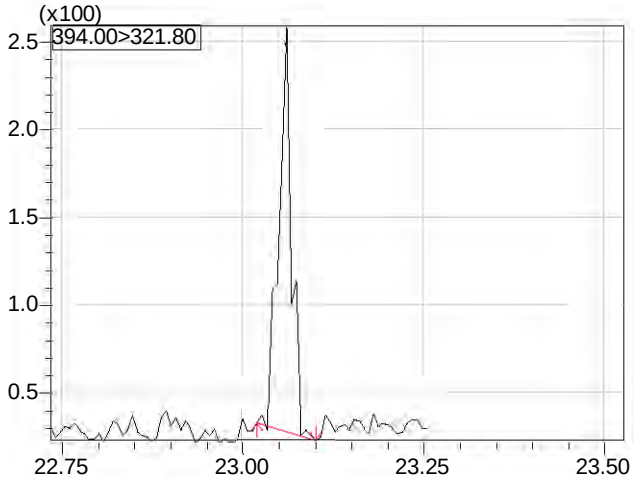
PCB 28 c = 0,2 ng/L S/N = 108	
PCB 52 c = 0,2 ng/L S/N = 600	
PCB 101 c = 0,2 ng/L S/N = 426	

PCB 153 c = 0,2 ng/L S/N = 225	
PCB 138 c = 0,2 ng/L S/N = 170	
PCB 180 c = 0,2 ng/L S/N = 110	

8.2.2 Q2 Übergänge mit S/N, c = 0,2 ng/L

PCB 10 c = 0,2 ng/L S/N = 202	
PCB 4 c = 0,2 ng/L S/N = 182	
PCB 28 c = 0,2 ng/L S/N = 137	

PCB 52 c = 0,2 ng/L S/N = 84	
PCB 101 c = 0,2 ng/L S/N = 276	
PCB 153 c = 0,2 ng/L S/N = 177	

PCB 138 c = 0,2 ng/L S/N = 17	
PCB 180 c = 0,2 ng/L S/N = 77	

8.3 Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen

8.3.1 Grubenwasser Haus Aden

Tabelle A1: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **05.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	Probe A1 [ng/L]	Probe A2 [ng/L]	Probe A3 [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	RSD [%]
PCB 10	0,24	0,21	0,22	0,22	0,02	7,86
PCB 4	7,38	7,32	7,23	7,31	0,08	1,03
PCB 28	7,17	6,12	6,66	6,65	0,52	7,88
PCB 52	4,05	3,92	4,12	4,03	0,10	2,53
PCB 101	0,28	0,23	0,25	0,26	0,03	10,59
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A2: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.092018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **06.09.2018, nach 24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe B1 [ng/L]**	**Probe B2 [ng/L]**	**Probe B3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,21	0,22	0,22	0,22	0,00	2,07
PCB 4	7,15	7,11	7,10	7,12	0,03	0,39
PCB 28	6,21	6,63	6,46	6,43	0,21	3,31
PCB 52	4,26	4,10	3,61	3,99	0,34	8,43
PCB 101	0,29	0,31	0,24	0,28	0,04	13,27
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A3: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **07.09.2018, nach 48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe C1 [ng/L]**	**Probe C2 [ng/L]**	**Probe C4 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,23	0,22	0,22	0,22	0,00	1,95
PCB 4	7,45	7,22	7,54	7,40	0,17	2,27
PCB 28	6,68	6,61	6,72	6,67	0,06	0,87
PCB 52	3,88	4,06	4,24	4,06	0,18	4,45
PCB 101	0,25	0,29	0,36	0,30	0,05	17,63
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A4: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **04.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe D1 [ng/L]**	**Probe D2 [ng/L]**	**Probe D3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,26	0,22	0,26	0,25	0,02	8,05
PCB 4	7,32	6,39	8,18	7,30	0,90	12,30
PCB 28	6,37	3,46	5,94	5,26	1,57	29,87
PCB 52	3,91	2,00	3,84	3,25	1,08	33,28
PCB 101	0,20	0,05	0,19	0,15	0,09	58,14
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A5: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **06.09.2018, nach 24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe E1 [ng/L]**	**Probe E2 [ng/L]**	**Probe E3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,25	0,22	0,24	0,24	0,02	7,50
PCB 4	6,89	5,94	7,00	6,61	0,58	8,82
PCB 28	6,09	3,85	5,25	5,06	1,13	22,31
PCB 52	3,89	1,72	2,83	2,81	1,08	38,49
PCB 101	0,18	0,06	0,10	0,11	0,06	55,44
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A6: Untersuchungsergebnisse: **Grubenwasser Haus Aden**, PN 05.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **07.09.2018, nach 48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe F1 [ng/L]**	**Probe F2 [ng/L]**	**Probe F3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	0,31	0,31	0,26	0,29	0,03	9,57
PCB 4	8,13	8,30	7,77	8,07	0,27	3,33
PCB 28	6,30	6,32	5,75	6,12	0,32	5,25
PCB 52	3,55	4,00	3,79	3,78	0,23	5,97
PCB 101	0,25	0,24	0,26	0,25	0,01	3,60
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

8.3.2 Ibbenbüren, Ablauf Klärteich

Tabelle A7: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **04.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe G1 [ng/L]**	**Probe G2 [ng/L]**	**Probe G3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,38	2,59	2,23	2,40	0,18	7,42
PCB 28	1,30	1,40	1,33	1,34	0,05	3,97
PCB 52	0,86	0,95	0,87	0,90	0,05	5,17
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A8: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **05.09.2018, nach 24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe H1 [ng/L]**	**Probe H2 [ng/L]**	**Probe H3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,38	2,25	2,29	2,31	0,07	2,88
PCB 28	1,30	1,26	1,34	1,30	0,04	2,74
PCB 52	0,86	0,92	0,85	0,88	0,04	4,20
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A9: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **vor Ort**, Aufarbeitung **06.09.2018, nach 48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe I1 [ng/L]**	**Probe I2 [ng/L]**	**Probe I3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,30	2,32	2,23	2,28	0,05	2,01
PCB 28	1,20	1,31	1,39	1,30	0,09	7,05
PCB 52	0,88	0,93	0,90	0,90	0,03	2,90
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A10: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **04.09.2018**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe J1 [ng/L]**	**Probe J2 [ng/L]**	**Probe J3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,54	2,53	2,41	2,49	0,07	2,96
PCB 28	1,52	1,31	1,43	1,42	0,11	7,42
PCB 52	1,03	0,94	1,01	0,99	0,05	4,98
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A11: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan **im Labor**, Aufarbeitung **05.09.2018, nach 24 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe K1 [ng/L]**	**Probe K2 [ng/L]**	**Probe K3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,67	2,66	2,69	2,67	0,01	0,48
PCB 28	1,39	1,38	1,51	1,43	0,08	5,26
PCB 52	0,97	0,99	0,95	0,97	0,02	1,83
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Tabelle A12: Untersuchungsergebnisse: **Ibbenbüren, Ablauf Klärteich**, PN 04.09.2018, dotiert mit ISTD und Hexan im Labor, Aufarbeitung **06.09.2018, nach 48 h**. Neben den Messwerten sind der Mittelwert (MW), die Standardabweichung (SD) und die rel. Standardabweichung (RSD) angegeben.

Parameter	**Probe L1 [ng/L]**	**Probe L2 [ng/L]**	**Probe L3 [ng/L]**	**MW [ng/L]**	**SD [ng/L]**	**RSD [%]**
PCB 10	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 4	2,27	2,71	2,23	2,40	0,27	11,06
PCB 28	1,32	1,07	1,05	1,15	0,15	13,21
PCB 52	0,98	0,97	0,90	0,95	0,04	4,61
PCB 101	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 153	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 138	<0,2	<0,2	<0,2			
PCB 180	<0,2	<0,2	<0,2			

Anlage 2

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

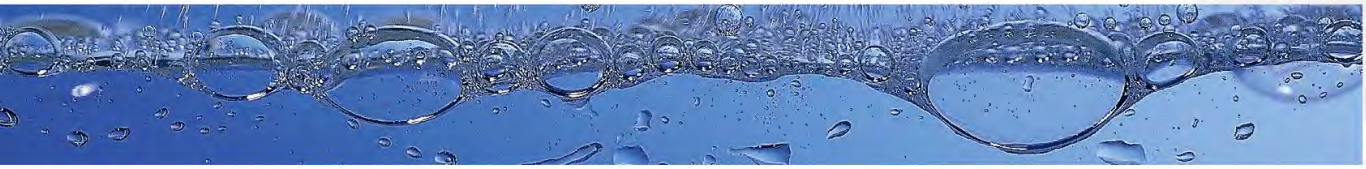
Pilotversuche zur Aufbereitung von Grubenwässern an den Standorten Haus Aden und Ibbenbüren der RAG AG

Endbericht

Projektergebnisse zum Angebot 10065 / 2018 / 24438

Dezember 2019

RAG Aktiengesellschaft



Bearbeitung

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr
www.iww-online.de

Dipl.-Ing. Dr. Dieter Stetter
Telefon: 0208 40303-240
d.stetter@iww-online.de

René Herzog
Telefon: 0208 40303-381
r.herzog@iww-online.de

Wissenschaftlicher Direktor: Prof. Dr.-Ing. S. Panglisch

Auftraggeber

RAG Aktiengesellschaft
Shamrockring 1
44623 Herne

Joachim Löchte
Telefon: +49(2323)15-3270
Joachim.Loechte@rag.de
www.rag.de

Bearbeitungszeitraum: Juni 2018 bis Dezember 2019

Zur besseren Lesbarkeit wird nicht zwischen weiblichen und männlichen Berufsbezeichnungen unterschieden; es sind immer beide Geschlechter gleichberechtigt angesprochen.

IWW\IWW-Endbericht RAG Pilotversuche_2019.docx

Zusammenfassung der Ergebnisse

Vor dem Hintergrund des geplanten Grubenwasseranstiegs in NRW gibt es intensive Diskussionen um PCB-Befunde in Grubenwässern. Grubenwasser enthält nach bisherigen Untersuchungen geringe Mengen an PCB, überwiegend angelagert an die mitgeführten Feststoffe. Aus diesem Grund hat die RAG für zwei Standorte Pilotversuche in Auftrag gegeben, mit denen die Möglichkeit einer Entfernung von an Partikel gebundenem PCB aus Grubenwässern untersucht werden sollte. Im Rahmen der Untersuchungen sollten Bestimmungen der Konzentrationen an partikelgebundenem PCB (PCB_{part}) im unbehandelten und im filtrierten Gubenwasser (PCB_{filt}) durchgeführt werden.

An den RAG-Standorten Haus Aden und Püsselbüren (Klärteiche Ibbenbüren-Ost) wurden über einen Zeitraum von neun Monaten Pilotversuche zur Entfernung von partikelgebundenen PCB-Kongeneren durchgeführt. Am Standort Haus Aden wurde das Grubenwasser über einen Zeitraum von sechs Monaten direkt aus der Grubenwasserleitung mittels Festbett-Tiefenfiltration oder kontinuierlicher Sandfiltration aufbereitet. Am Standort Ibbenbüren wurde der Ablauf der dort zur Grubenwasseraufbereitung genutzten Klärteiche über drei Monate mittels Festbett-Tiefenfiltration behandelt. An beiden Standorten sollten die im Zulauf zur Versuchsanlage vorhandenen Partikel möglichst weitgehend entfernt werden, um damit auch die PCB-Fracht deutlich zu verringern.

Als vorgelagerter Projektschritt war ein Verfahren zur Analyse der Gesamt-Konzentration an PCB (ΣPCB_{ges}) in leicht getrübten Wässern entwickelt und validiert worden. Der Anteil an partikulär gebundenem PCB (ΣPCB_{part}) sollte durch die Differenz zwischen der Gesamt-Konzentration in der Orginalprobe und der Gesamt-Konzentration in einer im technischen Sinn partikelfreien Probe (ΣPCB_{gel}) dargestellt werden. Die suspendierten Partikel wurden durch eine direkte Vor-Ort-Filtration über Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm abgetrennt. Diese Porengröße gilt in der Literatur als Trenngrenze für die suspendierten Partikel, wobei auch schon größere Kolloide abgetrennt werden. In der filtrierten Wasserprobe verbleiben dann alle gelösten Ionen und Moleküle sowie ein Teil der Kolloide. Entfernt werden alle suspendierten Partikel und damit auch die daran adsorbierten PCBs. Im Verlauf der Versuche stellte sich bei ergänzenden Laboruntersuchungen heraus, dass die eingesetzten Membranfilter selbst - sehr wahrscheinlich durch Adsorption am Membranmaterial - einen erheblichen Anteil an gelöstem PCB aus der Wasserphase entfernen. Dieser Anteil würde dann fälschlicherweise dem partikulär gebundenen Anteil zugerechnet. Aus diesem Grund konnten die untersuchten Filtrationsverfahren schließlich

nur im Hinblick auf die Verringerung der Konzentration ΣPCB_{ges} bewertet werden, während eine Differenzierung in einen partikelgebundenen und einen gelösten Anteil nicht darstellbar war. Diese Erkenntnisse haben klar aufgezeigt, dass an einer Verbesserung der Probenahme- und Analyseverfahren weiter geforscht werden muss, mit einem Schwerpunkt auf der Differenzierung zwischen gelösten und partikulär gebundenen PCBs.

Ergebnisse Haus Aden:

Das Grubenwasser Haus Aden war stark Natriumchlorid-haltig und mit einer Trübung von um drei FNU im Hinblick auf die anstehende Tiefenfiltration vergleichsweise gering getrübt. Die hohen Konzentrationen an Schwefelwasserstoff und Methan hatten im Vorfeld zur Entscheidung geführt, das Grubenwasser möglichst ohne Luftkontakt direkt zu filtrieren, um die Ausfällung von ansonsten entstehendem molekularem Schwefel und den biologischen Abbau von Methan zu vermeiden. Bei einer auch nur teilweisen Mit-Entfernung dieser Stoffe hätte sich die Masse an zu entsorgenden Abfällen vervielfacht und der Betrieb einer Aufbereitungsanalage wäre sehr viel aufwändiger gewesen

Die Trübung wurde durch die Festbett-Tiefenfiltration bei Filtergeschwindigkeiten zwischen 8 und 18 m/h mit einem Wirkungsgrad von 90 – 95 % verringert, mit Unterstützung von polymerem Filtrationshilfsmittel mit Trinkwasserzulassung sogar mit einem Wirkungsgrad von 95 bis 98 %. Die Trübung der Filtrate konnte auf unter 0,1 FNU gesenkt werden und damit bis auf unter 10 % des Trinkwasser-Grenzwertes von 1,0 FNU. Dies wäre auch für die Tiefenfiltration in der Trinkwasseraufbereitung ein hervorragender Wert. Die Filterlaufzeiten, d. h. die Zeiträume zwischen zwei Filterspülungen, lagen zwischen zwei Tagen und zwei Wochen und wären für einen technischen und wirtschaftlichen Einsatz einer Festbett-Tiefenfiltration absolut ausreichend. Wenn davon ausgegangen wird, dass die PCBs außen auf Partikeln adsorbieren und dass die Partikel unabhängig von Ihrer Größe von der gleichen Art sind, ist vor allem die mit der Partikelentfernung erreichte Verringerung der äußeren Partikeloberfläche für die Entfernung von partikelgebundenen PCBs relevant. Die Summe der Partikeloberfläche ist jedoch nicht direkt proportional zur Trübung. Aus diesem Grund wurden bei einer ganzen Reihe von Grubenwasser- und Tiefenfiltratproben zusätzlich zur Trübung die Partikelanzahl und deren Größenverteilung gemessen. Aus diesen Daten wurde für die vereinfachende Annahme einer Kugelform der Partikel die Gesamtsumme der äußeren Oberfläche aller Partikel zwischen 0,7 µm und 100 µm Durchmesser berechnet. So wurde näherungsweise ermittelt, dass auch die äußere Oberfläche der Partikelfracht durch die Festbett-Tiefenfiltration um 95 bis 99 % verringert wurde.

Die Aufbereitung mittels kontinuierlicher Sandfiltration war sehr schwierig zu bewerten, da aufgrund des offenen Systems immer zusätzliche Trübungen im bereits filtrierten Wasser auftraten. Aufgrund des Luftzutrittes wäre diese Filtrationsart für die Aufbereitung des Grubenwassers am Standort Haus Aden nicht geeignet und wird im Folgenden nicht mehr weiter berücksichtigt.

Die Wirkung der Festbett-Tiefenfiltration des Grubenwassers wurde anhand eines Vergleichs der Gesamt-Konzentration an PCB im Grubenwasser und in den Filtraten bewertet. In der Gesamtbetrachtung der im Jahr 2019 entnommenen Filtratproben ergab sich ein Wirkungsgrad für die Verringerung der ΣPCB_{ges}-Konzentration von ca. 30 % (von ~11 auf 8 ng/l) obwohl die Partikel zu deutlich über 95 % aus dem Grubenwasser entfernt worden waren. Dies lässt in der Gesamtschau nur den Schluss zu, dass im Grubenwasser Haus Aden ein deutlich größerer Anteil der PCBs im Grubenwasser gelöst vorlag, als vor Beginn der Versuche angenommen. Bei der differenzierten Bewertung der Elimination vor Partikeln, konnten allerdings nur Partikeldurchmesser über 0,7 µm erfasst werden, so dass für den die Versuchsfilter passierenden Anteil von ca. 70 % der PCB keine Aussage zum letzendlichen Transportmechanismus getroffen werden kann. In Frage kommen alle Formen von einzeln in Wassergelösten Molekülen, über in organischen Makromolekülen (DOC) absorbierte Moleküle bis zu an Kolloiden und Partikeln zwischen 0,45 und 0,7 µm sorbierten Molekülen.

Ergebnisse Ibbenbüren:

Das Grubenwasser Ibbenbüren war noch deutlich stärker Natriumchlorid-haltig und mit einer durch Eisenoxide verursachten Trübung von um 15 FNU deutlich stärker getrübt, als das Grubenwasser am Standort Haus Aden. Die Verringerung der Trübung und damit auch die Entfernung der Partikel gelang am Standort Ibbenbüren mit der Festbett-Tiefenfiltration sogar noch besser als am Standort Haus Aden. Es wurde auch ohne den Einsatz von Flockungshilfsmittel eine Verringerung der Trübung immer um mindestens 98 % fallweise sogar über 99 % erreicht und dies bei Filterlaufzeiten von mindestens drei bis hin zu sechs Tagen. Auch hier wurden Filtrattrübungen von unter 0,1 FNU realisiert. Dies ist ein hervorragendes Ergebnis, so dass dieses Verfahren für den Standort sehr gut genutzt werden könnte, um Partikel zu eliminieren.

Die PCB_{ges}–Konzentration im Ablauf der Klärteiche Püsselbüren war mit max. 3,9 ng/l deutlich geringer als am Standort Haus Aden.

Aufgrund der oben erläuterten Probleme mit der Differenzierung in gelöste und partikulär gebundene PCB-Anteile wurde eine Differenzierung mittels Membranfiltration nicht mehr durchgeführt. Die Berechnung des Eliminationswirkungsgrades der Festbett-Tiefenfilter für PCBs ist aufgrund der kurzen Versuchsdauer, einem notwendig gewordenen Tausch einer Filterfüllung und insbesondere wegen des insgesamt niedrigen Konzentrationsniveaus mit erheblichen Unschärfen behaftet. Es ergaben sich für beide Festbett-Tiefenfilter Eliminationswerte von ca. 40 %, so dass unter Berücksichtigung der wirklich extrem weitgehenden Partikelentfernung auch hier ein erheblicher Anteil des PCB_{ges} im Filterzulauf der Pilotanlage gelöst vorgelegen haben muss.

Bei technischen Anlagen nach der pilotierten Verfahrensführung "Tiefenfiltration" lassen sich die oberen angegebenen Werte für die Trübungselimination nach einigen Monaten Betriebsoptimierung sicher erreichen.

Untersuchung Filtermaterialien Haus Aden und Ibbenbüren:

In abschließenden Untersuchungen der eingesetzten Filtermaterialien wurde nachgewiesen, dass das schwebstofffreie Anthrazit-Filtermaterial mit PCBs beladen war, das Sand-Filtermaterial hingegen nicht. Dies zeigt dass PCBs aus der gelösten Phase an das Anthrazit-Filtermaterial adsorbierten und sich so die Eliminationsleistung für ΣPCB_{ges} erhöhte, wobei der Effekt sehr wahrscheinlich nicht länger als einige Monate erhalten werden kann. Dies muss bei zukünftigen Filtrationsversuchen zur PCB-Entfernung berücksichtigt werden.

Fazit

Die Aufgabenstellung für die Pilotanlage zielte auf die Entfernung von partikulär gebundenen PCBs ab. Insgesamt waren die Versuche zum Einsatz der Festbett-Tiefenfiltration im Hinblick auf die Partikelentfernung sehr erfolgreich. Die Festbett-Tiefenfilteranlagen liefen störungsfrei und die Filterlaufzeiten, Filterwiderstände und Rest-Trübungen waren ähnlich denen von Anlagen der Trinkwasseraufbereitung. Die Trübung konnte mit unterschiedlichen Filterschichtaufbauten um mehr als 98% reduziert werden. Dies legt eine umfassende Abtrennung partikelgebundener PCBs nahe.

Im Hinblick auf den Gesamtgehalt an PCB ergab sich eine deutlich geringere Reduktion als anhand der Partikelentfernung erwartet.

Aufgrund analytischer Herausforderungen im Spurenstoffbereich konnte nicht abschließend zwischen gelöst und partikulär gebundenem PCB im Grubenwasser differenziert werden. Die Analyseverfahren für organische Spurenstoffen und auch die Kenntnisse über die vorlaufenden Schritte Probenahme und Probenvorbehandlung sind ständig in Entwicklung. So kann aus den Ergebnissen unter anderem der Schluss gezogen werden, dass dringend an der Entwicklung einer Differenzierungsmethode weitergeforscht werden muss.

Aus den diskutierten Gründen gibt es auch noch keine hinreichende Faktengrundlage zur Ausarbeitung einer Skalierung für einen Eliminationsprozess in technischem Maßstab.

Die Berichtsversion als pdf ist nicht unterschrieben. Bitte vergleichen Sie im Zweifelsfall das unterschriebene Original.

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

Mülheim an der Ruhr den 21.12.2019

i.V.

Dr. W. Merkel Dr. Dieter Stetter

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Hintergrund 1

1.1 Ziel des Projekts 1

1.2 Auftrag und Projektdurchführung 2

2 Voruntersuchungen "Beprobung und Analytik" 4

2.1 PCB-Analysen 4

2.2 Wasseranalysen 4

2.2.1 Voruntersuchungen Wasseranalysen Haus Aden 5

2.2.2 Voruntersuchungen Wasseranalysen Ibbenbüren 6

2.3 Bewertung der Aufbereitungsmöglichkeiten im Hinblick auf die Entfernung von partikulär gebundenen PCBs 7

2.3.1 Aufbereitung Haus Aden 7

2.3.2 Aufbereitung Püsselbüren 8

3 Theoretische Grundlagen 9

3.1 Tiefenfiltration - Festbettfiltration 9

3.1.1 Bauweise von Schnellfiltern 9

3.1.2 Betrieb eines Schnellfilters 12

3.1.2.1 Filtration 12

3.1.2.2 Filterspülung 12

3.2 Tiefenfiltration – Kontinuierliche Sandfiltration 14

3.3 Einsatz von Flockungshilfsmittel 16

4 Pilotversuchsanlagen 18

4.1 Pilotanlagen am Standort Haus Aden 18

4.1.1 Anordnung der Pilotanlagen 18

4.1.2 Aufbau und Daten der IWW-Tiefenfiltrationsanlage 19

4.1.3 Auslegung der Tiefenfiltration 20

4.1.4 Daten der kontinuierlichen Sandfilteranlage (K-S-Filter) 22

4.1.5 Fotos vom Standort der Versuchsanlage Haus Aden 23

4.2 Pilotanlage am Standort Ibbenbüren ... 24
4.2.1 Aufbau und Konfiguration der Versuchsanlage ... 24
4.2.2 Auslegung der Tiefenfiltration am Standort Ibbenbüren ... 25
5 Dokumentation von Versuchsdaten und Auswertung von Ergebnissen (Methodik) ... 27
5.1 IWW-Versuchsfilteranlage ... 27
5.2 K-S-Filteranlage ... 28
5.3 Probenahme und Laboranalytik ... 29
6 Versuchsergebnisse am Standort Haus Aden ... 30
6.1 Auswertung der kontinuierlich erfassten Daten ... 30
6.1.1 IWW-Versuchsfilteranlage ... 30
6.1.2 Kontinuierliche Sandfilteranlage (K-S-Filter) ... 35
6.2 Messungen zur Partikelgrößenverteilung im Zu- und Ablauf der Versuchsfilteranlagen S1 und S2 (Partikelmessungen) ... 38
6.2.1 Messverfahren und Messgerät ... 38
6.2.2 Ergebnisse zur Messung von Partikelanzahl und –größenverteilung ... 39
6.2.2.1 Messungen am 17.1.2019 (Lauf Nr. 4) ... 39
6.3 Veränderung der Wasserbeschaffenheit bei der Aufbereitung ... 44
6.3.1 Entnahme von Wasserproben ... 44
6.3.2 Versuchsergebnisse ... 45
6.3.3 Ergebnisse in 2018 und erste Erkenntnisse ... 45
6.3.4 Ergebnisse in 2019 ... 47
6.3.5 Überlegungen zur Plausibilität der Ergebnisse ... 50
7 Zusatzuntersuchungen zur Plausibilität der Analysenergebnisse ... 55
8 Zusatzuntersuchungen von Filtrationsrückständen und Filtermaterialien ... 57
8.1 Zusatzuntersuchungen abfiltrierbare Stoffe ... 57
8.2 Zusatzuntersuchungen abfiltrierter Stoffe ... 58
9 Untersuchungen am Standort Ibbenbüren ... 60

9.1 Rahmenbedingungen am Standort Ibbenbüren 60

9.2 Auswertung der kontinuierlich erfassten Daten 60

9.3 Ergebnisse der Messungen der Partikelgrößenverteilung 65

9.4 Ergebnisse der Laboranalytik 69

9.5 Analytische Untersuchung von Schlammproben 73

10 Analytische Untersuchung von Filtermaterialien beider Standorte 75

11 Literatur 77

12 Anhang 78

Tabellen

Tabelle 1: Untersuchungsergebnisse Voruntersuchungen Grubenwasser Haus Aden 5

Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse Voruntersuchungen Klärteiche Püsselbüren 6

Tabelle 3: Zusammenstellung der kontinuierlich gemessenen und aufgezeichneten Parameter 20

Tabelle 4: Auslegungsdaten für die beiden parallel betriebenen Tiefenfilter am Standort Haus Aden 21

Tabelle 5: Auslegungsdaten für den K-S-Filter 22

Tabelle 6: Auslegungsdaten für die beiden parallel betriebenen Tiefenfilter am Standort Ibbenbüren 26

Tabelle 7: Zusammenstellung der Auswertungsergebnisse für alle Filterläufe 34

Tabelle 8: Zusammenfassung der Auswertungsergebnisse für alle Filterläufe 35

Tabelle 9: Technische Daten des Partikelsensors LDS 23/25 BS (Herstellerangaben) 39

Tabelle 10: PCB-Messdaten in 2018 46

Tabelle 11: Analysenergebnisse der Versuche in 2019 48

Tabelle 12: Berechnungsergebnisse zur PCB-Elimination 49

Tabelle 12: Ergebnisse von Laboruntersuchungen zur Sorption von PCBs bei der Probenaufarbeitung mittels Membranfiltration 55

Tabelle 13: Messergebnisse "Abfiltrierbare Stoffe" Haus Aden 58

Tabelle 14: Messergebnisse "PCB" in abfiltrierten Stoffen Haus Aden 59

Tabelle 15: Zusammenstellung der Filterläufe 63

Tabelle 16: Kurzauswertung der Partikelanalytik 65

Tabelle 18: Zusammenfassung der Analysenergebnisse Ibbenbüren 70

Tabelle 19: Ergebnisse von Schlammuntersuchungen 73

Tabelle 20: Ergebnisse von Filtermaterial-Analysen 75

Abbildungen

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Tiefenfilters in geschlossener Bauweise 10

Abbildung 2: Verfahrensprinzip eines kontinuierlich arbeitenden Sandfilters (Zeichnungsvorlage mit freundlicher Genehmigung Dr. Jedele GmbH)..... 15

Abbildung 3: Schematischer Anlagenaufbau am Standort Haus Aden 19

Abbildung 4: Aufbau des IWW-Versuchscontainers (links) und der K-S-Filteranlage (rechts) 23

Abbildung 5: Innere des IWW-Versuchscontainers mit Filtersäulen, Flachbelüfter und Messgeräten 23

Abbildung 6: IWW-Containeranlage am Standort Ibbenbüren 24

Abbildung 7: Schematischer Anlagenaufbau am Standort Haus Aden 25

Abbildung 8: Veränderung des Druckverlustes Δp_v und der Trübstoffkonzentration c im Filtrat mit der Filterlaufzeit t (Nahrstedt 2017) 27

Abbildung 9: Filterlaufdiagramme Lauf Nr. 2 31

Abbildung 10: Filterlaufdiagramme Lauf Nr. 11 32

Abbildung 11: Betriebsdaten des K-S-Filters..... 36

Abbildung 12: Partikelzahlen je Milliliter bei Messungen zu Filterlauf 4 40

Abbildung 13: Oberflächenverteilung bei Messungen zu Filterlauf 4..... 42

Abbildung 14: Kumulativ-relative Oberflächenverteilung in den Filtraten bei Lauf Nr. 4 43

Abbildung 15: Kumulativ-relative Oberflächenverteilungen in den Filtraten bei den Filterläufen 7, 8, 11 und 13 44

Abbildung 16: Beispiele für die Darstellung der erweiterten Messunsicherheit mit und ohne Überlappung der Vertrauensbereiche 52

Abbildung 17: Filterlaufdiagramme für Ibbenbüren vom 13.4.bis 15.07.2019 (Überblick)..... 62

Abbildung 18: Filterlaufdiagramme für Ibbenbüren vom 29.5.2019.bis 7.6.2019 63

Abbildung 19: Partikelanzahlkonzentrationen und -größenverteilung für Grubenwasser und Filtrate am 12.6.2019 67

Abbildung 20: Oberflächenverteilung der Gesamt-Partikeloberfläche in kumulativ-relativer Darstellung 68

Abbildung 21: Konzentrations-bzw. Leifähigkeitsverlauf (Chlorid, Leitfähigkeit, PCB)..... 72

Glossar und Abkürzungsverzeichnis

PCB	Polychlorierte Biphenyle,
ΣPCB	In diesem Bericht: Konzentrationssumme der PCB-Kongenere der sog. Ballschmiter Gruppe (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180), berechnet durch Additionen der Konzentrationen der Einzel-Kongenere
ΣPCB_{ges}	PCB-Konzentration Ballschmiter, gemessen in einer unfiltrierten Probe
ΣPCB_{gel}	Konzentrationssumme der PCB Kongenere der Ballschmiter-Gruppe, die nicht an Partikel gebunden vorliegt. Davon wird ausgegangen, wenn die Wasserprobe vor der Bestimmung von PCB_{ges} über einen Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm filtriert wurde (Index nach Analytik-Vorbehandlung)
ΣPCB_{part}	Konzentrationssumme der PCB Kongenere der Ballschmiter-Grube, die an Partikel gebunden vorliegt (Index nach Analytik-Vorbehandlung, berechnet wie folgt: $PCB_{part} = PCB_{ges} - PCB_{gel}$)
ΣPCB_{Grub}	Konzentrationssumme der PCB Kongenere im unbehandelten Grubenwasser (Index nach Probenahme an der Aufbereitungsanlage
ΣPCB_{Filt}	Konzentrationssumme der PCB Kongenere der Ballschmiter-Gruppe in einem Filtrat der eingesetzten Filteranlagen (Index nach Probenahme an der Aufbereitungsanlage)
$\Sigma PCB_{Grub,\ gel}$	Beispiel: PCB-Konzentration in einer membranfiltrierten Probe des unbehandelten Grubenwassers (Andere Kombinationen der Indices analog)
GW	Grubenwasser
S1	Säule 1 (Filteranlage 1 im IWW-Versuchscontainer)
S2	Säule 2 (Filteranlage 2 im IWW-Versuchscontainer)
K-S-F	Kontinuierlicher Sandfilter
FHM:	Flockungshilfsmittel
Filterlauf:	Zyklusbetrieb eines Festbett-Tiefenfilters zwischen dem Start der Filtration (Beginn der Durchströmung) mit unbeladenem Filter bis zum Abbruch des Filterlaufs bei Erreichen des Abbruchkriteriums (Filterlaufzeit, Differenz-druck, Filtratvolumen, Trübungsanstieg,..)
Filterlaufzeit:	Betriebszeit eines Filters zwischen zwei Reinigungen des Filtermediums
Differenzdruck:	Druckunterschied zwischen Zu- und Ablauf des Filters
Trübung:	Durch Partikel veränderte Durchsichtigkeit eines Wassers bzw. verursach-te Streuung des einfallenden Lichtes in alle Raumrichtungen; übliches Messprinzip für Trinkwasser: Nephelometrie mit 90 °-Streulichtmessung bei einer Wellenlänge von 890 nm; Messeinheit FNU (Formazine Nephelometric Units)
Filterspülung:	Verfahren der Filterreinigung mittels Durchströmen der Filterschicht mit Luft und/oder Wasser im Aufstrom (hier: im Gegenstrom zur Filtrationsrichtung)
Filterlaufvolumen:	In der Filterlaufzeit durchgesetztes Filtratvolumen
Filterwirksamkeit:	Effektivität der Partikeleliminierung in einem Filter, in der Regel bezogen auf die Änderung der Partikelkonzentration oder der Trübung

1 Einleitung und Hintergrund

Vor dem Hintergrund des geplanten Grubenwasseranstiegs in NRW und der Diskussionen um PCB-Befunde in Grubenwässern hat die RAG an den Standorten Haus Aden und Ibbenbüren Pilotversuche zur Aufbereitung von Grubenwässern mit dem Ziel der Entfernung von partikulär gebundenen PCB-Verbindungen durchführen lassen.

Fachlicher Ausgangspunkt für die Arbeiten war das Gutachten von IWW/Spiekermann im Auftrag des MULNV-NRW

„Gutachterliche Untersuchung / Recherche zu den technischen Möglichkeiten einer PCB-Elimination von Grubenwässern (PCB-Gutachten)“

vom Dezember 2016. Dieses enthielt eine grundlegende Bewertung der zu erwartenden Wasserqualitäten an den verschiedenen Standorten für den damaligen Zeitpunkt, der Eignung verschiedener Verfahrenstechniken zur Grundwasseraufbereitung, der technischen Machbarkeit unterschiedlicher Verfahrensstufen und eine überschlägige ökonomische Bewertung der verschiedenen Varianten.

Für die Festlegung der möglichen Verfahrensführung und des Untersuchungsumfangs wurden Annahmen, die in dem Gutachten getroffen worden waren, durch Ortsbegehungen, Wasseranalysen und Gespräche mit dem Auftraggeber konkretisiert. Weiterhin wurden im Rahmen der Durchführung die jeweils vorliegenden Informationen des fortwährend aktualisierten Gutachtens

"Prüfung möglicher Umweltauswirkungen des Einsatzes von Abfall- und Reststoffen zur Bruchhohlraumverfüllung in Steinkohlebergwerken in Nordrhein-Westfalen"

berücksichtigt (MULNV_1, 2016-2018).

1.1 Ziel des Projekts

Mit den Pilotversuchen sollte die technische Machbarkeit der Entfernung von partikulär gebundenen PCBs untersucht und Basisdaten für eine spätere großtechnische Anlage ermittelt werden. Gemeinsam waren von RAG und IWW folgende Teilziele definiert worden, die mit den Pilotanlagen erreicht werden sollten:

- Auswahl geeigneter Verfahren für Pilotanlagen zur Aufbereitung des Grubenwassers mit dem Ziel der Entfernung partikulär-gebundener PCB
- Ermittlung von geeigneten Betriebsvarianten unter Berücksichtigung der spezifischen Grubenwasserzusammensetzungen und -bedingungen an den ausgewählten Standorten

- Ermittlung von PCB-Konzentrationen und -Frachten zur Wirksamkeitsermittlung der Anlagen
- Prüfung der Machbarkeit der Behandlung/Entsorgung der anfallenden Rückstände
- Bewertung der sonstigen Beschaffenheit der Rückstände, die mit standardisierten Labor-Analyseverfahren zu untersuchen sind (z.B. Wasser- oder Eisengehalte, Entwässerbarkeit etc.)
- Ermittlung der anfallenden Reststoffmenge

Zusätzlich wurden folgende Randbedingungen festgelegt:

- PCBs sollten aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und nach vorangegangenen Untersuchungen in Grubenwässern überwiegend partikulär gebunden vorliegen und die existierende Bestimmungspraxis und damit die weit überwiegende Anzahl bisheriger Untersuchungen focussieren auf den partikelgebundenen Anteil in Gewässern., Aus diesem Grund wurde durch den Auftraggeber die Partikelelimination in den Fokus der Pilotversuche gestellt.
- Die Pilotanlagen sollten sich in Containern befinden und auf Mietbasis angeboten werden.
- Beginn der Untersuchungen am Standort Haus Aden im September 2018 und Abschluss der Untersuchungen bis zum März 2019, da voraussichtlich im 2. Quartal 2019 die Grubenwasserförderung dort eingestellt werden sollte.
- Kein paralleler Betrieb an beiden Standorten , so dass die Erfahrungen vom Standort Haus Aden in Ibbenbüren genutzt werden können und sich somit die Versuchslaufzeit verkürzt.

Als vorlaufendes Projekt wurden "Versuche zur Probenahme und Analytik von PCB in Grubenwässern" beauftragt und seitens IWW durchgeführt, um für die Untersuchung von Zulauf und Ablauf einer Versuchsanlage zur Grubenwasseraufbereitung eine entsprechende Untersuchungsmethode validiert zu haben (Anhang 1).

