



## **Abschlussbericht des Forschungs- und Entwicklungsprojektes**

### **Entwicklung und Validierung eines neuen, energieeffizienten Ozonintragssystems zur Reduzierung von anthropogenen Spurenstoffen in gereinigtem Abwasser – Förderkennzeichen 32879/01-23**

Gerichtet an: Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
An der Bornau 2  
49007 Osnabrück

Verfasst von: Jürgen Ederer  
Dr.-Ing. Uwe Hübner  
Prof. Dr.-Ing. Jörg E. Drewes  
Technische Universität München (TUM)  
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft  
Am Coulombwall 3  
85748 Garching

in Zusammenarbeit mit: Karl-Josef Senn  
Günter Werner  
Sewec Ozon GmbH  
Todtmooserstraße 43  
79664 Wehr

Und Rolf Schüler  
Cavtec Systems  
Erlhausen 6  
85258 Weichs

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	II
Tabellenverzeichnis.....	II
1 Einleitung.....	1
2 Entwicklung und Konzeptionierung einer Technikumsanlage.....	3
2.1 Konzeptionierung der Ozonanlage .....	3
2.2 Aufbau und Installation der Ozonanlage.....	4
2.3 Inbetriebnahme der Ozonanlage .....	6
3 Untersuchung des Eintrags von Ozon in Wasser .....	7
3.1 Gaseintragsmessung der Venturi Injektion .....	7
3.2 Untersuchung der Reinigungsleistung / Spurenstoffentfernung .....	8
3.2.1 Entfernung von Spurenstoffen in der Pilotanlage.....	8
3.2.2 Validierung der Ergebnisse mit Laborversuchen .....	9
3.3 Test verschiedener Kavitationsgeneratoren .....	11
3.3.1 Untersuchungen in der Pilotanlage.....	11
3.3.2 Weitere Untersuchungen.....	12
4 Schlussfolgerungen und Ausblick .....	14
5 Literaturverzeichnis.....	15
6 Anhang .....	16

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Fließbild der Technikumsanlage .....	4
Abbildung 2. Aufstellung und Anschluss des Versuchscontainers auf dem Technikumsgelände der TUM .....	4
Abbildung 3. Ozonkontaktreaktor (links oben), Gaseintragungssystem (Mitte oben) und Kavitationseinheit zum Gaseintrag (rechts oben), Maßskizze Ozonkontaktreaktor (unten) ....	5
Abbildung 4. Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten $kLa$ mit Venturi-Injektor: a) $QH_2O = 12m^3/h$ , $QO_2 = 650Nl/h$ , $pO_2 = 0,8bar$ ; b) $QH_2O = 12m^3/h$ , $QO_2 = 1500Nl/h$ , $pO_2 = 1,1bar$ .....	8
Abbildung 5. Entfernung von Spurenstoffen aus Kläranlagenablauf .....	9
Abbildung 6. Schema des Ozonreaktors der Laboranlage .....	9
Abbildung 7. Änderung organischer Summenparameter durch die Ozonung in Laborversuchen (volle Symbole) und in der Pilotanlage (leere Symbole) .....	10
Abbildung 8. Entfernung verschiedener Spurenstoffe bei der Ozonung von Kläranlagenablauf in Laborversuchen (volle Symbole) und in der Pilotanlage (leere Symbole) .....	10
Abbildung 9. Korrelation zwischen UV Absorption und Spurenstoffentfernung (Laborversuche: volle Symbole; Pilotanlage: leere Symbole; Regressionslinie jeweils für alle Datenpunkte) .....	11
Abbildung 4. Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten $kLa$ mit dem Kavitations-Gaseintragungssystem: a) $QH_2O = 12m^3/h$ , $QO_2 = 650Nl/h$ , $pO_2 = 0,8bar$ ; b) $QH_2O = 12m^3/h$ , $QO_2 = 1500Nl/h$ , $pO_2 = 1,1bar$ .....	12

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten im Kavitationsgenerator mit der konventionellen Venturi-Injektion .....	12
Tabelle 2. Bestimmungsgrenzen, Reaktionskonstanten und gemessene Konzentrationen im Kläranlagenablauf Garching (Mittelwert aus 2 Messungen) aller untersuchter Spurenstoffe.	16

# 1 Einleitung

Als Mikroverunreinigungen oder auch anthropogene Spurenstoffe werden Substanzen im Abwasser, Trinkwasser und Gewässern bezeichnet, die in sehr geringen Konzentrationen (ng/l - µg/l) vorkommen. Meist handelt es sich dabei um synthetische organische Chemikalien anthropogenen Ursprungs wie beispielsweise Pharmazeutika, Kosmetika, Pestizide und Industriechemikalien. Eine wesentliche Eintragsquelle dieser Substanzen in die Gewässer sind die kommunalen Kläranlagen, die mit ihren konventionellen Abwasserreinigungsverfahren nicht für eine effektive Entfernung von Spurenstoffen ausgelegt sind und diese in der Regel nur unvollständig entfernen können. Viele Substanzen, darunter vor allem pharmazeutisch sowie endokrin wirksame Stoffe, aber auch Haushalts- und Industriechemikalien sowie Kosmetika, können häufig in Abläufen von Kläranlagen und in Oberflächengewässern detektiert werden (Clara et al., 2005, Hirsch et al., 1999, Joss et al., 2006).

Ökotoxikologische Untersuchungen haben gezeigt, dass einzelne Stoffe, beispielsweise das Schmerzmittel Diclofenac und endokrin wirksame Stoffe, aquatische Organismen negativ beeinflussen können (Tyler et al., 2005). Zudem ist die Wirkung von Antibiotika im Wasserkreislauf auf die Ausbildung von Resistenzen noch nicht geklärt (Allen et al., 2010). Vorreiter bei der Etablierung von weitergehenden Abwasserbehandlungsverfahren für Spurenstoffe ist die Schweiz, wo aktuell die 100 größten Kläranlagen mit einer zusätzlichen Behandlungsstufe ausgestattet werden. Innerhalb der EU wird die Qualität der Gewässer über die Wasserrahmenrichtlinie geregelt. Eine neue Beobachtungsliste beinhaltet auch verschiedene Spurenstoffe, unter anderem das Schmerzmittel Diclofenac. Aufgrund der Relevanz für aquatische Organismen ist in absehbarer Zeit mit einer EU-Qualitätsnorm für Diclofenac und weitere Stoffe zu rechnen. Um diese zukünftigen Qualitätsnormen für Spurenstoffe einzuhalten, ist neben vermeidungs- und verursacherbezogenen Maßnahmen die Notwendigkeit einer weitergehenden Behandlung von Kläranlagenabläufen als weitergehende Reinigungsstufe nicht auszuschließen. Deutschlandweit werden aktuell Demonstrationsanlagen betrieben, um die Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen zu untersuchen.

Eine effektive Möglichkeit zur Entfernung von Spurenstoffen aber auch von pathogenen Keimen aus gereinigtem Abwasser stellt die Behandlung mit Ozon dar (Hollender et al., 2009). Ozon reagiert sehr schnell mit vielen bekannten Substanzen und aus den Reaktionen des Ozons mit der Wassermatrix entstehen darüber hinaus hochreaktive OH-Radikale, die auch Stoffe oxidieren können, die nicht gut mit Ozon reagieren (von Gunten, 2003). Allerdings ist die Behandlung des Abwassers mit Ozon ein relativ energieintensiver Prozess. Der hohe Energiebedarf und die daraus resultierenden Kosten bei der Ozonung sind auf drei energieintensive Prozesse zurückzuführen, i) die Erzeugung von möglichst reinem Sauerstoff als Zulaufgas, ii) die Bildung von Ozon im Generator und iii) den Eintrag des  $O_3/O_2$  Gemisches in das zu behandelnde Wasser. Da die Löslichkeit von Ozon im Wasser sehr gering ist, bedarf es eines erheblichen Aufwands, das Ozon in das zu behandelnde Wasser in Lösung zu bringen.

Bei der Ozonung von Spurenstoffen im Kläranlagenablauf kommen aktuell vor allem Venturi-Injektoren und Kerzen, bzw. Kolonnenbegasung zum Einsatz. Bei der Venturi-Injektion wird ein Teilstrom (oder der Vollstrom) des aufzubereitenden Wassers über eine Druckerhöhungspumpe gefördert und in einen Injektor geleitet, wo durch einen Unterdruck das Ozongasgemisch angesaugt wird. Ein nachgeschalteter statischer Mischer erhöht den Einbringungsgrad. Bei Teilstrombegasung erfolgt der Eintrag des Ozongas-Wasser-Gemisches in den Hauptstrom in die Rohrleitung vor einem weiteren statischen Mischer. Statische Mischer müssen zur Gewährleistung einer optimalen Wirksamkeit mit ausreichender Durchflusgeschwindigkeit betrieben werden.

Bei Kerzenbegasung erfolgt eine feinblasige Gaseinbringung über poröse Sintermetallplatten oder keramische Platten bzw. Kerzen am Boden von etwa 5-6 m tiefen Becken. Das Verfahren eignet sich für große Gasmengen, wie sie z.B. bei Ozonanlagen mit Luftbetrieb vorkommen. Bei der Kolonnenbegasung erfolgt der Gaseintrag zweckmäßigerweise im Gegenstrom.

Die Volumenströme können in gewissen Grenzen variiert werden. Es kann ein hoher Einbringungsgrad erreicht werden.

Die Firma CAVTEC Systems hat in langjähriger Entwicklungsarbeit, aufbauend auf unterschiedliche und verschiedene hydrodynamische Kavitationsgeneratoren Lösungen im Bereich der Zerkleinerung von Partikeln für die Farbenindustrie sowie zur Herstellung von Emulsionen und Dispersionen entwickelt, welche sich durch eine sehr effiziente Erzeugung von hydrodynamischen Kavitations- und Superkavitationszonen bei gleichzeitig deutlich verringertem Energieeintrag von bekannten Verfahren unterscheiden. Dabei handelt es sich um statische Rohrsysteme, in denen durch innere Einbauten Kavitation bereits bei geringen Druckverlusten (3 - 6 bar) erzeugt wird.

Die Nutzung der entstehenden Kräfte in den entwickelten Strömungsreaktoren (Kavitatoren), um Flüssigkeiten mit Gasen zu sättigen, stellt eine neue und vielversprechende Lösung dar, da die Kavitationseffekte für eine sehr feine Verteilung des Gases in der Flüssigphase sorgen können. Vorversuche von CAVTEC Systems zum Eintrag von Sauerstoff in Wasser deuten darauf hin, dass mit vergleichsweise geringem energetischem Aufwand eine fein disperse Verteilung des Gases in der Flüssigphase erreicht werden kann. Während im Vergleichsversuch mit Venturi-Injektion 5.5 bar Überdruck für die Injektion benötigt wurde, konnte mit dem Kavitationsgenerator bereits ein effektiver Sauerstoffeintrag mit einem Druck von lediglich 0,82 bar erzielt werden. Zudem erreichte der Kavitationsgenerator um mehr als 30 % höhere Volumenströme. Die Kombination eines Eintragungssystems von Ozon mit hydrodynamisch erzeugter Kavitation erscheint daher als vielversprechendes Verfahren zur Reduzierung des Energieverbrauchs und somit des Ausstoßes von CO<sub>2</sub>, bei der Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen mittels Ozonung.

Zielsetzung dieses Verbundvorhabens war die Entwicklung eines neuen, energieeffizienten Systems zur Wasserbehandlung mittels Oxidation mit Ozon. Kernstück sollte dabei das neu entwickelte Ozoneintragungssystem durch hydrodynamisch erzeugte Kavitation darstellen, das einen energieeffizienten Ozoneintrag auf kürzester Strecke ermöglicht.

Das Projekt gliederte sich in zwei Phasen. Ziel der ersten Projektphase war die Entwicklung und Validierung des neu entwickelten Ozoneintragungssystems mittels hydrodynamisch erzeugter Kavitation. Zu diesem Zweck sollte eine Ozonanlage mit hydraulischer Kavitationseinheit im Technikumsmaßstab konzipiert und am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität München installiert werden, die einen Vergleich des neu entwickelten Eintragungssystems mit dem Gaseintrag über eine konventionelle Venturi-Injektion mit statischem Mischer ermöglicht. Die Untersuchungen in dieser Projektphase beinhalteten vor allem die Charakterisierung der Ozonanlage hinsichtlich des Gaseintrags, aber auch der Eliminationsleistung der Ozonung in gereinigtem Abwasser, sowie die Untersuchung und Identifizierung optimaler Betriebsparameter für den Betrieb der Kavitationsgeneratoren. Nach erfolgreicher erster Phase sollte in der zweiten Projektphase eine genauere Untersuchung der Auswirkungen des neuen Eintragungssystems auf die Spurenstoffelimination und die Produktbildung (insbesondere die Bildung des karzinogenen Nebenproduktes Bromat) aber auch auf die Desinfektionswirkung bei der Trinkwasseraufbereitung erfolgen. Dieser Bericht stellt die Ergebnisse der ersten Projektphase dar.

## 2 Entwicklung und Konzeptionierung einer Technikumsanlage

Ziel des Arbeitspaketes AP1 war die Entwicklung und der Bau einer Versuchsanlage zur Untersuchung des Ozoneintrags mit hydrodynamisch erzeugter Kavitation im Vergleich zu etablierten Systemen mit Venturi-Injektion. Die Anlage sollte basierend auf dem bestehenden Design der Firma Sewec Ozon GmbH aufgebaut werden. Wesentliche Aufgaben umfassten:

- Die Konzeptionierung einer flexiblen Versuchsanlage, die zwischen dem Ozoneintrag über Venturi-Injektion und über das neu entwickelte Eintragungssystem mittels hydrodynamisch erzeugter Kavitation umschalten kann
- Die Entwicklung und Optimierung einer Kavitationseinheit für die geplante Versuchsanlage
- Die Ermöglichung einer flexiblen Regelung der O<sub>3</sub>-Dosierung in Abhängigkeit der O<sub>3</sub>-Zehrung durch die Wassermatrix und sich ggf. verändernden Anforderungen an Oxidation oder Desinfektion
- Die Ausstattung der Versuchsanlage mit notwendiger Messtechnik (gelöstes und gasförmiges Ozon, pH-Wert, Energieverbrauch, Durchflussmessung) und Probenahmestellen
- Die Installation der Anlage in einem Versuchscontainer auf dem Gelände der TUM unter Berücksichtigung sicherheitsrelevanter Anforderungen

### 2.1 Konzeptionierung der Ozonanlage

Abbildung 1 zeigt das Fließbild der Versuchsanlage. Die Anlage wurde für einen gasseitigen Betriebsdruck von 0,5-1.0 bar und einen Durchfluss von max. 14 m<sup>3</sup>/h ausgelegt. Gegenüber einer konventionellen Kompaktozonanlage verfügt die Versuchsanlage über folgende zusätzliche Eigenschaften:

- Zusätzlich zur PSA (Sauerstoffseparierung aus Umgebungsluft) ist die Anlage an eine Druckgasflasche mit Sauerstoff angeschlossen. Das ermöglicht einen Test des Gaseintragungssystem (mit Sauerstoff anstatt mit Ozon) über den möglichen Betriebsdruck des Ozongenerators von < 1 bar hinaus.
- Kern der Anlage ist das Gaseintragungssystem, das in zwei parallelen Strecken aufgebaut ist. Eine Strecke ist mit einer klassischen Venturi-Injektion im Bypass sowie einem statischen Mischer im Anschluss an die Einmischung in den Vollstrom ausgestattet. Die zweite Strecke beinhaltet das Eintragungssystem der Firma Cavtec Systems. Der Betrieb der Anlage kann zwischen beiden Strecken manuell über Ventile gewechselt werden.
- Im Anschluss an das Gaseintragungssystem fließt das Gas/Wasser-Gemisch durch eine horizontale Transparentrohrstrecke, um eine visuelle Erfassung der Bläschengröße zu ermöglichen.
- Die Versuchsanlage ist zusätzlich zum Kontakt- und Entgasungsbehälter mit einem Vorlagebehälter ausgestattet. Verschiedene Ventilschaltungen ermöglichen sowohl den Betrieb der Anlage im Durchfluss als auch das Befüllen des Vorlagebehälters mit zu behandelndem Wasser und den anschließenden Betrieb im Batch oder im Kreislauf.
- Eine Dosierpumpe im Zulauf ermöglicht die Dosierung von Chemikalienlösungen zur Erhöhung der Konzentrationen von Spurenstoffen oder auch die Dosierung von Indikatororganismen zur Bestimmung der Desinfektionswirkung des Ozons.
- Probenahmehähne sind im Zulauf (nach der Dosierpumpe), im Ablauf des Gaseintragungssystem sowie hinter dem Kontaktreaktor installiert.
- Die Anlage ist mit einer erweiterten Messtechnik ausgestattet, die eine genaue Charakterisierung der Druck- und Durchflussverhältnisse ermöglicht.