1.2 Auftrag und Projektdurchführung

Vor diesem Hintergrund beauftragte die RAG AG die IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser - Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH mit entsprechenden Untersuchungen nach den Angeboten Nr. 19987/2018/24466 vom 17.4.2018 (Probenahme und Analytik) und 10065/2018/24438 vom 15.5.2019 (Pilotversuche). Es wurden drei Aufträge erteilt:

- Beprobung und Analytik: Auftrag Nr. 5373667/B23/DE der RAG AG Essen
- Versuche Haus Aden: Auftrag Nr. 5379458/I/02/DE der RAG AG Essen
- Versuche Ibbenbüren: Auftrag Nr. 571465/B20/DE der RAG Anthrazit Ibbenbüren GmbH

2 Voruntersuchungen "Beprobung und Analytik"

2.1 PCB-Analysen

Zur Entwicklung und Optimierung der Analytik von PCB in sehr niedrigen Konzentrationen in Grubenwässern und zur Probenahme wurde ein separater Bericht erstellt (Anhang 1). In diesem finden sich in Kapitel 2.2 auch die PCB-Messergebnisse zu den Wasseranalysen im Zusammenhang mit der Methodenbeschreibung. Hierzu ergänzend werden folgende Kenngrößen erläutert:

- Bestimmungsgrenzen: Eine sichere Bestimmung der Konzentration an PCB_{ges} in Wasserproben kann im Arbeitsbereich von 0,2 ng/L bis 20 ng/L für die Einzelkongenere mit dem entwickelten Verfahren reproduzierbar gewährleistet werden.
- Richtigkeit: Sie wurde ermittelt aus 10 unabhängigen Messungen des Kontrollstandards (c = 5 ng/L) unter Wiederholbedingungen und angegeben als relative Differenz des Mittelwerts zum Sollwert.
- Präzision: Sie wurde ermittelt über den Mittelwert und die Standardabweichung von 10 unabhängigen Bestimmungen des Kontrollstandards (c = 5 ng/L) über das Gesamtverfahren unter Wiederholbedingungen.
- Messunsicherheit **u**: Ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden können. Sie gibt folglich an, in welcher Größenordnung ein Analysenergebnis schwankt.
- erweiterte Messunsicherheit **U**: U ergibt sich mit einem Vertrauensbereich von 95 % für ein Analysenergebnis (Erweiterungsfaktor k = 2).
  Annahme: U = ± 20 % des Messwertes

2.2 Wasseranalysen

Vor der Detailplanung der Versuchsanlage wurden die Aufstellungsmöglichkeiten an den beiden Anlagenstandorten geprüft und Proben der Grubenwässer zur Analyse im IWW-Labor entnommen. Die Analysenergebnisse sollten dazu dienen, die aussichtsreichsten Aufbereitungsverfahren für die Entfernung von partikulär gebundenen PCBs aus den vorliegenden Wässern zu ermitteln. Hierbei waren neben PCB-Konzentrationen sehr viele weitere potentiell die Aufbereitung beeinflussende Parameter zu berücksichtigen.

2.2.1 Voruntersuchungen Wasseranalysen Haus Aden

Die Ergebnisse aller IWW-Analysen im Vorfeld der Pilotversuche am Standort Haus Aden sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Analysenergebnisse für PCBs finden sich in Anhang 1. Nach den Analysenergebnissen wird das Grubenwasser folgendermaßen charakterisiert:

- extrem hartes, sehr stark mit Hydrogencarbonat gepuffertes Wasser
- sauerstofffrei
- stark calcitabscheidend
- moderate Trübung zwischen ca. 3 und 12 FNU
- relativ hohe Gehalte an Schwefelwasserstoff und Methan
- hohe Natriumchloridkonzentration von ca. 25 % der Konzentration in Meerwasser
- relativ niedrige Eisenkonzentration
- vor Ort wurde folgendes registriert:
    - Geruch nach faulen Eiern
    - sofortige zusätzliche Eintrübung bei Luftkontakt, sehr wahrscheinlich durch die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu weißlich-gelblichem, elementarem Schwefel

Tabelle 1: Untersuchungsergebnisse Voruntersuchungen Grubenwasser Haus Aden

Entnahmestellen Haus Aden		Grubenwasser original				Grubenwasser (nach H_2O_2-Dosierung)
Probenahme (Datum)		6.2.18	27.2.18	16.8.18	05.09.2018	6.2.18
IWW-Probennummer		18-000747-01	18-001359-01	18-005586-01	18-006205-01	18-000747-02
pH-Wert (vor Ort)	-	7,01	7,06		7,02	7,05
Leitfähigkeit (vor Ort	mS/cm	18,3	13,5		15,08	18,4
Temperatur (vor Ort	°C	25,6	25,2		26,9	26,9
Trübung (vor Ort	FNU	11,8	2,6		1,8	145
Sauerstoff (vor Ort	mg/l	0,8	0,16		0,09	6,5
Säurekapazität bis pH 4,3			10,2	10,2	9,89	
Abfiltrierbare Stoffe (Labor)	mg/l	7,6	<5,0	<5,0	<0,70	11,0
Ammonium	mg/l	0,8	2,1	2,6	0,64	0,6
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l	5,0	13	4,6	9,5	0,04
Methan	µg/l			3652,8		
TOC			1,3			
DOC			1,2			
Eisen, gesamt	mg/l	0,9	0,7	0,747	0,544	0,8
Mangan, gesamt	mg/l	0,2	0,2	0,207	0,207	0,2
Chlorid	mg/l	6.370	4.350	4930	4890	6.360
Sulfat	mg/l	165	160	150	164	151
Calcium	mg/l	425	308	359	362	433
Magnesium	mg/l	133	97,1	112	115	135
Natrium	mg/l	3.440	2.370	2850	2960	3.430
Kalium	mg/l	38	27,8	33,5	29,2	39
Berechnete Daten zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht						
Calcitabscheidekapazität	mg/l				90	
Langelier-Sättigungsindex					0,46	
freie Kohlensäure	mg/l				55	

2.2.2 Voruntersuchungen Wasseranalysen Ibbenbüren

Am Standort Ibbenbüren wurde das Wasser der Abläufe der Klärteiche Püsselbüren in Abstimmung mit der RAG als Rohwasser für die Versuche festgelegt. Dieses Wasser wird derzeit in den nahegelegenen Stollenbach abgeschlagen. Die Ergebnisse aller IWW-Analysen im Vorfeld der Pilotversuche am Standort Püsselbüren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die zugehörigen PCB-Analysen finden sich wiederum im Kontext in Anhang 1. Nach den Analysenergebnissen wird das Klarwasser aus den Klärteichen folgendermaßen charakterisiert:

- sehr hart (Calciumsulfat = Gipshärte), trinkwasserähnlich gut mit Hydrogencarbonat gepuffert
- sauerstoffhaltig
- stark salin mit Natriumchloridgehalten wie Meerwasser
- noch moderate Trübung um 20 FNU
- moderate Konzentration an Eisen

Tabelle 2: Untersuchungsergebnisse Voruntersuchungen Klärteiche Püsselbüren

Entnahmestelle Klärteiche Püsselbüren		Zulauf	Ablauf	Ablauf	Ablauf
Probenahme (Datum)		07.12.17 12:45	07.12.17 13:15	28.06.2018	04.09.2018
IWW-Probennummer		17-006997-02	17-006997-03	18-004421-01	18-006212-01
pH-Wert	-	7,32	7,64	7,75	7,39
Leitfähigkeit	µS/cm	54.700	55.000	51.000	50800
Temperatur	°C	19,7	14,8	n.a.	21,7
Trübung	FNU	89	24	19	17,1
Sauerstoff	mg/l	8,8	10	n.a.	8,3
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/l			5,22	5
Basekapazität bis pH 8,2	mmol/l				0,52
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l			5,7	3,2
TOC	mg/l			9,3	2,1
DOC	mg/l			3,7	2,1
Eisen, gesamt	mg/l	6,2	1,5	1,5	1,55
Mangan, gesamt	mg/l	1,6	1,6	1,7	1,62
Mn ungelöst (berechnet)	mg/l	0,0	0,0	0,0	0,0
Chlorid	mg/l	20.900	20.800	19.800	19.300
Nitrat	mg/l	< 250	< 250	< 100	17,7
Sulfat	mg/l	793	796	775	719
Calcium	mg/l	644	670	720	768
Magnesium	mg/l	195	192	196	184
Natrium	mg/l	13.000	12.500	12.300	12400
Kalium	mg/l	70	69	71	74,7
Aluminium	mg/l	<1,000	<1,000	<1,000	<0,200
Trockenrückstand (berechnet.)	mg/l		35.062	34.121	33.895

2.3 Bewertung der Aufbereitungsmöglichkeiten im Hinblick auf die Entfernung von partikulär gebundenen PCBs

2.3.1 Aufbereitung Haus Aden

Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Trübung und der geringen Konzentrationen an Eisen und Mangan im Grubenwasser Haus Aden kam als Verfahren für die Entfernung von Partikeln aus einem sehr großen Wasser-Volumenstrom primär die Tiefenfiltration über eine oder mehrere Schicht(en) aus Quarzsand oder anderen für dieses Verfahren geeigneten körnigen Filtermaterialien in Frage. Dieses sehr robuste Verfahren hat sich bei der Aufbereitung von Trinkwasser, als Nachfilter im Kläranlagenbereich und bei der Industriewasseraufbereitung zur Partikelelimination bei der Kreislaufführung z.B. von Kühlwässern seit langem bewährt. Der erreichbare Restgehalt an Partikeln ist auf jeden Fall geringer als bei einer reinen Sedimentation. Aufgrund einiger sehr grubenwasserspezifischer Eigenschaften waren aber folgende Probleme zu erwarten, wenn aus diesem Wasser die im Originalzustand enthaltenen Trübstoffe entfernt werden sollten:

- Ausfällung von elementarem Schwefel: Sulfidionen bzw. gelöster Schwefelwasserstoff werden bei Luftkontakt schnell mindestens zu elementarem Schwefel (S_0) oxidiert, was bedeutet, dass bei Luftkontakt infolge Schwefel-Fällung die Trübung steigt und die Masse der abzufiltrierenden und später zu entsorgenden Stoffe steigt.
- Verschleimung: Methan wird in Tiefenfiltern bei Kontakt mit (Luft-)Sauerstoff oder Nitrat unter starker Schleimbildung von Bakterien oxidiert und dieser Schleim kann verfahrens-technische Vorgänge wie die Tiefenfiltration oder die Sedimentation massiv stören. Zusätzlich ergibt sich auch für einen solchen bioaktiven Schleim ein Entsorgungsproblem.
- Ausfällung von Calciumcarbonat: Häufig werden Rohwässern dieser Art in einem ersten Aufbereitungsschritt diese beiden gelösten Gase (Schwefelwasserstoff und Methan) durch intensiven Luftkontakt entzogen, aber bei intensivem Gasaustausch könnte aus diesem Wasser simultan sehr viel Calciumcarbonat ausfallen. Hierdurch wäre eine Förderung mittels Kreiselpumpen wahrscheinlich deutlich erschwert und vor allem wäre der Anfall an PCBs enthaltenden Aufbereitungsrückständen deutlich höher.

Für die alleinige Aufgabe, die partikulär gebundenen PCBs und damit nur die schon im Grubenwasser vorhandenen Partikel möglichst weitgehend zu eliminieren, bot sich als einfachstes Verfahren die direkte Tiefenfiltration in einem sogenannten Druckfilter unter

Vermeidung jedweden Luftkontakts wie z.B. in offenen Becken oder auf offenen Wasserflächen im Überstau von Tiefenfiltern an. Von diesem Verfahren war zu erwarten, dass die Partikel entfernt würden, aber alle anderen Inhaltsstoffe das Filter unverändert passieren könnten.

Ergänzende Aufbereitungsmöglichkeiten, wie z.B. eine Belüftung oder die Dosierung von Flockungs- oder Flockungshilfsmittel, wurden in den Versuchsanlagen vorgesehen, um sie bei Feststellung eines Bedarfs direkt nutzen zu können.

2.3.2 Aufbereitung Püsselbüren

Am Standort Püsselbüren war das eigentliche Grubenwasser durch die Passage verschiedener vorgelagerter Klärbecken und Schönungsteiche sehr lange mit Luft in Kontakt gewesen, so dass keine die Partikelabscheidung störenden Einflüsse wie z.B. eine Schleimbildung zu erwarten waren. Die Korrelation zwischen Trübung und Eisenkonzentration deutete nach IWW-Erfahrungen darauf hin, dass die Trübstoffe vor allem aus Eisenoxid bzw. Eisenhydroxid bestanden.

Für die Aufgabe, die partikulär gebundenen PCBs und damit nur die Partikel zu eliminieren, bot sich als einfachstes Verfahren auch hier die direkte Tiefenfiltration über Sand oder andere Materialien an. Das Verfahren könnte hier offen (mit Kontakt zur Atmosphäre) oder geschlossen betrieben werden, da von der Wassermatrix keine negativen Auswirkungen zu erwarten waren. Den IWW-Ingenieuren war aus der Aufbereitung von Solewässern im Schwimmbadbereich bekannt, dass die Partikelelimination zumindest dort bei sehr hohen Konzentrationen an Natriumchlorid noch besser funktioniert als bei niedrigen.

Als Verfahren der Wahl zur Entfernung von partikelgebundenen PCBs und damit von Partikeln ergab sich aus diesen Voruntersuchungen und Vorüberlegungen für beide Standorte die direkte Tiefenfiltration über körnige Filtermaterialien, wie sie auch bei der Trinkwasseraufbereitung seit langem erfolgreich im Einsatz ist.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Tiefenfiltration - Festbettfiltration

Bei der Trinkwasseraufbereitung stellt die Tiefenfiltration in Form von Schnellfiltern häufig die zentrale Verfahrensstufe dar. Dabei werden im Gegensatz zur Oberflächenfiltration die aus dem Wasser abzutrennenden Partikel im Inneren einer Filterschicht zurückgehalten, die aus einer Schüttung körniger Materialien (Sand, Koks, Anthrazit, Bims etc.) aufgebaut ist. Um die gewünschte Raumwirkung zu erzielen und eine Oberflächenfiltration zu vermeiden, müssen die abzuscheidenden Trübstoffe deutlich kleiner als die Porenweite der Filterschicht sein. Der Abscheidevorgang für die partikulären und kolloidalen Wasserinhaltsstoffe innerhalb der Filterschicht lässt sich als Abfolge zweier Einzelschritte untergliedern: in den Transport der Wasserinhaltsstoffe bis zu einem Kontakt mit der Filterkornoberfläche oder deren Beladungsschicht und in die Haftung der Partikel an dieser Oberfläche. Die physikalisch-chemischen Transport- und Haftbedingungen innerhalb einer Filterschicht sind ausführlich bei GIMBEL (1984) dargestellt. Mit fortschreitender Filterlaufzeit führt die Abscheidung zu einer Beladungszunahme des Filterbetts (Speicherprozesse), was sich in Form einer Zunahme des Druckverlusts und einer Änderung der Filtratqualität bemerkbar macht. Wird ein kritischer Druckverlust oder ein vorgegebenes Limit für die Filtratqualität erreicht, muss der Filtrationsprozess gestoppt und eine Regeneration der Filterschichten vorgenommen werden. Diese erfolgt durch eine Filterspülung, d. h. ein gegen die Schwerkraft (Aufstrom) gerichteter Fluidstrom (Wasser und/oder Luft), der die Beladung vom Filterkorn abgelöst und aus dem Filter austrägt.

3.1.1 Bauweise von Schnellfiltern

Schnellfilter lassen sich nach Betriebs- und Bauweise klassifizieren. In Abbildung 1 ist das Schnittbild eines Schnellfilters in geschlossener Bauweise (Druckfilter) dargestellt.

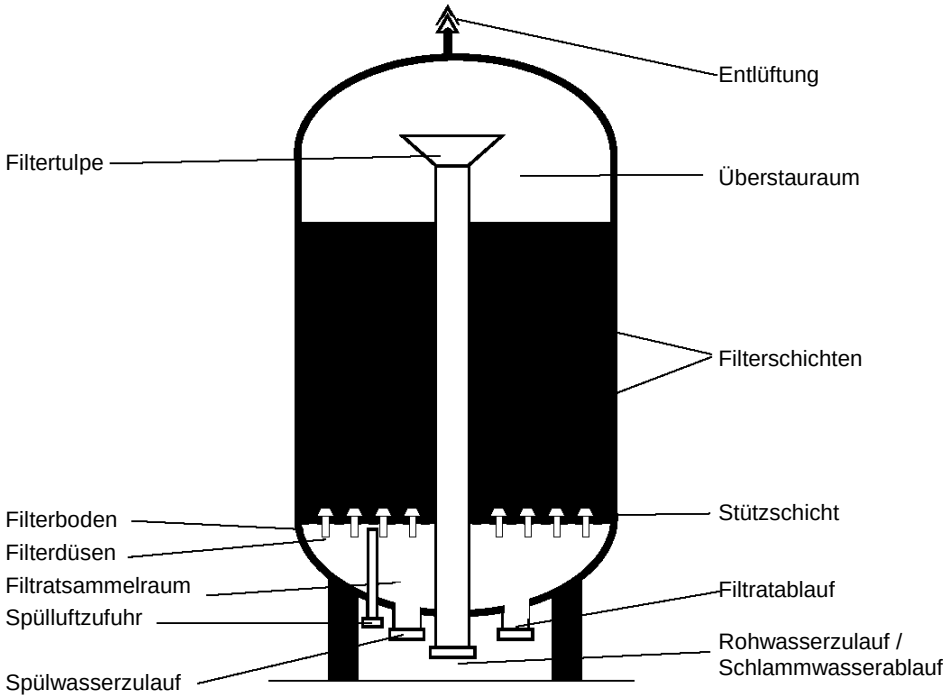


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Tiefenfilters in geschlossener Bauweise

Filter in geschlossener Bauweise sind überwiegend als zylinderförmige Stahlkessel ausgeführt und erreichen eine Filterfläche von bis zu 30 m² je Verfahrenseinheit. Durch die Kesselbauweise können im Zulauf hohe Drücke und mit diesen hohe Filtergeschwindigkeiten (bis etwa 30 m/h) gefahren werden. Deutlich größere Filterflächen (bis zu 100 m² je Verfahrenseinheit) lassen sich in offener Bauweise realisieren, die in der Regel als rechteckiges Stahlbetonbecken ausgeführt und mit rein hydrostatischem Druck betrieben werden (Filtergeschwindigkeiten bis etwa 10 m/h).

Der Aufbau von Schnellfiltern weist nahezu immer dasselbe Grundprinzip auf: Ein mit Düsen bestückter Filterboden trennt die Filterschicht vom Filtratsammelraum. DIN 19605 schreibt mindestens 60 Filterdüsen pro Quadratmeter vor, in der Praxis werden die Böden meist mit 8x8 oder 9x9 pro Quadratmeter bestückt. Neben den Filtern mit Düsenboden gibt es noch die Gruppe düsenloser Filter. Hierzu zählen u. a. Filter mit Schlitzböden und Filter, die anstelle eines trennenden Bodens ein Drainagesystem (Rohr- oder Kanalsysteme) nutzen, das in eine Stützschicht eingebettet ist.

Oberhalb des Filterbodens befindet sich oft eine Stützschicht aus grobem Quarzkies, in welche die Düsenköpfe eingebettet sind. Die Stützschicht sorgt in Kombination mit Filterboden und dessen Düsen für eine gleichmäßige Verteilung des Spülwassers oder der

Spülluft über dem Querschnitt und verhindert ein Eindringen des Filtermaterials in die Düsenschlitze. Die Filterschicht kann aus einem einzigen Filtermaterial (Einschichtfilter) oder aus mehreren Filtermaterialien (Mehrschichtfilter) mit unterschiedlichen Korngrößen und darauf abgestimmten Korndichten bestehen. Beim Mehrschichtfilter muss zwischen den Filtermaterialien eine dauerhafte Trennung sichergestellt werden, da eine Vermischung zweier Korngrößen infolge Filterspülung mit einem erheblichen Verlust an Bettporosität (Hohlraumvolumenanteil) einhergeht. Als Konsequenz ergäben sich bei der Filtration deutlich höhere Fließgeschwindigkeiten, die eine Trübstoffabscheidung negativ beeinflussen.

Eine geeignete Filtermaterialkombination ist nach MOLL (1980) dann gegeben, wenn die Lockerungsgeschwindigkeit des Spülwasservolumenstroms für die obere Filterschicht etwa 80 bis 90 % der Lockerungsgeschwindigkeit für die untere Filterschicht entspricht. Beim Start einer Spülung mit anwachsendem Spülwasservolumenstrom wird im Idealfall also zunächst der Lockerungspunkt der oberen Filtergeschwindigkeit erreicht, die dann in einen Schwebezustand mit frei beweglichem Korn übergeht (Fluidisierung), bevor die untere Filterschicht den analogen Prozess durchläuft. Gegen Ende der Spülung mit abnehmendem Volumenstroms wird in umgekehrter Reihenfolge erst die untere Filterschicht erstarren, bevor im Anschluss mit der oberen Filterschicht das Gleiche passiert. Ein Vorteil von Mehrschichtfiltern ist, dass die Filterschichttiefe, d. h. die Raumwirkung während der Filtrationsphase effizienter genutzt werden kann. Größere Partikel werden in der oberen Filterschicht (ohne die Ausbildung eines Filterkuchens mit hohem Druckverlust), die feineren Partikel in der unteren Filterschicht zurückgehalten. In der Praxis kommen selten mehr als zwei Filterschichten zum Einsatz. Als Kombination sind Quarzsand (unten) und Anthrazit oder Braunkohlekoks (oben) sehr verbreitet.

Zwischen der Oberkante des Filtermaterials und der Überfallkante für den Ablauf des schlammhaltigen Spülwassers befindet sich der Überstauraum. Er muss so dimensioniert sein, dass er Raum (Höhe = Freibord) für die bei der Filterspülung auftretende Bettausdehnung bietet, dem in diesem Zustand frei beweglichen Filterkorn aber auch einen Sicherheitsabstand zur Überfallkante bieten, so dass es nicht durch die Strömung in den Schlammwasserablauf (Filtertulpe) mitgerissen wird. Der Überstau eines Filters in offener Bauweise muss zudem für das Rohwasser eine Aufstauhöhe von wenigen Metern ermöglichen, da während der Filtration die Druckverlustzunahme im Filterbett über einen Anstieg des Wasserniveaus hydrostatisch kompensiert wird.

Das bei der Filterspülung anfallende schlammhaltige Wasser wird über einen Schlammwasserablauf abgeleitet: je nach Filterkonstruktion sind das trichterförmige Filtertulpen, Ablaufrinnen oder Klappen. Diese müssen so dimensioniert sein, dass das anfallende

schlammhaltige Wasser drucklos und rückstaufrei aus dem Tiefenfilter abgeleitet werden kann.

3.1.2 Betrieb eines Schnellfilters

3.1.2.1 Filtration

Während der Filtrationsphase werden Tiefenfilter in der Regel von oben nach unten in Richtung Schwerkraft durchströmt (Abstromfilter). Die hier beschriebenen Tiefenfilter werden aufgrund der Filtrationsgeschwindigkeit, die zwischen 3 und 30 m/h beträgt, als Schnellfilter bezeichnet. Die Filtergeschwindigkeit ist dabei als Leerrohrgeschwindigkeit definiert:

v_F: Q / A_F

v_F: Filtergeschwindigkeit [m/h]

Q: Volumenstrom [m³/h]

A_F: Filterquerschnittsfläche [m²]

Die Dauer der Filtrationsphase ist vom Filteraufbau und der Qualität des Rohwassers abhängig. Das Ende der Filtrationsphase ergibt sich aus zwei Indikatoren:

- Eine Verminderung der Filtratqualität bis zu einem kritischen Maß. Wenn diese über den vorgegebenen Grenzwert ansteigen, spricht man von einem beginnenden Filterdurchbruch.
- Der Anstieg des Druckverlusts im Filterbett. Ist der Druckverlust zu groß, wird der Überstau oder Pumpendruck zu hoch und der Filterbetrieb unwirtschaftlich.

3.1.2.2 Filterspülung

Nach Beendigung des Filtrationszyklus muss der Tiefenfilter regeneriert, d. h. gespült werden. Diese Vorgänge werden dadurch eingeleitet, dass der Filter im Aufstrom mit Spülwasser und/oder Spülluft durchströmt wird. Abgelöste Trübstoffe werden dann mit dem Spülwasserstrom nach oben aus dem Bett und in die Filtertulpe oder Schlammwasserrinne ausgetragen.

Mit der Filterspülung will man eine Kombination aus mehreren Teilzielen erreichen:

- Entfernen von eingelagerten und/oder angelagerten Stoffen (Partikel und Kolloide) im Anschluss an eine Filtrationsphase (Regelfall),

- Auflockern des Filtermaterials zur Wiederherstellung einer günstigen Lagerungsdichte und eines ausreichenden Kornzwischenraumvolumens,
- Verhindern und Beseitigen von Verbackungen und Verklebungen des Filtermaterials,
- Beseitigen von gebildeten Gasblasen bei der Filtration sowie von Lufteinschlüssen nach der Luftspülung bzw. kombinierten Luft-/Wasserspülung, da Luftblasen das Bett bei der Filtration partiell blockieren würden, und
- Austragen von Feinkornanteilen (Unterkorn, Filtermaterialabrieb) beispielsweise im Rahmen einer Füllung oder Nachfüllung des Filters mit neuem Filtermaterial.

Dabei wird die Filterschicht von einem aufwärts gerichteten Fluidstrom (reine Wasserspülung, Luftspülung gefolgt von reiner Wasserspülung oder Kombination von Luft- und Wasserspülung) durchströmt. Der Feststoffaustrag bei der Filterspülung lässt sich in zwei Prozesse unterteilen:

- Ablösung der Trübstoffe vom Filterkorn
- Transport der Trübstoffe aus dem Filterbett und aus dem Überstauraum in den Schlammwasseraustrag

Um eine ausreichende Abreinigung der am Filterkorn angelagerten Trübstoffe bei der Wasserspülung zu erzielen, muss das Filterbett fluidisiert sein, d. h. in eine sogenannte Wirbelschicht übergehen, in der das einzelne Korn im Schwebezustand ist und Eigenbewegungen ausführt. Bei einer 10-%-igen Expansion einer Quarzsandfilterschicht wirken 93 % der maximal möglichen Scherkräfte. Dieses ist für eine Reinigung von Quarzsand ausreichend. Die erforderliche Spülgeschwindigkeit für die Wasserspülphase bei Anthrazitschichten ist bei einer Filterbettexpansion von 25 % erreicht.

Der Abtransport der bei diesen Prozessen resuspendierten Stoffe erfolgt ausschließlich mittels Wasserspülung. Wird Luft als zusätzliches Spülmedium eingesetzt, findet ein hoher Energieeintrag in das Filterbett statt. Dadurch können u. U. Verbackungen beseitigt werden und es besteht die Möglichkeit, die Filterkörner intensiver zu reinigen. Gleichzeit kann Spülwasser eingespart werden. Die Spülung mit reiner Luft ist grundsätzlich von der Spülung mit einer Luft-Wasserkombination zu unterscheiden.

Das Wasserniveau wird dazu unter die Filtertulpe abgesenkt, um einem Austrag von Filtermaterial vorzubeugen. Es findet durch Sedimentationseffekte sogar eher eine Verlagerung resuspendierter Feststoffe nach unten in das Filterbett statt. Daher ist die Dauer der Luftspülung knapp zu bemessen. Einer Luftspülung muss immer eine Wasserspülphase

(„Klarspülung“) mit Bettfluidisierung für den Austrag resuspendierter Feststoffe folgen. Dabei wird auch die in den Schüttschichten verbliebene Restluft vollständig entfernt, die andernfalls den freien Strömungsquerschnitt blockieren und die Abscheidung behindern würde.

Bei Einschichtfiltern ist zudem eine Kombination von Luft- und Wasserspülung möglich, was zwei Vorteile bietet. Vom Wasser umströmte Luftblasen durchlaufen innerhalb des Filterbetts einen stetigen Zyklus von Entstehung und Kollaps. Das erzeugt eine intensive Korn-Korn-Interaktion mit guter Reinigungswirkung. Zudem erzeugt die Wasserströmung einen Transport resuspendierter Partikel aus dem Filterbett und in Teilen auch aus dem Filter. Diese Art der Spülung erzeugt starke Vermischungseffekte, die beim Einschichtfilter erwünscht sind, beim Mehrschichtenfilter aufgrund der unterschiedlichen Filtermaterialien aber katastrophal wäre. Bei Mehrschichtfiltern müssen nach der Filterspülung die Filterschichten wieder getrennt vorliegen. Damit hat die Klarspülung mit Wasser als letzte Spülphase immer die zusätzliche Aufgabe, für eine Trennung zwischen den einzelnen Filtermaterialschichten zu sorgen. Hat eine starke Vermischung der Filterschichten stattgefunden, kann nur eine Trennspülung mit einer Bettexpansion über 20 % Abhilfe schaffen.

Die Reihenfolge der einzelnen Spülphasen, die Spülzeiten und die Spülgeschwindigkeit sind in einem Spülprogramm festzulegen. Zusätzlich enthält das Spülprogramm Ruhezeiten für eine Be- und Entlüftung des Überstauraums beim Absenken und Anheben des Wasserstandes sowie für eine Entlüftung des Filterbetts nach einer Luftspülung. Das Spülprogramm ist individuell auf die Konstruktion des Tiefenfilters und die Art seiner Filterschichten abgestimmt.

Eine regelmäßige Filterspülung ist notwendig, um Verbackungen und Verkeimungen des Filtermaterials zu vermeiden. Bei der reinen Wasserspülung können die am Filtermaterial angreifenden Scherkräfte zu gering sein, um Verbackungen des Filtermaterials vollständig aufzubrechen. Durch Verbackungen entstehen Kanäle und Blockaden im Filterbett, die zu Vorzugsströmungen mit höherer Fließgeschwindigkeit und somit zu deutlichen Qualitätseinbußen des Filtrats führen.

3.2 Tiefenfiltration – Kontinuierliche Sandfiltration

Im Bereich Kläranlagen und in der Industrie sind häufig kontinuierlich betriebene Sandfilter, sog. Aufstrom-Raumfilter mit den verschiedensten Herstellerbezeichnungen wie DynaSand®-Filter, Sandfilter Contiflow® oder Contifilt® Sandfilter im Einsatz (Abbildung 2).

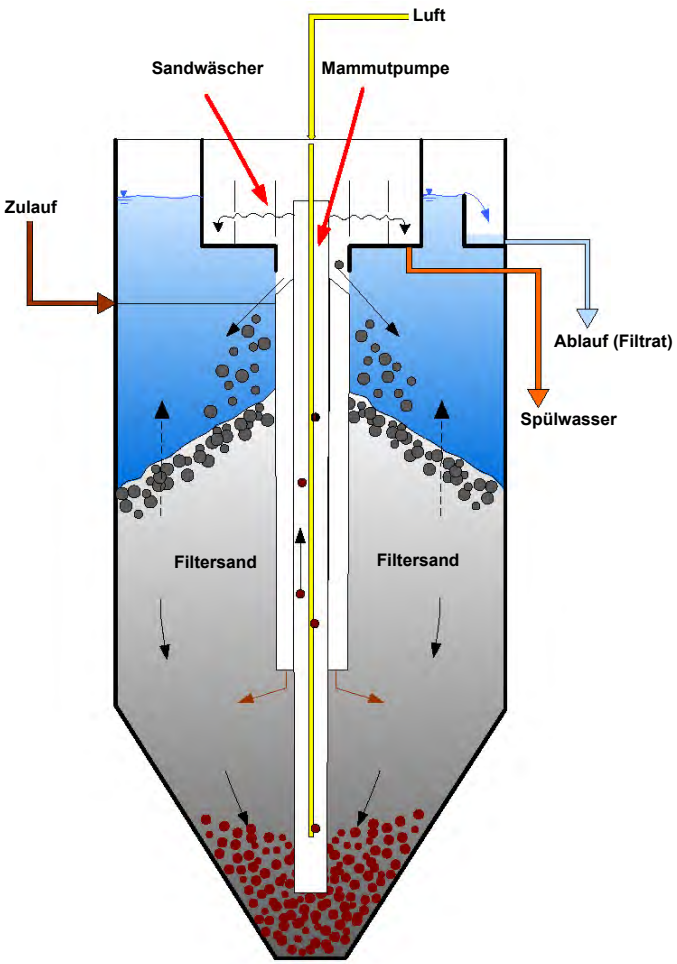


Abbildung 2: Verfahrensprinzip eines kontinuierlich arbeitenden Sandfilters (Zeichnungsvorlage mit freundlicher Genehmigung Dr. Jedele GmbH)

Diese Filter arbeiten voll kontinuierlich ohne die ansonsten notwendigen Rückspül-Unterbrechungen. Das Funktionsprinzip ist mehr oder weniger allen diesen im Folgenden Konti-Sand-Filter (K-S-Filter) genannten Apparaten gemeinsam:

Über ein Zuflussrohr und einen Einlaufverteiler wird das K-S-Filter im unteren Bereich der Sandschüttung mit dem zu filtrierenden Wasser beschickt. Durch die Aufwärtsströmung des Wassers im Filtersand-Bett erfolgt die Reinigung des Wassers und Verunreinigungen werden im Sandbett festgehalten. Das filtrierte Wasser verlässt das Filter oben durch einen Filtratüberlauf.

Eine zentrisch, innerhalb des Einlaufrohres unten angebrachte Mammutpumpe - ein Rohr in dem Luft nach oben steigt und damit Wasser und Sand mitreißt - fördert den verschmutzten

Sand vom Konus nach oben in den Sandwäscher. Im Sandwäscher wird der verschmutzte Sand durch einen kleinen Teilstrom des Filtrats gewaschen. Der so gereinigte Sand rieselt auf das Filterbett zurück. Die Filterschüttung bewegt sich damit sehr langsam von oben nach unten, weshalb auch gelegentlich von einer Gegenstromfiltration gesprochen wird.

Das anfallende schlammhaltige Filterspülwasser verlässt kontinuierlich oder nur während bestimmter Intervalle im Abstand von einigen Minuten das K-S-Filter durch den Spülabwasserablauf. Die Intensität der Reinigung wird durch die Abstände und Dauer des Betriebs der Mammutpumpe, d.h. der Dauer und Intensität der Einspeisung von Druckluft bestimmt.

Die Filter können aus verschiedenen Materialien wie Stahl, Edelstahl oder GFK oder auch als ganze Mehrfacheinheiten großteils (äußere Hülle und Rinnen) aus Beton hergestellt werden.

Bauartbedingt handelt es sich hierbei um offene Filter, wobei das Rohwasser vor Eintritt in das Filterbett von unten nicht mit Luft in Kontakt kommen muss.

Der Vorteil dieses Funktionsprinzips ist der mögliche Verzicht auf die für Festbett-Tiefenfilter erforderliche Vorhaltung von Spülwasser, von Spülluftgebläsen und Spülwasserpumpen sowie auf Speicherbecken für das Auffangen des relativ großen Spülwasser-Volumenstroms zur Sedimentation und zur Vergleichmäßigung des Volumenstroms an Klarwasser.

3.3 Einsatz von Flockungshilfsmittel

Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung haben sich sog. Flockungshilfsmittel für die Unterstützung bei der Abscheidung von Trübstoffen in Tiefenfiltern in speziellen Fällen bewährt. Sie dienen eigentlich zur Bildung von dichteren und kompakteren Flocken im Prozess der Sedimentation, können jedoch schon in sehr niedrigen Konzentrationen die Bindung von abfiltrierten Stoffen in einem Tiefenfilter deutlich verbessern und so die Filtrattrübung erniedrigen. Der Einsatz ist in der Regel mit einem merklich schnelleren Anstieg des Druckverlustes und mit einer sehr niedrigen Filtrattrübung verbunden.

Bei den organischen Flockungschemikalien handelt es sich im wesentlichen um geradkettige wasserlösliche Polymere mit Molmassen von $10^3 – 10^7$ g/mol. Eine Unterscheidung bzw. Charakterisierung erfolgt hinsichtlich ihres Ursprungs (natürlich oder synthetisch hergestellt) und der chemischen Zusammensetzung, ihrer Molmasse, ihres Ladungscharakters (anion-/

kationaktiv, nichtionogen, amphoter[1]) und ihrer Ladungsdichte. Synthetische Flockungshilfsmittel weisen im Vergleich zu den natürlichen organischen Flockungschemikalien ein günstigeres Preis-Leistungs-Verhältnis, aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Produkten ein an die jeweilige Aufbereitungsaufgabe anpassbares Wirkungsspektrum sowie eine einfachere Handhabung und größere Lagerstabilität auf.

Für die Trinkwasseraufbereitung sind die anionischen und nichtionischen Polyacrylamide bis zu einer Dosis von 0,5 mg/l zugelassen, wenn deren Monomergehalt < 0,02 % ist.

[1] teils sauer, teils basisch reagierend

4 Pilotversuchsanlagen

Nach Vorliegen der Informationen aus den Voruntersuchungen wurde mit den Verantwortlichen der RAG für die beiden Standorten folgende Pilotierung beschlossen:

Haus Aden:

- Festbett-Tiefenfiltration in zwei baugleichen Anlagen, mit unterschiedlicher Filtermaterialfüllung, mit den Variationsmöglichkeiten offene Vor-Belüftung und Entgasung, geschlossene Vor-Belüftung, Dosierung von Flockungs- oder Flockungshilfsmittel vor der Filterstufe
- Konti-Sand-Filtration

Ibbenbüren:

- Festbett-Tiefenfiltration in zwei baugleichen Anlagen mit unterschiedlicher Filtermaterialfüllung, mit den Variationsmöglichkeiten offene Vor-Belüftung und Entgasung, geschlossene Vor-Belüftung, Dosierung von Flockungs- oder Flockungshilfsmittel vor der Filterstufe

4.1 Pilotanlagen am Standort Haus Aden

4.1.1 Anordnung der Pilotanlagen

Am Standort Haus Aden wurden zwei Tiefenfiltrationsanlagen (IWW-S1 und IWW-S2) in einem Container und eine K-S-Filteranlage mit gemeinsamen Basis-Einrichtungen betrieben (Abbildung 3).

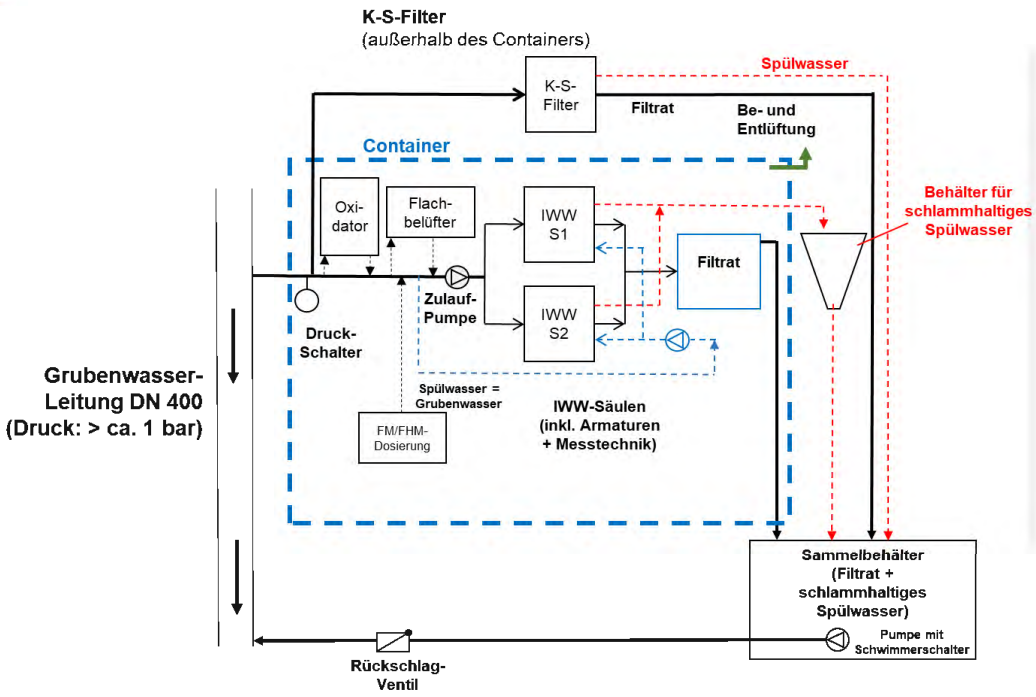


Abbildung 3: Schematischer Anlagenaufbau am Standort Haus Aden

Das Rohwasser wurde aus der Grubenwasserleitung mit einem Druck von üblicherweise über 1 bar entnommen und in einem druckfesten Schlauch in den Versuchscontainer geleitet. Im Container wurde ein Teilstrom des Grubenwassers zum K-S-Filter abgezweigt und versorgte diesen ohne Druckerhöhung. Ein anderer Teilstrom versorgte die beiden IWW-Versuchsfiltersäulen im Container. In die Zuleitung zu den IWW-Versuchsfiltersäulen waren ein Flachbodenbelüfter und ein Oxidator sowie eine Dosierstrecke für Flockungs- oder Flockungshilfsmittel wahlweise getrennt zuschaltbar. Bei Bedarf konnte mit einer Pumpe der Druck vor den Filtern erhöht werden. Die Filtrate aller Filter und die schlammhaltigen Filterspülwässer wurden in einem Sammelbehälter außerhalb des Containers zusammengeführt und mit einer füllstandsgesteuerten Tauchmotorpumpe stromabwärts in die Grubenwasserleitung in Richtung Lippe zurückgepumpt.

4.1.2 Aufbau und Daten der IWW-Tiefenfiltrationsanlage

Die Pilotanlage bestand aus folgenden Hauptkomponenten (in Fließrichtung):

- Eingangsventil für Notabschaltung
- „Messgeräte Grubenwasser“ für kontinuierliche Qualitätsmessungen im Zulauf

- Bedarfskomponenten zuschaltbar:
  - Druckpolsteroxidator zur Anreicherung des Wassers mit Druckluft oder technischem Sauerstoff
  - Flachbodenbelüfter zur Entfernung von gelösten Gasen und zum Eintrag von Sauerstoff
  - Dosieranlage für Flockungsmittel oder Flockungshilfsmittel
- Druckerhöhungspumpe (druckgesteuert im Bedarfsfall)
- 2 Versuchsfiltersäulen (d=240 mm, h=2.250 mm) mit elektronischen Volumenstrom-regelventilen und Differenzdruckmessgeräten
- Volumenstrommessgeräte
- „Messgeräte Filtrate“ für kontinuierliche Qualitätsmessungen im Ablauf
- Differenzdruckmessgeräte

In Anhang 2 finden sich detaillierte Zeichnungen der Versuchsanlage im Container. Deren Verfahrensstufen waren mit Sensoren und Messgeräten bestückt, um eine ausreichende Betriebssicherheit der Pilotanlage zu gewährleisten und mindestens die wichtigsten Verfahrensparameter der Prozesse kontinuierlich zu messen und aufzuzeichnen (Tabelle 3). Die kontinuierlich erfassten Daten wurden vor Ort in einem Datenlogger gespeichert und regelmäßig über ein GSM-Modem abgerufen.

Tabelle 3: Zusammenstellung der kontinuierlich gemessenen und aufgezeichneten Parameter

	Gruben-wasser	Roh-wasser VA	Zulauf Filter S1/S2	Ablauf Filter S1	Ablauf Filter S2	Ablauf K-S-Filter
El. Leitfähigkeit		x				
Druck		x	x	x	x	
pH-Wert		x				
Volumenstrom	x	x		x	x	x
Differenzdruck			x	x		
Sauerstoffkonzentration		x				
Trübung		x	x	x	x	x

4.1.3 Auslegung der Tiefenfiltration

Den bedarfsweise zuschaltbaren Vorbehandlungsstufen folgten zwei parallel betriebene Tiefenfilter, wobei die Höhe beider Filterbetten bereits in der sinnvollen Minimal-Höhe in einer späteren Großanlage von 1,8 m gewählt wurde. Neben der klassischen Materialwahl Quarzfiltersand in Säule 1 wurde in Säule 2 eine typische Zweischichtkombination aus Anthrazit und Sand gewählt. Durch die vergleichsweise geringe Korngröße der Schichten

wurde ein möglichst hoher Abscheidegrad für eine geringe Rest-Trübung gegenüber einer möglichst langen Filterlaufzeit priorisiert. Mit einem Mehrschichtfilter kann infolge der gestuften Korngrößen in der Regel innerhalb eines sog. Filterlaufs mehr Wasser aufbereitet werden. Typischerweise wird dabei oft auch eine bessere Trübungselimination erzielt. Bei einer Spülung wird allerdings meist etwas mehr Spülwasser verbraucht. Die Auslegungsdaten sind in Tabelle 4 aufgelistet:

Tabelle 4: Auslegungsdaten für die beiden parallel betriebenen Tiefenfilter am Standort Haus Aden

Bemessungsgrößen	Filter 1	Filter 2
Filterart	Einschichtfilter	Zweischichtfilter
Freibord	h = 450 mm	h = 450 mm
obere Filterschicht	Quarzsand d_K = 0,71 – 1,25 mm Höhe = 1.800 mm	Anthrazit (N) d_K = 0,8 – 1,6 mm Höhe = 800 mm
untere Filterschicht		Quarzsand d_K = 0,4 – 0,8 mm Höhe = 1.000 mm
Filtergeschwindigkeit	10 – 15 m/h	10 - 15 m/h
Wasserspülgeschwindigkeit (nur Grubenwasser)	ca. 31 m/h	ca. 31 m/h
Spüldauer bis zum Ablauf klaren Wassers	ca. 8 min	ca. 8 min
Säulendurchmesser	d_a = 250 mm d_i = 240 mm	d_a = 250 mm d_i = 240 mm

Die Filtermaterialien erfüllten die Anforderung gemäß § 11 TrinkwV:

- Der Anthrazit entsprach DIN EN 12909.
- Der Quarzsand entsprach DIN EN 12904.

In diesen Normen sind neben den Anforderungen an die chemische Reinheit die zulässigen Werte für Massenanteile an Über- und Unterkorn der Filtermaterialien spezifiziert, so dass eine optimale Kombination aus Trübungselimination und Druckverlustanstieg gesichert ist.

Die Pilotanlage wurde am Standort Haus Aden mit Rohwasser gespült, um auch das Spülwasser sauerstofffrei zu halten. In einer großtechnischen Anlage mit mehreren parallel betriebenen Filtern könnte man das Filtrat der in Betrieb befindlichen Filter für die Spülung eines einzelnen Filters nutzen und so einen Spülwasserbehälter sparen.

4.1.4 Daten der kontinuierlichen Sandfilteranlage (K-S-Filter)

Das Funktionsprinzip der K-S-Anlage ist Abbildung 2 dargestellt. In Tabelle 5 sind die Basisdaten der Versuchsanlage dokumentiert.

Tabelle 5: Auslegungsdaten für den K-S-Filter

Basisdaten		
Material	-	GFK
Bauhöhe	mm	3900
Höhe Sandbett	mm	2000
Korngruppe Sandbett	mm	1 - 2
Volumen Sandbett	m^3	1,7
Nennleistung	m^3/h	5 -10
max. Soll-Leistung vor Ort	m^3/h	4
notw. Vordruck	bar	0,8 - 1,0 (mind. 0,6)
Daten bei Inbetriebnahme		
Zulauf-Volumenstrom	m^3/h	4
Druckverlust	bar	0,4
Druckluft	bar/N_L/min	2 / 12
Spülwasservolumenstrom	m^3/h	0,9
Sandbewegung (Mittelwert)	mm/min	7

4.1.5 Fotos vom Standort der Versuchsanlage Haus Aden

Abbildung 4: Aufbau des IWW-Versuchscontainers (links) und der K-S-Filteranlage (rechts)

Abbildung 5: Innere des IWW-Versuchscontainers mit Filtersäulen, Flachbelüfter und Messgeräten

4.2 Pilotanlage am Standort Ibbenbüren

4.2.1 Aufbau und Konfiguration der Versuchsanlage

Am Standort Ibbenbüren wurde nur die IWW-Container-Versuchsanlage betrieben (Abbildung 6).

Abbildung 6: IWW-Containeranlage am Standort Ibbenbüren

Die Anordnung der Komponenten am Standort Ibbenbüren ist in Abbildung 7 dargestellt. Das drucklos im Ablaufkanal Ibbenbüren vorliegende Klarwasser der Klärteiche wurde mit einer Tauchpumpe in eine Pumpenvorlage gefördert und von dort aus über den Überlauf wieder in den Kanal zurück. So wurde für die Zulaufpumpe im Container der erforderliche Vordruck bereitgestellt. Die Versuchsfilter wurden von dieser Pumpe mit dem notwendigen Vordruck versorgt. Das Filtrat wurde zusammen mit dem bei der Spülung anfallenden Klarwasser aus dem Absetzbehälter für das schlammhaltige Filterspülwasser, das inklusive Schlamm abgezogen wurde, über den Sammelbehälter zu einem nahegelegenen Schlammbecken gepumpt. In dem Behälter für das schlammhaltige Spülwasser wurde bei einer Reihe von Filterspülungen der gesamte bei einer Spülung anfallende Schlamm sedimentiert und zur Bilanzierung und Analyse entnommen und gelagert.

Die Ausstattung mit kontinuierlichen Messgeräten entsprach derjenigen am Standort Haus Aden.

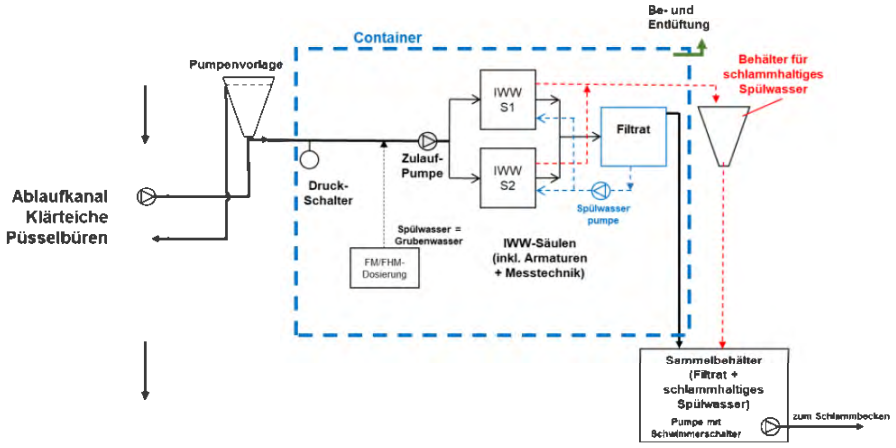


Abbildung 7: Schematischer Anlagenaufbau am Standort Haus Aden

4.2.2 Auslegung der Tiefenfiltration am Standort Ibbenbüren

Da am Standort Ibbenbüren aufgrund der höheren Trübung eine höhere Schwebstoffracht und damit eine stärkere Beladung des Filtermaterials zu erwarten war, wurden deren Schichten im Vergleich zu den Versuchen am Standort Haus Aden modifiziert. Neben der feinkörnigeren Kornkombination I für einen Mehrschichtfilter wurde aber auch die Kornkombination II eingesetzt, die aufgrund der gröberen oberen Schicht ein größeres Massenaufnahmevermögen aufweist. Die Auslegungsdaten sind in Tabelle 6 aufgelistet:

Die Filtermaterialien erfüllten auch hier die Anforderungen der DIN EN 12909 für Anthrazit bzw. DIN EN 12904 für Quarzsand.

Die Versuchsfilter wurde am Standort Ibbenbüren mit Filtrat gespült.

Am 23.5.2019 wurde nach ca. vier Wochen Betrieb eine Filtersäule von einem Mehrschicht-filteraufbau (Anthrazit+Quarzsand) auf einen Einschicht-Sand-Filter umgebaut und das Spül-programm entsprechend angepasst. Dies war notwendig geworden, nachdem anhand der Untersuchungsergebnisse für Filtermaterialien aus Haus Aden nach Abschluss der dortigen Versuche erkannt worden war, dass am Anthrazit in relevantem Ausmaß PCB adsorbiert wurde und so die Versuchsergebnisse der vergleichsweise kurz laufenden Versuche wahrscheinlich beeinflusst worden waren. Für eine technische Anlage spielt dieser Effekt aber keine nennenswerte Rolle.

Tabelle 6: Auslegungsdaten für die beiden parallel betriebenen Tiefenfilter am Standort Ibbenbüren

Bemessungsgrößen	Filter S 1	Filter S 2	Filter S 2
Einsatzzeitraum	15.4.2019 – 19.7.2019	15.4.2019 – **23.5.2019**	**23.5.2019** – 19.7.2019
Filterart	Zweischichtfilter	Zweischichtfilter	Einschichtfilter
Freibord	h = 450 mm	h = 450 mm	h = 450 mm
obere Filterschicht	Anthrazit (N) d_K = 0,6 – 1,6 mm Höhe = 800 mm	Anthrazit (N) d_K = 1,4 – 2,5 mm Höhe = 800 mm	Quarzsand d_K = 0,71 – 1,25 mm Höhe = 1.800 mm
untere Filterschicht	Quarzsand d_K = 0,4 – 0,8 mm Höhe = 1.000 mm	Quarzsand d_K = 0,71 – 1,25 mm Höhe = 1.000 mm	
Filtergeschwindigkeit	10 - 15 m/h	10 - 15 m/h	10 – 15 m/h
Luftspülgeschwindigkeit	22 m/h	22 m/h	22 m/h
Wasserspülgeschwindigkeit	ca. 31 m/h	ca. 31 m/h	ca. 31 m/h
Wasserspülgeschwindigkeit bei Luft-Wasser-Spülung			22 m/h (ab 23.5.-19.7.)
Spüldauer bis zum Ablauf klaren Wassers	ca. 12 min	ca. 12 min	ca. 12 min

5 Dokumentation von Versuchsdaten und Auswertung von Ergebnissen (Methodik)

5.1 IWW-Versuchsfilteranlage

Der Betrieb von Festbett-Tiefenfilteranlagen erfolgt als eine Abfolge von sogenannten Filterläufen, die von Spülungen unterbrochen werden. Als Filterlauf bezeichnet man den Betrieb eines Filters im Filtrationsmodus vom Start eines Laufes nach einer Spülung (Einstellung des Solldurchflusses) bis zum Abbruch des Filterlaufes, wenn ein Abbruchkriterium erreicht ist. Ein solcher Filterlauf ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

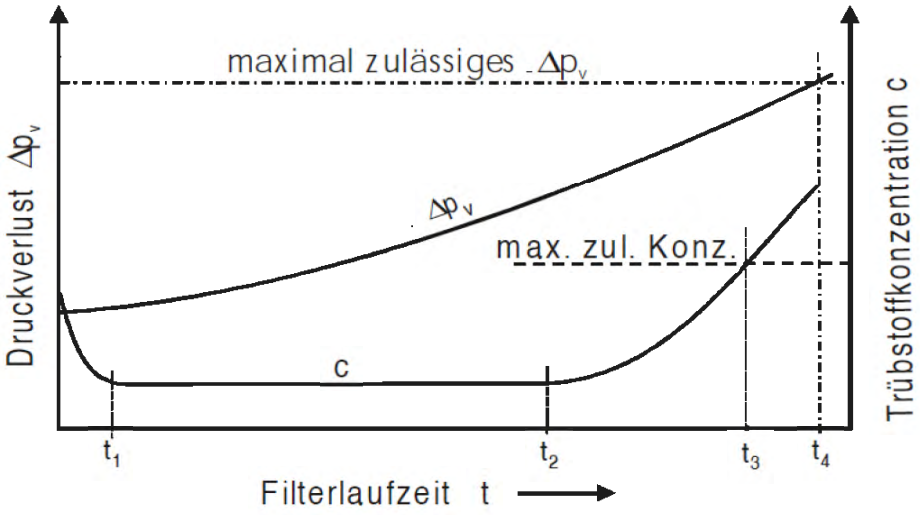


Abbildung 8: Veränderung des Druckverlustes Δp_v und der Trübstoffkonzentration c im Filtrat mit der Filterlaufzeit t (Nahrstedt 2017)

Die Laufzeit von Schnellfiltern liegt normalerweise zwischen 10 und 100 h, kann bei geringer Schwebstoffbelastung aber auch deutlich darüber hinausgehen. Wie in Abbildung 8 qualitativ gezeigt wird, ändert sich in diesem Zeitraum sowohl die Filtratqualität (ausgedrückt als Konzentration c) als auch der Druckverlust über der Filterschüttung (Δp_v). Als Maß für die Trübstoffkonzentration wird für die kontinuierliche Überwachung von Filteranlagen in der Praxis meist eine Trübungsmessung nach DIN EN ISO 7027 herangezogen. Wie Abbildung 8 erkennen lässt, kann man üblicherweise drei charakteristische Phasen eines Filterlaufs unterscheiden. Bis zur Zeit t_1 nimmt der Trübstoffgehalt im Filterauslauf ab, d. h. die Filtratqualität wird besser. Dies ist die sog. Einarbeitungsphase, die insbesondere dann stark ausgeprägt sein kann, wenn chemisch-katalytische oder biologische Vorgänge für die

Trübstoffabscheidung wichtig sind, wie z. B. bei der Enteisenung oder Entmanganung. Zwischen t_1 und t_2 bleibt der Trübstoffgehalt im Filtrat annähernd konstant. Bei t_2 beginnt die Durchbruchsphase des Filters, die so lange andauern kann, bis bei t_3 die maximal zulässige Trübstoffkonzentration erreicht ist und der Filter gespült werden muss. Abbildung 8 zeigt ferner den mit der Filterlaufzeit zunehmenden Druckverlust über der Filterschüttung, der bspw. bei t_4 seinen maximal zulässigen Wert erreicht. Eine der wesentlichen Optimierungsaufgaben bei der Schnellfiltration besteht darin, die beiden den Filterlauf limitierenden Zeiten t_3 und t_4 möglichst zusammenfallen zu lassen.

In der Praxis wird in vielen Fällen aus Sicherheitsgründen t_3 ca. 10 - 20 % größer als t_4 gewählt und als primäres Kriterium für die Beendigung eines Filterlaufs das Erreichen des maximal zulässigen Druckverlustes herangezogen. In vielen Fällen, wie z.B. häufig bei der Eisen(II)-Filtration, dem Einsatz von vergleichsweise feinem Filtermaterial oder von Flockungshilfsmittel verbessern die abgelagerten Trübstoffe die Filtratgüte immer weiter, so dass es gegen Ende des Filterlaufs zwar zu einem immer stärkeren Anstieg des Druckverlustes, nicht aber zu einem sog. Durchbruch von Trübstoffen kommt.

Als Abbruchkriterien kommen damit in Frage:

- Überschreiten einer festen Filterlaufzeit von z.B. 72 h
- Überschreiten eines zuvor festgelegten Grenzwertes der Trübung in Filtrat
- Überschreiten eines zuvor festgelegten Druckverlustes in der Filterschüttung

Festbett-Tiefenfilter werden als Druckfilter gelegentlich bis zu einem Differenzdruck von maximal 1 bar betrieben, häufig jedoch nur bis 0,4 bis 0,6 bar. Die Auswahl von Art und Höhe des Kriteriums erfolgt in Abhängigkeit verschiedener Randbedingungen der Optimierung wie zulässige Ablauftrübung, Anforderungen aus Verfahrensschritten für die Nachbehandlung schlammhaltiger Spülwässer (vorhandener Auffangraum; Absetzverhalten des Schlammes) oder der spezifischen Energiekosten für die Rohwasserförderung. Beim Versuchsbetrieb ohne automatische Rückspülung oder automatische Stillsetzung wie am Standort Haus Aden kann es vorkommen, dass zuvor festgelegte Abbruchkriterien wie z.B. der Druckverlust oder die Trübung überschritten werden. Zur Auswertung der kontinuierlich erfassten Daten wurden diese in Form von sog. Filterläufen ausgewertet und charakteristische Daten der Filterläufe in einer Übersichtstabelle zusammengestellt.

5.2 K-S-Filteranlage

Bei der kontinuierlichen Sandfilteranlage gibt es keine zeitlich abgegrenzten Filterläufe, da der Filtrationsmodus zur Regeneration der Filterschicht nicht unterbrochen werden muss. Im

Filter wird in relativ kurzen Zeitabständen oder ggf. auch kontinuierlich mittels Mammutpumpe immer nur eine kleine Menge Filtermaterial „in situ“ gereinigt. Hier wurde demzufolge nur der Trübungsverlauf und die Häufigkeit und Intensität der Rückspülung ausgewertet.

5.3 Probenahme und Laboranalytik

Im Rahmen des Versuchsbetriebs wurden das Grubenwasser und die Abläufe aller Versuchsfilter regelmäßig beprobt. In der Regel wurden alle Probenahmestellen kurz vor der anstehenden Spülung der Versuchsfilter S1 und S2 entnommen und die aktuellen Werte der vor-Ort-Messgeräte mit protokolliert. Die Messergebnisse für die Wasseranalysen und die vor-Ort abgelesenen Werte wurden dann in einer gemeinsamen Tabelle für alle Probenahmestellen dokumentiert und ausgewertet.

6 Versuchsergebnisse am Standort Haus Aden

6.1 Auswertung der kontinuierlich erfassten Daten

6.1.1 IWW-Versuchsfilteranlage

Im Verlauf des Versuchsbetriebs wurden zwischen dem 29.10.2019 und 29.3.2019 insgesamt 13 Filterläufe mit jeder der beiden Filtersäulen durchgeführt. In Abbildung 9 sind beispielhaft für Filterlauf Nr. 2 Filterlauf-Diagramme aus der Anfangszeit der Versuche dargestellt. Das obere Diagramm der Abbildung 9 zeigt die konstanten Werte für den Volumenstrom der Filtrate bei konstantem Druck im Grubenwasser. Im Säulenzulauf traten für einen kurzen Zeitraum Druckschwankungen auf, da sich die Zulaufpumpe immer wieder ein- und ausschaltete. Im unteren Diagramm sind mit dem Datum als Abszisse die Trübungen des Grubenwassers und der Filtrate der beiden Filtersäulen (Einheiten der linken Ordinate) sowie die Differenzdrücke der beiden Filtersäulen (rechte Ordinate) aufgezeichnet. Die Differenzdrücke schwankten ebenfalls aufgrund der anlagenbedingt schwankenden Drücke über einen kurzen Zeitraum. Nach dem Start des Filterlaufs wurde die Trübung zunächst nur von 3 auf ca. 0,8 FNU verringert. Mit zunehmender Filterlaufzeit sank die Trübung immer weiter ab und lag am Ende des sehr langen Filterlaufs bei 0,05 FNU. Zur Orientierung sei der Grenzwert für Trinkwasser von 1 FNU genannt und die Trübung von partikelfreiem Wasser von 0,008 FNU. In diesen Filterlauf wurde letztendlich eine sehr gute Elimination der Trübung erreicht.

In Abbildung 10 sind die Filterlaufdiagramme für Lauf 11 dargestellt. Bei diesem Lauf waren die Volumenströme der beiden Filter unterschiedlich und im Zulauf von Säule 2 wurden 0,005 mg/l Flockungshilfsmittel (FHM) dosiert. Die maximal zulässige Dosis an FHM nach DIN EN 1407 bei der Trinkwasseraufbereitung liegt bei 0,5 mg/l. Die Trübung im Grubenwasser war im Mittel deutlich höher als bei Lauf 2. Die Differenzdrücke stiegen von Anfang an stärker an als bei Lauf 2 und lagen bei Versuchsende (Abbruch nach ca. 1 Woche Filterlaufzeit) bei ca. 300 mbar bzw. 600 mbar. Der Volumenstrom in Säule 1 konnte nicht bis zum Ende konstant gehalten werden, da der Differenzdruck zu stark angestiegen war. Der Einschichtfilter wies aufgrund der geringeren Filterkorngröße und der höheren Filtergeschwindigkeit einen stärkeren Anstieg des Druckverlustes auf. Mit dem Mehrschichtfilter wurde aufgrund der Flockungsmitteldosierung eine noch geringere Rest-Trübung von 0,03 FNU im Vergleich zu 0,05 FNU beim Einschichtfilter erreicht, wobei beide Filter nach einer vergleichsweise kurzen Einlaufphase die Trübung hervorragend senkten. Durch eine

Optimierung von Spülung und Anfahrbetrieb können in der Praxis an technischen Filtern häufig noch kürzere Einlaufphasen erreicht werden.

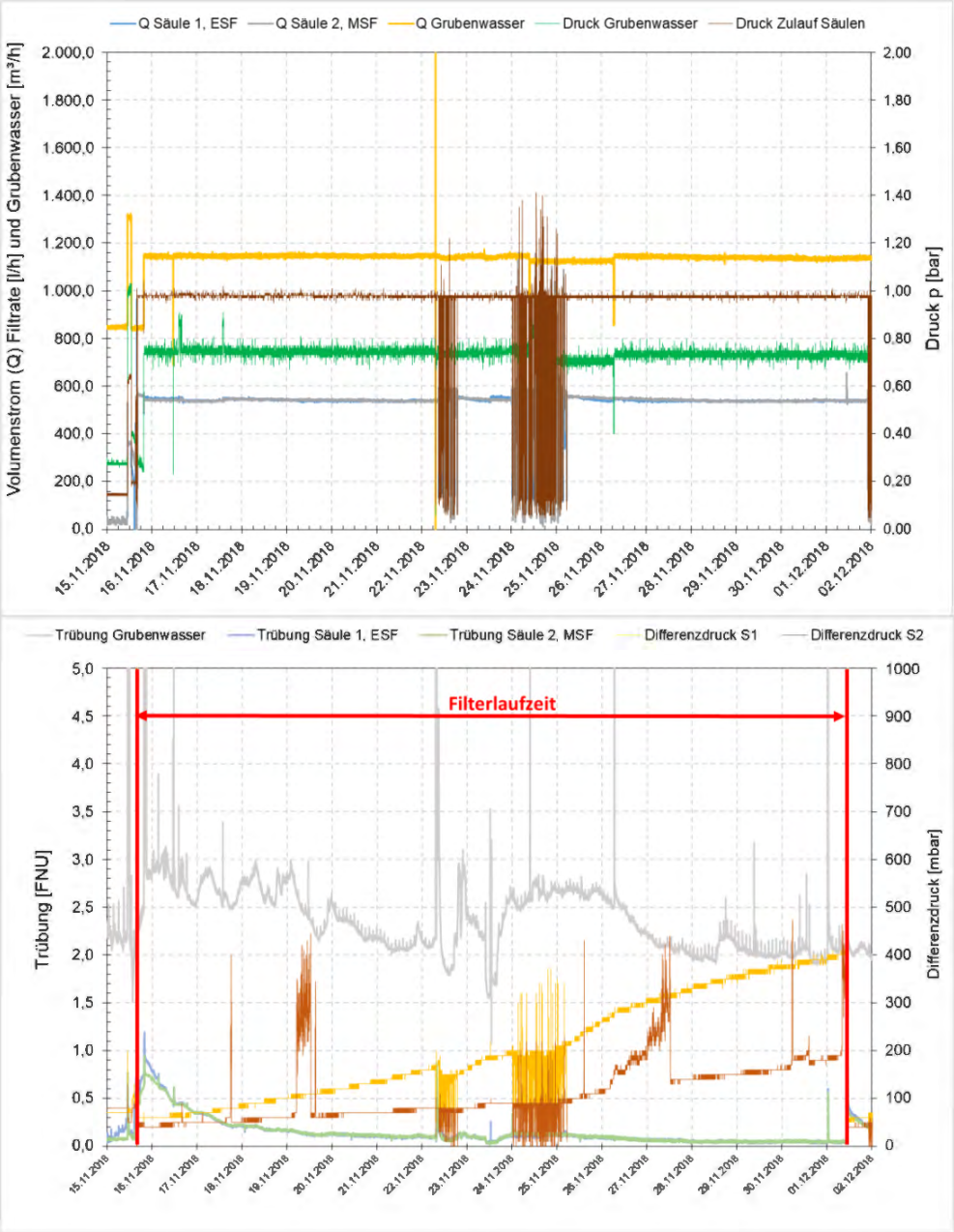


Abbildung 9: Filterlaufdiagramme Lauf Nr. 2

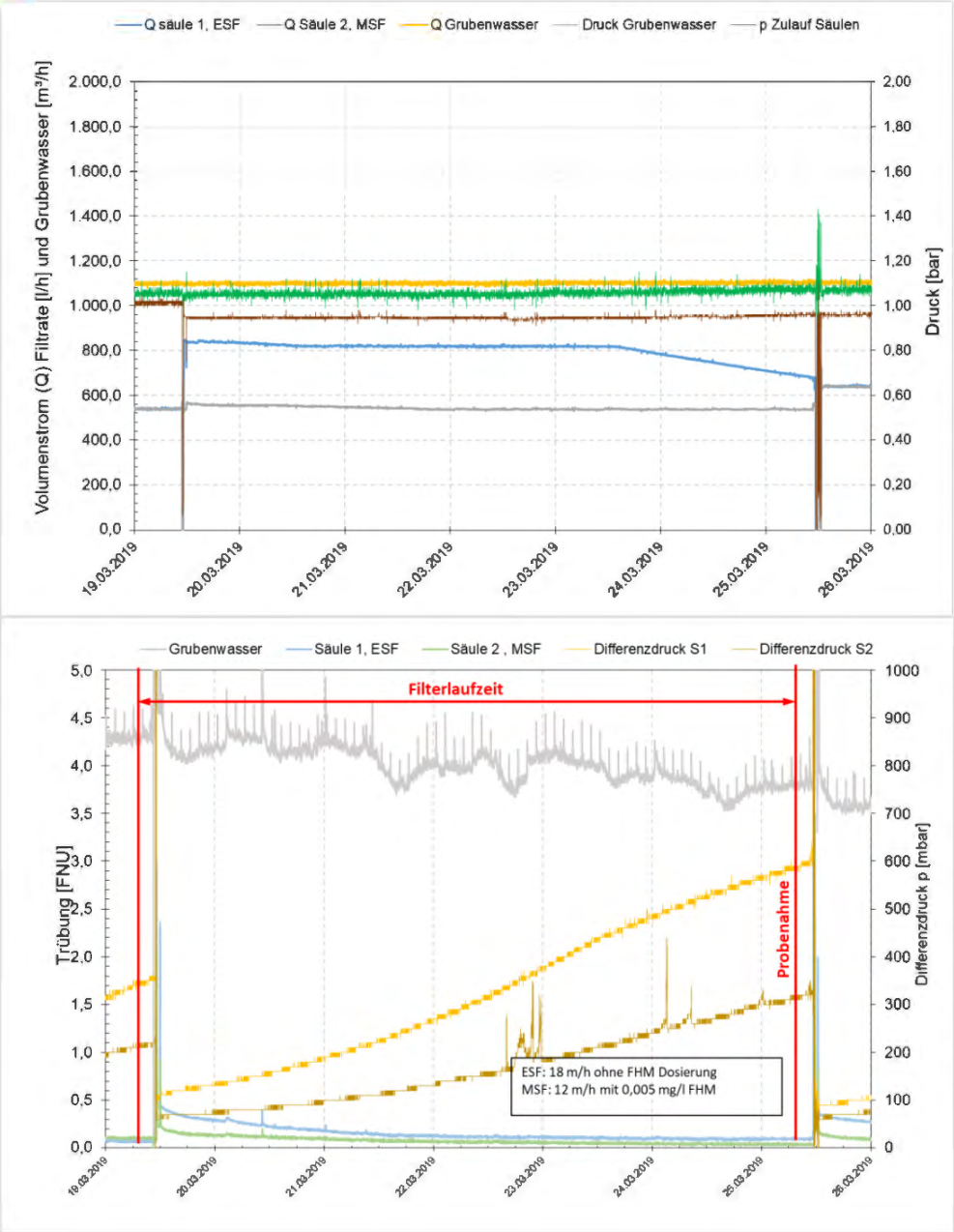


Abbildung 10: Filterlaufdiagramme Lauf Nr. 11

Für alle auswertbaren Filterläufe (ohne Störungen durch Rohwasserausfall oder ähnliche Vorkommnisse) wurden aus den kontinuierlich erfassten Daten für Trübung und Durchfluss über die gesamte Filterlaufzeit Mittelwerte errechnet und zusammen mit weiteren

Kenngrößen in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Filterläufe 1 bis 4 wurden für beide Filter ohne eine Dosierung von FHM durchgeführt. Die Filterläufe waren mit bis zu 379 h (> 14 d) Laufzeit bei maximalem Druckverlust von 460 mbar ausgesprochen lang, da die Feststoffracht aufgrund des fehlenden FHM eher als niedrig einzustufen war. Die Trübung wurde – jeweils integriert über die gesamte Filterlaufzeit – immer um über 90 % und bis zu 95 % eliminiert. Die realen Filtergeschwindigkeiten entsprachen im Rahmen des Möglichen den Sollwerten. In den Läufen 5 bis 8 wurden im gemeinsamen Filterzulauf 0,006 bis 0,03 mg/l FHM dosiert. Die Elimination der Trübung verbesserte sich hierdurch auf 97 %. Die Filterlaufzeiten sanken jedoch deutlich, da nun im Einschichtfilter in 2 bis 3 Tagen schon Differenzdrücke von bis zu 1000 mbar aufgetreten waren. Das FHM führt dazu, dass sich schon in der obersten Schicht der Filterschüttung mehr Trübstoffe ablagern. Die engeren Zwischenräume im Filterbett und die Bindungs-/Vernetzungswirkung der Polyacrylamidketten des FHM führen dann zu einem deutlich schnelleren Anstieg des Druckverlustes. In der Praxis kann dann im Zeitraum von Monaten eine optimale Dosis, d.h. eine sehr gute Filtrationswirkung bei gleichzeitig nicht zu schnellem Druckverlust ermittelt werden. Filterlaufzeiten von ca. 48 h sind jedoch auch in der Trinkwasseraufbereitung und bei anderen Anwendungen durchaus üblich.

In den Filterläufen 10 bis 13 wurde dann der Mehrschichtfilter mit einer Dosierung von 0,005 mg/l FHM betrieben, der Einschichtfilter ohne FHM-Dosierung. Bei diesen Läufen wurde nur noch die Filtergeschwindigkeit variiert. Diese ist letztendlich entscheidend für die Investkosten, da eine Verdoppelung der Filtergeschwindigkeit eine Halbierung der notwendigen Filterfläche einer technischen Anlage bedeutet. In Lauf 13 zeigt der direkte Vergleich, dass über die gesamte Filterlaufzeit im Einschichtfilter ohne FHM-Dosierung knapp 90 % der Trübung entfernt wurden, im Mehrschichtfilter mit sehr niedriger Dosis ca. 97 % bei ca. 3,5-fachem End-Druckverlust. Insbesondere mit dem Einsatz von FHM ist eine sehr weitgehende Elimination der Partikel möglich.

Die Daten aus Tabelle 7 sind in Tabelle 8 nach Einsatz von Flockungshilfsmittel (ja/nein) sortiert weiter zusammengefasst.