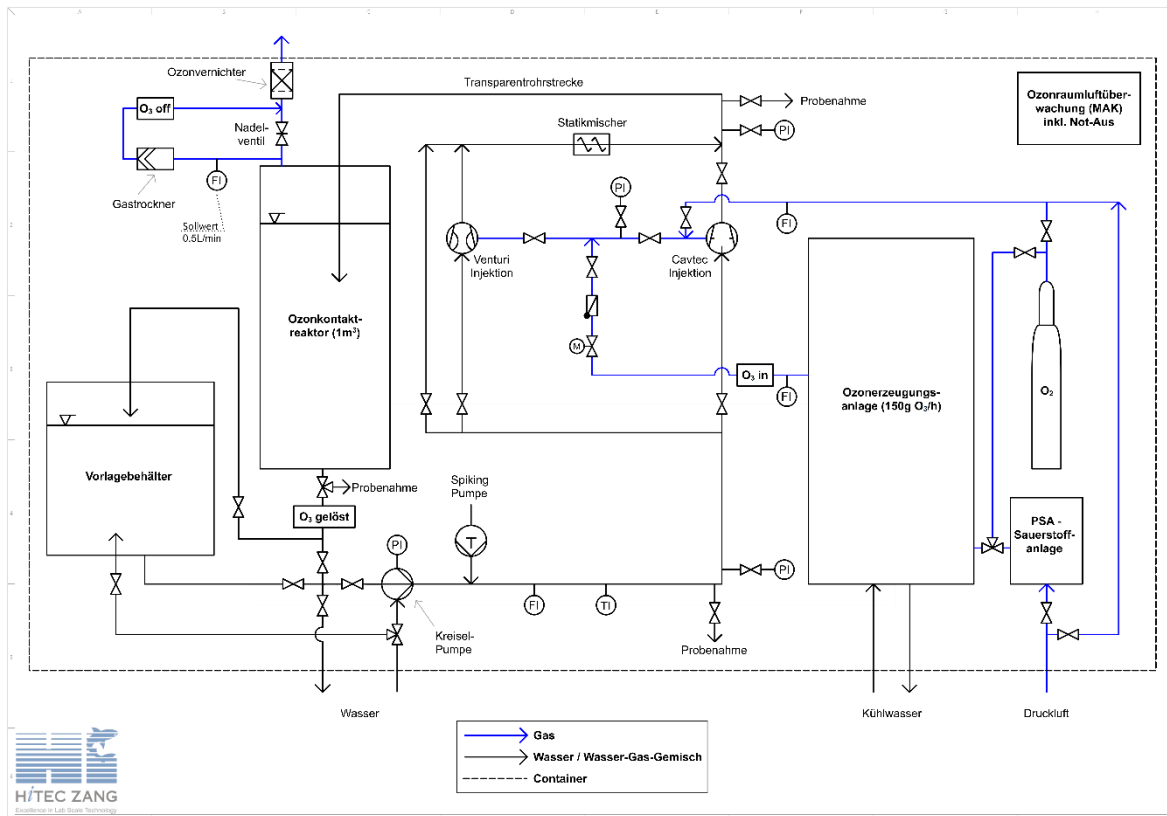


Abbildung 1. Fließbild der Technikumsanlage

## 2.2 Aufbau und Installation der Ozonanlage

Die Versuchsanlage wurde vollständig von der Firma Sewec Ozon GmbH in Wehr gefertigt. Planung und Auslegung der Anlage erfolgte im Rahmen mehrerer Projekttreffen mit allen Partnern. Die Anlage wurde vor Lieferung auf generelle Funktionsweise getestet, zudem erfolgte am 10.03.2017 eine Einweisung des TUM-Mitarbeiters Jürgen Ederer in Wehr, nach der noch kleinere Korrekturen an der Anlage erfolgten. Die Anlieferung des Containers nach Garching erfolgte am 16.03.2017. Abbildung 2 zeigt den Versuchscontainer auf dem Gelände der TUM sowie eine Detailansicht der wesentlichen Anschlüsse. Diese beinhalten den Anschluss des Generators an den hauseigenen Kühlwasserkreislauf (Volumenstrom 300 l/h), einen Druckluftanschluss (max. 5 bar, Öl- und Wasserfrei) mit einem Kälte-Drucklufttrockner der Fa. FST GmbH, den Stromanschluss (400-V-Drehstromnetz), sowie verschiedene Zuläufe (Kläranlagenablauf, Leitungswasser, Brunnenwasser) und den Ablauf in die Kanalisation.

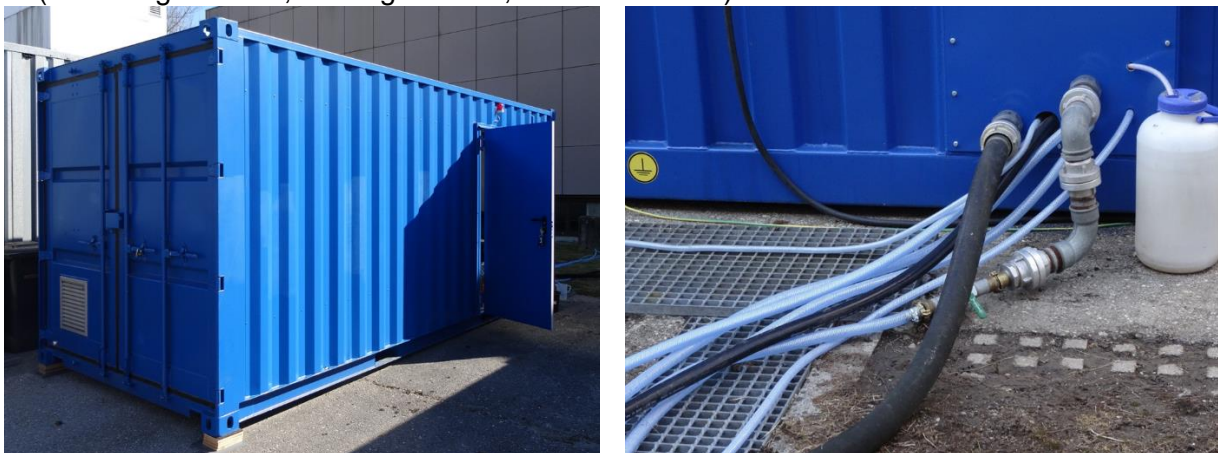


Abbildung 2. Aufstellung und Anschluss des Versuchscontainer auf dem Technikumsgelände der TUM

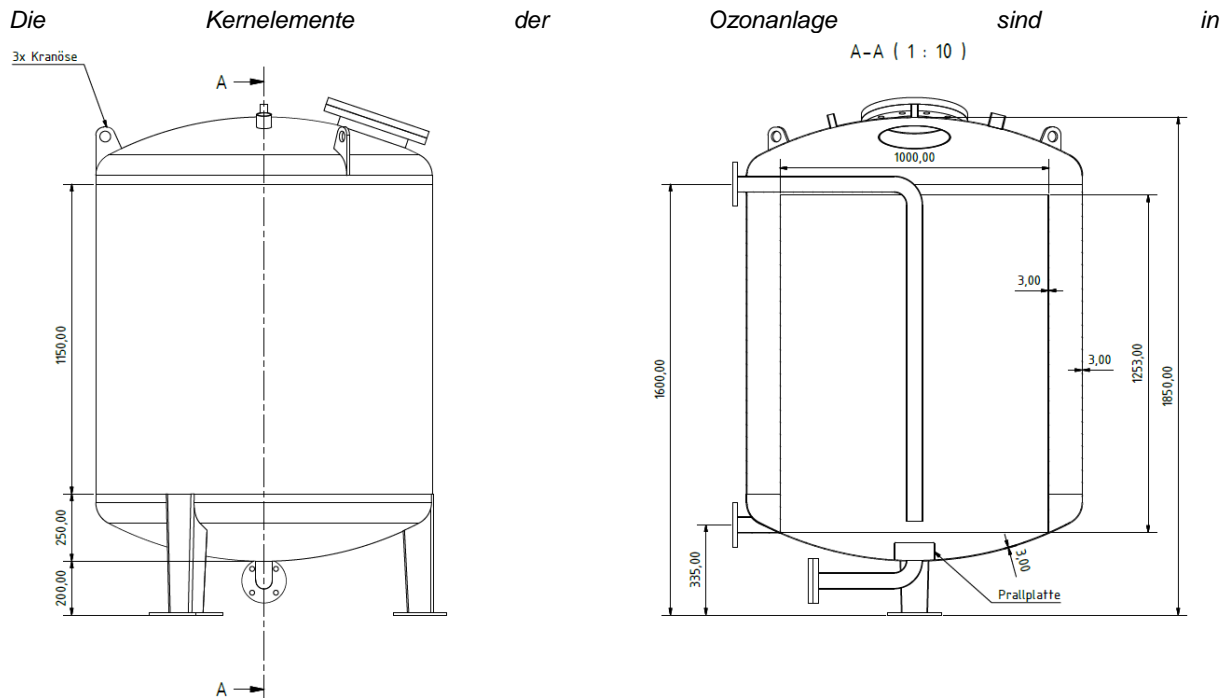


Abbildung 3 zeigt. Das Gaseintragungssystem ist zweistraßig aufgebaut und ermöglicht einen Wechsel zwischen Gaseintrag im Venturi-Injektor und über die Kavitationseinheit. Der Gaseintrag erfolgt in vertikaler Fließrichtung (bei der Venturi-Injektion im Teilstrom). Nach der Venturi-Injektion erfolgt anschließend in horizontaler Fließrichtung eine Mischung mit dem Vollstrom im statischen Mischer. Eine horizontale Transparentrohrstrecke ermöglicht die visuelle Beobachtung des Bläschenbildes.