					Dosierung	Trübung Mittelwert			Trübungs-Elimination		ESF	ESF	ESF	ESF	ESF	MSF	MSF	MSF	MSF	MSF	Probe-nahme PCB	Partikel	Anmerkung
Lauf Nr.	Start	Ende	Dauer	Soll-Filter-geschwin-digkeit	Soll_Dosis Flockungs-hilfsmittel	Rohw.	ESF	MSF	ESF	MSF	Q	vF	FLV	Start dp	Ende dp	Q	vF	FLV	Start dp	Ende dp			
			h	m/h	mg/l	FNU	FNU	FNU	%	%	m³/h	m/h	m³/m²	mbar	mbar	m³/h	m/h	m³/m²	mbar	mbar			
1	29.10.18 12:09	5.11.18 13:15	169	8	-	2,30	0,18	0,21	92%	91%	0,336	7,4	1.256	10	100	0,350	7,7	1.308	10	50			
2	15.11.18 16:10	1.12.18 11:07	379	12	-	2,37	0,15	0,15	94%	94%	0,541	12,0	4.532	10	410	0,542	12,0	4.540	10	390	2 x		
3	1.12.18 11:08	14.12.18 7:09	308	12	-	2,05	0,12	0,12	94%	94%	0,543	12,0	3.697	10	290	0,544	12,0	3.704	10	150	x		
4	11.1.19 11:10	24.1.19 12:23	313	12	-	2,57	0,28	0,27	89%	90%	0,532	11,8	3.683	30	460	0,533	11,8	3.690	20	330	2 x	x	
5	9.2.19 6:17	11.2.19 11:55	54	12	0,0125	2,32 (1)	0,04	0,07	98%	97%	0,191	4,2	226	70	970	0,545	12,0	646	60	330			
6	11.2.19 12:32	13.2.19 12:44	48	12	0,00625	2,32 (1)	0,07	0,07	97%	97%	0,222	4,9	237	30	980	0,548	12,1	584	20	510			(1) Mittelwert der Läufe 1 bis 4 da Messwert nicht ermittelbar
7	25.2.19 14:08	28.2.19 12:04	70	12	0,01240	2,81	0,06	0,06	97%	97%	0,487	10,8	753	10	1.120	0,541	12,0	836	10	1.000	x	x	(1) Mittelwert der Läufe 1 bis 4 da Messwert nicht ermittelbar
8	5.3.19 11:56	7.3.19 12:32	49	12	0,03000	2,32 (1)	0,06	0,07	97%	97%	0,346	7,6	372	60	1.000	0,544	12,0	584	40	690	x	x	(1) Mittelwert der Läufe 1 bis 4 da Messwert nicht ermittelbar
9	7.3.19 14:02	11.3.19 14:16	96	12	-	2,32 (1)	0,15	0,13	93%	94%	0,531	11,7	1.130	50	440	0,534	11,8	1.136	30	220			FHM Pumpe defekt
10	14.3.19 11:46	19.3.19 10:54	119	12	0/0,005	3,96	0,14	0,12	94%	95%	0,544	12,0	1.433	30	360	0,54	11,9	1.422	40	230			Einschichtfilter ohneFHM, MSF mit FHM
11	19.3.19 11:16	25.3.19 11:18	144	18/12	0/0,005	4,01	0,16	0,08	93%	97%	0,798	17,6	2.541	100	640	0,542	12,0	1.726	60	440	x	x	Einschichtfilter ohneFHM / Höhere Fitergeschw./MSF mit FHM
12	25.3.19 11:47	27.3.19 10:42	47	14	0/0,005	3,55	0,25	0,09	89%	96%	0,639	14,1	663	30	170	0,638	14,1	662	30	240			Einschichtfilter ohneFHM / Höhere Fitergeschw./MSF mit FHM + höhere Geschwindigkeit
13	27.3.19 11:39	29.3.19 10:47	47	18	0/0,005	3,37	0,28	0,04	88%	98%	0,818	18,1	852	30	210	0,69	15,3	719	30	960	x	x	Einschichtfilter ohneFHM / Höhere Fitergeschw./MSF mit FHM + höhere Geschwindigkeit

Tabelle 7: Zusammenstellung der Auswertungsergebnisse für alle Filterläufe

Tabelle 8: Zusammenfassung der Auswertungsergebnisse für alle Filterläufe

					Trübung Mittelwert			Filter-wirksamkeit		Einschichtfilter (S1)					Mehrschichtfilter (S2)				
Lauf Nr.	Lauf Nr.	Filter-lauf-zeit	Soll-Filter-geschwin-digkeit	Soll-Dosis Flockungs-hilfsmittel	Gruben wasser	ESF S1	MSF S2	ESF S1	MSF S2	Q	vF	FLV	Start dp	Ende dp	Q	vF	FLV	Start dp	Ende dp
		h	m/h	mg/l	FNU	FNU	FNU	%	%	m³/h	m/h	m³/m²	mbar	mbar	m³/h	m/h	m³/m²	mbar	mbar
Mittelwert	Lauf 1-4; 9, ESF 10-13	253	8; 12	ohne FHM	2,32	0,18	0,18	92%	93%	0,50	11,0	2.860	22	340	0,501	11,1	2.876	16	228
Mittelwert	Lauf 5-8; MSF 10-13	72	12; 14; 18	mit FHM	3,08	0,06	0,07	98%	97%	0,51	11,2	884	45	681	0,574	12,7	897	36	550

Die reinen Filtrationsergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Elimination der Trübung (Filterwirksamkeit) jeweils als Mittelwert über einen Filterlauf:
  - ohne Einsatz von Flockungshilfsmittel ca. 92 %
  - mit Einsatz von Flockungshilfsmittel ca. 98 %
- Filtergeschwindigkeiten (m³/h Wasser pro m² Filterfläche) bis 18 m/h waren mit geringer Resttrübung möglich. Damit können z.B. in einem Filter mit 20 m² Filterfläche 360 m³/h Grubenwasser aufbereitet werden.
- Der Start-Druckverlust konnte durch eine Rückspülung immer wieder hergestellt werden.
- Die mögliche Filterlaufzeit wurde nicht immer ausgereizt, um Zeit zu gewinnen und weitere Parameter (z.B. Filtergeschwindigkeit) untersuchen zu können. Filterläufe könnten mit im Betrieb optimierter FHM-Dosis vermutlich noch längere Laufzeiten erreichen. Filterlaufzeiten von z.B. 48 h bei einer Filtergeschwindigkeit von 15 m/h ergeben ein flächenspezifisches Filterlaufvolumen von 720 m³/m². Bei einem Spülwasserbedarf von z.B. 7 m³/m² ergibt sich daraus ein Spülwasseranteil von 1 % des Filtrats.

6.1.2 Kontinuierliche Sandfilteranlage (K-S-Filter)

Für die kontinuierliche Sandfilteranlage sind die Daten für Trübung im Filtrat, Differenzdruck und Volumenstrom in Abbildung 11 zusammengestellt. Der Volumenstrom lag entweder um 3,5 m³/h oder um 4,3 m³/h, der Differenzdruck war davon entsprechend abhängig. Die Trübungsmessdaten sind nur der Vollständigkeit halber hier aufgeführt.

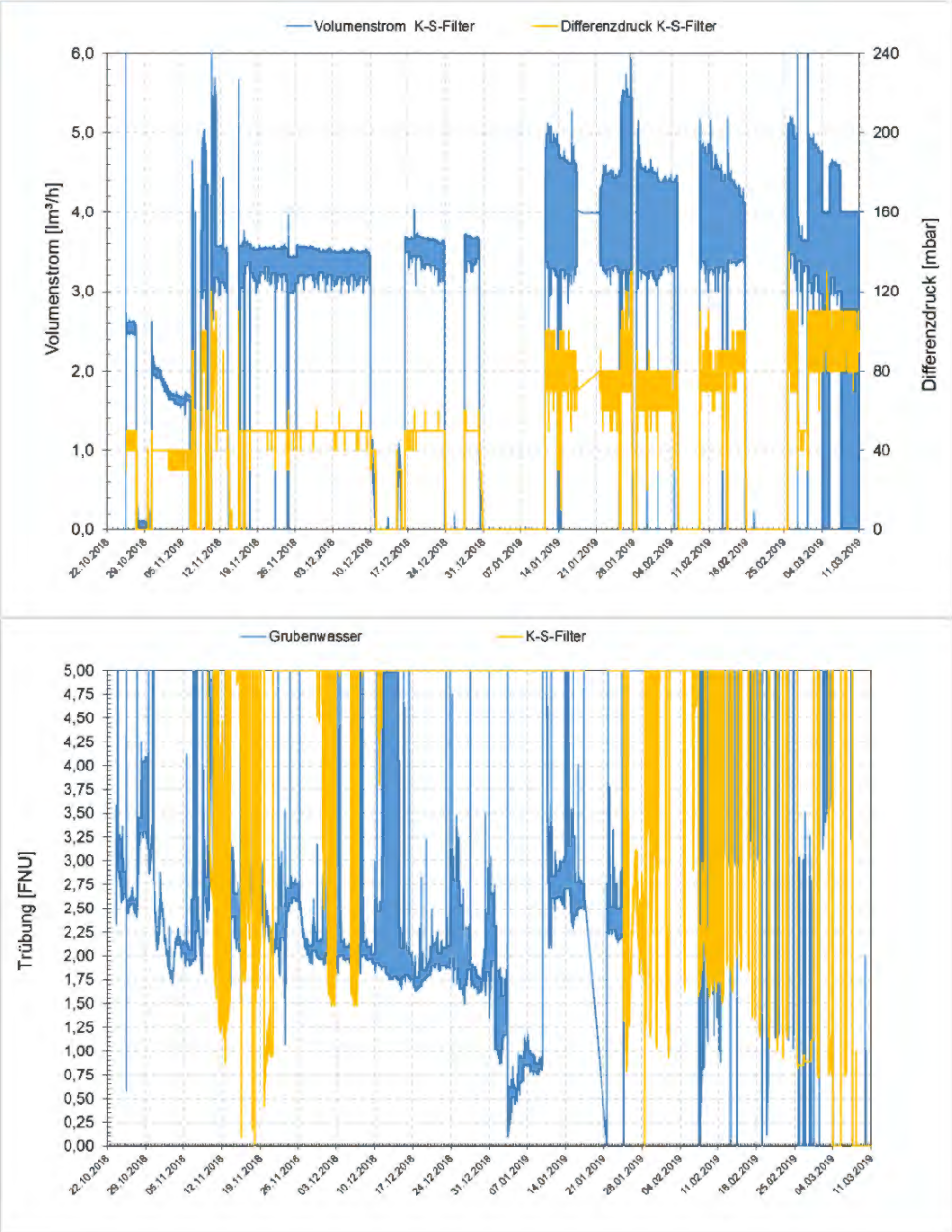


Abbildung 11: Betriebsdaten des K-S-Filters

Die Daten wurden kontinuierlich über den Versuchszeitraum dargestellt, da sich der Prozess kontinuierlich im Filtrationsmodus befand und daher eine Untergliederung in Filterläufe nicht auftrat. Beim Betrieb des K-S-Filters ergaben sich folgende Probleme:

- Aufgrund der Bauart mit der Ableitung des Filtrates über ein Wehr wurde anfangs Umgebungsluft mit in die Ablaufleitung des Filtrats zum Auffangbehälter mitgerissen, was sich stark auf die Trübungsmesswerte auswirkte und deren Korrelation zur Partikelkonzentration unmöglich machte.
- Zusätzlich zu den mitgerissenen Luftblasen erschwerte eine erst beim Luftkontakt entstehende weißliche Trübung – wahrscheinlich durch den Ausfall von elementarem Schwefel (S_0) – die Messung einer Trübung, die nur mit der Partikelkonzentration korreliert und somit eine Einschätzung des Ausmaßes der Partikelentfernung ermöglicht.
- Nach Installation einer Saugleitung im Überstau des K-S-Filters knapp oberhalb des Übergangs von der Sandschicht in den Überstau konnte das Wasser zumindest ohne direkten Luftkontakt abgesaugt werden. Zu diesen Zeiten war die Trübung auf jeden Fall höher als im Filtrat der Tiefenfilter. Leider bildeten sich mit der Zeit immer häufiger auch in dieser Leitung Gasblasen bzw. die Pumpe saugte aufgrund des Aufbaus von Unterdruck Gasblasen ein, wodurch sie mehrmals beschädigt.
- Der Spülwasserverbrauch war aufgrund der herstellerseitig vor Ort getroffenen Einstellung mit ca 10% bei einem Aufbereitungsvolumenstrom von 3 bis 4 m^3/h ausgesprochen hoch.

Insgesamt konnte festgestellt werden, dass sich diese Art der Filtration - vollständig unabhängig vom Hersteller der Filteranlage - für die Entfernung von Partikeln aus dem Grubenwasser Haus Aden insbesondere aufgrund des unvermeidbaren Luftkontaktes in der Mammutpumpe und im Überstau sowie in der Filtratleitung und aufgrund der damit verbundenen Störungen im Dauerbetrieb nicht geeignet ist. Sehr wahrscheinlich ist die Partikelentfernung auch weniger weitgehend, als bei einer Festbett-Tiefenfiltration. Diese Annahme ergibt sich aus später dargestellten Analysendaten für das Grubenwasser und die Filtrate. Im Filtrat des K-S-Filters traten gelegentlich detektierbare Eisenkonzentrationen knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/l auf, in den Filtraten der Säulen S1 und S2 war dies nie der Fall. Hier war die Eisenkonzentration im Filtrat stets unter die Bestimmungsgrenze abgesenkt.

6.2 Messungen zur Partikelgrößenverteilung im Zu- und Ablauf der Versuchsfilteranlagen S1 und S2 (Partikelmessungen)

6.2.1 Messverfahren und Messgerät

Im Verlauf der Versuchszeit wurde im Kreis der Beteiligten mehrmals darüber gesprochen, ob ggf. noch Partikel das Filter passieren würden, die ggf. keine nennenswerte Trübung verursachen, aber dennoch zur Passage von partikulär gebundenen PCBs beitrügen. Auch aus diesem Grund wurde ab Anfang 2019 bei einer Reihe von Filterläufen im Grubenwasser (vor der Dosierung von FHM) und in den Filtraten die Partikelzahl und die Partikelgrößenverteilung bis zu einem unteren Grenzdurchmesser von 0,7 µm gemessen. Diese Messung erfolgte mit einem Partikelzähler der Fa. KLOTZ Typ ABAKUS MOBIL FLUID. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der Lichtblockade bzw. Abschattung am Einzelpartikel. Hierbei schwächt ein Partikel, der die Messzelle des Sensors durchquert, den Lichtstrahl einer Laserlichtquelle und erzeugt ein Schattensignal auf der Empfängereinheit. Die Empfängereinheit wandelt die Lichtschwächung in ein dem Partikeldurchmesser proportionales Spannungssignal um. Der Sensor erfasst jedes einzelne Partikel und speichert einzelne Ereignisse in Form von Strichlisten für definierte Größenbereiche (Größenklassen). Es lassen sich daher geringste Feststoffkonzentrationen in Flüssigkeiten messen. Im Gegensatz dazu erfasst die Trübungsmessung das Streulicht aller in einem breiten Lichtstrahl befindlichen Partikel verschiedenster Größe unter einem Beobachtungswinkel von 90° summarisch. Einflussgrößen wie Partikelanzahl und die größenabhängige Streulichtmenge der Einzelpartikel überlagern sich dabei.

Eine Online-Messung entnimmt die Probe ohne Atmosphärenkontakt unmittelbar aus dem zu messenden Flüssigkeitsstrom und leitet diese in einem Bypass durch die Messzelle des Partikelzählers. Das Messsystem arbeitet in einem geschlossen Raum. Dies verhindert zum einen eine Verschmutzung der Probe durch Fremdeintrag und zum anderen können die Partikeln infolge des kontinuierlichen Probenstroms weder sedimentieren noch agglomerieren. Der Partikelzähler ist mit einer Doppelkolbenpumpe ausgestattet, die einen konstanten Messvolumenstrom ohne Druckschwankungen durch die Messzelle gewährleistet. Dabei füllt sich ein Kolben mit dem zu messenden Flüssigkeitsstrom, während der zweite die Messzelle mit dem Medium füllt. Somit kann die Anzahl der Partikeln exakt volumenstrombezogen bestimmt werden.

Das Messgerät verfügt über eine Messzelle mit einem Messfenster von 230 x 250 µm. Mit der Auswertesoftware LOG AND SHOW können die Messwerte über die eingebaute serielle Schnittstelle (RS 232 C) in einen PC ausgelesen und die Daten anschließend in ein

Tabellenkalkulationsprogramm exportiert werden. Das Programm ermöglicht eine kumulative (Betrachtung aller Partikel oberhalb einer bestimmten Größe) und distributive (Betrachtung der Partikel in den einzelnen Größenklassen) Darstellung der erfassten Partikelanzahl sowie eine Darstellung der berechneten prozentualen Verteilung für die Partikelvolumina. In Tabelle 9 sind die wichtigsten technischen Daten des verwendeten Partikelsensors zusammengefasst.

Tabelle 9: Technische Daten des Partikelsensors LDS 23/25 BS (Herstellerangaben)

Durchflussrate in ml/min	Messbereich in µm	Zellenabmessung in µm	max. Konzentration Partikel/ml
20	0,7 – 120	230 x 250	150.000

6.2.2 Ergebnisse zur Messung von Partikelanzahl und –größenverteilung

6.2.2.1 Messungen am 17.1.2019 (Lauf Nr. 4)

Insgesamt wurden in Haus Aden an fünf Terminen Partikelmessungen durchgeführt (Tabelle 7; Läufe 4, 7, 8, 11, 13). Die Messungen fanden jeweils termingleich zur Entnahme der Wasserproben und der Dokumentation von vor-Ort-Messwerten in der Regel am Ende des Filterlaufs statt. Bei der Probenahme zu Filterlauf 4 am 17.1.2019 bzw. 24.1.2019 wurden folgende Daten dokumentiert:

- Filtergeschwindigkeit S1 und S2: 12,1 m/h (550 l/h)
- Filtrattrübung S1: 0,013/0,063 FNU
- Filtrattrübung S2 0,134/0,059 FNU
- Trübung Grubenwasser: 2,65/2,85 FNU

Die Filtratproben von S1 und S2 wurden vor Ort sowohl direkt als auch nach unmittelbarer online-Filtration über einen Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite gemessen. Die Veränderung der Partikelzahlen für die Messungen im Rahmen von Filterlauf 4 sind in Abbildung 12 dargestellt.

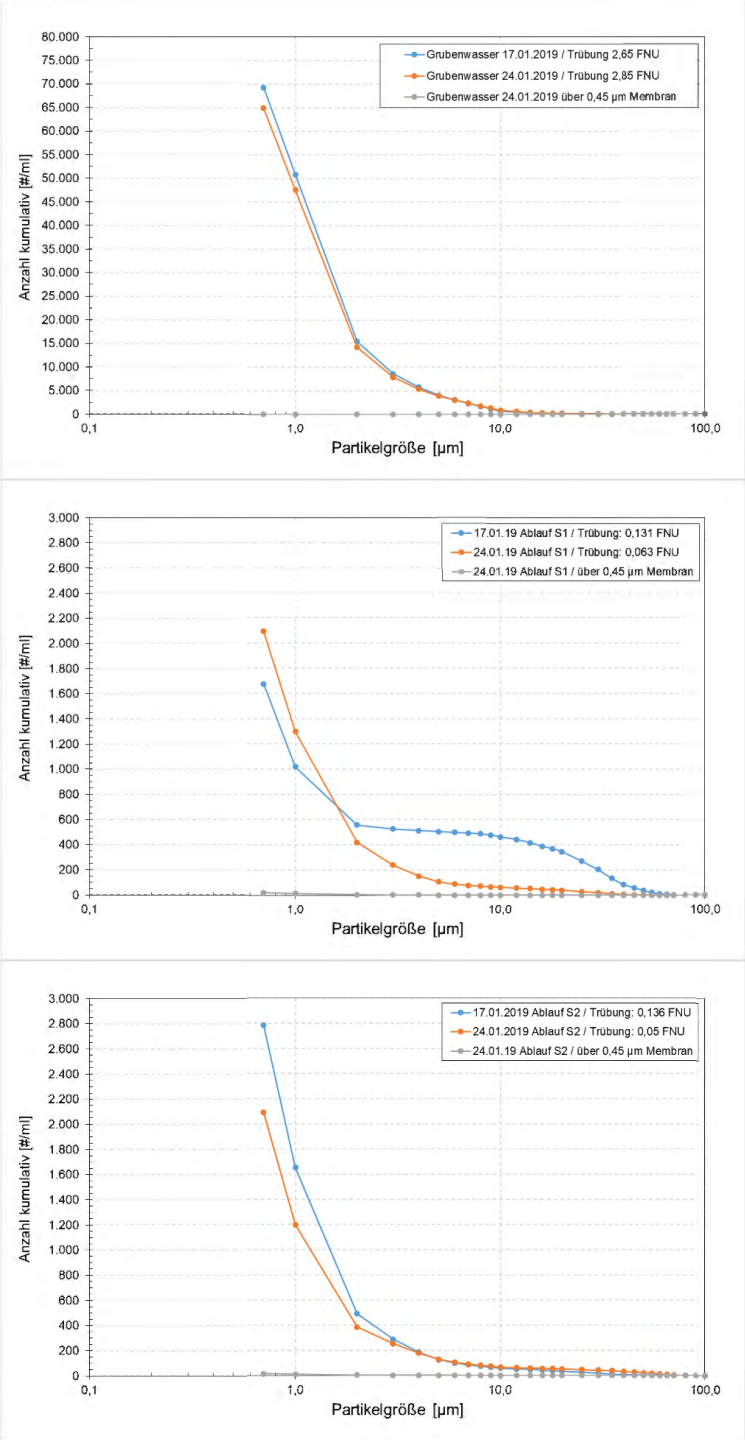


Abbildung 12: Partikelzahlen je Milliliter bei Messungen zu Filterlauf 4

In den Membranfiltraten wurden lediglich Partikelzahlen in einer Größenordnung von 10 bis 20/ml gefunden. Am 17.1.2019 und 24.1.2019 wurde im Grubenwasser eine ähnliche Größenverteilung und Partikelzahlen von ca. 70.000/ml nachgewiesen. Sehr wahrscheinlich sind die wirklichen Zahlen noch höher, da im Messgerät ab einer Partikelzahl von etwa 30.000/ml nicht mehr gewährleistet ist, dass die Partikel einzeln erfasst werden und somit auch mehrere Partikel als ein großes fehlinterpretiert werden können. Üblicherweise verdünnt man solche Proben vor Ort mit partikelfreiem Wasser. Im vorliegenden Fall war das nicht möglich, da unter Einfluss von Sauerstoff die Trübung sofort merklich zunahm und man so falsche Messwerte für die Partikelzahlen erhalten hätte.

In den Filtraten lag die Partikelzahl bei 1.600 bis 3.000/ml und damit lag die Elimination für den Größenbereich von 0,7 bis 100 µm in der Größenordnung von 96 bis 97,5 %.

Geht man davon aus, dass die partikelgebundenen PCBs auf der äußeren Oberfläche der Partikel adsorbiert vorliegen, ist letztendlich die Elimination von äußerer Oberfläche entscheidend für die Elimination der PCBs, d.h. die Elimination eines Partikels von 20 µm Durchmesser eliminiert in etwa 800 mal mehr Oberfläche als die eines Partikels von 0,7 µm Durchmesser. Die Summe der äußeren Oberfläche aller Partikel in einer Probe lässt sich aus den genannten Daten unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln näherungsweise berechnen durch Summierung der Produkte aus Anzahl der Partikel in jedem einzelnen Größenkanal (z. B. Anzahl zwischen den Kanal-Grenzen 0,7 ≤ d ≤ 1,0 µm) mit der jeweils berechneten Oberfläche (z. B. 2,27 µm²) eines fiktiven Partikels mittlerer Größe des Kanals (z. B. $\bar{d}$ = 0,85 µm). So erhält man die kumulierte äußere Oberfläche der Gesamtzahl an Partikeln mit einem Durchmesser zwischen den Messbereichsgrenzen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abbildung 13 für die Messungen zu Filterlauf 4 in Form einer relativen Verteilung der Oberfläche, welche infolge des relativen Bezugs nun unabhängig von der Formgestalt der Partikel gilt, über dem zugehörigen mittleren Partikeldurchmesser eines Messkanals dargestellt.

In Abbildung 13 ist zu erkennen, dass die Verringerung der Oberfläche im Bereich unter 20 µm bis 0,7 µm Partikeldurchmesser besser gelang als im Bereich der größeren Partikel. Wie oben erläutert wirken sich hierbei Messabweichungen der Partikelzahlen im Bereich größerer Durchmesser sehr viel stärker auf die Oberflächensumme aus als im Bereich niedrigerer Durchmesser. Da es sich nun aber um eine %-Angabe der Anteile der Oberfläche für das Filtrat insgesamt (100%) handelt, kann man hieran die Verringerung der Gesamt-Oberfläche aller Partikel noch nicht erkennen. Hierfür wurde dann eine sogenannte relativ - kumulative Darstellung der Oberflächenverteilung erstellt. Bei dieser wird die Summe der Partikeloberflächen für einen zugeordneten mittleren Durchmesser nicht durch die

Gesamtsumme der äußeren Oberfläche aller Partikel zwischen 0,7 und 100 µm im Filtrat sondern durch die Oberflächensumme aller Partikel im Grubenwasser (relativ) dividiert.

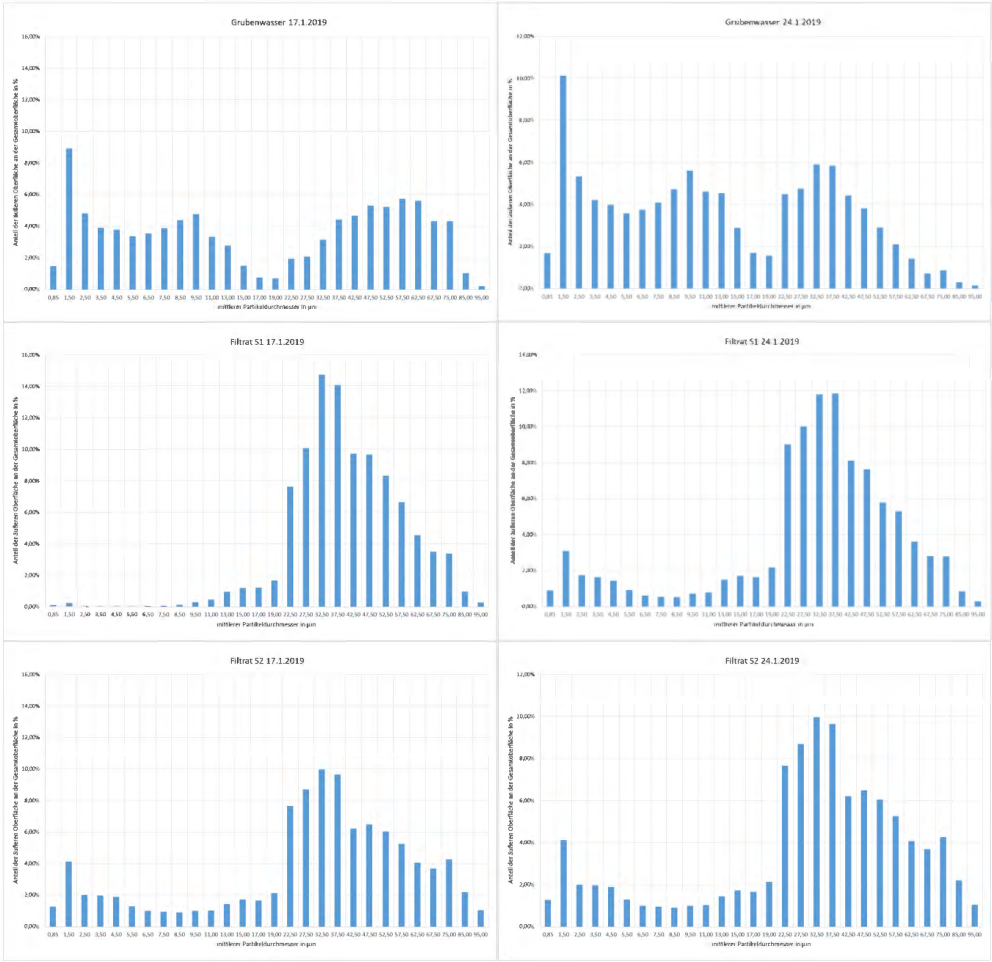


Abbildung 13: Oberflächenverteilung bei Messungen zu Filterlauf 4

Für das Grubenwasser resultieren für diese Darstellungsweise dann Maxima von 100 %, bei den Filtraten Maxima unter 100 %. Diese Darstellung ist für die beiden Messtermine 17.1.2019 und 24.1.2019 in Abbildung 14 dargestellt.

Man kann sehr deutlich erkennen, dass die Gesamtsumme der Oberfläche in den Filtraten von Partikeln mit einem Durchmesser über ca. 20 µm verursacht wird. Am 24.1.2019 wurden im Filtrat von Säule 2 wohl vergleichsweise viele Partikel mit höherem Durchmesser ausgetragen, was die Gesamt-Elimination in diesem Moment nachteilig beeinflusst hat.

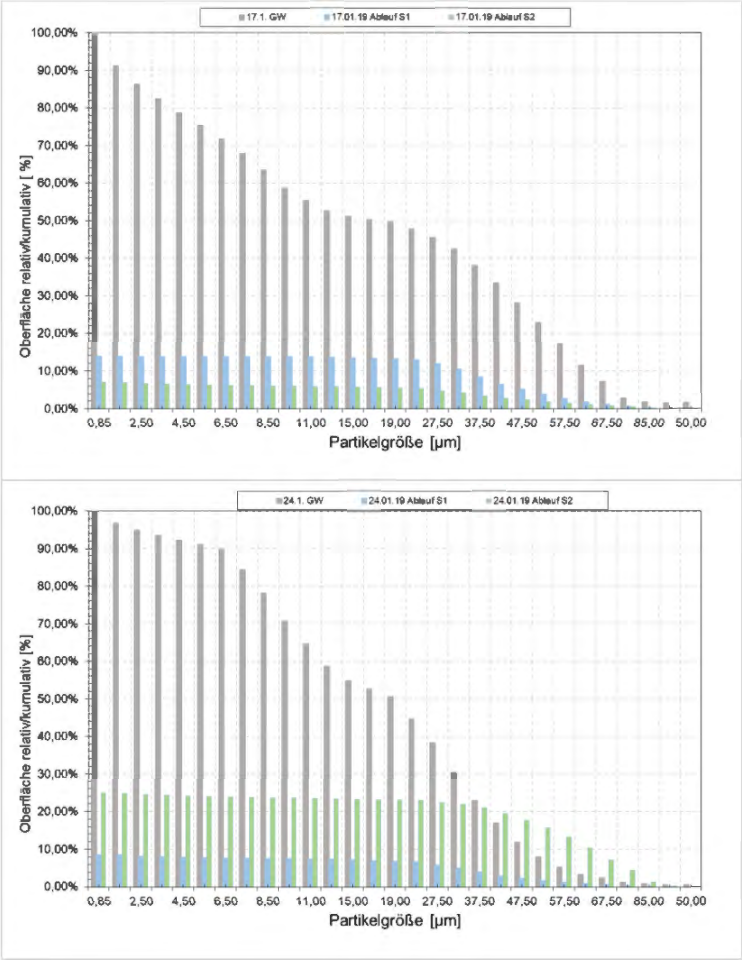


Abbildung 14: Kumulativ-relative Oberflächenverteilung in den Filtraten bei Lauf Nr. 4

Aus diesen Erläuterungen ergibt sich nun, dass die in Abbildung 14 gewählte Darstellungsform geeignet ist, um die Verringerung der Summe der äußeren Partikeloberfläche bei der Filtration am besten darzustellen. Deshalb sind in Abbildung 15 weitere kumulativ-relative Darstellungen der Oberflächenverteilung für die Filterläufe 7,8,11 und 13 zusammengestellt.

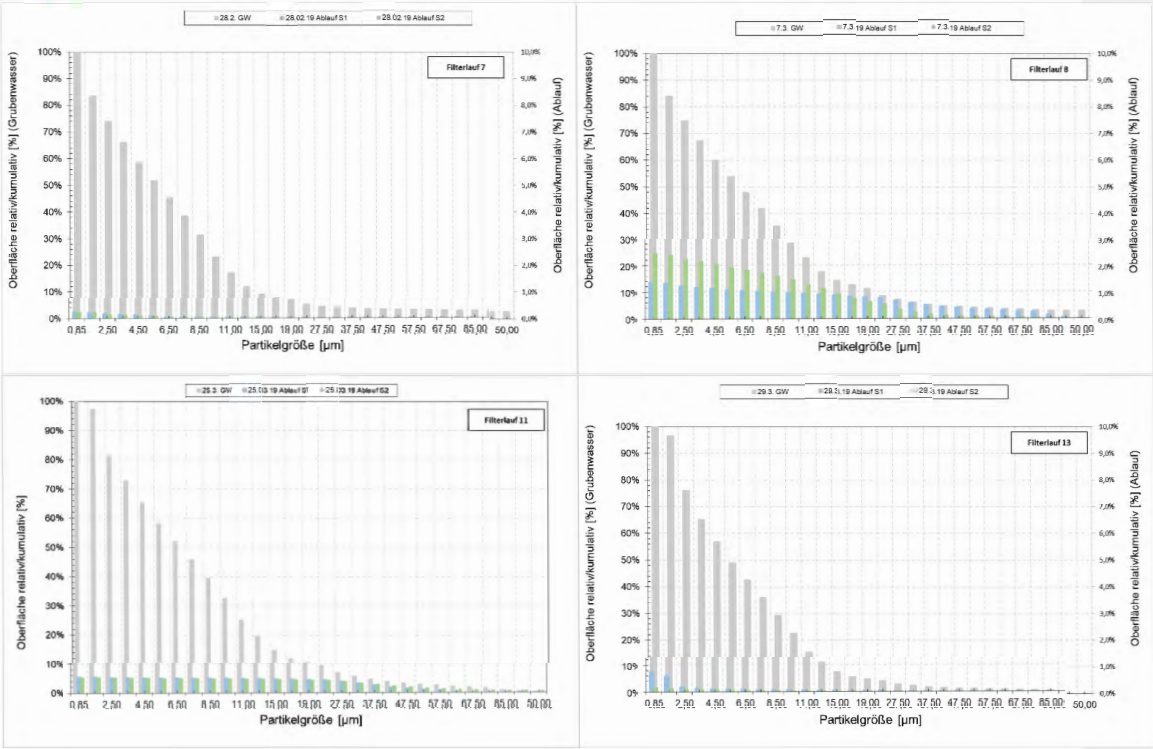


Abbildung 15: Kumulativ-relative Oberflächenverteilungen in den Filtraten bei den Filterläufen 7, 8, 11 und 13

Die in Abbildung 15 zusammengestellten Daten zeigen noch einmal, dass durch die Filtration in den Tiefenfiltern bei den dargestellten Filterläufen die Summe der äußere Oberfläche der enthaltenen Partikel auf maximal 5 %, im besten Fall in Lauf Nr. 7 auf minimal 0,25% verringert wurde. Für die Filterläufe 7, 8 und 13 wurde auf der rechten Ordinate eine höhere Auflösung integriert, um die niedrigen Werte darstellbar zu machen. Auch wenn die Daten noch eine gewisse Schwankungsbreite aufweisen wird doch deutlich, dass mit der sehr weitgehenden Verringerung der Trübung um bis zu 98 % immer eine Verringerung der äußeren Partikeloberfläche von mindestens 95 % (ab Filterlauf Nr. 7) möglich war. Alle diese Angaben beziehen sich auf den Größenbereich ≥ 0,7 µm. Für noch geringere Durchmesser standen keine Messgeräte für eine vor-Ort-Online-Messung ohne Luftkontakt zur Verfügung.

6.3 Veränderung der Wasserbeschaffenheit bei der Aufbereitung

6.3.1 Entnahme von Wasserproben

Die bisherige Darstellung der Verfahrensführung und die Auswertung und Diskussion der kontinuierlich gemessenen Daten zum Filterbetrieb und vor allem zur Filterwirksamkeit im

Hinblick auf die Partikelentfernung diente zu Erläuterung des Rahmens und der Randbedingungen, unter denen die Wasserproben für die Laboranalysen entnommen wurden. Wie oben erläutert wurde und aus den Trübungsverläufen ersichtlich ist, war in der Regel kurz nach dem Beginn eines Filterlaufs die Trübung noch etwas erhöht und nicht repräsentativ für einen gesamten Filterlauf. Aus diesem Grund wurden die Proben für das Grubenwasser und die Filtrate meist direkt vor der Beendigung eines Filterlaufs entnommen. Die Trübung der Filtrate lag dann in aller Regel deutlich näher am Mittelwert als direkt nach Beginn, wenn auch etwas darunter. Im Hinblick auf die Verringerung der Trübung war dies in der Regel eine Best-Case-Betrachtung. Bei den Beprobungen für die PCB-Analytik wurde eine Probe direkt entnommen und eine weitere vor der Entnahme direkt ohne Luftkontakt über einen Cellulosenitrat-Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm im Edelstahlgehäuse direkt in die Probenahmeflasche filtriert. Diese Vorgehensweise diente zur Differenzierung der Inhaltsstoffe und insbesondere zur Differenzierung der PCBs in einen Wert für PCB_{gesamt} (PCB_{ges}) und $PCB_{gelöst}$ (PCB_{gel}) um durch Subtraktion die Konzentration der partikulär gebundenen PCBs (PCB_{part}) zu berechnen. Sie entspricht der Vorgehensweise bei der Abtrennung der Trübstoffe bei der Gewinnung der sog. 100 Liter Proben (MUNLV_2 (2018)

6.3.2 Versuchsergebnisse

6.3.3 Ergebnisse in 2018 und erste Erkenntnisse

Im Betriebszeitraum der Versuchsanlage von Mitte Oktober 2018 bis März 2019 wurde die Versuchsanlage insgesamt 10 Mal beprobt. Es war damit zu rechnen, dass zunächst nach der Inbetriebnahme der neuen Filteranlage mit frischem Filtermaterial ein Teil der PCBs an Leitungsoberflächen und Filtermaterialien adsorbiert würde. Diese wäre kein dauerhaft wirksamer Effekt, könnte aber die Ergebnisse der ersten Beprobungen aufgrund des sehr niedrigen Konzentrationsniveaus deutlich verfälschen. Weiterhin treten nach der Inbetriebnahme einer neu konzipierten Versuchsanlage anfangs gelegentlich noch kleinere Störungen auf. Aus diesem Grund wurde die Untersuchungsphase in eine Einarbeitungsphase bis Ende 2018 und eine Qualifizierungsphase von Januar bis März 2019 unterteilt, wobei nur die Ergebnisse aus letzterer für die Bewertung des Verfahrenserfolgs herangezogen wurden. Am 8.11. und 14.11.2018 wurde nur das Grubenwasser beprobt. Zunächst wurden neben den PCBs nur die Trübung im Grubenwasser (GW) und in den Filtraten sowie pH-Wert und Leitfähigkeit des Grubenwassers erfasst. Ab Dezember 2018 wurde der Analytikumfang auf eine größere Anzahl von Parametern ausgedehnt. Alle Labor-Analysenergebnisse wurden in einer Auswertetabelle zusammen mit wesentlichen

Betriebsdaten (Filtrat-Volumenströme) und Online-Messdaten (Trübung GW, Trübung Filtrat Säule 1 (S1), Trübung Filtrat Säule 2 (S2), Trübung Filtrat K-S-Filter, pH-Wert GW, -Leitfähigkeit GW) der Versuchsanlage zusammengestellt. In Tabelle 10 sind zunächst die PCB-Messdaten aus dem Jahr 2018 zusammengestellt und durch die bei der Probennahme abgelesenen Trübungen ergänzt.

Tabelle 10: PCB-Messdaten in 2018

Probenahmestelle		GW	GW	GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F	GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F	GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F
Datum PN:		08.11.2018	14.11.2018	19.11.2018	19.11.2018	19.11.2018	19.11.2018	27.11.2018	27.11.2018	27.11.2018	27.11.2018	06.12.2018	06.12.2018	06.12.2018	06.12.2018
Trübung Online	FNU	2,17		2,1	0,1	0,08	4,02	1,71	0,05	0,03		1,96	0,15	0,15	2,62
PCB 28_{ges}	ng/l	7,1	6,2	4,9	5,2	3,9	3	12,1	16,4	4,2	6,7	8,2	9,7	4,9	4,2
PCB 52_{ges}	ng/l	3,2	3	2,5	2,5	2,5	2	5,4	8,0	3,1	2,5	4,8	5,9	3	2,4
PCB 101_{ges}	ng/l	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,2	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
PCB 28_{gel}	ng/l											1,5	1,8	2,6	2
PCB 52_{gel}	ng/l											1,2	1,7	2,2	1,6
PCB 101_{gel}	ng/l											0,0	0,0	0,0	0,0
PCB 28_{part}	ng/l											6,7	7,9	2,3	2,2
PCB 52_{part}	ng/l											3,6	4,2	0,8	0,8
PCB 101_{part}	ng/l											0,0	0,0	0,0	0,0
ΣPCB_{ges}	ng/l	10,7	9,6	7,7	8	6,7	5,3	18	24,6	7,6	9,6	13	15,6	7,9	6,6
ΣPCB_{gel}	ng/l											2,7	3,5	4,8	3,6
ΣPCBpart	ng/l											10,3	12,1	3,1	3,0
%-Anteil ΣPCB_{part}	%											79%	78%	39%	45%
Elimination Σ PCB_{ges}	**%**				**-4%**	**13%**	**31%**		**-36%**	**58%**	**47%**		**-20%**	**39%**	**49%**
Elimination Σ PCB_{part}	**%**												**-17%**	**-17%**	**71%**

Es wurde auf alle PCB-Kongenere der sog. Ballschmiter-Gruppe analysiert (ΣPCB), aber nur diejenigen in den Tabellen aufgeführt, für die in mindestens einer Probe Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,2 ng/l vorkamen. Alle Analysenergebnisse <0,2 ng/l wurden mit 0 in die Tabelle eingetragen, da diese innerhalb der Tabelle auch zur Berechnung von Summen und Mittelwerten herangezogen werden.

Bei allen Berechnungen wurde für PCB- Konzentrationen von <0,2 ng/l ein Wert von 0,0 ng/l angenommen. Am 8., 14. und 19.11. 2018 lag die Summe der PCB-Konzentrationen im Grubenwasser im Rahmen der aufgrund der Voruntersuchungen erwarteten Werte im Bereich von 5 bis 10 ng/l. Bei der Sichtung der Analysenergebnisse zur ersten Beprobung der Filtrate am 19.11.2018 fiel auf, dass

a) Die PCBs nicht bzw. in deutlich geringerem Umfang entfernt worden waren, als es aufgrund der Verringerung der Trübung zu erwarten war,
b) die Konzentration im Filtrat von S1 sogar etwas höher war als im Zulauf und
c) die PCBs im K-S-Filter am deutlichsten entfernt worden waren, wobei in diesem die Trübung sogar zugenommen hatte. (Die Zunahme der Trübung ist sehr wahrscheinlich auf Lufteinträge in der Ablaufleitung zurückzuführen, die zu diesem Zeitpunkt nicht vermieden werden konnten.)

Bei der Beprobung am 27.11.2019 wurde für die PCB-Konzentration im Grubenwasser ein höherer Wert ermittelt, der im Filtrat von Filter 1 sogar noch anstieg. Für die Filtrate der beiden anderen Filter ergab sich rechnerisch eine Elimination von ca. 50 %. Für S1 und S2

war die Elimination auf jeden Fall wieder sehr viel geringer als die Elimination von Trübstoffen. Für die Beprobung am 6.12.2019 ergaben sich ähnliche Verhältnisse auf einem etwas niedrigeren Niveau. Durch die nun erstmals durchgeführte Membranfiltration wurde sowohl im Grubenwasser als auch in den nur noch sehr gering getrübten Filtraten von S1 und S2 die PCB-Konzentration deutlich gesenkt. Rein rechnerisch ergab sich für S1 eine Zunahme der Konzentration an partikulär gebundenen PCBs, für S2 und den K-S-Filter eine deutliche Abnahme. Gänzlich unverständlich war allerdings, dass durch die Membranfiltration der (Tiefen)Filtrate aus S1 und S2 mit einer sehr niedrigen Trübung von 0,15 FNU die PCB-Konzentration von 7,9 auf 4,8 bzw. von 6,6 auf 3,6 ng/l gesenkt wurde.

6.3.4 Ergebnisse in 2019

In 2018 hatte in der Einarbeitungsphase das Augenmerk auf der Optimierung des Filterbetriebs sowie auf einer ersten Wertung der Analysenergebnisse für die PCBs gelegen. Ab Anfang 2019 wurden in der Qualifizierungsphase bis Ende März 2019 an fünf Probenahmeterminen jeweils kurz vor Ende eines Filterlaufs der Filter S1 und S2 neben den PCBs weitere aufbereitungsrelevante Parameter im Grubenwasser und in den Filtraten der Versuchsfilter analysiert. In Tabelle 11 sind die Mittelwerte aus Datensätzen der Anlagenbeprobung für alle gemessenen Parameter für diese fünf Beprobungen der Festbett-Tiefenfilter und von drei Beprobungen des K-S- Filters (zeitweise Betriebsstörungen) in 2019 zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber wurde auch der Mittelwert der Konzentrationen des Grubenwassers für n=3 angegeben, d.h. für diejenigen Termine an denen der K-S-F beprobt worden war. Die Ergebnisse werden folgendermaßen bewertet:

Da die Verfahrensführung auf eine Partikelentfernung ausgelegt worden war, wurden die Konzentrationen von gelösten Stoffen nicht bzw. nur in geringem Umfang verändert. Die Veränderung der Eisenkonzentration bei der Filtration deutet darauf hin, dass Eisen hier in partikulärer Form, wahrscheinlich als Eisensulfid vorlag. Weiterhin wurde nur noch die Konzentrationen an organischem Kohlenstoff, ggf. durch Entfernung von Kohlenstoffpartikeln etwas verringert. Die Trübung wurde – wie schon bei der Diskussion der kontinuierlichen Trübungsmessdaten gezeigt - in den Festbettfiltern S1 und S2 zum Zeitpunkt der Probenahme um ca. 97 % verringert. Für den K-S-Filter war die gemessene Verringerung der Trübung geringer. Sehr wahrscheinlich bildeten sich Trübstoffe beim Kontakt mit der Luft im Bereich über der Sandschüttung und die Trübung erhöhte sich nach der Passage der Sandschüttung wieder (Siehe auch Abbildung 11). Allerdings ist die im Vergleich zu den Filtern S1 und S2 etwas erhöhte Passage an Eisen ein Indiz dafür, dass die Partikelentfernung schlechter war.

Die ΣPCB_{ges} –Konzentration im Grubenwasser lag über den Untersuchungszeitraum Januar bis März 2019 hinweg bei einem Mittelwert von 11,6 ng/l, wobei die Kongenere 28 und 56 immer nachgewiesen wurden, PCB 101 nur gelegentlich und nur in Spuren nahe der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 11: Analysenergebnisse der Versuche in 2019

		Mittelwerte vom 17.01.2019 bis 29.3.2019				
Probenahmestelle		**Gruben-wasser (n=5)**	**Filtrat ESF (S1) (n=5)**	**Filtrat MSF (S2) (n=5)**	**Gruben-wasser (n=3)**	**Filtrat K-S-Filter (n=3)**
Trübung Online	FNU	3,17	0,09	0,08	2,95	
gelöster Sauerstoff	mg/l	0,21			0,21	
Temperatur	°C	24,4			23,5	
Durchfluss Filtrat	l/h		562	506		3955
Spülwasser	l/h					342
Anteil Spülwasser	%					9%
pH	-	7,26			7,28	
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	16,96			17,17	
Ammonium	mg/l	3,5	3,5	3,5	3,6	3,6
Chlorid	mg/l	6076	6070	6088	6200	6263
Fluorid	mg/l	< 2	< 2	< 2	<2	< 2
Nitrat	mg/l	<20	<20	<20	<20	<20
Sulfat	mg/l	161	161	161	158	159
TOC	mg/l	2,78	2,48	1,83	2	1,70
Eisen	mg/l	0,55	< 0,1	< 0,1	0,58	> 0,1
Kalium	mg/l	33,5	33,7	33,8	34	34,5
Magnesium	mg/l	132	132	132	134	135
Mangan	mg/l	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23
Natrium	mg/l	3402	3496	3546	3417	3630
Silikat	mg/l	13,2	13,1	13,2	13	13,1
Calcium	mg/l	409	409	410	413	416
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l	3,08	5,43	5,60	4	4,35
PCB 28_{ges}	ng/l	7,6	5,2	4,9	9,3	7,1
PCB 52_{ges}	ng/l	3,8	2,6	2,6	4,5	3,6
PCB 101_{ges}	ng/l	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
ΣPCB_{ges}	ng/l	11,6	8,0	7,6	14,0	10,8
Elimination ΣPCB_{ges}	**%**		**28%**	**32%**		**18%**
Elimination Trübung	**%**		**97,3%**	**97,5%**		

In Tabelle 12 wurden mit den PCB-Analysendaten aus Tabelle 11 Berechnungen zur Ermittlung des partikulär gebundenen Anteils und der Eliminationswirkung durchgeführt. Die dort angegebenen Konzentrationen PCB_{gel} sind strikt nach der Definition im Glossar zu verstehen.

Tabelle 12: Berechnungsergebnisse zur PCB-Elimination

		Mittelwerte vom 17.01.2019 bis 29.3.2019				
Probenahmestelle		**Gruben-wasser (n=5)**	**Gruben-wasser (n=3)**	**ESF (S1) (n=5)**	**MSF (S2) (n=5)**	**K-S-Filter (n=3)**
PCB 28_{ges}	ng/l	7,6	9,3	5,2	4,9	7,1
PCB 52_{ges}	ng/l	3,8	4,5	2,6	2,6	3,6
PCB 101_{ges}	ng/l	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
PCB 28_{gel}	ng/l	2,0	2,1	2,1	2,3	0,3
PCB 52_{gel}	ng/l	1,4	1,4	1,5	1,7	0,7
PCB 101_{gel}	ng/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ΣPCB_{ges}	ng/l	11,6	14,0	8,0	7,6	10,8
ΣPCB_{gel}	ng/l	3,5	3,6	3,7	4,2	1,1
ΣPCBpart	ng/l	8,0	10,3	4,2	3,4	9,8
%-Anteil ΣPCB_{part}	%	70%	73%	48%	43%	90%
Elimination Σ PCB_{ges}	**%**			**28%**	**32%**	**18%**
Elimination Σ PCB_{part}	**%**			**49%**	**49%**	**-4%**
Elimination Trübung	**%**			**97,3%**	**97,5%**	

Von der Konzentration ΣPCB_{ges} wurden im Mittel in den Tiefenfiltern ca. 30 %, im K-S-Filter ca. 20 % entfernt. Durch die Membranfiltration der mit 0,09 bzw. 0,08 FNU sehr gering getrübten Proben wurde die PCB-Konzentration nochmals halbiert, so dass definitionsgemäß 49 % als partikulär gebunden entfernt wurden. Die deutlich niedrigere Konzentration der ΣPCB_{gel} im K-S-Filtrat ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass es Adsorptionseffekte an den mit auf den Membranfiltern abgeschiedenen Trübstoffpartikeln gab, da in diesen Proben die Trübung meist deutlich höher war als im Filtrat S1 und S2. Diese Adsorption kann auf dem Weg des Wassers nach dem Verlassen der Sandschüttung oben im K-S-Filter bis zur Entnahmestelle erfolgt sein, die Elimination der Summe Σ PCB_{ges} war jedenfalls tendenziell etwas schlechter als in den Festbettfiltern S1 und S2. Durch diesen Effekt ergibt sich dann auch ein negativer Wert für die Entfernung der ΣPCB_{part} mit dem K-S-Filter. Durch Sorption von PCBs an Trübstoffen oder auch am Membranfiltermaterial wird mehr PCB dem partikulär gebundenem Anteil zugerechnet, als im Zulauf an partikulär gebundenem vorhanden war.

In der Gesamtschau unter Berücksichtigung der kontinuierlich gemessenen Betriebsdaten sowie der Bewertung der Partikelanalytik ergibt sich folgendes Fazit:

- Die Festbett-Tiefenfiltration über eine Sand oder ein Mehrschicht-Filterschüttung war zur Entfernung von Partikeln aus dem Grubenwasser während der gesamten Versuchsdauer von 10/2018 bis 3/2019 sehr gut geeignet. Es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Filterschüttungen.

- Die kontinuierliche Sandfiltration war zur Entfernung von Partikeln aus diesem stark anoxischen Grubenwasser weniger gut geeignet, da die Ablauftrübung höher war und auch der Abwasseranfall vergleichsweise sehr hoch war. Dies ist wichtig, da die Feststoffe ja auch mittels entsprechend zu dimensionierender Verfahren aus diesem schlammhaltigen Filterspülwasser abgetrennt werden müssten, um sie zu entsorgen.
- Die Gesamtkonzentration an PCB (ΣPCB_{ges}) konnte mit den Filtrationsverfahren nur um ca. 30 % verringert werden.Nach Sichtung der Unterlagen aus vorlaufenden Analysen (MUNLV_2 (2018)) und nachträglichen IWW-Labor-Versuchen zum Verbleib von PCB-Kongeneren bei der Probenfiltration über Membranfiltermaterial aus Cellulosenitrat ist es wahrscheinlich, dass am Standort Haus Aden ein zuvor unterschätzter Teil der PCBs im Grubenwasser nicht an Partikel gebunden ist. Siehe hierzu auch Kapitel 7. Dies ist letztendlich sehr wahrscheinlich dem erfreulichen Umstand geschuldet, dass – im Vergleich zu Grubenwässern aus dem aktiven Bergbau – die Feststoffkonzentrationen im zu Tage geförderten Grubenwasser durch Sedimentation in den Untertage-Systemen schon vergleichsweise gering sind, so dass bei einer Messung der Gesamt-Konzentration nun die gelösten PCBs dominieren.
- Die bei den Pilotversuchen nun erstmals praktizierte Tiefenfiltration von Grubenwasser über körnige Materialien eliminiert sehr wahrscheinlich spätestens nach einigen Wochen Einarbeitungszeit keine oder nur sehr wenige Anteil an gelöstem PCB. Deshalb werden hier nun vergleichsweise hohe Konzentrationen $\Sigma PCB_{Filt,ges}$ in partikelarmem Wasser gefunden. Filtriert man nun dieses Wasser trotz einer Trübung unter 0,1 FNU noch über einen Cellulosenitrat-Membranfilter, werden sehr wahrscheinlich gelöste PCB-Kongenere durch Adsorption an die Membranfilter eliminiert und so fälschlicherweise dem partikelgebundenem Anteil zugerechnet (siehe auch Kap. 7).

6.3.5 Überlegungen zur Plausibilität der Ergebnisse

Für die im Hinblick auf die Erwartungen einer weitestgehenden PCB-Entfernung durch Elimination der Partikel überraschend geringe PCB-Elimination wurden mit den Beteiligten folgende mögliche Gründe diskutiert:

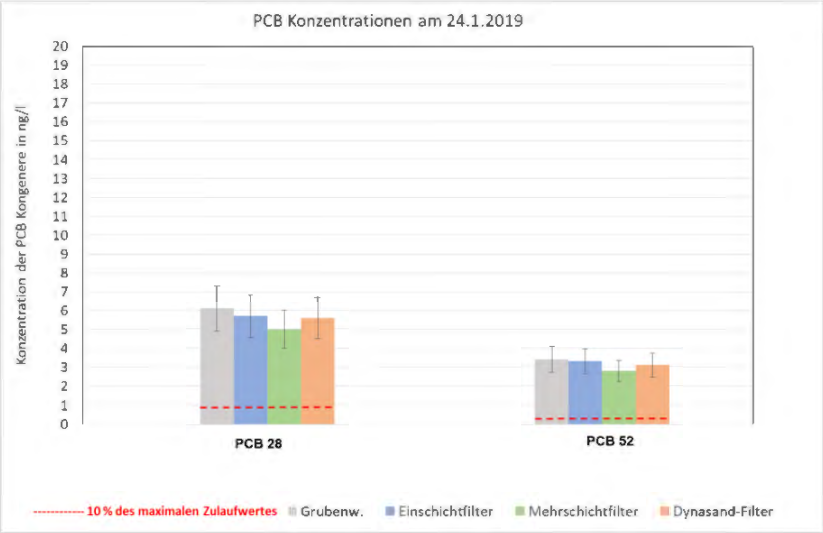
a) Die Messabweichungen bei der Spurenanalytik im Grenzbereich der technischen Möglichkeiten sind so erheblich, dass beim Vergleich von Messwertdifferenzen durch Fehlerfortpflanzung erhebliche Abweichungen auftreten, die zu einer Fehlinterpretation der Messwerte führen.

b) Die PCBs werden auf sehr kleinen Partikeln mit einem Durchmesser unterhalb der Erfassungsgrenze des Partikelzählgerätes von 0,7 µm, aber oberhalb von 0,45 µm mit dem Filtrat aus den Filtern ausgetragen.

c) Die PCBs sind nicht zum Großteil an Partikel gebunden sondern liegen zu einem relevanten Anteil gelöst im Grubenwasser vor und dieser Anteil kann mit der auf Partikelentfernung basierenden Aufbereitungstechnik Tiefenfiltration nicht entfernt werden. Bei der Filtration über Cellulosenitrat-Membranfilter zur definitionsgemäßen Bereitstellung einer Probe die nur noch gelöste Stoffe (Definition: < 0,45 µm Partikeldurchmesser) enthält, wird jedoch ein Teil der gelösten PCBs eliminiert und damit dem partikulären Anteil zugerechnet. Siehe hierzu auch Kap. 7. So könnte auch bei vorangegangenen Untersuchungen am Standort Haus Aden der Eindruck entstanden sein, dass die PCBs im Grubenwasser überwiegend in partikulär gebundener Form vorliegen

.Zu a) wurden folgende Berechnungen und Überlegungen angestellt: Auf der Basis der in Kap. 2.1 erläuterten Ausführungen zur erweiterten Messunsicherheit wurde für alle Konzentrationen der Messung PCB_{ges} die Annahme von U = ± 20 % des Messwertes angewandt und die Ergebnisse wurden als Diagramme mit Informationen zur erweiterten Messunsicherheit in

Anhang 3 zusammengestellt. Als Beispiel ist in Abbildung 16 die Auswertung für die Probenahmetermine 24.1.2019 und 7.3.2019 dargestellt.



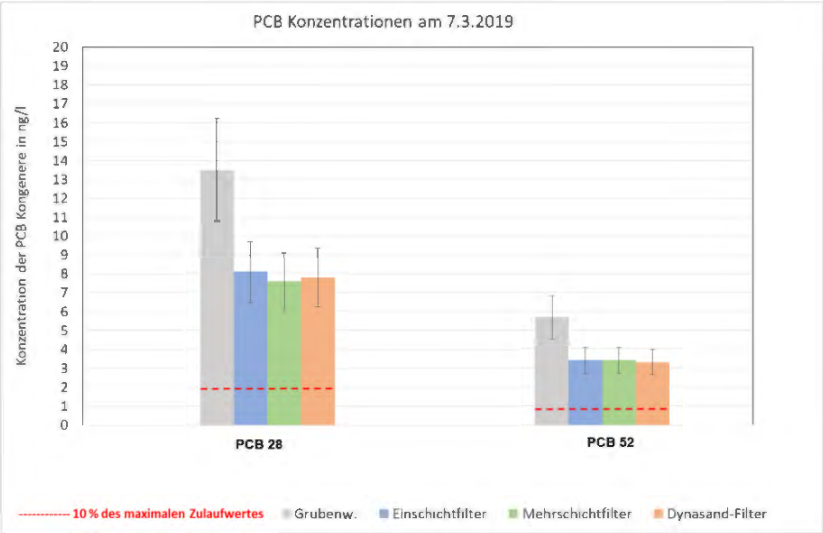


Abbildung 16: Beispiele für die Darstellung der erweiterten Messunsicherheit mit und ohne Überlappung der Vertrauensbereiche

Zusätzlich ist zur Kennzeichnung eines Wertes von 10 % der aktuellen PCB-Konzentration im Grubenwasser (entsprechend 90 % Elimination analog Trübungselimination) incl. Abweichung nach oben innerhalb des Vertrauensbereiches eine rote Linie eingezeichnet. In Abbildung 16 ist für den 24.1.2019 zu erkennen, dass sich die Vertrauensbereiche überlappen, d.h. es kann nicht klar gezeigt werden, dass sich die PCB-Konzentration überhaupt verringert hat. Für den 7.3.2019 ist wiederum klar zu erkennen, dass eine signifikante Entfernung stattfand. Solche Ergebnisschwankungen lassen sich bei Messungen im Ultra-Spurenbereich von wenigen ng/l nicht immer vermeiden Man kann jedoch an der

eingezeichneten roten Linie klar erkennen, dass - auch unter Berücksichtigung der erweiterten Messunsicherheit - die Verringerung der PCB-Konzentrationen in keinem der beiden Beispiele mit der Verringerung der Trübung bzw. der äußeren Oberfläche der Partikel von 90 % und deutlich darüber korreliert. Dazu wäre eine Überlappung der Vertrauensbereiche mit der gezeigten Linie zu erwarten.

Die Möglichkeit b) ist ausgesprochen unwahrscheinlich. Die Auswertung der Partikelanalysen bei verschiedenen Filterläufen hat gezeigt, dass immer über 95 % der Gesamt-Partikel-Oberfläche im Grubenwasser entfernt werden und dass tendenziell der größere Teil der Gesamt-Oberfläche in den Filtraten von Partikeln mit einem Durchmesser von über 10 µm gebildet wird. Damit ist es sehr unwahrscheinlich, dass 40 bis 55 % der in den Filtraten der Pilotfilter gemessenen PCBs durch mechanische Abtrennung einer Partikelfraktion zwischen 0,7 µm und 0,45 µm in einem Membranfilter eliminiert werden.

Die für IWW wahrscheinlichste Ursache ist c). Den IWW-Fachleuten ist aus bisherigen Arbeiten bekannt, dass insbesondere hydrophobe hochchlorierte Wasserinhaltsstoffe auf dem Weg von der Probenahmestelle bis zur eigentlichen Analyse im Analysenapparat an vielen Oberflächen sorbieren können und so – wenn sie nicht mehr gezielt desorbiert werden – aus dem System verschwinden und nicht mit analysiert werden.

IWW hatte die Membranfiltrationsmethode zur Differenzierung von gelösten und partikulär gebundenen PCBs gewählt, da letztendlich für eine Momentanbeprobung keine andere Methode zur Verfügung stand und diese in vorlaufenden Untersuchungen bei den wenigen durchgeführten Untersuchungen ebenso gewählt worden war. Bei diesen Untersuchungen zum Thema PCB in Grubenwässern waren weit überwiegend PCB-Gehalte von Feststoffproben analysiert worden, die durch Sedimentation oder Zentrifugation aus dem Grubenwasser gewonnen worden waren. Mit der Sedimentation wird jeweils nicht die gesamte Partikel-Fracht entnommen und der Betrieb einer effektiveren Durchlaufzentrifuge am Versuchsstandort wäre zu aufwändig gewesen. Zudem hätte man aufgrund des geringen Feststoffgehaltes im Filtrat der Filtersäulen a) zu wenig Probenmasse erhalten und diese b) bei der Entnahme nicht vor Luftzutritt und damit Bildung von elementarem Schwefel schützen können. Auch so wäre jedenfalls keine genaue Bestimmung der in den Pilotfiltern entfernten partikulär gebundenen PCBs möglich gewesen. In nachfolgenden Laboruntersuchungen zu einer möglichen Interaktion zwischen gelösten PCB und den verwendeten Cellulosenitratfiltern (vgl. Kap. 7) wurden deutliche Hinweise auf eine Adsorption von PCB ans Filtermaterial gefunden, sodass diese Methodik zur Differenzierung aufgegeben werden musste. Darüber hinaus ergibt sich daraus, und aus den Diskrepanzen

bei der Untersuchung der Filtrate der Filter S1 und S2 nach Membranfiltration, der Schluss, dass ein höherer Anteil an gelöstem PCB im Grubenwasser vorliegen könnte (vgl. Kap. 7).

7 Zusatzuntersuchungen zur Plausibilität der Analysenergebnisse

Aufgrund der bereits diskutierten, unplausibel weit reichenden Elimination von PCBs aus schon sehr trübstoffarmen Proben mittels Membranfiltration wurden die Vermutung von Sorptionseffekten im Labor im Rahmen der weiteren Untersuchungen am Standort Ibbenbüren näher geprüft. Hierbei wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

- Bereitstellung von zwei klaren Versuchswässern sehr unterschiedlicher Art:
  - Filtrat aus der Versuchsanlage Ibbenbüren mit sehr hohem Salzgehalt und sehr geringer Trübung. (Anmerkung: Zum Zeitpunkt der Entnahme der Probe war die PCB-Konzentration in den Filtraten in vorangegangenen Analysen schon über mehr als 4 Wochen sehr gering gewesen (ΣPCB_{ges} < 0,6 ng/l), so dass auch hier von sehr niedrigen Konzentrationen ausgegangen wurde)
  - Vergleichsweise weiches, sehr DOC-armes und gering getrübtes Trinkwasser
- Dotierung von sechs 2-Liter-Probenflaschen mit je 10 ng/l PCB-Kongeneren der Ballschmiter-Gruppe (Lösungsmittel: Aceton)
- Aufarbeitung von je drei der sechs Flascheninhalte mittels Cellulosenitrat-Membranfiltration und damit Erarbeitung von Membranfiltrat-Proben
- Untersuchung aller sechs Proben pro Wasserart nach der im Anhang 1 beschriebenen Analysenmethode incl. Zugabe von internem Analysenstandard (C13 markierte PCB-Kongenere) und des Extraktionsmittels Hexan

Die Ergebnisse dieser Zusatzuntersuchung sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse von Laboruntersuchungen zur Sorption von PCBs bei der Probenaufarbeitung mittels Membranfiltration

Aufarbeitung und Analyse nach Dotierung ohne Cellulosenitrat-Membranfiltration												
	Extrem DOC-armes Trinkwasser dotiert mit jeweils 10 ng/l Kongener						Filtrat aus FestbettTiefenfilter VA Ibbenbüren dotiert mit jeweils 10 ng/l Kongener					
Probe Nr.	1	2	3	Mittelwert	STABW	Wiederfindung	1	2	3	Mittelwert	STABW	Wiederfindung
PCB 28	8,53	8,36	8,27	8,39	0,13	84%	8,73	8,74	9,01	8,83	0,26	88%
PCB 52	8,83	8,76	8,70	8,76	0,07	88%	9,26	9,07	9,37	9,23	0,38	92%
PCB 101	8,69	8,83	8,73	8,75	0,07	87%	8,71	8,36	9,09	8,72	0,39	87%
PCB 153	9,11	9,24	8,43	8,93	0,43	89%	8,73	8,84	9,51	9,03	0,68	90%
PCB 138	9,72	9,20	8,95	9,29	0,39	93%	10,08	8,43	9,92	9,48	0,70	95%
PCB 180	9,67	9,28	9,14	9,36	0,28	94%	9,58	8,57	9,61	9,25	0,59	92%
Aufarbeitung und Analyse nach Dotierung und Cellulosenitrat-Membranfiltration												
	Extrem DOC-armes Trinkwasser dotiert mit jeweils 10 ng/l Kongener						Filtrat aus Festbett-Tiefenfilter VA Ibbenbüren dotiert mit jeweils 10 ng/l Kongener					
Probe Nr.	1	2	3	Mittelwert	STABW	Wiederfindung*	1	2	3	Mittelwert	STABW	Wiederfindung*
PCB 28	1,89	2,67	3,15	2,57	0,63	31%	3,96	1,23	1,31	2,17	1,55	22%
PCB 52	3,33	3,83	4,60	3,92	0,64	45%	4,77	1,62	1,93	2,77	1,74	28%
PCB 101	1,09	1,50	1,91	1,50	0,41	17%	2,44	0,85	0,58	1,29	1,01	13%
PCB 153	0,44	0,79	0,97	0,73	0,27	8%	2,31	0,80	0,66	1,26	0,91	13%
PCB 138	0,42	0,78	0,86	0,69	0,24	7%	2,24	0,94	0,76	1,31	0,81	13%
PCB 180	0,51	0,84	0,93	0,76	0,22	8%	2,20	0,78	0,67	1,22	0,85	12%

Wiederfindung*: Bezogen auf die Dosis von 10 ng/l pro Einzelkongener

Bei der Probenaufarbeitung ohne Filtration wurden in etwa 90 % der dotierten PCB-Kongenere wiedergefunden. Für diesen Teil der Untersuchung wird der Verlustanteil von ca. 10 % darauf zurückgeführt, dass zwischen der Dotierung und Vermischung und der Zugabe der internen Standards und des Extraktionsmittels versehentlich ca. 1 h Zeit lag. In diesem Zeitraum könnten die PCBs schon zu einem geringen Teil irreversibel an die Flaschenwand adsorbiert worden sein.

Es ist ausgesprochen deutlich zu erkennen, dass nach der Filtration mit Filtrationszeiten von 2,4 bis 3 Minuten nur noch Anteile zwischen 45 % und 8 % einzelner Kongenere wiedergefunden wurden. Die Wiederfindung für die für die Versuche relevanten Kongenere 28 und 52 lag in der Größenordnung von 25 bis 45 %. Mit zunehmender Anzahl von Chloratomen im Molekül wurden die PCB-Konzentrationen bei der Membranfiltration immer weiter verringert, obwohl die Wässer im technischen Sinne sehr trübungsarm waren.

Mit diesen Untersuchungen wurde nun die Vermutung bestätigt, dass bei der Probengewinnung durch Cellulosenitrat-Membranfiltration von schon filtriertem Wasser aus den Filterabläufen und sicher auch durch Cellulosenitrat-Membranfiltration von Grubenwasser, gelöste PCBs in erheblichem Ausmaß aus dem Probenwasser entfernt werden.

Für die Untersuchungen in Ibbenbüren wurden deshalb keine Proben mehr mittels Membranfiltration aufgearbeitet.

Fazit: Für die Differenzierung der PCB-Gehalte von schwebstoffhaltigen Grubenwässern in einen gelösten und einen partikulär gebundenen Anteil bei einer Momentanbeprobung steht noch kein zuverlässiges Verfahren zur Verfügung. Hier ist noch Entwicklungsarbeit für ein Verfahren zur Probengewinnung und Aufarbeitung nötig, für die auch auf die Erfahrungen aus den Filtrationsversuchen selbst zurückgegriffen werden kann.

8 Zusatzuntersuchungen von Filtrationsrückständen und Filtermaterialien

8.1 Zusatzuntersuchungen abfiltrierbare Stoffe

Zur Vervollständigung der Informationen zur Grubenwasserbeschaffenheit wurden im letzten Versuchsmonat auch Messungen der Konzentration abfiltrierbarer Stoffe durchgeführt. Hierzu wurden vorgetrocknete und ausgewogene Glasfaserfilter mit einer nominellen Trenngrenze von 1 µm zur Trennung der abfiltrierbaren Stoffe von Grubenwasser direkt vor Ort in Filterhalter eingebaut und online mit dem im Grubenwasser anstehenden Druck solange betrieben, bis kein Wasser mehr passieren konnte. Die Wassermenge bis zum Ende des Filtrationsvorgangs wurde mittels einer Waage erfasst. Zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten war dieser Aufangbehälter weitestgehend abgedeckt. Die nach Beendigung der Glasfaserfiltration entnommenen Filtermaterialscheiben wurden abgedeckt transportiert und im IWW auf einer Thermogravimetriewaage ausgewogen. Hierbei wurden die Feuchte und die Gewichtszunahme der Filter durch die abfiltrierten Stoffe ermittelt. Wegen des hohen Salzgehaltes wurde ein mit dem Wassergehalt korrelierender Anteil an Salz herausgerechnet. Hierfür wurden die Daten der jeweils zeitnah ermittelten Grubenwasserbeschaffenheit zu Grunde gelegt. Die Ergebnisse mit allen Berechnungsdaten sind in Tabelle 14 zusammengestellt:

Tabelle 14: Messergebnisse "Abfiltrierbare Stoffe" Haus Aden

Zeitraum der Probengewinnung	12.03. bis 13.03.2019	13.03. bis 14.03.2019	14.03. bis 15.03.2019	21.03. bis 22.03.2019	22.03. bis 25.03.2019	25.03. bis 27.03.2019	27.03. bis 29.03.2019
Gewicht Auffangbehälter leer [kg]	1,625	1,647	1,678	1,63	1,616	1,62	1,633
Gewicht Auffangbehälter voll [kg]	26,14	33,026	25,031	22,85	34,843	29,454	27,454
Differenz nach Waage in [l]:	24,515	31,379	23,353	21,22	33,227	27,834	25,821
Filter nass [g]	2,244	1,999	2,112	2,419	2,419	1,928	2,924
Trockengewicht Schaale + Filter vorher [g]	1,8638	1,8588	1,878	1,8742	1,8776	1,8766	1,866
Trockengewicht Schaale + Filter nachher [g]	1,8889	1,885	1,907	1,898	1,91	1,897	1,908
Differnz = AFS [g]	0,0251	0,0262	0,029	0,0238	0,0324	0,0204	0,042
Differnz = AFS [mg]	25,1	26,2	29	23,8	32,4	20,4	42
Wassergehalt [ml]	0,36	0,11	0,21	0,52	0,51	0,03	1,02
Salzanteil an den AFS [mg	3,52	1,13	2,03	5,16	5,04	0,31	10,07
AFS netto ohne Salzanteil [mg]	21,58	25,07	26,97	18,64	27,36	20,09	31,93
Abfiltrierbare Stoffe [mg/l]	1,02	0,83	1,24	1,12	0,98	0,73	1,63
Abfiltrierbare Stoffe (netto) [mg/l]	0,88	0,80	1,15	0,88	0,82	0,72	1,24
Abfiltrierbare Stoffe (netto) [mg/l]						**Mittelwert**	**0,93**

Die Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen aus den Einzelmessungen lagen mit 0,72 bis 1,24 mg/l sehr nahe beieinander, der Mittelwert lag bei 0,93 mg/l. Die zeitliche Stabilität der Konzentrationen war aufgrund der in der Regel stabilen Trübungen des Grubenwassers zu erwarten gewesen. Die Konzentrationen sind auch plausibel. Messungen bei Voruntersuchungen in 2017 hatten eine Schwebstoffkonzentration von 2,3 mg/l ergeben. Bei den Untersuchungen des LANUV zwischen 2015 und 2019 lagen die Konzentrationen der mit einer Zentrifuge abgetrennten Stoffe zwischen 0,5 und 1,1 mg/l und im Mittel (n=10) bei 0,7 mg/l (lanuv.nrw.de, 2019)

8.2 Zusatzuntersuchungen abfiltrierter Stoffe

Nach Optimierung des Versuchsbetriebs wurden ab Anfang 2019 bei verschiedenen Filterspülungen die schlammhaltigen Filterspülwässer aufgefangen und über einen Zeitraum von mehr als 24 h sedimentiert. Das Klarwasser wurde abgezogen und der feuchte Schlamm wurde zur weiteren Untersuchung an ein externes Labor gesandt. Dort wurden die Feststoffezunächst abzentrifugiert und sowohl nach den Parametern der Deponieverordnung als auch nur auf PCBs untersucht. Die Ergebnisse der PCB-Analysen sind mit den Randbedingungen der Probengewinnung in Tabelle 15 zusammengestellt. Die Summe der Konzentrationen der sechs PCB-Kongenere der Ballschmiter Gruppe lag sehr stabil in einer Größenordnung von 0,22 bis 0,30 mg/kg TR und damit sehr nah an den vom LANUV im

Zeitraum von 2015 bis 2017 an zentrifugierten Proben ermittelten Konzentrationen von 176 µg/kg (lanuv.nrw.de, 2019, Mittelwert aus n=10 Proben 2015 bis 2017 durch IWW berechnet). Die Masse der im Filterlauf jeweils abfiltrierten Stoffe wurde bilanziert aus der mittleren Trübung während des jeweiligen Filterlaufs und dem über mehrere Filterläufe ermittelten Näherungswert für den Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (Tabelle 14) pro gemessener Trübungseinheit.