Der Ozonkontaktreaktor ( $V= 1,0 \text{ m}^3$ ,  $h= 1.600 \text{ mm}$ ,  $ID= 1.250 \text{ mm}$ ) ist aus Edelstahl gefertigt und zugleich als Entgasungsreaktor ausgelegt. Das Wasser/Gasgemisch wird im Reaktor auf den Grund eines inneren Zylinders ( $ID= 1.000 \text{ mm}$ ,  $h= 1.253 \text{ mm}$ ) geleitet, von wo es in den äußeren Zylinder überströmt. Der Reaktor ist mit einem Mankenberg Be- und Entlüfter-Ventil zum Schutz der Abgas-Ozonmessung vor Wasseraustrag sowie einem Sicherheits-Überdruck-Ventil (Einstelldruck 1,5 bar) und einem Manometer (-1/+3 bar) ausgestattet. Zudem gibt es einen Wartungszugang und ein Ablassventil.





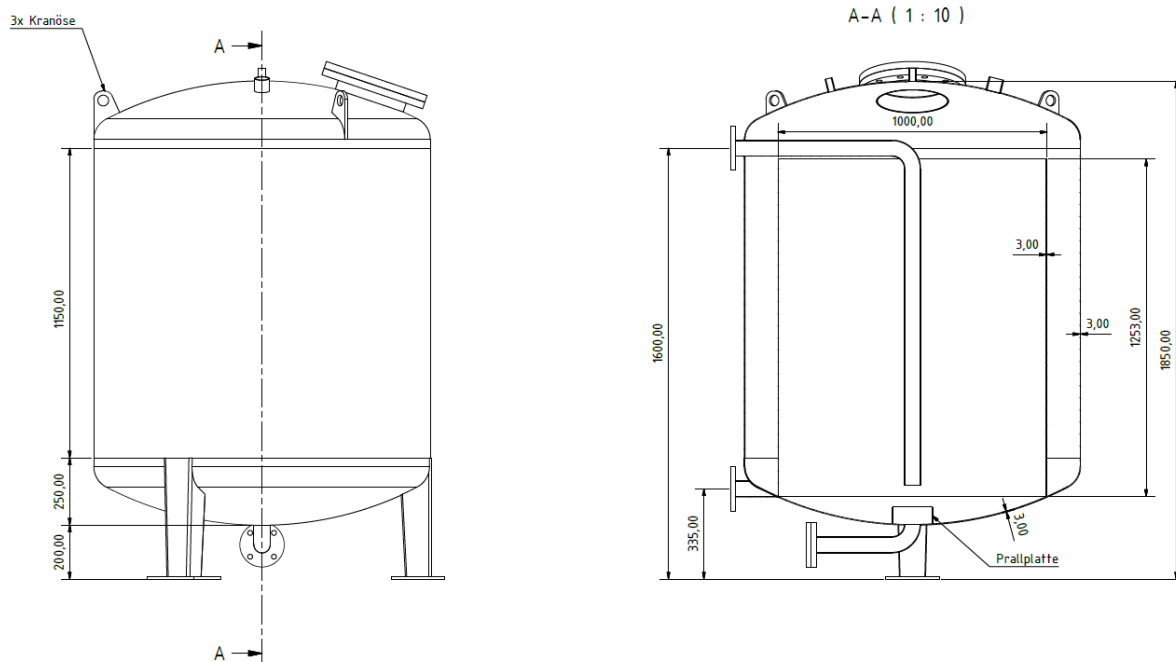


Abbildung 3. Ozonkontaktreaktor (links oben), Gaseintragssystem (Mitte oben) und Kavitationseinheit zum Gaseintrag (rechts oben), Maßskizze Ozonkontaktreaktor (unten)

### 2.3 Inbetriebnahme der Ozonanlage

Nach Installation der Anlage wurde die Inbetriebnahme der Anlage von der TUM mit Unterstützung von Sewec Ozon durchgeführt. Vor Betrieb der Anlage fanden folgende Arbeiten statt:

- Anschluss für Strom, Netzwerk, Druckluft, Kühlwasser, Kläranlagenablauf, Trinkwasser, Brunnenwasser, Ablauf
- Montage und Anschluss eines zusätzlichen Vorlagebehälters aus Edelstahl (Volumen: 1.000 l)
- Optimierung der lotgerechten Ausrichtung des Ozonkontaktreaktors zur Entgasung
- Installation eines Sicherheits-Entlastungsventils am Ozonkontaktreaktor mit gefasster Ablufführung zum thermisch-katalytischen Ozonerstörer
- Installation allstromsensitiver FI-Schutzschalter für bestimmungsgemäßen Betrieb des Frequenzumrichters des Ozongenerators
- Installation Kältetrockner für Öl- und Wasserfreie Druckluft
- Einbau zusätzlicher notwendiger Ventile, Messanzeigen und Probenahmestellen
- Installation einer LED-Lampe zur Visualisierung des Gasblasenbildes in der Transparentrohrstrecke nach den Eintragssystemen
- Test und Kalibrierung der Ozonmessgeräte
- Installation einer externen Kontrolleinheit für den Betrieb mit reinem Sauerstoff (inkl. Druckmessung, Durchflussanzeige und Druckregelventil)
- Anschluss, Test und Kalibrierung der gelöst-Sauerstoff-Konzentration mittels optischer Messsonde der Firma Presens mit automatischem Datenlogging
- Installation der Dosierungspumpe
- Einrichtung automatischer Datenlogging-Funktion der Onlinemessparameter der Steuerung über zusätzliche USB-Schnittstelle
- Einrichtung VPN-Fernzugriff zu Wartungszwecken durch Sewec Ozon
- Test der Ozonraumluftüberwachung und aller Warn- und Sicherheitsvorrichtungen

### 3 Untersuchung des Eintrags von Ozon in Wasser

Um die Ozonanlage zu charakterisieren, wurde zunächst der Betrieb mit dem Referenzsystem getestet. Dafür wurden bei verschiedenen Betriebspunkten Stoffübergangskoeffizienten bestimmt. Anschließend erfolgte ein Test zur Untersuchung der Ozonung von Kläranlagenablauf (Kläranlage Garching, 30.000 EW) bei verschiedenen Ozondosen im kontinuierlichen Betrieb. Die Ergebnisse wurden mit Messungen an der Laborozonanlage im Technikum der TUM verglichen. Der Gaseintrag mit der Kavitationseinheit der Firma Cavtec Systems wurde bei verschiedenen Betriebspunkten getestet. Dabei wurden auch mehrere Modifikationen des Eintragungssystems untersucht.

#### 3.1 Gaseintragsmessung der Venturi Injektion

Der Eintrag von Gasen in Wasser in einem Reaktor kann mit Hilfe des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten, dem  $k_L a$ -Wert, beschrieben werden (Gleichung 1).

$$\frac{dC}{dt} = k_L a \cdot (C^* - C) \quad (1)$$

Der  $k_L a$ -Wert ist das Produkt aus der Stoffübergangszahl in die Flüssigkeit und der volumenbezogenen Fläche für den Stoffübergang. Beide Parameter können in der Regel nicht unabhängig ermittelt werden. Der Stoffübergangskoeffizient wird in einem Versuch bestimmt, in dem die gelöste Konzentration des Gases über die Zeit gemessen wird. In einer logarithmischen Darstellung von  $(C^* - C_t)/(C^* - C_0)$  kann er als Steigung der resultierenden Geraden bestimmt werden.  $C^*$  repräsentiert dabei die Sättigungskonzentration des Gases im Wasser, der sich die gelöste Konzentration asymptotisch annähert. Sie ist stoffspezifisch und temperaturabhängig und kann über das Henry-Gesetz berechnet oder in einem Langzeitversuch (als Endkonzentration) ermittelt werden.

Gleichung 1 zeigt, dass die Effizienz des Gaseintrags maßgeblich vom Gradienten zwischen gelöster Konzentration und Sättigungskonzentration abhängt. Eine schnelle Reaktion des gelösten Gases, wie im Falle des Ozons, führt daher zu einer Erhöhung des Gradienten und somit zu einer Verbesserung des Gaseintrags. Der Gaseintrag ist somit auch von der Reaktivität des Gases im Wasser und der Wasserzusammensetzung abhängig. Um einen Einfluss der Reaktion auf die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten zu vermeiden, wurden die Experimente in diesem Projekt zunächst mit reinem Sauerstoff in Leitungswasser durchgeführt.