Tabelle 15: Messergebnisse "PCB" in abfiltrierten Stoffen Haus Aden

Gewinnungszeitraum Schlamm		11.1. - 24.1.	25.2. - 28.2.	12.3. - 14.3.	25.3. - 29.3.	25.3. - 29.3.
Filterlauf Nr.		4	7	9	12+13	12+13
Schlamm aus Spülung von Filter		S1+S2	S1+S2	S1+S2	S1	S2
Summe abfiltrierte Stoffe im Filterlauf (bilanziert)	g	295,9	65,7	47,2	59,1	57,4
PCB. Nr. 28 im Schlamm	mg/kg TR	0,0983	0,114	0,140	0,111	0,171
PCB. Nr. 52 im Schlamm	mg/kg TR	0,123	0,114	0,145	0,111	0,128
Summe PCB im Schlamm	mg/kg TR	0,2213	0,228	0,285	0,222	0,299
IWW-Bilanzierung						
Filtratvolumen zur Schlammmasse	m³	346	72	53	69	63
PCB Fracht	mg	0,065	0,015	0,013	0,013	0,017
Abfiltrierbare Stoffe (rückgerechnet)	mg/l	0,86	0,91	0,90	0,86	0,91
Summe PCB-Konzentration (rückgerechnet)	**ng/l**	**0,19**	**0,21**	**0,26**	**0,19**	**0,27**

Die so zurückgerechneten Konzentrationen an partikelgebundenen PCB-Kongeneren der Ballschmiter Gruppe im Grubenwasser lagen bei 0,19 bis 0,27 ng/l. Auch diese Werte passen sehr gut zu den vom LANUV bereitgestellten Daten mit Werten von 0,06 bis 0,29 ng/l mit einem Mittelwert von (0,12 ng/l). Diese Werte wurden von IWW aus Einzelmesswerten für die Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen und den zugehörigen PCB-Gehalten der abfiltrierbaren Stoffe berechnet (lanuv.nrw.de, 2019).

Die auf diese Weise über die Schlammuntersuchungen zurückgerechneten Konzentrationen an partikelgebundenem PCB im Grubenwasser sind deutlich geringer, als die 3,6 bzw 4,0 ng/l **(ΣPCB_{ges})** um die die Gesamtkonzentration in den Festbett-Tiefenfiltern bei den Pilotversuchen im Mittel verringert wurde. Diese Differenz kann hier nicht weiter aufgeklärt werden. Es ist denkbar, dass auch über die Einfahrphase hinaus noch eine Sorption am Material der Tiefenfilter stattfand. Letzendlich wären hier weitere Forschungsarbeiten erforderlich, um genauere Informationen über die Art des Transports von PCB in Wasser zu erlangen.

Kommentar [DS1]: Dieser Punkt muss noch offen bleiben, bis die Analysen der Materialien vorliegen.

9 Untersuchungen am Standort Ibbenbüren

9.1 Rahmenbedingungen am Standort Ibbenbüren

Am Standort Ibbenbüren wurden nur die IWW-Pilotanlage mit den Filtersäulen S 1 und S 2 und die erforderlichen Zusatzapparate eingesetzt (Siehe Kap. 4.2). Es wurde zunächst mit zwei Mehrschicht-Filterschüttungen begonnen, da die Mehrschichtfiltration bei den dort höheren Gehalten an abfiltrierbaren Stoffen eine längere Laufzeit und ggf. auch eine geringere Filtrattrübung erwarten ließ. Die Versuchsanlage wurde im April 2019 aufgebaut und am 15.4.2019 in Betrieb genommen. Bis zum 19.7.2019 wurden folgende Änderungen durchgeführt:

1. Umbau einer Filtersäule von einem Mehrschichtfilter (Anthrazit + Quarz-Filtersand, Korngruppe II) auf einen Einschicht-Sand-Filter incl. Anpassung des Spülprogrammes des Einschicht-Filters. Dies war notwendig geworden, nachdem an Untersuchungsergebnissen der Filtermaterialien nach Abschluss der eigentlichen Filtrationsversuche auf Haus Aden erkannt worden war, dass im eingesetzten Anthrazit PCB nachweisbar war und auch in Ibbenbüren die Möglichkeit bestand, dass Ergebnisse der vergleichsweise kurz laufenden Versuche hätten beeinträchtigt werden können. Eine Mehrschichtfilterschüttung wurde beibehalten, um einen Vergleich mit der Einschicht-Filtration zu ermöglichen.
2. Installation eines zweiten Auffangbehälters für das schlammhaltige Filterspülwasser zur getrennten Sedimentation und Abtrennung des Schlammes aus beiden Filtern.

Die Betriebszeiten mit den verschiedenen Filtermaterialien sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Aufgrund der oben beschriebenen Erkenntnisse zur Membranfiltration bei der Abtrennung von Partikeln aus Wasserproben wurden hier nur Gesamt-Proben entnommen und analysiert.

9.2 Auswertung der kontinuierlich erfassten Daten

Abbildung 17 gibt einen Überblick über die Daten für Durchfluss, Trübung und Druckverlust über den gesamten Versuchszeitraum. Im unteren Detaildiagramm ist die Trübung nur für die Filtrate mit einem auf 1 FNU verringerten Skalenendwert dargestellt und die Differenzdrücke sind in den Darstellungsumfang aufgenommen.

An den stabilen konstanten Linien für den Durchfluss der beiden Filtersäulen lassen sich die Abschnitte mit einer Soll-Filtergeschwindigkeit von 10 m/h (452 l/h) und 15 m/h (675 l/h) erkennen. Zwischen dem 2.7.2019 und dem 4.7.2019 war Luft in die Rohwasserpumpe

eingedrungen, so dass der Soll-Durchfluss nicht erreicht werden konnte. Auf gelegentliche, die Pumpe jedoch nicht störende, Lufteinschlüsse sind auch die starken Schwankungen der Trübungswerte für das Rohwasser zwischen dem 18.6.2019 und dem 22.6.2019 zurückzuführen.

Vom 2.5.2019 bis zum 7.5.2019 trat in der Datenaufzeichnung eine Störung auf. Mit sehr großer Wahrscheinlichkeit hat die Versuchsanlage selbst in diesem Zeitraum störungsfrei funktioniert.

Die Rohwassertrübung lag während des weitaus größten Zeitraums der Versuche zwischen 10 und 20 FNU mit einem Mittelwert im Zeitraum der ausgewerteten Filterläufe 3 bis 15 von 14 FNU.

Die Trübung der Filtrate von deutlich unter 0,1 FNU war im Vergleich mit Erfahrungswerten von IWW für die Elimination von bereits oxidierten Eisenanteilen bei der Enteisenungsfiltration in Trinkwasserwerken ausgesprochen gering und verringerte sich jeweils mit zunehmender Filterlaufzeit immer mehr, so dass – neben der Laufzeit – als nächstes Kriterium der Differenzdruck als Abbruchkriterium für den Filterlauf in Frage gekommen wäre. Die sehr gute Elimination der Trübung ist wahrscheinlich auf die hohe Salzkonzentration zurückzuführen. Fachkollegen im IWW berichten von ähnlich guten Ergebnissen bei der Flockungsfiltration von Sole-Wässern in Schwimmbädern. Insofern kann für ein Ziel der Untersuchungen, die Prüfung der Partikelentfernung aus stark salzhaltigem Grubenwasser, ein sehr positives Signal gegeben werden. In Abbildung 18 ist beispielhaft für alle Filterläufe der Filterlauf für beide Filtersäulen vom 29.5.2019 – 6.6.2019 dargestellt (siehe auch Lauf 7 in Tabelle 16).

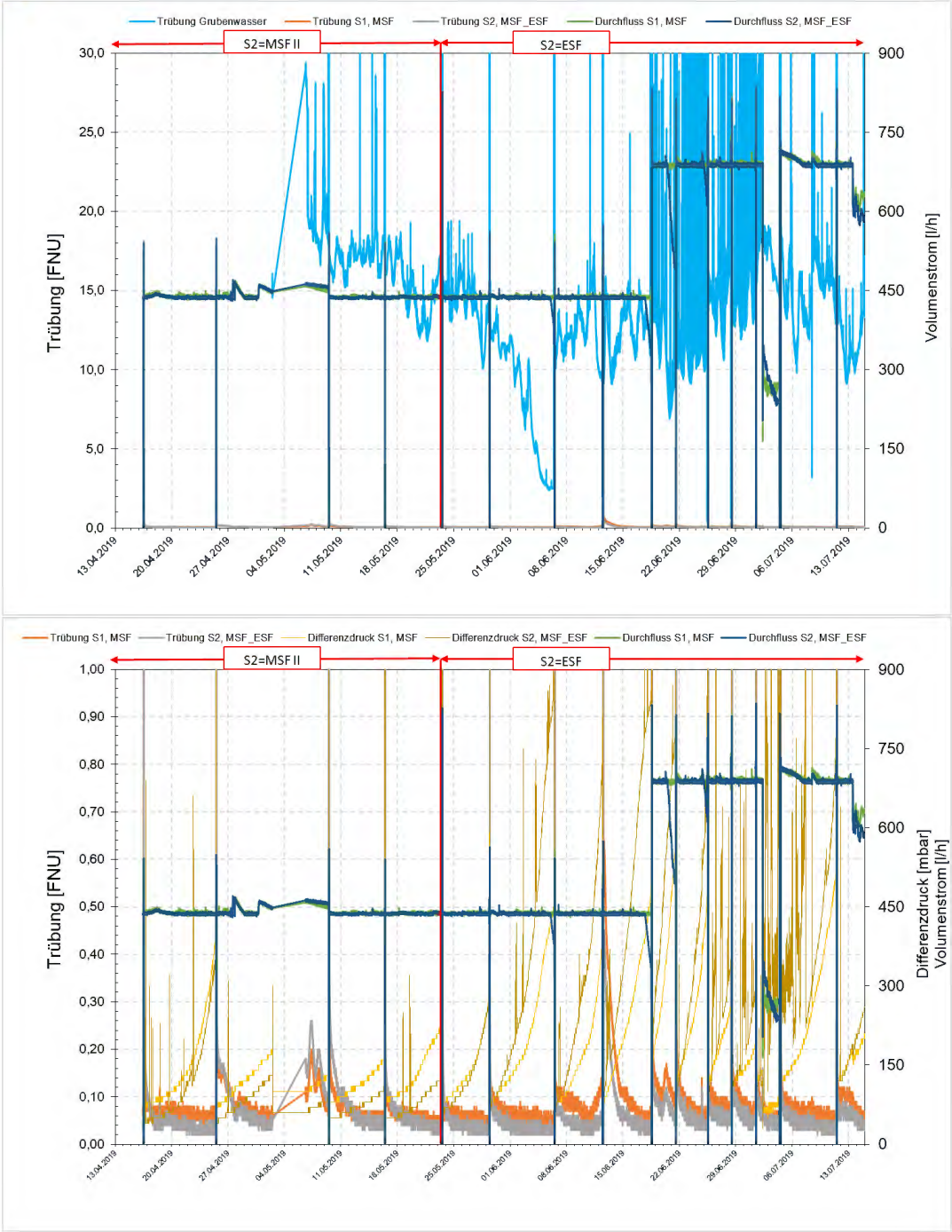


Abbildung 17: Filterlaufdiagramme für Ibbenbüren vom 13.4.bis 15.07.2019 (Überblick)

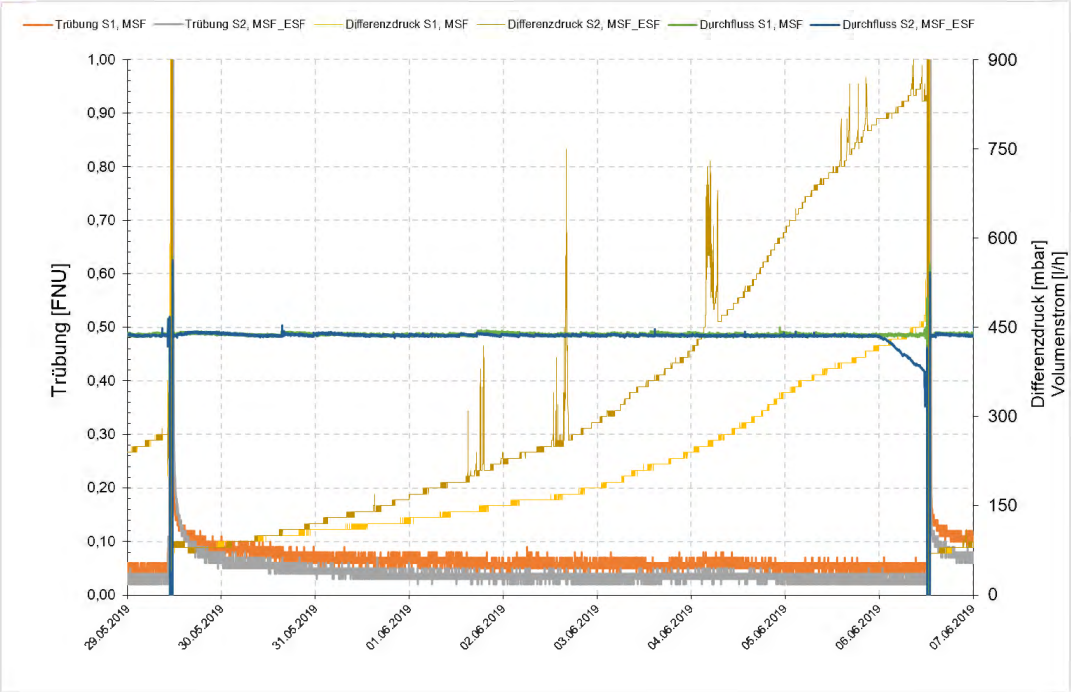


Abbildung 18: Filterlaufdiagramme für Ibbenbüren vom 29.5.2019.bis 7.6.2019

Die Volumenströme wurden konstant und störungsfrei auf den Sollwert geregelt. Die Trübung der Filtrate sank von einer schon sehr geringen Start-Trübung von ca. 0,25 FNU in wenigen Stunden auf unter 0,1 FNU und dann langsam immer weiter bis auf 0,03 bis 0,04 FNU, d.h. bis nahe der unteren Grenze der Auflösung der Messgeräte. Diese Verringerung der Trübung von 10 bis 15 FNU auf sicher unter 0,05 FNU ohne Einsatz von Flockungshilfsmittel und mit einer Filterlaufzeit von über 7 Tagen kann nur als hervorragend bezeichnet werden.

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse zum Filterbetrieb im Versuchszeitraum zusammengestellt. Die Auswertung für die Trübungselimination (Filterwirksamkeit) erfolgte analog derer für die Versuche am Standort Haus Aden mittels einer Bilanzierung der Zu- und Ablauftrübung über die gesamte Filterlaufzeit.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Filterläufe

					Dosierung			Trübung Mittelwert			Trübungs-Elimination		MSF II/ ESF	MSF II/ ESF	MSF II/ ESF	MSF II/ ESF	MSF II/ ESF	MSF I	MSF I	MSF I	MSF I	MSF I	Probe-nahme PCB	Partikel-messung
Lauf Nr.	Start	Ende	Filter-laufzeit	Soll-Filter-geschwin-digkeit ESF/MSF	Soll_Dosis Flockungs-hilfsmittel	Ist-Filter-geschwin-digkeit ESF	Ist-Filter-geschwin-digkeit MSF	Rohw.	ESF	MSF	ESF	MSF	Q	vF	FLV	Start dp	Ende dp	Q	vF	FLV	Start dp	Ende dp		
			h	m/h	mg/l	m/h	m/h	FNU	FNU	FNU	%	%	m³/h	m/h	m³/m²	mbar	mbar	m³/h	m/h	m³/m²	mbar	mbar		
3	2.5.19 12:12	9.5.19 12:01	168	10		10,0	10,1	19,7	0,12	0,16	99,4%	99,2%	0,454	10,04	1.684	100	300	0,459	10,1	1.703	60	300	x	x
4	9.5.19 13:06	16.5.19 11:19	166	10		9,7	9,6	17,1	0,08	0,09	99,6%	99,5%	0,437	9,66	1.606	70	180	0,436	9,6	1.602	40	120	x	x
5	16.5.19 11:48	23.5.19 11:04	167	10		9,7	9,7	15,0	0,06	0,06	99,6%	99,6%	0,437	9,66	1.616	80	220	0,437	9,7	1.616	40	320	x	x
6	23.5.19 14:32	29.5.19 10:51	140	10		9,7	9,7	14,2	0,06	0,05	99,6%	99,6%	0,438	9,68	1.359	30	590	0,437	9,7	1.355	30	340	x	x
7	29.5.19 11:34	6.6.19 12:13	193	10		9,7	9,6	8,2	0,07	0,04	99,2%	99,5%	0,438	9,68	1.865	70	560	0,434	9,6	1.848	70	1.000	x	x
8	6.6.19 13:00	12.6.19 12:45	144	10		9,7	9,6	12,5	0,09	0,05	99,3%	99,6%	0,437	9,7	1.389	60	480	0,436	9,6	1.385	10	810	x	x
9	12.6.19 13:26	18.6.19 13:55	144	10		9,7	9,5	9,6	0,16	0,10	98,3%	99,0%	0,437	9,7	1.396	70	550	0,428	9,5	1.367	80	1.000	x	x
10	18.6.19 14:22	21.6.19 13:58	72	15		15,2	14,3	11,5	0,14	0,09	98,8%	99,2%	0,687	15,2	1.087	110	570	0,647	14,3	1.024	100	870		
11	21.6.19 14:27	25.6.19 13:18	95	15		15,2	15,1	11,8	0,09	0,07	99,2%	99,4%	0,688	15,2	1.442	120	500	0,685	15,1	1.436	100	910	x	
12	25.6.19 14:00	28.6.19 12:07	70	15		15,3	15,2	14,7	0,09	0,07	99,4%	99,5%	0,69	15,3	1.069	110	310	0,688	15,2	1.066	100	1.000	x	x
13	28.6.19 12:33	1.7.19 12:22	72	15		15,3	15,2	14,9	0,10	0,07	99,3%	99,5%	0,69	15,3	1.095	70	220	0,688	15,2	1.092	70	710		
14	1.7.19 12:46	4.7.19 13:23	73	15		8,7	8,8	18,0	0,08	0,07	99,5%	99,6%	0,394	8,7	632	20	310	0,397	8,8	637	20	1.000	x	x
15	4.7.19 13:51	11.7.19 12:39	167	15		15,4	15,3	14,8	0,07	0,05	99,5%	99,7%	0,696	15,4	2.566	110	1.000	0,694	15,3	2.559	100	1.000	x	x

Die Filterläufe 1 und 2 (15.4.2019 – 2.5. 2019) dienten der Einarbeitung des Filtermaterials, dem möglichen Abklingen einer geringen Erstadsorption an den Filtermaterialien sowie zur Behebung eventueller Störungen und wurden weder weitergehend ausgewertet noch wurden Proben zur Analyse im IWW-Labor entnommen. Zwischen Lauf Nr. 5 und Lauf Nr. 6 wurde das Filter S2 im Versuchscontainer zum Einschichtfilter (ESF) umgerüstet (ab 23.5.2019). Danach war bei vergleichbaren Laufzeiten der Druckverlust am Filterlaufende deutlich höher.

Die Trübung wurde in allen Filterläufen um über 98 % verringert, in den meisten Fällen sogar um über 99 %.

Die Filterlaufzeit lag im Zeitraum der Versuche mit einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h bei 144 h (6 d) bis ca. 190 h (8 d); bei einer Filtergeschwindigkeit von 15 m/h war die Filterlaufzeit in etwa halb so lange. Es wurden keine Überlegungen angestellt, die Filterlaufzeiten pro Filterschichtaufbau speziell zu optimieren, da die erreichten Filterlaufzeiten in der Praxis einen Betrieb mit unter 1 % Spülwasserbedarf erwarten lassen. Zudem kann außerhalb der Trinkwasseraufbereitung das Klarwasser nach der Sedimentation von schlammhaltigen Filterspülwässern in aller Regel problemlos in den Zulauf der Aufbereitungsanlage zurückgeführt werden. Eine möglichst lange Filterlaufzeit ist unter solchen Randbedingungen kein hervorgehobenes Optimierungsziel. Die zugelassene Filterlaufzeit im Versuchsbetrieb richtete sich nach praktischen Erwägungen, da die Versuchsanlage entweder einmal oder zweimal pro Woche angefahren wurde, in

Abhängigkeit von den jeweils vorangegangenen Erfahrungen und den im IWW ausgelesenen online erfassten Prozessdaten.

Als Fazit der Auswertung der online-Daten bleibt festzustellen, dass die Trübung des Rohwassers sehr erfolgreich auf in der Regel dauerhaftunter 0,1 FNU verringert wurde und dass in der Praxis problemlos realisierbare Filterlaufzeiten von mehreren Tagen erreicht wurden. Ein Betrieb mit einer Filtergeschwindigkeit von mindestens 15 m/h in der Praxis wäre möglich, so dass mit vergleichsweise hoher Filtergeschwindigkeit die Gesamt-Filterfläche für die Aufbereitung eines großen Volumenstroms möglichst klein gehalten werden kann. Aufgrund der schon sehr geringen Ablauftrübung und der auch sehr geringen Partikelkonzentrationen in den Filtraten wurde der Einsatz von Flockungshilfsmittel zur noch besseren Elimination der Schwebstoffe nicht mehr in Erwägung gezogen.

9.3 Ergebnisse der Messungen der Partikelgrößenverteilung

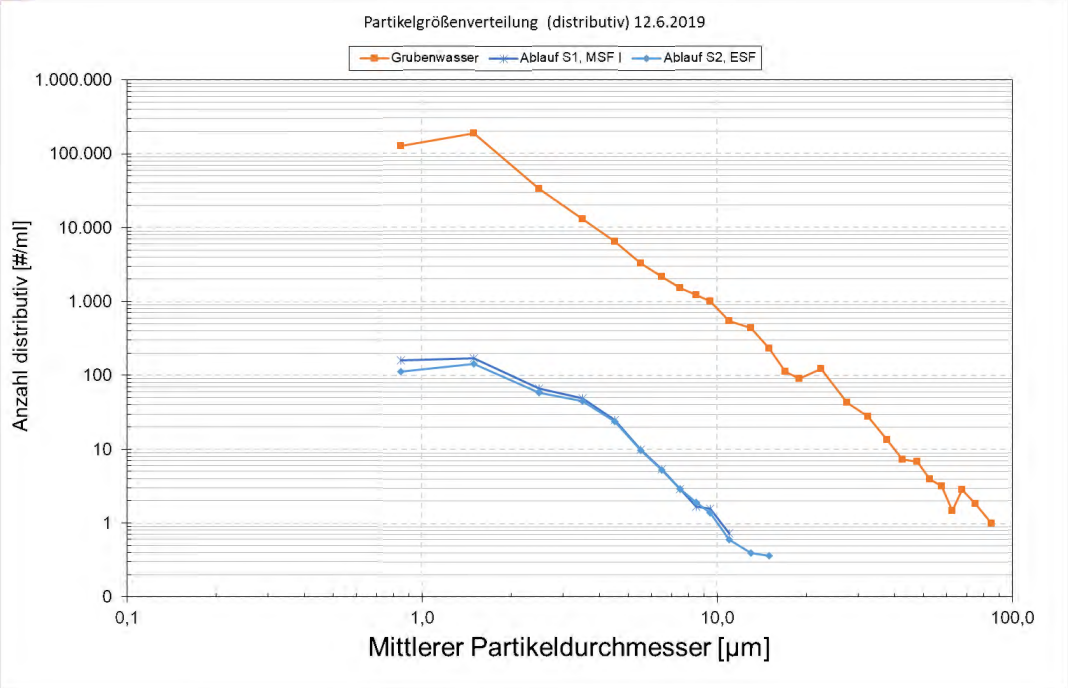
In Tabelle 16 ist mit aufgeführt, bei welchen Filterläufen jeweils eine vor-Ort-Messung der Partikelgrößenverteilung incl. der Partikelzahl im Rohwasser und den Filtraten durchgeführt wurde. In Tabelle 17 wurden die Ergebnisse für die einzelnen Termine vereinfacht zunächst nur für die Partikelzahlen (kumulativ) zusammengestellt. Nach der ersten Messung am 6.5.2019 wurde aufgrund der hohen Partikelzahl die Probe "Grubenwasser" um Faktoren zwischen 10 und 100 verdünnt. Die Verdünnung erfolgte mit ultrafiltriertem vollentsalztem Wasser. Diese Verdünnung ist bei der Angabe der Partikelzahlen berücksichtigt.

PN-Datum	Grubenwasser		Filtrat S1 MSF I	Elimination Partikel S1 MSF I	Filtrat S2 ESF (MSF II)	Elimination Partikel S2 ESF (MSF II)
kumulativ	Trübung [FNU]	#/ml (0,7 -100 µm)	#/ml (0,7 -100 µm)	[%]	#/ml (0,7 -100 µm)	[%]
06.05.2019	29,5	215.988	1290	99,4%	1615	99,3%
16.05.2019	17,5	374.222	269	99,9%	389	99,9%
29.05.2019	14,2	311.042	1673	99,5%	425	99,9%
06.06.2019	10,3	210.721	187	99,9%	176	99,9%
12.06.2019	9,5	374.601	494	99,9%	406	99,9%
18.06.2019	11,2	260.759	355	99,9%	363	99,9%
28.06.2019	16,3	404.810	1957	99,5%	965	99,8%
04.07.2019	15,0	331.740	1742	99,5%	2406	99,3%
08.07.2019	17,0	693.237	437	99,9%	1007	99,9%
11.07.2019	13,6	484.193	271	99,9%	387	99,9%
Mittelwert	**13,8**	**382.814**	**821**	**99,8%**	**816**	**99,8%**
Anm: Messung am 6.5.2019 noch ohne Verdünnung, nicht in Mittelwerteberechnung integriert Mittelwert Filtrat S2 ESF vom 6.6.2019 bis 11.7.2019						

Tabelle 17: Kurzauswertung der Partikelanalytik

Die blau hinterlegten Daten wurden noch mit dem Schichtaufbau MSF II (Mehrschichtfilter mit der Korngruppe II) ermittelt und nicht in die Mittelwertbildung für die Ergebnisse an S2 mit ESF-Aufbau einbezogen. Wie aufgrund der Entfernung der Trübung zu erwarten, wurde die Partikelanzahl von im Mittel ca. 380.000/ml auf im Mittel unter 1000 Partikel/ml verringert, ein

für eine "einfache" Festbett-Tiefenfiltration hervorragendes Ergebnis. Für die Messung am 12.6.2019 (orange hinterlegt) bei der die Partikelanzahl im Grubenwasser am nächsten am Mittelwert aller Messungen des Grubenwassers lag, wurden Abbildung 19 und Abbildung 20 erstellt.



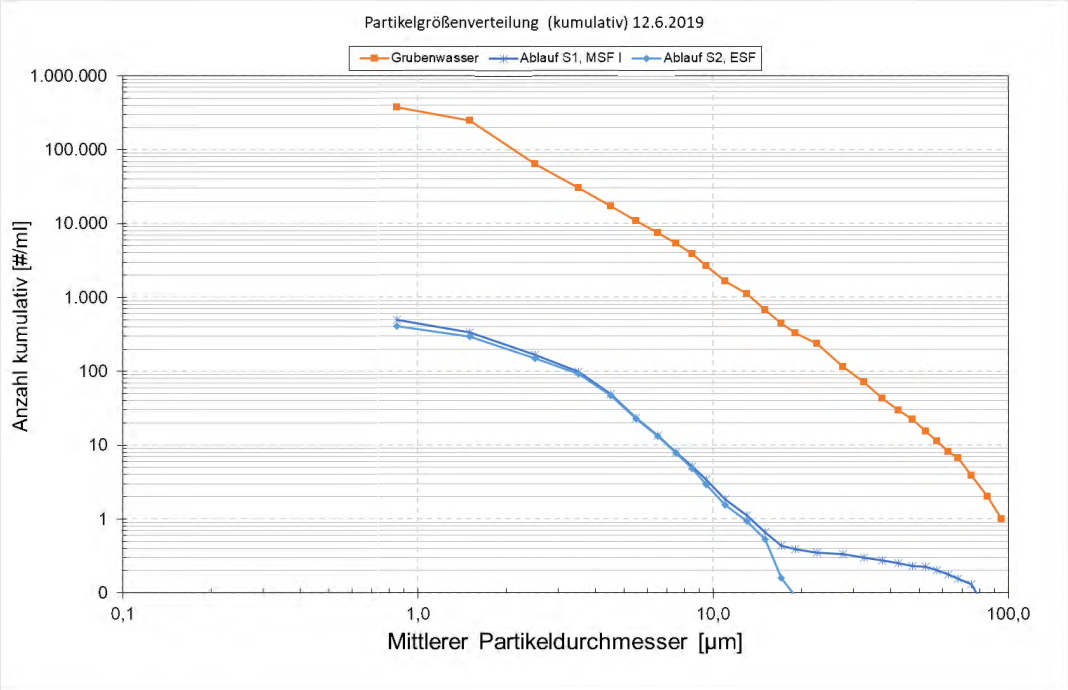


Abbildung 19: Partikelanzahlkonzentrationen und -größenverteilung für Grubenwasser und Filtrate am 12.6.2019

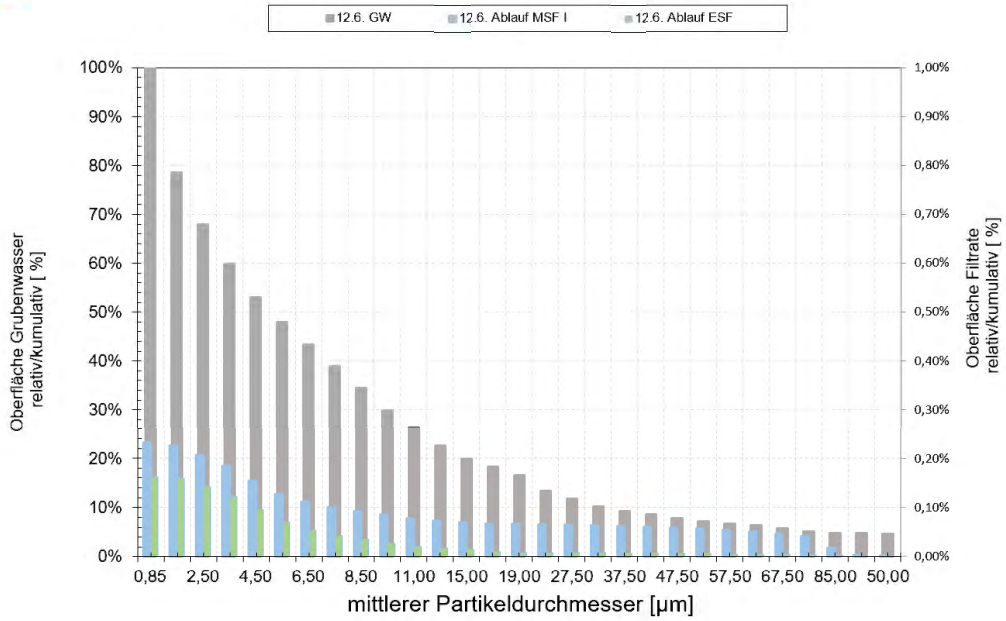


Abbildung 20: Oberflächenverteilung der Gesamt-Partikeloberfläche in kumulativ-relativer Darstellung

Mit nahezu 400.000 Partikel pro ml war die Partikelanzahlkonzentration im Grubenwasser Ibbenbüren deutlich höher, als im Grubenwasser Haus Aden. In Abbildung 19 ist zu erkennen, dass die Partikelzahlen durch die Filtration um etwa den Faktor 1000 verringert werden, das entspricht einer Elimination von 99,9 % aller Partikel. In Abbildung 20 ist die relativ-kumulative Oberflächenverteilung in Abhängigkeit vom mittleren Partikeldurchmesser dargestellt. Hierfür wurden aus den mittleren Partikeldurchmessern der einzelnen Messkanäle (z.B. 0,85 µm für den Kanal 0,7 bis 1,0 µm) und den zugehörigen Partikelzahlen unter Annahme von kugelförmigen Partikeln die Oberflächensummen für die einzelnen Partikeldurchmesser für die Filtrate und das Grubenwasser bestimmt. Die Oberflächensummen der Partikel pro Gruppe wurden jeweils durch die Oberflächensumme der Partikel des Grubenwassers der gleichen Gruppe dividiert (relativ) und dann als kumulative Darstellung aufgetragen.

Aufgrund der weitestgehenden Entfernung der Partikel und der sehr geringen relativen Oberfläche in den Filtraten wurde rechts eine 2. Ordinate mit dem Maximalwert 1% erstellt. Insgesamt verbleiben nur ca. 0,2 % der mit dem Grubenwasser eingetragenen äußeren Partikeloberfläche in den Filtraten. Im Ablauf des Einschicht-Sandfilters lag die Oberflächensumme unter 0,2 % (rechte Ordinate) derjenigen des Grubenwassers. Die Partikel wurden, wie schon anhand der Verringerung der Trübung zu erwarten war, ausgesprochen gut entfernt und auch im Ablauf des Mehrschicht-Filters lag der Wert nur wenig über 0,2 %.

Aufgrund der sehr geringen Partikelzahlen wird auf eine Diskussion eines möglichen Austrags von Partikeln unter 0,7 µm Durchmesser und einen damit ggf. möglichen PCB-Schlupf verzichtet.

Es wurde mit Labormessverfahren versucht, die Partikelgrößenverteilung auch bis unter 0,7 µm zu messen. Eine Bildung von zusätzlichen Partikeln beim Luftkontakt musste hier nicht befürchtet werden. Messungen mittels Coulter-Counter (Messprinzip: Erhöhung des elektrischen Widerstandes der Flüssigkeit in einer Kapillare durch Einzelpartikel) schlugen jedoch fehl, da auch gleichzeitig vorhandene größere Partikel über 10 µm Partikeldurchmesser das Messsystem verstopften. Für ein anderes Messsystem (Laserbeugung), das die Partikelgrößenverteilung auch für Partikel weit unter 0,7 µm - allerdings ohne einen Konzentrationsbezug – ermittelt, waren nicht genügend Partikel in den Proben vorhanden, um die Detektionsschwelle für Streulichtsignale zu überwinden. Grundsätzlich wären solche Untersuchungen mit einem speziellen Crossflow-Kreisllauf-Labormembranverfahren für die Aufkonzentrierung von Partikeln möglich.

9.4 Ergebnisse der Laboranalytik

Bei den regelmäßigen Beprobungen vor Ort wurden in aller Regel gegen Ende eines Filterlaufs kurz vor der Spülung Proben des Grubenwassers und der beiden Filtrate entnommen und im IWW Labor untersucht. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengestellt.. Auf der linken Seite von Tabelle 18 sind die Mittelwerte der Ergebnisse für den gesamten Zeitraum ab dem 6.5.2019 (Filterlauf 3) dargestellt. Ausgewertet wurden nur die Messdaten für die PCBs 28 und 52, andere PCBs wurden schon im Grubenwasser nicht nachgewiesen.

Auf der rechten Seite der Tabelle 18 wurden die Filterläufe 3 und 4 für die Mittelwertberechnung vernachlässigt, da erst ab Lauf 5 eine reine Sand-Einschicht-Filterschüttung in S2 mit untersucht wurde.

Neben den PCB-Konzentrationen wurden bei der Filtration lediglich die Konzentrationen von Eisen (deutliche Verringerung bis unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/l) und TOC (ca. 30 bis 40 % Elimination) verringert.

Für die Mittelwertberechnung wurden PCB-Messwerte <0,2 ng/l als 0,0 ng/l eingerechnet. Da schon im Grubenwasser gegen Ende der Versuche einige Male Konzentrationen im Bereich von nur 0,4 ng/l und darunter analysiert wurden, hätte die in der Analytik ansonsten häufige Einbeziehung von 50 % der Bestimmungsgrenze hier zu einer nennenswerten Verfälschung bei der Summierung geführt. Die mittlere ΣPCB_{ges}-Konzentration lagen schon im Gruben-

wasser unter 2 ng/l. Dies lag vor allem daran, dass sich die ΣPCB_{ges} im Grubenwasser von 3,9 ng/l am 6.5.2019 auf nur noch 1,1 ng/l am 15.7.2019 verringerte und zwischenzeitlich sogar unter 0,5 ng/l lag.

Ab dem 12.6.2019 werden die Berechnungsergebnisse der Eliminationsrate durch das gelegentliche Unterschreiten der Bestimmungsgrenze eines oder beider Kongenere in den Filtraten unscharf. Wenn sich Konzentrationen unterhalb von 0,2 ng/l nicht mehr differenzierten lassen, so sind für Zulaufkonzentrationen von z. B. 0,5 ng/l keine belastbaren Eliminationsgrade mehr zu berechnen. Aus diesem Grund wurden für die Berechung der mittleren Eliminationsraten in % nur Datensätze zwischen dem 6.5 und dem 12.6.2019 berücksichtigt. Nach diesem Termin lag die Konzentration ΣPCB_{ges} im Grubenwasser immer unter 1 ng/l und die Konzentrationen der Einzelkongenere in den Filtraten häufig unter 0,2 ng/l.

		MW 6.05.2019 - 11.07.2019 (n=11)			MW 29.05.2019 - 11.07.2019 (n = 9)		
Entnahmestelle		**GW**	**Filtrat S1 MSF I**	**Filtrat S2 ESF/MSF II**	**Gruben-wasser**	**Filtrat S1 MSF I**	**Filtrat S2 ESF**
Trübung Onlineparameter	FNU	15,2	0,09	0,08	13,3	0,08	0,05
gelöster Sauerstoff	mg/l	9,1			8,8		
Temperatur	°C	18,8			19,8		
Durchfluss Filtrat	l/h		556,36	533,00		580,33	551,89
pH	-	7,30			7,32		
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	38,8			41,1		
Ammonium	mg/l	7,21	7,09	7,17	8,16	8,02	8,11
Chlorid	mg/l	15.164	15.136	15.136	16.111	16.067	16.067
Sulfat	mg/l	753	730	748	748	735	745
TOC	mg/l	1,45	0,97	1,13	1,35	0,88	0,94
Eisen	mg/l	2,17	<0,1	<0,1	2,27	0,12	<0,1
Kalium	mg/l	63,8	63,4	63,1	67,1	66,7	66,5
Magnesium	mg/l	170,4	169,9	170,5	176,3	175,8	176,3
Mangan	mg/l	1,81	1,77	1,78	1,85	1,80	1,81
Natrium	mg/l	9.379	9.443	9.575	9.977	10.014	10.162
Silikat	mg/l	8,8	8,5	8,5	8,8	8,5	8,4
Calcium	mg/l	598	598	600	606	605	607
PCB 28	ng/l	0,95	0,34	0,38	0,63	0,22	0,27
PCB 52	ng/l	0,65	0,45	0,44	0,51	0,34	0,34
Summe PCB ges	ng/l	1,61	0,8	0,8	1,35	0,7	0,7
		MW 6.05.2019 - 12.06.2019 (n=5)			MW 29.05.2019 - 12.06.2019 (n=3)		
Elimination PCB 28 ges	%		58%	38%		54%	14%
Elimination PCB 52 ges	%		25%	25%		22%	19%
Elimination Σ PCB ges	%		45%	41%		41%	33%
Elimination Σ PCB ges	ng/l		1,3	1,1		0,8	0,6
Elimination Trübung %	%		99,3%	99,4%		99,1%	99,5%

Tabelle 18: Zusammenfassung der Analysenergebnisse Ibbenbüren

Bei den Versuchen wurde die PCB-Konzentration ΣPCB_{ges} im Grubenwasser um ca. 30 bis 45 % verringert. Es ist allerdings davon auszugehen, dass dies Maximalwerte sind, die bei höherer PCB-Zulaufkonzentration und längerer Betriebsdauer des Filtermaterials auch noch

niedriger sein könnten. Insbesondere bei sehr niedrigen PCB-Konzentrationen im Grubenwasser kann sich die Entfernung von PCBs durch Adsorption auch an Sand-Filtermaterial ggf. über eine längere Zeit als drei Monate erstrecken und so am Anfang eines insgesamt ja nur kurzen Versuchszeitraums eine im Dauerbetrieb nicht realisierbare Elimination durch Sorption bewirken

Der Rückgang der PCB-Konzentration im Grubenwasser im Versuchszeitraum war verbunden mit einem Anstieg der Leitfähigkeit von ca. 30 mS/cm zwischen dem 6.5.2019 und dem 8.7.2019 bis maximal 54 mS/cm am 8.7.2019. Die Leitfähigkeit hatte sich somit nahezu verdoppelt, was an der sehr stark gestiegenen Konzentration an Natriumchlorid lag (Abbildung 21). Der im unteren Diagramm von Abbildung 21 eingefügte Balken kennzeichnet den Unschärfebereich, der sich durch die Eingabe von PCB-Messwerten < 0,2 g/l als 0,0 ng/l in die Ergebnistabelle ergab

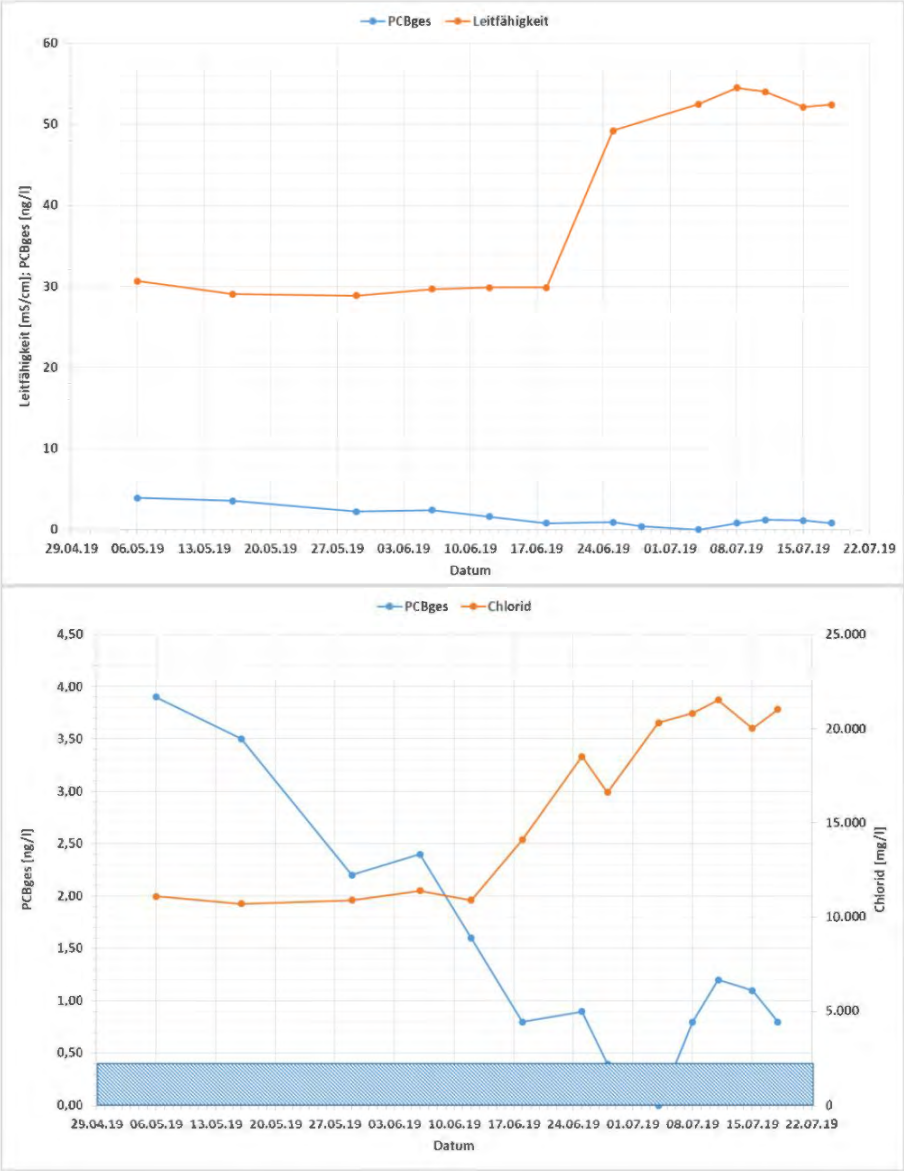


Abbildung 21: Konzentrations-bzw. Leifähigkeitsverlauf (Chlorid, Leitfähigkeit, PCB)

Ebenso stieg die Ammoniumkonzentration von anfangs um 3 mg/l auf ca. 13 mg/l gegen Ende der Versuche an, so dass sich ein Mittelwert von ca. 8 mg/l ergab. Ob der Rückgang der PCB-Konzentration ursächlich verbunden ist mit dem Anstieg der Leitfähigkeit kann nur von den RAG-Spezialisten bewertet werden, die Mineralisierung des Grubenwassers hatte sich auf jeden Fall deutlich geändert.

Die Hauptfrage für den Standort Ibbenbüren war ja, wie gut Partikel mittels Tiefenfiltration aus einem Grubenwasser mit sehr hoher Natriumchloridkonzentration entfernt werden können. Diese Frage kann ohne Einschränkung mit "hevorragend" beantwortet werden.

9.5 Analytische Untersuchung von Schlammproben

Bei der Rückspülung der Versuchsfilter wurde das schlammhaltige Filterspülwasser separat pro Filter in einem jeweils leeren konischen Behälter aufgefangen und konnte dort sedimentieren. Nach einigen Tagen Sedimentationsdauer wurde der Klarwasserüberstau so genau wie möglich von oben abgepumpt und der sedimentierte Schlamm wurde vollständig für Analysen zurückgestellt. Die Untersuchungen für Ibbenbüren führte das UCL-Labor in Lünen durch.. In Tabelle 19 sind die wichtigsten Parameter und Berechnungsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse von Schlammuntersuchungen

PN-Datum **Lauf Nr.**	**Einheit**	**29.05.2019** **Lauf 6 ESF**	**06.06.2019** **Lauf 7 ESF**	**12.06.2019** **Lauf 8 ESF**	**16.06.2019** **Lauf 9 ESF**	**25.06.2019** **Lauf 11 ESF**	**25.06.2019** **11 MSF**
Gesamtmasse Schlamm zur Zentrifugation eingesetzt	g	3846,8	6175,7	2081,8	2618	1639	2541
abzentrifugierte Probenmasse feucht	g	520,5	573,5	428	566	480	394
Masse feucht eingesetzt für TR 40°C	g	452,35	483,31	24,13	31,18	55,8	56,99
TR 40°C	%	36,9	34,6	37,2	37,5	43,7	40,8
TR 105°C	%	35,5	29,0	37,1	37,0	41,4	37,3
TR 105 °C angelieferte Probe	%	4,85	3,02	5,83	1,44	3,27	1,89
PCB 28 (2,4,4´-Trichloro-biPh)	µg/kg	33,0	74,0	72,0	110,0	71,0	99,0
PCB 52 (2,2´,5,5´-Tetrachloro-biPh)	µg/kg	17,0	28,0	42,0	65,0	57,0	74,0
PCB 101 (2,2´,4,5,5´-Pentachloro-biPh)	µg/kg	5,6	8,2	13,0	16,0	12,0	16,0
PCB 138 (2,2´,3,4,4´,5´-Hexachloro-biPh)	µg/kg	2,2	3,0	4,6	5,1	4,3	5,1
PCB 153 (2,2´,4,4´,5,5´-Hexachloro-biPh)	µg/kg	2,5	3,0	5,1	5,2	1,9	2,2
PCB 180 (2,2´,3,4,4´,5,5´-Hepta-cl-biPh)	µg/kg	1,2	1,4	2,8	2,7	2,8	2,7
∑PCB	µg/kg	61,5	117,6	139,5	204,0	152,9	203,6
Schlamm gesamt (TR 105 %C)	**kg**	**0,185**	**0,166**	**0,159**	**0,209**	**0,199**	**0,147**
"Abfiltrierbare Stoffe" rückgerechnet	**mg/l**	**3,0**	**2,7**	**2,6**	**3,3**	**3,2**	**2,3**
∑PCB	µg	11,37	19,57	22,15	42,72	30,42	29,89
Wasservolumen pro Filterlauf	m³	61,32	62,76	61,90	62,76	61,90	62,76
Konzentration ∑PCB im Grubenwasser auf Schlammbeladung zurückzuführen	**ng/l**	**0,19**	**0,31**	**0,36**	**0,68**	**0,49**	**0,48**
Eisen	mg/kg TS		391.000	363.000		246.000	273.000
Natrium	mg/kg TS		22.400	14.300		14.800	16.900
Elementarer Kohlenstoff	% TS		<0,1% TS	2,6			

Es wurden zunächst die Ergebnisse für die Schlämme aus den Filterläufen 6 und 7 abgewartet, um die Plausibilität der Messergebnisse zu prüfen, dann wurden weitere Proben für Schlämme aus den Filterläufen 8 und 9 (Schlamm aus der Spülung des Einschichtfilters) sowie Filterlauf 11 (Schlämme aus der Spülung beider Filter) analysiert. Es wurde nur einmal und dann auch erst gegen Ende des Untersuchungszeitraums Schlamm aus der Spülung des Mehrschichtfilters zur Analyse gegeben, da für diese Filterschüttung aufgrund des Anthrazit-Filtermaterials mit Sorptionseffekten gerechnet worden war.

Aus dem Bezug des Gesamt-Trockenrückstandes auf das im zugehörigen Filterlauf durchgesetzte Laufvolumen ergibt sich eine Konzentration an abfiltrierten Stoffen von 2,3 bis 3,3 mg/l. Die Analysen der Zusammensetzung des Trockenrückstandes zeigen, dass es sich weitestgehend um Eisenoxid/Eisenhydroxid-Mischverbindungen handelt. Nach einer in der Trinkwasseraufbereitung genutzten Korrelation bildet 1 mg/l Eisen als Eisenoxid etwa 2 mg/l Trockenrückstand (Trocknung bei 105 °C). Bei einer für den Versuchszeitraum mittleren Eisenkonzentration von 2,2 mg/l ergäbe sich so ein Trockenrückstand von 4,4 mg/l. Die PCB-Gehalte (ΣPCB) der Schlämme lagen zwischen 61 und 204 µg/kg und damit in der gleichen Größenordnung wie am Standort Haus Aden. Bezieht man die mit den Feststoffen aus dem Filter ausgespülte PCB-Masse auf das dem Filterlauf zugeordnete Filtratvolumen, so erhält man eine "Konzentrationsdifferenz" von 0,19 bis 0,68 ng/l, um die die Gesamt-Konzentration im Zulauf durch die Filtration mindestens verringert worden sein muss.

In dem Zeitraum, in dem die Schlammproben gewonnen wurden, wurden in den Filtern zwischen 0,2 und 1,2 ng/l ΣPCB_{ges} aus dem Wasser entfernt. Die Werte liegen in einer gemeinsamen Größenordnung, so dass sie insgesamt als plausibel zu werten sind. Interessant aber nicht weiter erklärbar ist, dass mit abnehmender ΣPCB_{ges} im Grubenwasser im Laufe der Versuche der Anteil, der mittels Filtration entfernt werden konnte, zuzunehmen scheint?

10 Analytische Untersuchung von Filtermaterialien beider Standorte

Obwohl die Filtermaterialien Quarzsand und Anthrazit im Rahmen der Wasseraufbereitung nicht zu den Sorptionsmaterialien zählen, können - insbesondere in einem Zeitraum direkt nach der Inbetriebsetzung einer Filteranlage - dennoch Sorptionseffekte auftreten, deren Intensität von der äußeren Oberfläche und hydrophoben Eigenschaften der Filtermaterialien abhängen. Bei Anthrazit kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass es ggf. mit PCB kontaminiert ist. Aus diesem Grund wurden nach Beendigung der Versuche vor Ort eine Reihe Filtermaterialproben (Sand und Anthrazit getrennt als Mischprobe der jeweiligen Fraktion) auf Ihren Gehalt an PCB untersucht und die gefundenen Beladungen wurden zum insgesamt mit der Filtermaterialmasse aufbereiteten Wasservolumen in Bezug gesetzt (Tabelle 20).

Tabelle 20: Ergebnisse von Filtermaterial-Analysen

PCB Gehalt Filtermaterial in µg/kg		Haus Aden	Ibbenbüren	
Rückstellmuster/Probe		Säule 1 (ESF)	Säule 2 (MSF)	Säule 1 (MSF)	Säule 2 (ESF)
Sand 0,71 - 1,25		<1			<1
Anthrazit 0,8 - 1,4			<1	<1	
Sand 0,4 - 0,8				<1	
Sand 0,71 - 1,25 / gebraucht		<1			<1
Anthrazit 0,8 - 1,4 / gebraucht			PCB_{28}: 34	PCB_{28}: 18	
			PCB_{52}: 17	PCB_{52}: 8,8	
			PCB_{101}: 2,1	PCB_{101}: 1,7	
			ΣPCB: 53,1	ΣPCB: 28,5	
Sand 0,4 - 0,8 / gebraucht				<1	
Berechnung der Elimination von PCB durch Sorption an Anthrazit					
Wasservolumen in Kontakt mit FM	m^3		1510	1316,45	
Schütthöhe Filtermaterial	m		0,8	0,8	
Schüttdichte Filtermaterial	kg/m^3		720	720	
Masse Filtermaterial im Filter	kg		27,2	27,2	
Beladung ΣPCB_{ges}	µg/kg		SPCB: 53,1	SPCB: 28,5	
Konzentrationsanteil ΣPCB_{ges} durch Sorption eliminiert	ng/l		0,95	0,59	

Das Probenmaterial war jeweils über die gesamte Versuchsdauer, d.h. in allen Filterläufen, an den Standorten Haus Aden oder Ibbenbüren mit dem Grubenwasser in Kontakt gewesen. Die Filterfüllungen waren alle vor Entleerung der Filter mit einer Filterspülung gereinigt worden, so dass die abgelagerten Schwebstoffe entfernt wurden

Im oberen Teil der Tabelle sind die reinen Messergebnisse für die PCB-Gehalte $\Sigma PCB_{ges.}$ der Filtermaterialien zusammengestellt. Vor dem Einbau in die Versuchsfiltersäulen waren alle Filtermaterialien frei von PCB gewesen. Nach Abschluss der Versuche war auf dem Anthrazit eine Beladung mit PCB deutlich analytisch nachweisbar, auf dem Quarzfiltersand nicht.

Im unteren Teil von Tabelle 20 wurde aus der PCB-Beladung und der eingesetzten Anthrazit-Masse die eliminierte PCB-Fracht berechnet. Mit dieser Fracht und dem insgesamt im Rahmen der Filtrationsversuche jeweils durchgesetzten Wasservolumen wurde ein Konzentrationsanteil berechnet, um den die PCB-Konzentration im Grubenwasser bei der Passage der Filtersäule verringert worden sein musste. Mit diesem Effekt wurden dann zusätzlich PCB-Anteile entfernt, die nicht an Partikel gebunden waren. Es ist sehr wahrscheinlich, dass direkt nach der Inbetriebnahme der Filtersäulen dieser Sorptionseffekt am stärksten war und dass er sich in den Messergebnissen für die Filtrate insbesondere gegen Ende der Versuche nicht wiederspiegelt.

Diese Ergebnisse zeigen ganz deutlich, dass beim Einsatz des im Grunde gut geeigneten Filtermaterials Anthrazit für die Schwebstoffelimination im Mehrschichtfilter Sorptionseffekte auftreten, die auf diesem sehr niedrigen Konzentrationsniveau die Bewertung der auf Dauer zu erwartenden Eliminationsleistung erschweren. Dies muss bei zukünftigen Untersuchungen dieser Art auf jeden Fall berücksichtigt werden.

11 Literatur

MUNLV_1 (2016 – 2018): Prüfung möglicher Umweltauswirkungen von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in Nordrhein-Westfalen; Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW (MULNV, vormals MKULNV) und das Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes NRW (MWIDE, vormals MWEIMH), http://www.umweltauswirkungen-utv.de

MUNLV_2 (2018): Prüfung möglicher Umweltauswirkungen von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in Nordrhein-Westfalen; Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW (MULNV, vormals MKULNV) und das Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes NRW (MWIDE, vormals MWEIMH), http://www.umweltauswirkungen-utv.de
Gutachten Teil 2, Teilbericht 6, S 55 – 57)

Nahrstedt A. (2017): Grundlagen der Partikelabscheidung – Flockung, Sedimentation und Tiefenfiltration. In: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren, Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6. Hrsg.: Jekel, M. und Czekalla, Ch., 2. Auflage (2017), S. 26-68

Gimbel R. (1984): Abscheidung von Trübstoffen in Tiefenfiltern, Habilitationsschrift. Veröffentl. Bereich und Lehrstuhl für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), ZfGW, Frankfurt, 25

DIN 19605 (2016-5): Festbettfilter zur Wasseraufbereitung - Aufbau und Bestandteile, Beuth-Verlag

Moll H.-G. (1980b): Über das Rückspülen von Mehrschichtfiltern. gwf Wasser/Abwasser, 121 (1), 15-22

DIN 19605 (2016-5): Festbettfilter zur Wasseraufbereitung - Aufbau und Bestandteile, Beuth-Verlag

DIN EN 12909 (2013-01):Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Anthrazit; Deutsche Fassung EN 12909:2012

DIN EN 12904 (2005-06):Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Quarzsand und Quarzkies; Deutsche Fassung EN 12904:2005

DIN EN ISO 7027-1 (2016-11): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung - Teil 1: Quantitative Verfahren (ISO 7027-1:2016)

lanuv.nrw.de (2019):https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/wasser/gewaesserueberwachung/pcb-in-oberflaechen-gewaessern

12 Anhang

Verzeichnis der Anhänge

Anhang 1:... Teilbericht: Versuche zur Probenahme und Analytik von PCB in Grubenwässern

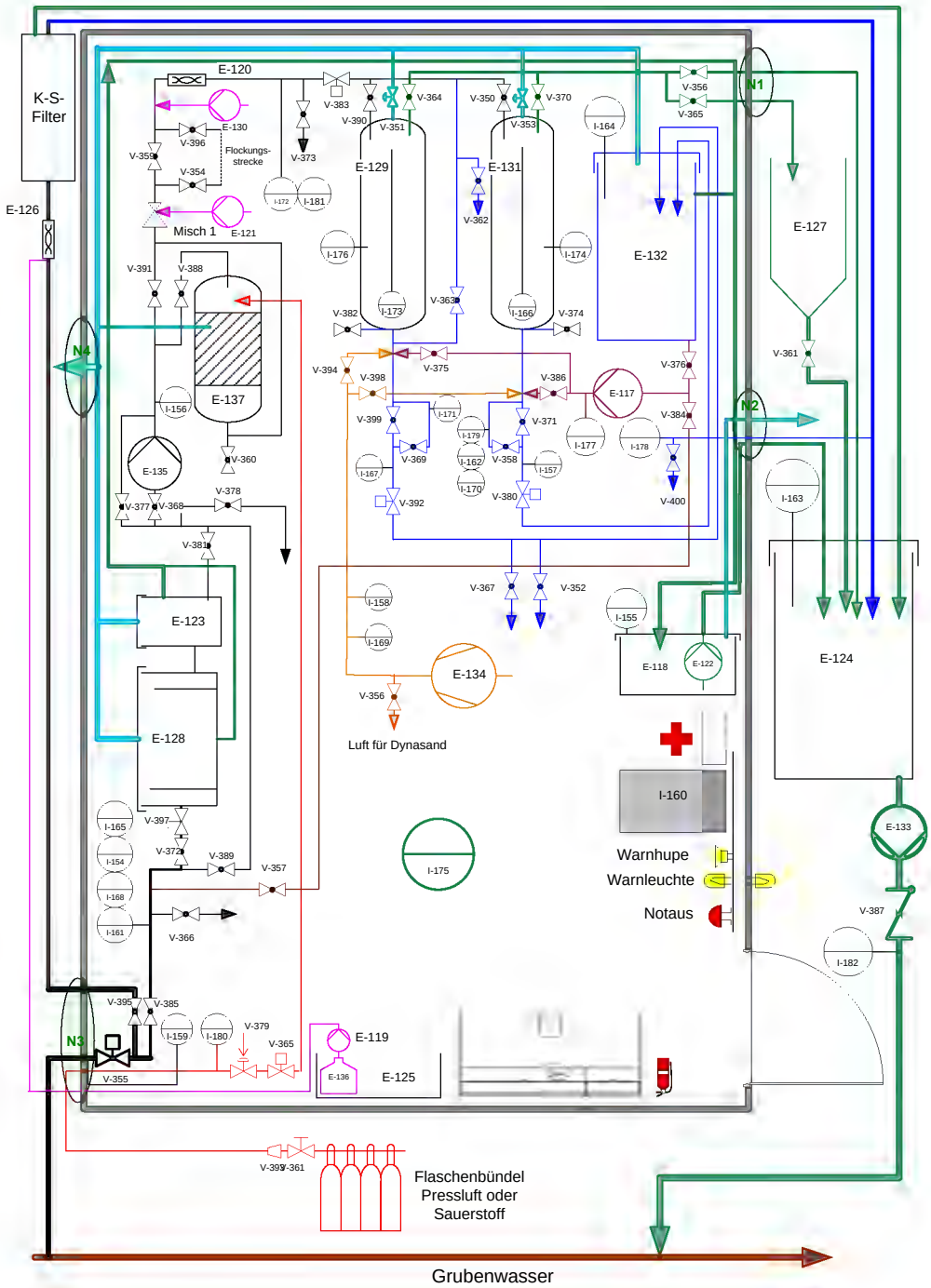
Anhang 2:..... Detailskizzen Versuchsanlage

Anhang 3:.....Darstellung von Berechnungsergebnissen zur erweiterten Messunsicherheit

Anhang 1: Teilbericht: Versuche zur Probenahme und Analytik von PCB in Grubenwässern

Anhang 2: Detailskizzen Versuchsanlage

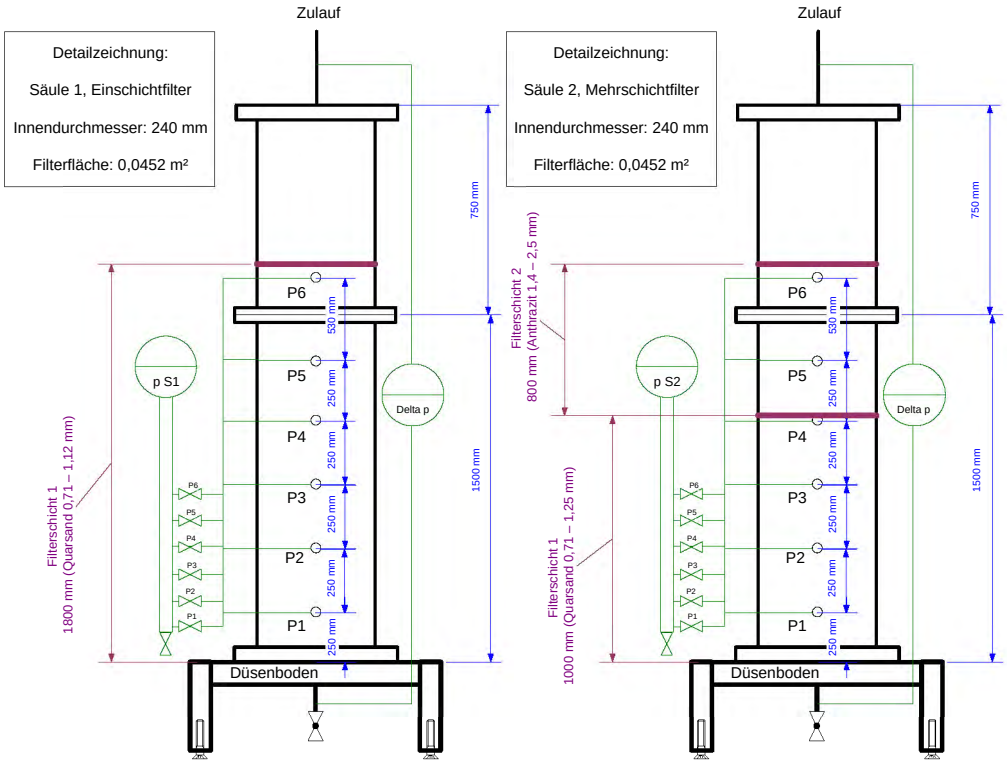
Detailskizze Versuchsanlage IWW-Tiefenfiltration



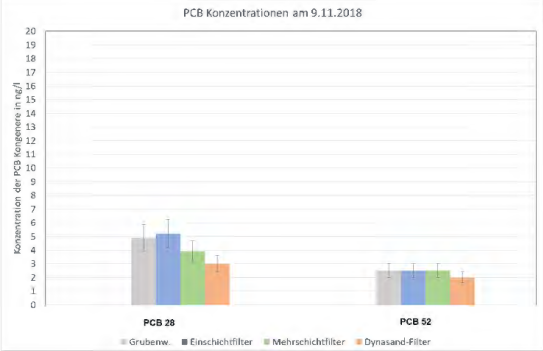
Benennung Ventile IWW-Versuchsanlage

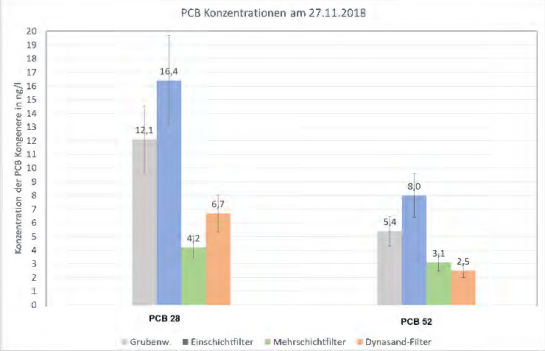
Ventilliste	
P1	Rohwasserpumpe
P2	Spülwasserpumpe
P3	Abwasserpumpe 1
P4	Abwasserpumpe 2
K1	Kompressor Spülluft
PN 1	Probenahme RW vor Belüftung
PN 2	Probenahme RW nach Belüftung
SV 1	Sicherheitsventil Oxidator
V1	RW-Ventil (Automatik)
V2	RW-Ventil Ablauf Oxidator
V3	RW-Ventil Zulauf Filtersäulen
V4	RW-Ventil 1, Bypass
V5	RW-Ventil 2, Bypass
V6	RW-Ventil 3, Bypass
V7	Druckhalteventil
PNS1	Probenahme Säule 1
PNS2	Probenahme Säule 2
V8S1	Ablauf Filtrat, Säule 1
V8S2	Ablauf Filtrat, Säule 2
V10S1	Filtrat, Säule 1, Ablauf Schwimmerkasten
V11S1	Filtrat, Stellventil Säule 1
V10S2	Filtrat, Säule 2, Ablauf Schwimmerkasten
V11S2	Filtrat, Stellventil Säule 2
V25S1	Spülabwasser Säule 1
V25S2	Spülabwasser Säule 2
V24S1	Rohwasserzulauf Säule 1
V24S2	Rohwasserzulauf Säule 2
V14	Ventil, Frischwasser
V15	Ventil, Bypass, Spülwasserpumpe
V16	Stellventil, Spülwasser
V17S1	Ventil, SpW für S1
V17S2	Ventil, SpW für S2
V19	Flaschenarmatur, Pressluft
V20	Ventil Oxidationsluft (Automatik)
V21	Druckminderer Spülluft
V22S1	Ventil Spülluft S1
V22S2	Ventil Spülluft S2
V26	Stellventil Spülluft
V9S1	Stellventil Bypass, Schwimmerkasten, S1
V9S2	Stellventil Bypass, Schwimmerkasten, S2
V12S1	Automatikventil Bypass, Schwimmerkasten, S1
V12S2	Automatikventil Bypass, Schwimmerkasten, S2
V18S1	Spülwasserzulauf Säule 1
V18S2	Spülwasserzulauf Säule 2
V23S1	Zwischenventil Säule1
V23S2	Zwischenventil Säule 2

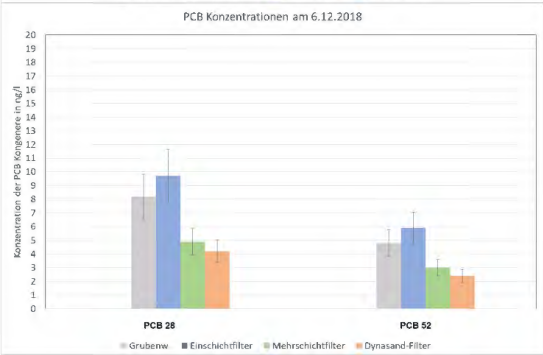
Detailskizzen IWW-Versuchsfiltersäulen mit Schüttungen

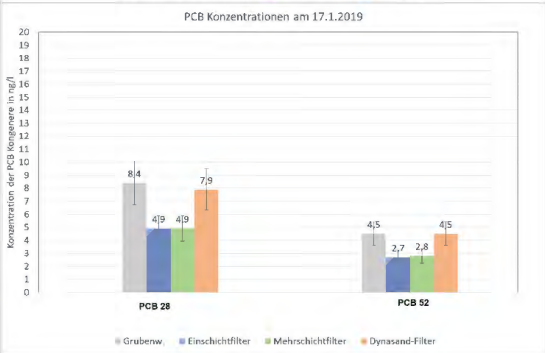


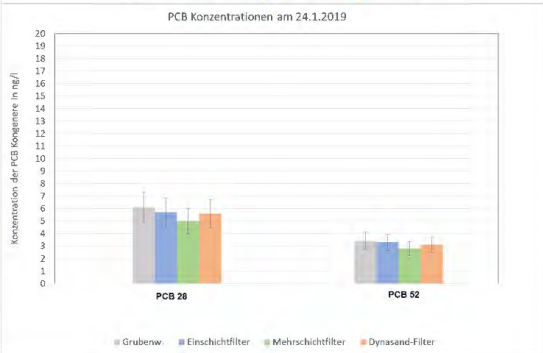
Anhang 3: Darstellung von Berechnungsergebnissen zur erweiterten Messunsicherheit

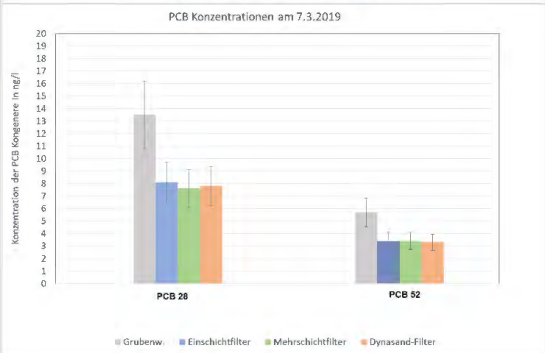


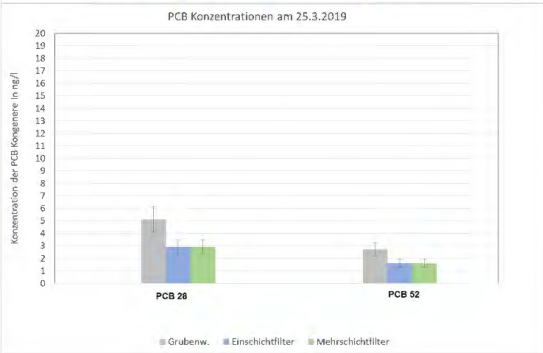


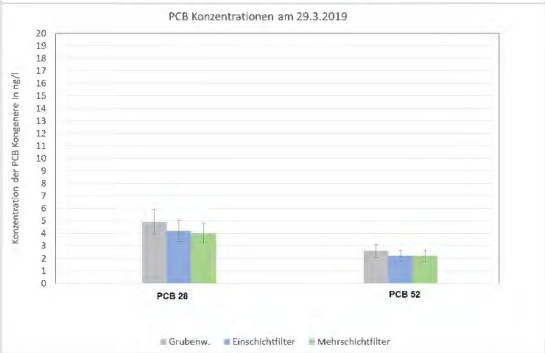












Detailergebnisse IWW-Pilotversuche Haus Aden

Probenahmestelle		**GW**	**Filtrat S1**	**Filtrat S2**	**Filtrat K-S-F**	**GW**	**GW**	**Filtrat S1**	**Filtrat S2**	**Filtrat K-S-F**
Datum PN:		08.11.2018	08.11.2018	08.11.2018	08.11.2018	14.11.2018	19.11.2018	19.11.2018	19.11.2018	19.11.2018
Trübung Online	FNU	2,17	0,17	0,19			2,1	0,1	0,08	4,02
gelöster Sauerstoff	mg/l	0,2					0,22			
Temperatur	°C									
Durchfluss Filtrat	l/h		353	353				177	292	
Spülwasser	l/h									
Anteil Spülwasser	%									
pH	-	7,2					7,27			
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	16,6					15,82			
Ammonium	mg/l									
Chlorid	mg/l									
Fluorid	mg/l									
Nitrat	mg/l									
Sulfat	mg/l									
TOC	mg/l									
Aluminium	mg/l									
Eisen	mg/l									
Kalium	mg/l									
Kupfer	mg/l									
Magnesium	mg/l									
Mangan	mg/l									
Natrium	mg/l									
Phosphat, gesamt	mg/l									
Phosphor, gesamt	mg/l									
Barium	mg/l									
Silicium	mg/l									
Silikat	mg/l									
Strontium	mg/l									
Calcium	mg/l									
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l									
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l									
Methan	µg/l									
PCB 28_{ges}	ng/l	7,1				6,2	4,9	5,2	3,9	3
PCB 52_{ges}	ng/l	3,2				3	2,5	2,5	2,5	2
PCB 101_{ges}	ng/l	0,4				0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
PCB 138	ng/l	0				0	0	0	0	0,0
PCB 153	ng/l	0				0	0	0	0	0
PCB 180	ng/l	0				0	0	0	0	0
PCB 28_{gel}	ng/l									
PCB 52_{gel}	ng/l									
PCB 101_{gel}	ng/l									
über 0,45 µm PCB 138	ng/l									
über 0,45 µm PCB 153	ng/l									
über 0,45 µm PCB 180	ng/l									
PCB 28_{part}	ng/l									
PCB 52_{part}	ng/l									
PCB 101_{part}	ng/l									
ΣPCB_{ges}	ng/l	10,7				9,6	7,7	8	6,7	5,3
ΣPCB_{gel}	ng/l									
ΣPCBpart	ng/l									
%-Anteil ΣPCB_{part}	%									
Elimination PCB 28_{ges}	%							-6%	20%	39%
Elimination PCB 52_{ges}	%							0%	0%	20%
Elimination PCB 101_{ges}	%									
Elimination ΣPCB_{ges}	**ng/l**									
Elimination ΣPCB_{ges}	**%**							**-4%**	**13%**	**31%**
Elimination PCB 28_{part}	%									
Elimination PCB 52_{part}	%									
Elimination Σ PCB_{part}	**%**									
Elimination Trübung	**%**									

GW=Grubenwasser; S1=Filtrat Säule 1; S2= Filtrat Säule 2, K-S-F= Filtrat kontinuierlicher Sandfilter