Für die Bestimmung des  $k_L a$  wurde die Ozonanlage (Vorlagebehälter und Kontaktreaktor) mit Leitungswasser gefüllt und im Kreislauf betrieben. Vor Versuchsbeginn wurde das Wasser ca. 25 min mit  $N_2$  begast (über Venturi-Injektion), um eine möglichst geringe Sauerstoffkonzentration von 1 mg/l zu erreichen. Für den Gaseintragsversuch wurde der Sauerstoff direkt mit Druckluft (Abbildung 1) in den Injektor geleitet. Die Sauerstoffkonzentration wurde kontinuierlich im Ablauf des Kontaktbehälters mittels einer Optode der Fa. Presens gemessen und die Daten geloggt.

Die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten beim Betrieb mit der Venturi-Injektion ist in Abbildung 4 für zwei verschiedene Betriebspunkte dargestellt. Erwartungsgemäß verbessert sich innerhalb gewisser Grenzen der Gaseintrag mit steigendem Gasdurchfluss und höherem Druck.

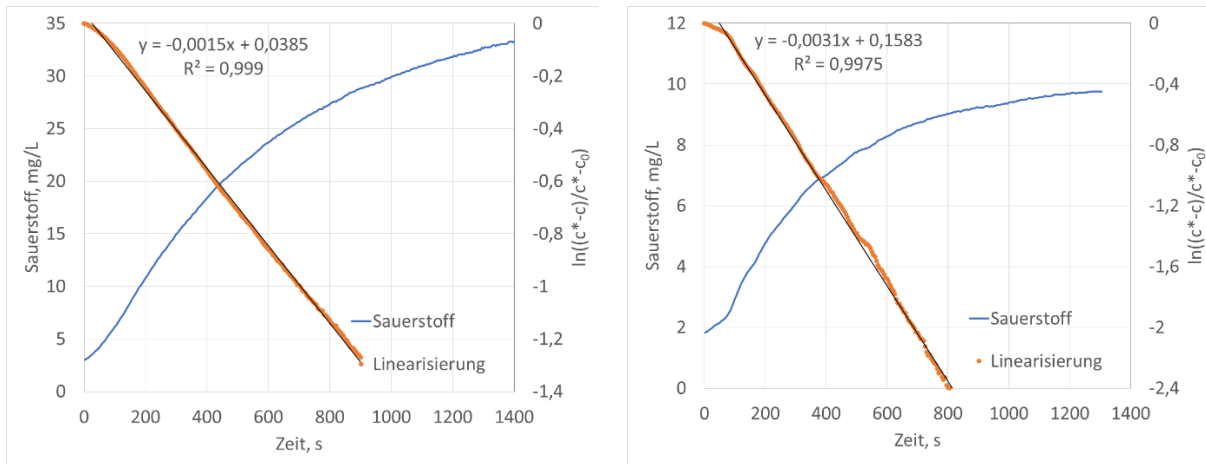


Abbildung 4. Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten  $kLa$  mit Venturi-Injektor: a)  $Q_{H_2O} = 12 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $Q_{O_2} = 650 \text{ NI}/\text{h}$ ,  $p_{O_2} = 0,8 \text{ bar}$ ; b)  $Q_{H_2O} = 12 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $Q_{O_2} = 1500 \text{ NI}/\text{h}$ ,  $p_{O_2} = 1,1 \text{ bar}$

## 3.2 Untersuchung der Reinigungsleistung / Spurenstoffentfernung

### 3.2.1 Entfernung von Spurenstoffen in der Pilotanlage

Zur Untersuchung der Reinigungsleistung in der Versuchsanlage wurden Experimente mit Ablauf der Kläranlage Garching im kontinuierlichen Betrieb mit einem Durchfluss von  $5,1 \text{ m}^3/\text{h}$  durchgeführt. Dazu wurde die Anlage im Durchfluss betrieben und die Entfernung von Spurenstoffen sowie die Änderung von Summenparametern untersucht. Für die Versuche wurden keine Spurenstoffe dosiert, sondern die Entfernung im Klarlauf vorhandener Spurenstoffe gemessen. Vier verschiedene Ozondosen wurden im Rahmen des Versuchs getestet. Die jeweilige Dosis wurde am Generator eingestellt und das System für ca. 25 min betrieben, bevor die Probenahme erfolgte.

Abbildung 5 zeigt die Entfernung verschiedener Spurenstoffe in der Pilotanlage bei verschiedenen Ozondosen. Um die Entfernung bei der Ozonung sinnvoll abbilden zu können, wurden nur Substanzen ausgewählt, deren Ausgangskonzentrationen im Kläranlagenablauf um den Faktor 10 über der Bestimmungsgrenze lagen. Eine Zusammenfassung der Konzentrationen aller gemessenen Spurenstoffe inklusive ihrer Bestimmungsgrenzen findet sich im Anhang. Bei der Ozonung von Kläranlagenablauf können organische Spurenstoffe nach ihrer Reaktivität mit Ozon in drei Gruppen eingeteilt werden (Hollender et al., 2009; Hübner et al., 2013). Reaktive Substanzen ( $k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) werden in der Regel bei geringer spezifischer Ozonzehrung von  $> 0,3 \text{ mg}/\text{mg DOC}$  vollständig eliminiert. Dazu zählen unter anderem das Antiepileptikum Carbamazepin, der Humanmetabolit 4-Formylaminoantipyrin (4-FAA) und das Schmerzmittel Diclofenac. Die Entfernung ozonresistenter Stoffe ( $k_{O_3} < 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) hängt von der Radikalbildung bei der Ozonung des Abwassers und der jeweiligen Reaktivität mit OH-Radikalen ab. Bei üblichen Dosen zur weitergehenden Behandlung von Abwasser liegt die Entfernung der meisten untersuchten Stoffe zwischen 30-70% (z.B. Primidon, Valsartansäure). Es gibt aber auch Spurenstoffe, wie das Flammenschutzmittel TCEP, die sich auch mit den hoch reaktiven OH-Radikalen sehr schlecht oxidieren lassen.

Einige Stoffe reagieren moderat mit Ozon (z.B. Benzotriazol, Metoprolol). Für die Umsetzung dieser Substanzen spielt sowohl die direkte Reaktion mit Ozon als auch die Transformation mit OH-Radikalen eine Rolle.

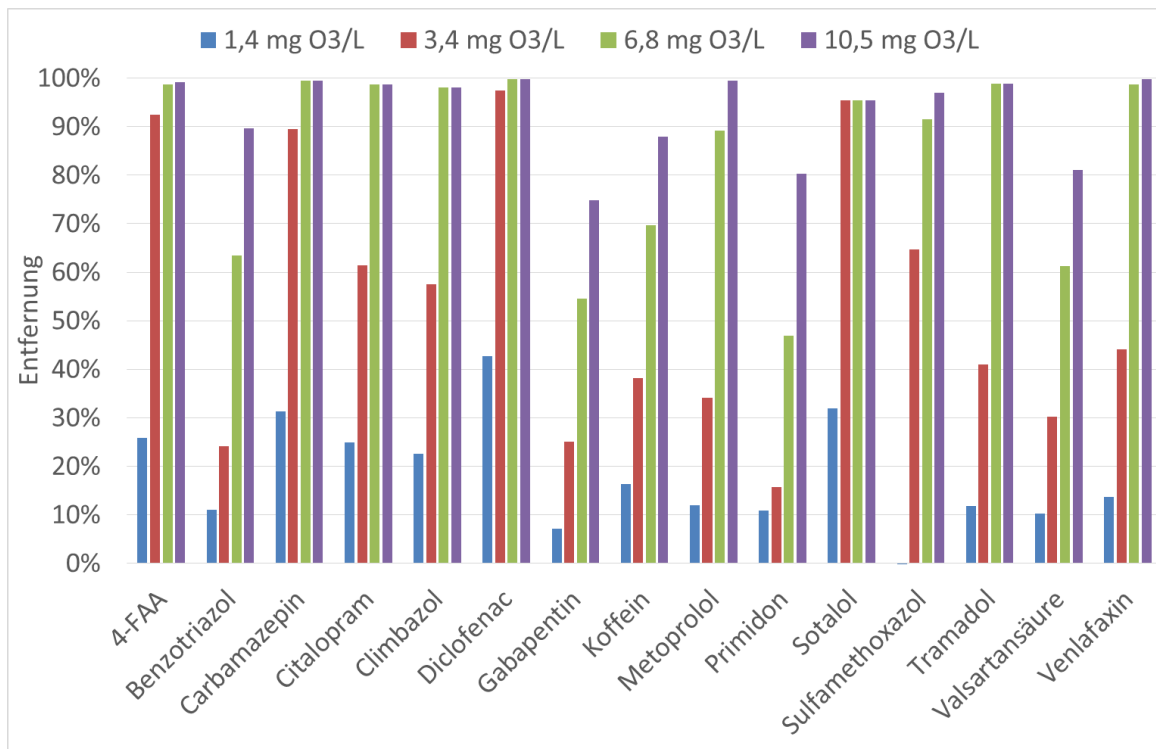


Abbildung 5. Entfernung von Spurenstoffen aus Kläranlagenablauf durch Ozonung

### 3.2.2 Validierung der Ergebnisse mit Laborversuchen

Zur Validierung der Ergebnisse aus der Pilotanlage wurde das gereinigte Abwasser ebenfalls an der Laborozonanlage im Technikum der TUM ozoniert. Die Anlage ist mit einem 2,5 L Batch-Reaktor ausgestattet, in den über einen porösen Diffusor aus Polyethylen (HDPE) Ozon eingetragen wird (Abbildung 6). Durch einen Rührer werden die eingetragenen Gasblasen zerschlagen und eingemischt. Gasstrom, Zugas- und Abgaskonzentrationen des Ozons werden über den gesamten Versuch gemessen. Nachdem die gewünschte Menge Ozon eingetragen wurde, wird der Reaktor so lange mit Sauerstoff gespült, bis kein Ozon mehr im System ist. Anschließend kann über eine Ozonmassenbilanz bestimmt werden, wieviel Ozon im Wasser reagiert ist.

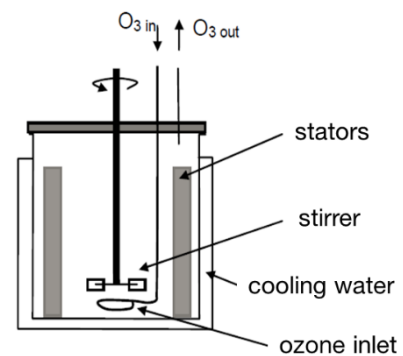


Abbildung 6. Schema des Ozonreaktors der Laboranlage

Die Änderung des DOC sowie der spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254 nm und bei 436 nm ist in Abbildung 7 dargestellt als Funktion der spezifischen Ozonzehrung dargestellt. Die Ozonzehrung wurde jeweils über eine Bilanzierung der gemessenen Ozongaskonzentrationen sowie den Durchfluss berechnet. Die Ergebnisse aus Labor- und Pilotanlage bestätigen, dass der DOC durch eine Ozonung bei geringen Ozondosen nicht entfernt, sondern nur transformiert wird. Ozon reagiert selektiv mit ungesättigten und aromatischen funktionellen Gruppen des DOC, was zu einer Entfärbung (436 nm) und einer Reduzierung der UV Absorption (254 nm) führt.

Während die Reduzierung der Färbung in der Pilotanlage und den Laborversuchen sehr ähnlich ist, deuten die Messungen der UV Absorption auf eine effektivere Oxidation in der Laboranlage hin.

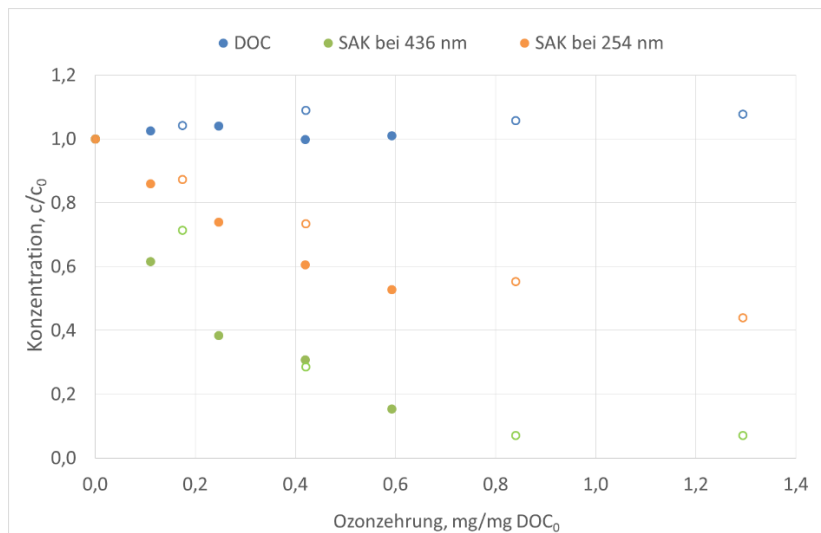


Abbildung 7. Änderung organischer Summenparameter durch die Ozonung in Laborversuchen (volle Symbole) und in der Pilotanlage (leere Symbole)

Die Entfernung von Spurenstoffen in beiden Anlagen ist in Abbildung 8 exemplarisch für eine reaktive (Carbamazepin), eine moderat oxidierbare (Benzotriazol) und eine ozonresistente Substanz (TCEP) dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen die bessere Entfernung der Spurenstoffe in der Laboranlage im Vergleich zu den Pilotversuchen an der neuen Anlage.

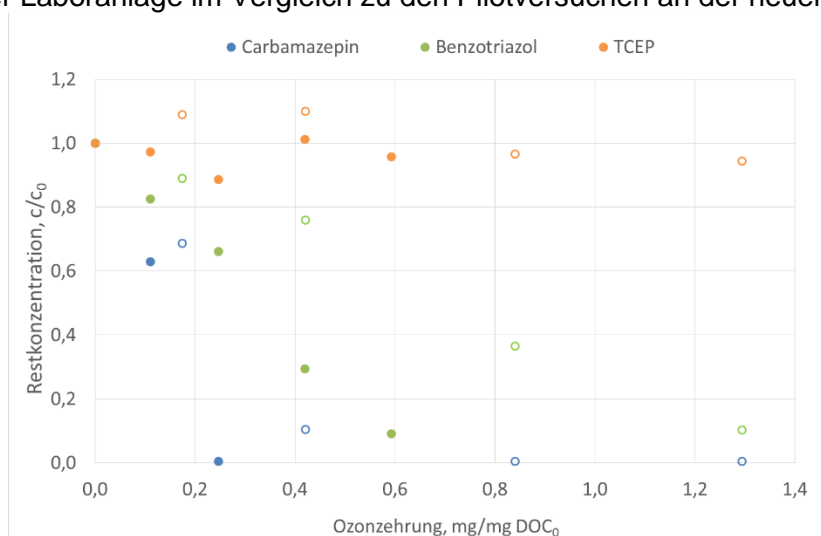


Abbildung 8. Entfernung verschiedener Spurenstoffe bei der Ozonung von Kläranlagenablauf in Laborversuchen (volle Symbole) und in der Pilotanlage (leere Symbole)

Ein Vergleich der Oxidation von gereinigtem Abwasser mit verschiedenen Eintragungssystemen ist sehr schwierig, da die Effizienz des Gaseintrags automatisch die Verfügbarkeit des Ozons beeinflusst. Allerdings haben bisherige Studien gezeigt, dass die Reaktionen im Wasser weitgehend unabhängig vom Eintragungssystem und entsprechend vergleichbar sind. Die Bilanzierung des gesamten Ozons (Ermittlung der Ozonzeehrung) sollte demnach einen direkten Vergleich verschiedener Systeme ermöglichen. Es ist aus diesem Grund zu vermuten, dass die Bilanzierung in der neu gebauten Pilotanlage fehlerhaft ist. Mögliche Fehlerquellen sind:

- Die Messung von Durchfluss, Ozongaskonzentration im Zugas oder Abgas ist fehlerbehaftet. Allerdings wurde die Messung der Ozongaskonzentration im Zu- und Abgas anschließend überprüft und zeigte keinen Fehler. Der Durchfluss wird mit analogen Geräten bestimmt, bei der ein systematischer Fehler sehr unwahrscheinlich ist.
- Die Versuchszeit von 25 Minuten war nicht ausreichend, um einen stationären Zustand einzustellen. Das könnte dazu geführt haben, dass gemessene Ozonkonzentrationen im Abgas zu niedrig waren.

- Es fand eine zusätzliche Zehrung des Ozons im System statt, die nicht berücksichtigt wurde.
- Bei der Abgasmessung wurde von der Membranpumpe Umgebungsluft angesaugt, wodurch geringere Konzentrationen festgestellt wurden.

Um Fehler bei der Messung der Abgaskonzentration zu minimieren, wurde die Schlauchstrecke zum Messgerät deutlich verkürzt. Ein anschließender Test der Anlage mit Ozoneintrag im kontinuierlichen Kreislaufbetrieb zeigte eine Wiederfindung von > 90% des eingetragenen Ozons im Abgas nach ca. 3 Stunden Betrieb. Weitere Tests der Anlage werden derzeit durchgeführt.