Probenahmestelle		GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F	GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F
Datum PN:		27.11.2018	27.11.2018	27.11.2018	27.11.2018	06.12.2018	06.12.2018	06.12.2018	06.12.2018
Trübung Online	FNU	1,71	0,05	0,03		1,96	0,15	0,15	2,62
gelöster Sauerstoff	mg/l	0,18				0,16			
Temperatur	°C								
Durchfluss Filtrat	l/h		555,0	542			561	552	
Spülwasser	l/h								
Anteil Spülwasser	%								
pH	-	7,27				7,25			
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	15,3				17,65			
Ammonium	mg/l					3,3	3,4	3,3	3,4
Chlorid	mg/l					5830			
Fluorid	mg/l					<2,00			
Nitrat	mg/l					<20,0			
Sulfat	mg/l					167			
TOC	mg/l					1,4	1	1,1	1,4
Aluminium	mg/l					<0,100	<0,100	<0,100	<0,100
Eisen	mg/l					0,562	<0,100	<0,100	<0,100
Kalium	mg/l					31,6	31,8	31,6	31,4
Kupfer	mg/l					<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Magnesium	mg/l					124	124	124	124
Mangan	mg/l					0,209	0,205	0,204	0,201
Natrium	mg/l					3120	3230	3140	3170
Phosphat, gesamt	mg/l					<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Phosphor, gesamt	mg/l					<0,33	<0,33	<0,33	<0,33
Barium	mg/l					2,006	1,978	1,971	1,974
Silicium	mg/l					6,17	6,2	6,2	6,2
Silikat	mg/l					13,1	13,1	13,1	13,1
Strontium	mg/l					27	27	27	26,9
Calcium	mg/l					388	388	387	387
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l					2,8	4,6	4	3,3
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l					<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Methan	µg/l					3641,97	3197,96	3093,33	3628,38
PCB 28_{ges}	ng/l	12,1	16,4	4,2	6,7	8,2	9,7	4,9	4,2
PCB 52_{ges}	ng/l	5,4	8,0	3,1	2,5	4,8	5,9	3	2,4
PCB 101_{ges}	ng/l	0,5	0,2	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
PCB 138	ng/l	0	<0,2	0	0	0	0	0	0
PCB 153	ng/l	0	<0,2	0	0	0	0	0	0
PCB 180	ng/l	0	<0,2	0	0	0	0	0	0
PCB 28_{gel}	ng/l					1,5	1,8	2,6	2
PCB 52_{gel}	ng/l					1,2	1,7	2,2	1,6
PCB 101_{gel}	ng/l					0,0	0,0	0,0	0,0
über 0,45 µm PCB 138	ng/l								
über 0,45 µm PCB 153	ng/l								
über 0,45 µm PCB 180	ng/l								
PCB 28_{part}	ng/l					6,7	7,9	2,3	2,2
PCB 52_{part}	ng/l					3,6	4,2	0,8	0,8
PCB 101_{part}	ng/l					0,0	0,0	0,0	0,0
ΣPCB_{ges}	ng/l	18	24,6	7,6	9,6	13	15,6	7,9	6,6
ΣPCB_{gel}	ng/l					2,7	3,5	4,8	3,6
ΣPCBpart	ng/l					10,3	12,1	3,1	3,0
%-Anteil ΣPCB_{part}	%					79%	78%	39%	45%
Elimination PCB 28_{ges}	%		-36%	65%	45%		-18%	40%	49%
Elimination PCB 52_{ges}	%		-48%	43%	54%		-23%	38%	50%
Elimination PCB 101_{ges}	%		69%	40%	20%				
Elimination ΣPCB_{ges}	**ng/l**								
Elimination ΣPCB_{ges}	**%**		**-36%**	**58%**	**47%**		**-20%**	**39%**	**49%**
Elimination PCB 28_{part}	%						-18%	66%	67%
Elimination PCB 52_{part}	%						-17%	78%	78%
Elimination Σ PCB_{part}	**%**						**-17%**	**-17%**	**71%**
Elimination Trübung	**%**								

GW=Grubenwasser; S1=Filtrat Säule 1; S2= Filtrat Säule 2, K-S-F= Filtrat kontinuierlicher Sandfilter

Probenahmestelle		GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F	GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F
Datum PN:		17.01.2019	17.01.2019	17.01.2019	17.01.2019	24.01.2019	24.01.2019	24.01.2019	24.01.2019
Trübung Online	FNU	2,65	0,0131	0,134	nicht in Betrieb	2,85	0,063	0,059	1,2
gelöster Sauerstoff	mg/l	0,22				0,21			
Temperatur	°C	24,1				24,4			
Durchfluss Filtrat	l/h		550	550	3894		546	553	4202,4
Spülwasser	l/h				348				302,4
Anteil Spülwasser	%				8,9%				7,2%
pH	-	7,3				7,34			
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	17,3				17,2			
Ammonium	mg/l	3,5	3,5	3,5	3,4	3,6	3,6	3,8	3,8
Chlorid	mg/l	6510	6500	6570	6540	6260	6210	6300	6250
Fluorid	mg/l	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00
Nitrat	mg/l	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Sulfat	mg/l	153	150	151	149	158	159	156	161
TOC	mg/l	1,9	1,3	1,5	1,9	1,3	1	1,1	1,5
Aluminium	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100
Eisen	mg/l	0,503	<0,100	<0,100	0,103	0,724	<0,100	<0,100	<0,100
Kalium	mg/l	35,7	35,8	35,6	35,4	33,1	34	34,4	34,4
Kupfer	mg/l	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Magnesium	mg/l	134	134	134	135	137	137	138	138
Mangan	mg/l	0,218	0,218	0,218	0,221	0,23	0,229	0,232	0,231
Natrium	mg/l	3420	3540	3760	3820	3380	3560	3570	3560
Phosphat, gesamt	mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Phosphor, gesamt	mg/l	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33
Barium	mg/l	3,45	3,254	3,327	1,584	2,048	2,091	2,251	1,106
Silicium	mg/l	6,02	5,99	6,03	6,06	6,19	6,19	6,24	6,24
Silikat	mg/l	12,7	12,7	12,7	12,8	13,1	13,1	13,2	13,2
Strontium	mg/l	29,9	29,9	29,9	30	29	29,1	29,6	29,2
Calcium	mg/l	413	413	413	415	412	412	417	416
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l	5,5	7,4	8,1	3,9	2,9	5	3,2	4,8
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l								
Methan	µg/l	503,57	93,02	119,97	91,02	1589,84			
PCB 28_{ges}	ng/l	8,4	4,9	4,9	7,9	6,1	5,7	5	5,6
PCB 52_{ges}	ng/l	4,5	2,7	2,8	4,5	3,4	3,3	2,8	3,1
PCB 101_{ges}	ng/l	0	0	0	0	0	0	0	0
PCB 138	ng/l	0	0	0	0	0	0	0	0
PCB 153	ng/l	0	0	0	0	0	0	0	0
PCB 180	ng/l	0	0	0	0	0	0	0	0
PCB 28_{gel}	ng/l	1,6	1,8	3,1	0	1,9	2,2	2,4	0
PCB 52_{gel}	ng/l	1,3	1,4	2,1	0,5	1,4	1,9	2,1	0,5
PCB 101_{gel}	ng/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
über 0,45 µm PCB 138	ng/l	0	0	0	0	0	0	0	0
über 0,45 µm PCB 153	ng/l	0	0	0	0	0	0	0	0
über 0,45 µm PCB 180	ng/l	0	0	0	0	0	0	0	0
PCB 28_{part}	ng/l	6,8	3,1	1,8	7,9	4,2	3,5	2,6	5,6
PCB 52_{part}	ng/l	3,2	1,3	0,7	4	2	1,4	0,7	2,6
PCB 101_{part}	ng/l	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΣPCB_{ges}	ng/l	12,9	7,6	7,7	12,4	9,5	9	7,8	8,7
ΣPCB_{gel}	ng/l	2,9	3,2	5,2	0,5	3,3	4,1	4,5	0,5
ΣPCBpart	ng/l	10,0	4,4	2,5	11,9	6,2	4,9	3,3	8,2
%-Anteil ΣPCB_{part}	%	78%	58%	32%	96%	65%	54%	42%	94%
Elimination PCB 28_{ges}	%		42%	42%	6%		7%	18%	8%
Elimination PCB 52_{ges}	%		40%	38%	0%		3%	18%	9%
Elimination PCB 101_{ges}	%								
Elimination ΣPCB_{ges}	**ng/l**								
Elimination ΣPCB_{ges}	**%**		**41%**	**40%**	**4%**		**5%**	**18%**	**8%**
Elimination PCB 28_{part}	%		54%	74%	-16%		17%	38%	-33%
Elimination PCB 52_{part}	%		59%	78%	-25%		30%	65%	-30%
Elimination Σ PCB_{part}	**%**		**56%**	**56%**	**-19%**		**21%**	**21%**	**-32%**
Elimination Trübung	**%**		**99,5%**	**94,9%**			**97,8%**	**97,9%**	

GW=Grubenwasser; S1=Filtrat Säule 1; S2= Filtrat Säule 2, K-S-F= Filtrat kontinuierlicher Sandfilter

Probenahmestelle		GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F	GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F
Datum PN:		28.02.2019	28.02.2019	28.02.2019	28.02.2019	07.03.2019	07.03.2019	07.03.2019	07.03.2019
Trübung Online	FNU	36,1	0,137	0,136	nicht in Betrieb	3,36	0,048	0,094	nicht in Betrieb
gelöster Sauerstoff	mg/l	0,21				0,21			
Temperatur	°C	24				22			
Durchfluss Filtrat	l/h		536	540	3300		204	562	3768
Spülwasser	l/h				456				374,4
Anteil Spülwasser	%				13,8%				9,9%
pH	-	7,21				7,21			
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	14,83				17			
Ammonium	mg/l	3	3,1	2,9	3,2				
Chlorid	mg/l	5550	5870	5750	6030	5830	5830	5850	6000
Fluorid	mg/l	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00
Nitrat	mg/l	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Sulfat	mg/l	148	141	146	143	163	165	166	166
TOC	mg/l	1,9	2	1,9	1,9				
Aluminium	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100
Eisen	mg/l	0,452	<0,100	<0,100	0,114	0,498	<0,100	<0,100	0,129
Kalium	mg/l	31,3	31,7	32,1	32	33,7	33,8	33,8	33,7
Kupfer	mg/l	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Magnesium	mg/l	127	128	130	130	131	131	131	132
Mangan	mg/l	0,217	0,217	0,221	0,221	0,226	0,225	0,225	0,231
Natrium	mg/l	3390	3480	3660	3500	3450	3500	3510	3510
Phosphat, gesamt	mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Phosphor, gesamt	mg/l	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33
Barium	mg/l	1,534	1,265	1,518	0,97	2,169	1,28	1,608	1,125
Silicium	mg/l	6,42	6,37	6,35	6,37	6,26	6,26	6,27	6,36
Silikat	mg/l	13,6	13,5	13,4	13,5	13,2	13,2	13,3	13,4
Strontium	mg/l	26,9	27,2	27,7	27,7	28,7	28,6	28,7	28,8
Calcium	mg/l	391	395	401	403	413	414	414	417
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l	6,8	7,9	6,9	7,1				
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l								
Methan	µg/l	1769,92	1964,52	1983,7	1373,7				
PCB 28_{ges}	ng/l					13,5	8,1	7,6	7,8
PCB 52_{ges}	ng/l					5,7	3,4	3,4	3,3
PCB 101_{ges}	ng/l					0,3	0,3	0,3	0,3
PCB 138	ng/l					0	0	0	0
PCB 153	ng/l					0	0	0	0
PCB 180	ng/l					0	0	0	0
PCB 28_{gel}	ng/l					2,9	2	3,1	1
PCB 52_{gel}	ng/l					1,6	1,3	1,8	1
PCB 101_{gel}	ng/l					0,2	0,3	0,3	0,2
über 0,45 µm PCB 138	ng/l					0	0	0	0
über 0,45 µm PCB 153	ng/l					0	0	0	0
über 0,45 µm PCB 180	ng/l					0	0	0	0
PCB 28_{part}	ng/l					10,6	6,1	4,5	6,8
PCB 52_{part}	ng/l					4,1	2,1	1,6	2,3
PCB 101_{part}	ng/l					0,1	0,0	0,0	0,1
ΣPCB_{ges}	ng/l					19,5	11,8	11,3	11,4
ΣPCB_{gel}	ng/l					4,7	3,6	5,2	2,2
ΣPCBpart	ng/l					14,8	8,2	6,1	9,2
%-Anteil ΣPCB_{part}	%					76%	69%	54%	81%
Elimination PCB 28_{ges}	%						40%	44%	42%
Elimination PCB 52_{ges}	%						40%	40%	42%
Elimination PCB 101_{ges}	%								
Elimination ΣPCB_{ges}	**ng/l**								
Elimination ΣPCB_{ges}	**%**						**39%**	**42%**	**42%**
Elimination PCB 28_{part}	%						42%	58%	36%
Elimination PCB 52_{part}	%						49%	61%	44%
Elimination Σ PCB_{part}	**%**						**45%**	**45%**	**38%**
Elimination Trübung	**%**						**98,6%**	**97,2%**	
GW=Grubenwasser; S1=Filtrat Säule 1; S2= Filtrat Säule 2, K-S-F= Filtrat kontinuierlicher Sandfilter									

Probenahmestelle		GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F	GW	Filtrat S1	Filtrat S2	Filtrat K-S-F
Datum PN:		25.03.2019	25.03.2019	25.03.2019	25.03.2019	29.03.2019	29.03.2019	29.03.2019	29.03.2019
Trübung Online	FNU	3,77	0,099	0,054	nicht in Betrieb	3,21	0,211	0,038	nicht in Betrieb
gelöster Sauerstoff	mg/l	0,22				0,21			
Temperatur	°C	25				26,6			
Durchfluss Filtrat	l/h		680	540	4080		830	323	3900
Spülwasser	l/h				420				228
Anteil Spülwasser	%				10,3%				5,8%
pH	-	7,24				7,23			
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	16,4				16,9			
Ammonium	mg/l	3,7	3,6	3,4		3,2	3,2	3,2	
Chlorid	mg/l	5980	6000	5940		5800	5810	5780	
Fluorid	mg/l	<2,00	<2,00	<2,00		<2,00	<2,00	<2,00	
Nitrat	mg/l	<20,0	<20,0	<20,0		<20,0	<20,0	<20,0	
Sulfat	mg/l	165	162	164		167	167	167	
TOC	mg/l	4	5	3,5		3,9	2,6	1,2	
Aluminium	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100		<0,100	<0,100	<0,100	
Eisen	mg/l	0,503	<0,100	<0,100		0,5	<0,100	<0,100	
Kalium	mg/l	32	32	31,8		33	33	33,2	
Kupfer	mg/l	<0,020	<0,020	<0,020		<0,020	<0,020	<0,020	
Magnesium	mg/l	130	130	130		128	128	129	
Mangan	mg/l	0,222	0,221	0,22		0,221	0,219	0,219	
Natrium	mg/l	3320	3400	3390		3440	3480	3500	
Phosphat, gesamt	mg/l	<1,0	<1,0	<1,0		<1,0	<1,0	<1,0	
Phosphor, gesamt	mg/l	<0,33	<0,33	<0,33		<0,33	<0,33	<0,33	
Barium	mg/l	2,471	1,634	1,416		2,227	1,601	1,321	
Silicium	mg/l	6,34	6,29	6,3		6,39	6,35	6,4	
Silikat	mg/l	13,4	13,3	13,3		13,5	13,4	13,5	
Strontium	mg/l	28,5	28,4	28,3		27,4	27,5	27,6	
Calcium	mg/l	405	406	404		401	401	404	
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l	2,3	1,9	2,3		1,6	7,4	8,8	
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l								
Methan	µg/l					1642,7	1659,1	1675,1	
PCB 28_{ges}	ng/l	5,1	2,9	2,9		4,9	4,2	4,0	
PCB 52_{ges}	ng/l	2,7	1,6	1,6		2,6	2,2	2,2	
PCB 101_{ges}	ng/l	0,3	0,3	0,2		0,3	0,2	0,2	
PCB 138	ng/l	0	0	0		0	0	0	
PCB 153	ng/l	0	0	0		0	0	0	
PCB 180	ng/l	0	0	0		0	0	0	
PCB 28_{gel}	ng/l	1,9	2,1	1,7		1,8	2,4	1,4	
PCB 52_{gel}	ng/l	1,4	1,5	1,3		1,3	1,5	1,2	
PCB 101_{gel}	ng/l	0,2	0,2	0,2		0,2	0,2	0,2	
über 0,45 µm PCB 138	ng/l	0	0	0		0	0	0	
über 0,45 µm PCB 153	ng/l	0	0	0		0	0	0	
über 0,45 µm PCB 180	ng/l	0	0	0		0	0	0	
PCB 28_{part}	ng/l	3,2	0,8	1,2		3,1	1,8	2,6	
PCB 52_{part}	ng/l	1,3	0,1	0,3		1,3	0,7	1	
PCB 101_{part}	ng/l	0,1	0,1	0,0		0,1	0,0	0,0	
ΣPCB_{ges}	ng/l	8,1	4,8	4,7		7,8	6,6	6,4	
ΣPCB_{gel}	ng/l	3,5	3,8	3,2		3,3	4,1	2,8	
ΣPCBpart	ng/l	4,6	1,0	1,5		4,5	2,5	3,6	
%-Anteil ΣPCB_{part}	%	57%	21%	32%		58%	38%	56%	
Elimination PCB 28_{ges}	%		43%	43%			14%	18%	
Elimination PCB 52_{ges}	%		41%	41%			15%	15%	
Elimination PCB 101_{ges}	%								
Elimination ΣPCB_{ges}	**ng/l**								
Elimination ΣPCB_{ges}	**%**		**41%**	**42%**			**15%**	**18%**	
Elimination PCB 28_{part}	%		75%	63%			42%	16%	
Elimination PCB 52_{part}	%		92%	77%			46%	23%	
Elimination Σ PCB_{part}	**%**		**78%**	**78%**			**44%**	**44%**	
Elimination Trübung	**%**		**97,4%**	**98,6%**			**93,4%**	**98,8%**	

GW=Grubenwasser; S1=Filtrat Säule 1; S2= Filtrat Säule 2, K-S-F= Filtrat kontinuierlicher Sandfilter

		Mittelwerte vom 17.01.2019 bis 29.3.2019				
Probenahmestelle		**Gruben-wasser (n=5)**	**Filtrat ESF (S1) (n=5)**	**Filtrat MSF (S2) (n=5)**	**Gruben-wasser (n=3)**	**Filtrat K-S-Filter (n=3)**
Datum PN:						
Trübung Online	FNU	3,17	0,09	0,08	2,95	
gelöster Sauerstoff	mg/l	0,21			0,21	
Temperatur	°C	24,4			23,5	
Durchfluss Filtrat	l/h		562	506		3955
Spülwasser	l/h					342
Anteil Spülwasser	%					9%
pH	-	7,26			7,28	
elektrische Leitfähigkeit	mS/cm	16,96			17,17	
Ammonium	mg/l	3,5	3,5	3,5	3,6	3,6
Chlorid	mg/l	6076	6070	6088	6200	6263
Fluorid	mg/l	< 2	< 2	< 2	<2	< 2
Nitrat	mg/l	<20	<20	<20	<20	<20
Sulfat	mg/l	161	161	161	158	159
TOC	mg/l	2,78	2,48	1,83	2	1,70
Aluminium	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	#DIV/0!	<0,001
Eisen	mg/l	0,55	< 0,1	< 0,1	0,58	> 0,1
Kalium	mg/l	33,5	33,7	33,8	34	34,5
Kupfer	mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	#DIV/0!	<0,02
Magnesium	mg/l	132	132	132	134	135
Mangan	mg/l	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23
Natrium	mg/l	3402	3496	3546	3417	3630
Phosphat, gesamt	mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Phosphor, gesamt	mg/l	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33	<0,33
Barium	mg/l	2,47	1,97	1,98	3	1,27
Silicium	mg/l	6,24	6,22	6,25	6	6,22
Silikat	mg/l	13,2	13,1	13,2	13	13,1
Strontium	mg/l	28,7	28,7	28,8	29	29,3
Calcium	mg/l	409	409	410	413	416
Sulfid, leicht freisetzbar	mg/l	3,08	5,43	5,60	4	4,35
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l					
Methan	µg/l	1245	876	898	1047	91
PCB 28_{ges}	ng/l	7,6	5,2	4,9	9,3	7,1
PCB 52_{ges}	ng/l	3,8	2,6	2,6	4,5	3,6
PCB 101_{ges}	ng/l	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
PCB 138	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2		<0,2
PCB 153	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2		<0,2
PCB 180	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2		<0,2
PCB 28_{gel}	ng/l	2,0	2,1	2,3	2,1	0,3
PCB 52_{gel}	ng/l	1,4	1,5	1,7	1,4	0,7
PCB 101_{gel}	ng/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
über 0,45 µm PCB 138	ng/l	0,00	0,00	0,00		0,00
über 0,45 µm PCB 153	ng/l	0,00	0,00	0,00		0,00
über 0,45 µm PCB 180	ng/l	0,00	0,00	0,00		0,00
PCB 28_{part}	ng/l	5,6	3,1	2,5	7,2	6,8
PCB 52_{part}	ng/l	2,4	1,1	0,9	3,1	3,0
PCB 101_{part}	ng/l	0,1	0,02	0,00	0,0	0,03
ΣPCB_{ges}	ng/l	11,6	8,0	7,6	14,0	10,8
ΣPCB_{gel}	ng/l	3,5	3,7	4,2	3,6	1,1
ΣPCBpart	ng/l	8,0	4,2	3,4	10,3	9,8
%-Anteil ΣPCB_{part}	%	70%	48%	43%	73%	90%
Elimination PCB 28_{ges}	%		29%	33%		7%
Elimination PCB 52_{ges}	%		28%	30%		4%
Elimination PCB 101_{ges}	%		11%	22%		44%
Elimination ΣPCB_{ges}	**ng/l**		**3,6**	**4,0**		**3,1**
Elimination ΣPCB_{ges}	**%**		**28%**	**32%**		**18%**
Elimination PCB 28_{part}	%		46%	50%		-5%
Elimination PCB 52_{part}	%		55%	61%		-4%
Elimination Σ PCB_{part}	**%**		**49%**	**49%**		**-4%**
Elimination Trübung	**%**		**97,3%**	**97,5%**		
GW=Grubenwasser; S1=Filtrat Säule 1; S2= Filtrat Säule 2, K-S-F= Filtrat kontinuierlicher Sandfilter						

Detailergebnisse IWW-Pilotversuche Ibbenbüren

			Lauf 3	MSF I	MSF II	Lauf 4	MSF I	MSF II	Lauf 6	MSF I	ESF	Lauf 7	MSF I	ESF
Entnahmestelle	**Entnahmestelle**		**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**
Datum PN:	Datum PN (2019):		6.5	6.5	6.5	16.5	16.5	16.5	29.5	29.5	29.5	6.6	6.6	6.6
Trübung Onlineparameter	Trübung Onl.	FNU	29,5	0,19	0,351	17,5	0,061	0,062	14,2	0,06	0,04	10,3	0,059	0,036
gelöster Sauerstoff	gelöster Sauerstoff	mg/l	10,83			9,7			9,85			9,9		
Temperatur	Temperatur	°C	14			15,9			14,2			19,3		
Durchfluss Filtrat	Durchfluss Filtrat	l/h		461	461		436	435		439,0	437		437	379
pH	pH	-	7,14			7,3			7,3			7,34		
elektrische Leitfähigkeit	elektrische Leitfähigk	mS/cm	30,7			29,1			28,9			29,7		
Ammonium	Ammonium	mg/l	3,1	3,1	3,1	2,8	2,7	2,8	3	3,1	3	3,6	3,5	3,5
Chlorid	Chlorid	mg/l	11100	11100	11100	10700	10800	10800	10900	10800	10900	11400	11400	11400
Nitrat	Nitrat	mg/l	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0	<50,0
Sulfat	Sulfat	mg/l	742	738	733	805	677	799	683	679	677	704	703	703
TOC	TOC	mg/l	2,8	2,2	3,3	0,93	0,6	0,69	1	0,86	0,92	0,9	0,7	0,86
Aluminium	Aluminium	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100
Eisen	Eisen	mg/l	1,878	<0,100	<0,100	1,581	<0,100	<0,100	1,342	<0,100	<0,100	1,14	<0,100	<0,100
Kalium	Kalium	mg/l	48,9	48,6	48,3	49,6	48,5	48,1	45,9	45,5	48,5	47,8	47,9	47,2
Kupfer	Kupfer	mg/l	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Magnesium	Magnesium	mg/l	144	144	144	143	143	144	143	142	150	149	150	149
Mangan	Mangan	mg/l	1,608	1,593	1,582	1,697	1,675	1,68	1,642	1,597	1,597	1,654	1,606	1,62
Natrium	Natrium	mg/l	6620	6940	7000	6760	6800	6870	6710	6770	7070	6920	6980	7050
Barium	Barium	mg/l	0,138	0,139	0,15	0,132	0,129	0,13	0,166	0,163	0,16	0,136	0,138	0,133
Silicium	Silicium	mg/l	4,3	4,19	4,19	4,18	4,07	4,08	4,23	4,07	4,27	4,25	4,48	4,15
Silikat	Silikat	mg/l	9,09	8,86	8,87	8,85	8,61	8,62	8,94	8,6	9,03	8,98	9,47	8,76
Strontium	Strontium	mg/l	9,37	9,4	9,44	9,29	9,27	9,35	9,19	9,12	9,63	9,88	9,95	9,88
Zink	Zink	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	0,884	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100
Bor	Bor	mg/l	0,339	0,337	0,339	0,318	0,319	0,322	0,317	0,316	0,334	0,332	0,336	0,333
Borat	Borat	mg/l	1,843	1,831	1,842	1,73	1,737	1,75	1,727	1,72	1,817	1,804	1,83	1,814
Calcium	Calcium	mg/l	563	562	562	567	567	570	553	550	576	572	575	573
Cobalt	Cobalt	mg/l	0,011	0,013	<0,010	0,012	<0,010	0,011	0,013	0,013	0,012	0,012	0,012	0,014
PCB 28	PCB 28	ng/l	2,5	0,8	0,8	2,3	0,9	1	1,3	0,8	1,1	1,5	0,5	1,3
PCB 52	PCB 52	ng/l	1,4	0,8	0,8	1,2	1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7	0,9
PCB 101	PCB 101	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 138	PCB 138	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 153	PCB 153	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 180	PCB 180	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
ΣPCB_{ges}	Summe PCB ges	ng/l	3,9	1,6	1,6	3,5	1,9	1,9	2,2	1,7	2	2,4	1,2	2,2
Elimination PCB 28	Elimination PCB 28 ge	%		68%	68%		61%	57%		38%	15%		67%	13%
Elimination PCB 52	Elimination PCB 52 ge	%		43%	43%		17%	25%		0%	0%		22%	0%
Elimination PCB 101 ges	Elimination PCB 101 g	%												
Elimination Σ PCB ges	Elimination Σ PCB ge	%		59%	59%		46%	46%		23%	9%		50%	8%
EliminationΣPCB_{ges}	Elimination Σ PCB ge	ng/l		2,3	2,3		1,6	1,6		0,5	0,2		1,2	0,2
Elimination Trübung %	Elimination Trübung	%		99,4%	98,8%		99,7%	99,6%		99,6%	99,7%		99,4%	99,7%

			Lauf 8	MSF I	ESF	Lauf 9	MSF I	ESF		MSF I	ESF	Lauf 12	MSF I	ESF
Entnahmestelle	**Entnahmestelle**		**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**
Datum PN:	Datum PN (2019):		12.6	12.6	12.6	18.6	18.6	18.6	25.6	25.6	25.6	28.6	28.6	28.6
Trübung Onlineparameter	Trübung Onl.	FNU	9,5	0,165	0,079	11,2	0,057	0,044	12,6	0,071	0,056	16,3	0,086	0,068
gelöster Sauerstoff	gelöster Sauerstoff	mg/l	8,56			8,51			8,07			8		
Temperatur	Temperatur	°C	11,9 ??			21,1			22,5			20,4		
Durchfluss Filtrat	Durchfluss Filtrat	l/h		452	455		438	334		696	613		687	687
pH	pH	-	7,23			7,24			7,29			7,3		
elektrische Leitfähigkeit	elektrische Leitfähigk	mS/cm	29,9			29,9			49,2			fehlt		
Ammonium	Ammonium	mg/l	3,7	3,6	3,6	6,5	6,5	6,3	10	10	9,9	9,6	9,5	9,7
Chlorid	Chlorid	mg/l	10900	10800	10800	14100	14300	14500	18500	18600	18100	16600	17000	16900
Nitrat	Nitrat	mg/l	<50,0	<50,0	<50,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Sulfat	Sulfat	mg/l	615	612	612	754	684	750	799	795	795	739	735	734
TOC	TOC	mg/l	1,5	1,1	1,1	1,2	0,91	1,1	1,2	0,81	0,82	1,5	1,1	1,3
Aluminium	Aluminium	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	0,252	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100
Eisen	Eisen	mg/l	1,641	<0,100	<0,100	0,955	<0,100	<0,100	6,526	<0,100	<0,100	1,445	0,123	<0,100
Kalium	Kalium	mg/l	47,6	46,9	46,7	63,1	62,9	62,1	78,5	78,4	78,1	75,3	77,2	76
Kupfer	Kupfer	mg/l	<0,020	<0,020	<0,020	0,031	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Magnesium	Magnesium	mg/l	133	133	134	158	158	158	188	189	189	183	183	184
Mangan	Mangan	mg/l	1,497	1,454	1,468	1,786	1,736	1,739	1,938	1,888	1,906	1,91	1,87	1,899
Natrium	Natrium	mg/l	6830	6920	7050	8330	9060	8890	10600	11100	11000	10800	11000	11100
Barium	Barium	mg/l	0,157	0,156	0,157	0,189	0,187	0,186	0,234	0,217	0,216	0,221	0,218	0,217
Silicium	Silicium	mg/l	3,7	3,6	3,61	3,98	3,92	3,89	4,45	3,89	3,89	4,01	3,91	3,93
Silikat	Silikat	mg/l	7,82	7,61	7,62	8,41	8,3	8,22	9,41	8,22	8,23	8,48	8,27	8,3
Strontium	Strontium	mg/l	9,51	9,49	9,5	12	12	12	15,2	15,3	15,2	15	15	15,1
Zink	Zink	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100	0,161	<0,100	<0,100	0,214	0,115	0,12	0,129	0,161	0,124
Bor	Bor	mg/l	0,299	0,299	0,298	0,367	0,367	0,367	0,441	0,449	0,443	0,427	0,429	0,43
Borat	Borat	mg/l	1,629	1,626	1,623	1,996	1,994	1,998	2,398	2,441	2,412	2,32	2,334	2,34
Calcium	Calcium	mg/l	504	504	504	571	571	571	614	616	616	611	611	616
Cobalt	Cobalt	mg/l	0,012	0,013	0,012	0,017	0,015	0,014	0,012	0,012	0,011	0,011	0,013	0,01
PCB 28	PCB 28	ng/l	0,9	0,4	0,0	0,4	0,0	0,0	0,5	0,3	0,0	0,2	0,0	0,0
PCB 52	PCB 52	ng/l	0,7	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
PCB 101	PCB 101	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 138	PCB 138	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 153	PCB 153	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 180	PCB 180	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
ΣPCB_{ges}	Summe PCB ges	ng/l	1,6	0,8	0,3	0,8	0,4	0,3	0,90	0,30	0,00	0,40	0,00	0,00
Elimination PCB 28	Elimination PCB 28 ge	%		56%	>78%									
Elimination PCB 52	Elimination PCB 52 ge	%		43%	57%									
Elimination PCB 101 ges	Elimination PCB 101 g	%												
Elimination Σ PCB ges	Elimination Σ PCB ge	%		50%	81%									
EliminationΣPCB_{ges}	Elimination Σ PCB ge	ng/l		0,8	1,3									
Elimination Trübung %	Elimination Trübung	%		98,3%	99,2%		99,5%	99,6%		99,4%	99,6%		99,5%	99,6%

		Lauf 14	MSF I	ESF	Lauf 15	MSF I	ESF	Lauf 15	MSF I	ESF		MSF I	ESF
Entnahmestelle		**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**	**GW**	**S1**	**S2**
Datum PN (2019):		4.7	4.7	4.7	8.7	8.7	8.7	11.7	11.7	11.7	15.7	15.7	15.7
Trübung Onl.	FNU	15	0,061	0,064	17	0,09	0,05	13,6	0,063	0,051	15,9	0,067	0,049
gelöster Sauerstoff	mg/l	8,65			9,22			8,48			9,22		
Temperatur	°C	20,2			19,8			20,7			19,5		
Durchfluss Filtrat	l/h		683	675		703	699		688	688		703	699
pH	-	fehlt			7,41			7,41			7,34		
elektrische Leitfähigk	mS/cm	52,5			54,5			54			52,1		
Ammonium	mg/l	12	12	12	13	12	13	12	12	12			
Chlorid	mg/l	20300	19700	20100	20800	20800	20800	21500	21200	21100			
Nitrat	mg/l	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0			
Sulfat	mg/l	780	800	801	809	800	819	853	807	810			
TOC	mg/l	1,2	0,91	0,88	3	0,92	0,78	0,67	0,57	0,67			
Aluminium	mg/l	<0,100	<0,100	<0,100	0,148	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100			
Eisen	mg/l	1,568	<0,100	<0,100	4,364	<0,100	<0,100	1,449	<0,100	<0,100			
Kalium	mg/l	78,5	80,2	78,4	85	80,1	79,7	81,9	81,3	81,5			
Kupfer	mg/l	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020			
Magnesium	mg/l	205	206	205	214	209	207	214	212	211			
Mangan	mg/l	2,049	2,021	2,033	2,097	2,04	2,041	2,082	2,009	2,019			
Natrium	mg/l	12900	12800	12700	13100	11900	12800	13600	13600	13800			
Barium	mg/l	0,294	0,287	0,287	0,32	0,292	0,289	0,279	0,272	0,271			
Silicium	mg/l	4,19	4,07	4,05	4,63	4,16	4,1	4,06	3,89	3,87			
Silikat	mg/l	8,87	8,61	8,56	9,8	8,79	8,66	8,57	8,23	8,17			
Strontium	mg/l	17,9	18	18	19,3	18,3	18,2	19	18,8	18,7			
Zink	mg/l	0,159	0,13	0,132	0,167	0,132	0,132	0,134	0,116	0,117			
Bor	mg/l	0,459	0,464	0,463	0,481	0,476	0,471	0,471	0,469	0,465			
Borat	mg/l	2,496	2,527	2,521	2,616	2,591	2,563	2,561	2,554	2,531			
Calcium	mg/l	667	670	669	683	680	675	676	668	666			
Cobalt	mg/l	0,013	0,011	0,012	0,012	0,014	0,015	0,013	0,011	0,01			
PCB 28	ng/l	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,5	0,2	0,0
PCB 52	ng/l	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3	0,3	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4
PCB 101	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 138	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 153	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PCB 180	ng/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Summe PCB ges	ng/l	0,00	0,00	0,00	0,80	0,30	0,30	1,20	0,40	0,40	1,10	0,60	0,40
Elimination PCB 28 ge	%											60%	100%
Elimination PCB 52 ge	%											33%	33%
Elimination PCB 101 g	%												
Elimination Σ PCB ge	%											45%	64%
Elimination Σ PCB ge	ng/l												
Elimination Trübung	%		99,6%	99,6%		99,5%	99,7%		99,5%	99,6%			

			MW 6.05.2019 - 11.07.2019 (n=11)			MW 29.05.2019 - 11.07.2019 (n = 9)		
Entnahmestelle	**Entnahmestelle**		**GW**	**Filtrat S1 MSF I**	**Filtrat S2 ESF/MSF II**	**Gruben-wasser**	**Filtrat S1 MSF I**	**Filtrat S2 ESF**
Datum PN:	Datum PN (2019):							
Trübung Onlineparameter	Trübung Onl.	FNU	15,2	0,09	0,08	13,3	0,08	0,05
gelöster Sauerstoff	gelöster Sauerstoff	mg/l	9,1			8,8		
Temperatur	Temperatur	°C	18,8			19,8		
Durchfluss Filtrat	Durchfluss Filtrat	l/h		556,36	533,00		580,33	551,89
pH	pH	-	7,30			7,32		
elektrische Leitfähigkeit	elektrische Leitfähigk	mS/cm	38,8			41,1		
Ammonium	Ammonium	mg/l	7,21	7,09	7,17	8,16	8,02	8,11
Chlorid	Chlorid	mg/l	15.164	15.136	15.136	16.111	16.067	16.067
Nitrat	Nitrat	mg/l	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Sulfat	Sulfat	mg/l	753	730	748	748	735	745
TOC	TOC	mg/l	1,45	0,97	1,13	1,35	0,88	0,94
Aluminium	Aluminium	mg/l	0,20	#DIV/0!	#DIV/0!	0,20	#DIV/0!	#DIV/0!
Eisen	Eisen	mg/l	2,17	<0,1	<0,1	2,27	0,12	<0,1
Kalium	Kalium	mg/l	63,8	63,4	63,1	67,1	66,7	66,5
Kupfer	Kupfer	mg/l	0,03	#DIV/0!	#DIV/0!	0,03	#DIV/0!	#DIV/0!
Magnesium	Magnesium	mg/l	170,4	169,9	170,5	176,3	175,8	176,3
Mangan	Mangan	mg/l	1,81	1,77	1,78	1,85	1,80	1,81
Natrium	Natrium	mg/l	9.379	9.443	9.575	9.977	10.014	10.162
Barium	Barium	mg/l	0,21	0,20	0,20	0,22	0,21	0,21
Silicium	Silicium	mg/l	4,2	4,0	4,0	4,2	4,0	4,0
Silikat	Silikat	mg/l	8,8	8,5	8,5	8,8	8,5	8,4
Strontium	Strontium	mg/l	13,2	13,1	13,2	14,1	14,0	14,0
Zink	Zink	mg/l	0,26	0,13	0,13	0,26	0,13	0,13
Bor	Bor	mg/l	0,39	0,39	0,39	0,40	0,40	0,40
Borat	Borat	mg/l	2,10	2,11	2,11	2,17	2,18	2,18
Calcium	Calcium	mg/l	598	598	600	606	605	607
Cobalt	Cobalt	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 28	PCB 28	ng/l	0,95	0,34	0,38	0,63	0,22	0,27
PCB 52	PCB 52	ng/l	0,65	0,45	0,44	0,51	0,34	0,34
PCB 101	PCB 101	ng/l						
PCB 138	PCB 138	ng/l						
PCB 153	PCB 153	ng/l						
PCB 180	PCB 180	ng/l						
ΣPCB_{ges}	Summe PCB ges	ng/l	1,61	0,8	0,8	1,35	0,7	0,7
			MW 6.05.2019 - 12.06.2019 (n=5)			MW 29.05.2019 - 12.06.2019 (n=3)		
Elimination PCB 28	Elimination PCB 28 ge	%		58%	38%		54%	14%
Elimination PCB 52	Elimination PCB 52 ge	%		25%	25%		22%	19%
Elimination PCB 101 ges	Elimination PCB 101 g	%						
Elimination Σ PCB ges	Elimination Σ PCB ge	%		45%	41%		41%	33%
EliminationΣPCB_{ges}	Elimination Σ PCB ge	ng/l		1,3	1,1		0,8	0,6
Elimination Trübung %	Elimination Trübung	%		99,3%	99,4%		99,1%	99,5%