Verschiedene Studien haben gezeigt, dass die Entfernung von Spurenstoffen bei der Ozonung von Abwasser sehr gut mit der Abnahme der UV Absorption bei 254 nm korreliert (Bahr et al., 2007). Aus diesem Grund wurde die Messung der UV Absorption im Zu- und Ablauf des Reaktors als Steuerungsparameter für die Ozonung vorgeschlagen. Abbildung 9 zeigt exemplarisch die Korrelation zwischen der Entfernung von Carbamazepin, Benzotriazol und Gabapentin und der Reduktion der UV Absorption. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Reaktion sowohl ozonreaktiver als auch ozonresistenter Spurenstoffe gut mit der UV Absorption korreliert. Allerdings zeigen die Daten auch, dass bei gleicher Reduktion der UV Absorption in den Laborversuchen eine etwas effektivere Entfernung der Spurenstoffe erreicht werden konnte. Die Experimente an der Laborozonanlage wurden mit dem Zulauf der Pilotanlage durchgeführt, der während der Versuchsdurchführung entnommen wurde. Es ist möglich, dass aus diesem Grund Schwankungen in der Wasserqualität nicht abgebildet sind. Darüber hinaus wurde das Wasser vor der Ozonung über Nacht im Kühlschrank gelagert. Geringfügige Änderungen der Wasserqualität während der Lagerung, beispielsweise im pH-Wert, können die Ozonchemie beeinflusst haben. Weitere Untersuchungen werden aktuell durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus der Ozonanlage zu untersuchen.

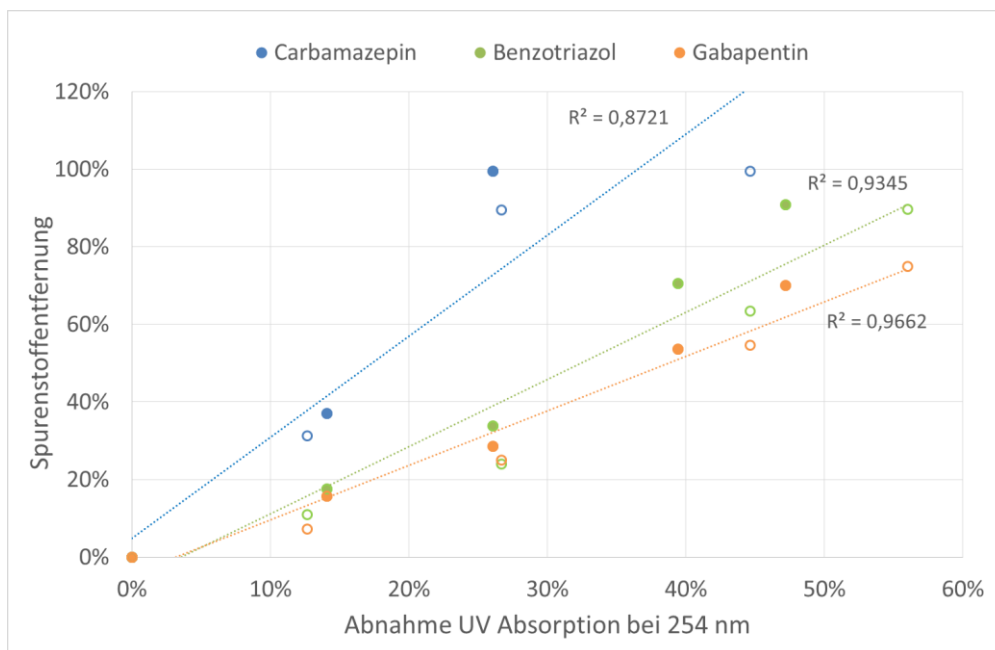


Abbildung 9. Korrelation zwischen UV Absorption und Spurenstoffentfernung (Laborversuche: volle Symbole; Pilotanlage: leere Symbole; Regressionslinie jeweils für alle Datenpunkte )

### 3.3 Test verschiedener Kavitationsgeneratoren

#### 3.3.1 Untersuchungen in der Pilotanlage

Die Ozonanlage wurde für einen Durchfluss von bis zu 14 m<sup>3</sup>/h und einen Betriebsdruck < 1 bar ausgelegt. Der gassetige Druck ist durch den Betrieb des Ozongenerators und der PSA-

Anlage bei 0,5-1,0 bar limitiert. Die Bildung von Feinblasen wurde zunächst optisch mit Hilfe der Transparentrohrstrecke untersucht. Da unter diesen Bedingungen optisch kein verbessertes Blasenbild festgestellt werden konnte, wurde das Eintragungssystem bei höherem Betriebsdruck bis 3,0 bar getestet, der durch den Anschluss einer Druckgasflasche ermöglicht wurde. Auch unter diesen Bedingungen deutete das Blasenbild nicht auf eine effektive Erzeugung von Kavitation hin. Lediglich bei sehr hohem Durchfluss (> 14 m<sup>3</sup>/h) und minimalen Druckunterschieden zwischen der Gas- und Wasserphase deutete sich sporadisch eine Entstehung von Kavitation an. Das resultierte allerdings in einem minimalen Gaseintrag, so dass dabei kein Gaseintrag gemessen werden konnte. Analog zu den Versuchen mit der Venturi-Injektion wurde für zwei verschiedene Betriebspunkte der Stoffübergangskoeffizient für den Eintrag von Sauerstoff bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt. Erwartungsgemäß verbessert sich innerhalb gewisser Grenzen der Gaseintrag mit steigenden  $Q_{\text{Gas}}$  und  $Q_{\text{Wasser}}$ . Ein Vergleich mit der Venturi-Injektion bestätigt jedoch auch, dass keine signifikante Verbesserung des Gaseintrags erreicht werden konnte (Tabelle 1).

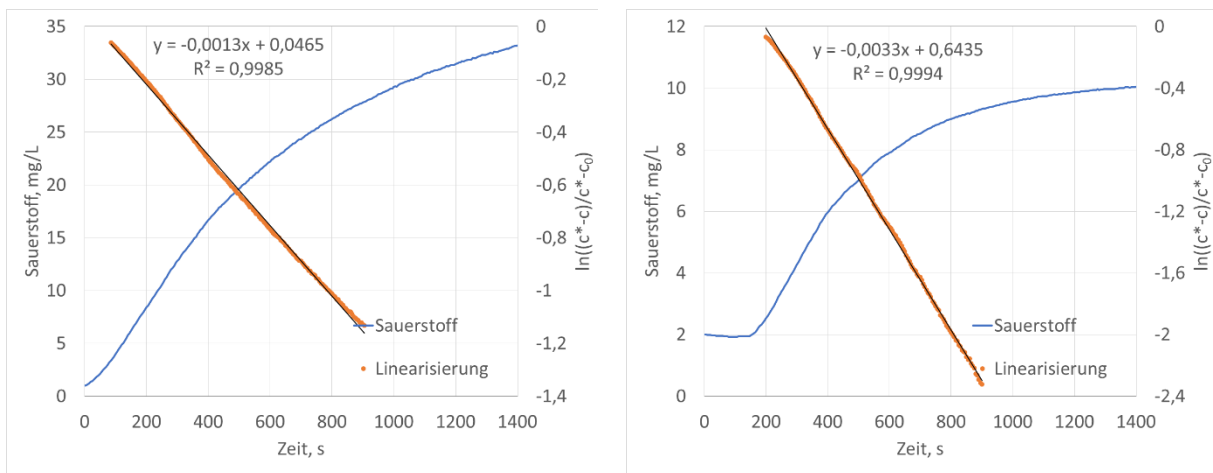


Abbildung 10. Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten  $k_La$  mit dem Kavitations-Gaseintragungssystem: a)  $Q_{H_2O} = 12\text{m}^3/\text{h}$ ,  $Q_{O_2} = 650\text{NL}/\text{h}$ ,  $p_{O_2} = 0,8\text{bar}$ ; b)  $Q_{H_2O} = 12\text{m}^3/\text{h}$ ,  $Q_{O_2} = 1500\text{NL}/\text{h}$ ,  $p_{O_2} = 1,1\text{bar}$

Tabelle 1. Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten im Kavitationsgenerator mit der konventionellen Venturi-Injektion

Betriebspunkte	$k_La$	
	Venturi	Kavitation
Sauerstoff ( $Q_{H_2O} = 12\text{m}^3/\text{h}$ , $Q_{O_2} = 650\text{NL}/\text{h}$ , $p_{O_2} = 0,8\text{bar}$ )	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Druckluft ( $Q_{H_2O} = 12\text{m}^3/\text{h}$ , $Q_{O_2} = 1500\text{NL}/\text{h}$ , $p_{O_2} = 1,1\text{bar}$ )	$3,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

In Zusammenarbeit mit der Firma Cavtec Systems wurden verschiedene Modifikationen des Kavitationsgenerators vorgenommen und getestet. Eine Kavitationsbildung konnte allerdings nicht erzielt werden. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass bei den untersuchten Bedingungen mit dem getesteten Reaktor keine Kavitation erzeugt werden kann und höhere Drücke oder Durchflussmengen für einen effizienten Gaseintrag mittels Kavitation notwendig sind.

### 3.3.2 Weitere Untersuchungen

Um den Gaseintrag bei anderem Durchfluss und Betriebsdruck effektiv testen zu können, hat die Firma Cavtec Systems in Zusammenarbeit mit einem weiteren Partner einen vereinfachten Versuchsaufbau entwickelt. An dieser Anlage sollen notwendige Betriebspunkte für die Erzeugung der Kavitation bestimmt werden, die dann als Eingangsparameter für einen Umbau der Pilotozonanlage genutzt werden sollen. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass

eine Erzeugung von Kavitation und ein gleichzeitiger Gaseintrag sehr wohl möglich ist. Genaue Betriebspunkte, bei denen die Kavitation entsteht, sollen im Rahmen einer studentischen Arbeit an der TUM bestimmt werden.

Parallel arbeitet die Firma Cavtec Systems weiter an der Entwicklung eines selbstansaugenden Kavitationsgenerators. Der erste Prototyp ist fertiggestellt worden und wird getestet, sobald optimale Betriebspunkte für die Erzeugung der Kavitation definiert sind.



## 4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen der ersten Phase des DBU-Forschungsprojektes „Entwicklung und Validierung eines neuen, energieeffizienten Ozoneintragssystems zur Reduzierung von anthropogenen Spurenstoffen in gereinigtem Abwasser“ (Förderkennzeichen 32879/01-23) wurde eine Pilotozonanlage zur Untersuchung eines neuen Gaseintragssystems mittels Kavitation geplant, gebaut und mit notwendiger Messtechnik und Dosierungsmöglichkeiten ausgestattet. Erste Tests der Anlage bestätigen die erwartete Funktionalität des Gaseintrags über das Referenzsystem der Venturi-Injektion und zeigten eine effektive Entfernung von organischen Spurenstoffen im Ablauf der Kläranlage Garching.

Die Untersuchung des Stoffübergangskoeffizienten zeigte bei zwei ausgewählten Betriebspunkten keine Verbesserung des Gaseintrags (Sauerstoff) durch das neue Eintragssystem mittels Kavitation. Auch eine Erweiterung des Betriebsdrucks auf 3,0 bar führte zu keiner optischen Verbesserung des Blasenbilds.

Aufgrund der Ergebnisse wird vermutet, dass höhere Drücke beziehungsweise Fließgeschwindigkeiten des Wassers im Eintragssystem notwendig sind, um effektiv Kavitation zu erzeugen. Mit dem vorhandenen Gaseintragssystem ist in der bestehenden Ozonanlage eine Erhöhung des Drucks über den Betriebsdruck des Ozongenerators von 0,5-1,0 bar allerdings nicht möglich. Aus diesem Grund hat die Firma Cavtec Systems im Rahmen des Projekts ein neues System entwickelt, das ähnlich zur Venturi-Injektion einen Unterdruck erzeugt und das Ozon/Sauerstoff-Gasgemisch ansaugt. Leider erfolgte die Fertigstellung des Geräts zu spät, so dass es nicht mehr innerhalb der Projektlaufzeit getestet werden konnte.

Um den Gaseintrag bei anderem Durchfluss und Betriebsdruck effektiv testen zu können, hat die Firma Cavtec Systems in Zusammenarbeit mit einem weiteren Partner einen vereinfachten Versuchsaufbau entwickelt. An dieser Anlage sollen notwendige Betriebspunkte für die Erzeugung der Kavitation bestimmt werden, die dann als Eingangsparameter für einen Umbau der Pilotozonanlage genutzt werden sollen. In der Pilotanlage wird dann zunächst der Eintrag von Sauerstoff mit dem bestehenden Kavitationsgenerator untersucht und optimiert. Im Anschluss erfolgen Tests zum Eintrag von Ozon in Wasser mit dem neu entwickelten selbstansaugenden Kavitationsgenerator der Firma Cavtec Systems. Die Untersuchungen sollen im Rahmen einer studentischen Arbeit an der TUM durchgeführt werden. Ein erfolgreicher Abschluss dieser Untersuchungen, der einen im Vergleich zur Venturi-Injektion signifikant verbesserten Eintrag von Ozon in Wasser zeigt, wird als notwendige Voraussetzung zur Beantragung der zweiten Projektphase gesehen, in der die Auswirkungen auf die Reinigungsleistung in verschiedenen Anwendungen näher untersucht werden sollen.

## 5 Literaturverzeichnis

- Allen, H. K., Donato, J., Wang, H. Huimi, Cloud-Hansen, K. A., Davies, J., & Handelsman, J. 2010. Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nature Reviews Microbiology*, **8**(4), 251–259.
- Bahr, C., Ernst, M, Heinzmann, B., & Jekel, M. 2007. *Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion (Pilot investigations covering the combined oxidative and biological treatment of sewage works effluents aiming at the removal of trace organics and active agents and at achieving enhanced disinfection (PILOTOX))*. Tech. rept. KompetenzZentrum Wasser Berlin.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, **39**(19), 4797–4807.
- Hirsch, Roman, Ternes, Thomas, Haberer, Klaus, & Kratz, Karl-Ludwig. 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, **225**, 109 – 118.
- Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., & Siegrist, H. 2009. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environmental Science & Technology*, **43**(20), 7862–7869.
- Hübner, U., Keller, S., & Jekel, M. 2013. Evaluation of the prediction of trace organic compound removal during ozonation of secondary effluents using tracer substances and second order rate kinetics. *Water Research*, **47**(17), 6467 – 6474.
- Joss, Adriano, Zabczynski, Sebastian, Göbel, Anke, Hoffmann, Burkhard, Löffler, Dirk, McArdell, Christa S., Ternes, Thomas A., Thomsen, Angela, & Siegrist, Hansruedi. 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, **40**(8), 1686 – 1696.
- Prasse, C., Wagner, M., Schulz, R., & Ternes, T. A. 2012. Oxidation of the Antiviral Drug Acyclovir and Its Biodegradation Product Carboxy-acyclovir with Ozone: Kinetics and Identification of Oxidation Products. *Environmental Science & Technology*, **46**(4), 2169–2178.
- Tyler, C. R., Spary, C., Gibson, R., Santos, E. M., Shears, J., & Hill, E. M. 2005. Accounting for Differences in Estrogenic Responses in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*: Salmonidae) and Roach (*Rutilus rutilus*: Cyprinidae) Exposed to Effluents from Wastewater Treatment Works. *Environmental Science & Technology*, **39**(8), 2599–2607.
- von Gunten, U. 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, **37**(7), 1443–1467.

## 6 Anhang

Tabelle 2. Bestimmungsgrenzen, Reaktionskonstanten und gemessene Konzentrationen im Kläranlagenablauf Garching (Mittelwert aus 2 Messungen) aller untersuchter Spurenstoffe

Substanz	LOQ [ng/L]	Ausgangskonzentration [ng/L]	Reaktion mit Ozon, $k_{O_3}$ [ $M^{-1}s^{-1}$ ]	Reaktion mit OH-Radikalen, $k_{OH}$ [ $10^9 M^{-1}s^{-1}$ ]	References
<b>4-Formylaminoantipyrin (FAA)</b>	10	610 ± 40			
<b>Antipyrin (Phenazon)</b>	10	30 ± 2		8.9	Wols et al. (2014)
<b>Atenolol</b>	10	35 ± 3	2.0*10 <sup>3</sup>	7.1	Gerrity et al. (2012); Wols et al. (2014)
<b>Benzotriazol</b>	50	7.300 ± 110	230	8.0 <sup>b</sup>	Leitner & Roshani (2010); Bahnmüller et al. (2015)
<b>Carbamazepin</b>	10	534 ± 8	3.0*10 <sup>5</sup>	8.2 <sup>c</sup>	Huber et al. (2003); Pereira et al. (2007)
<b>Citalopram</b>	1	156 ± 45			
<b>Climbazol</b>	1	113 ± 18			
<b>Diclofenac</b>	25	1.013 ± 24	1.0*10 <sup>6</sup>	8.2	Huber et al. (2003); Wols et al. (2014)
<b>Gabapentin</b>	10	1.365 ± 21	220	9.1	Lee et al. (2014)
<b>Iopromid</b>	100	< LOQ	0.8	3.3 <sup>a</sup>	Huber et al. (2003)
<b>Koffein</b>	10	139 ± 51		6.4	Wols et al. (2012)
<b>Metoprolol</b>	10	272 ± 0	2.0*10 <sup>3</sup>	8.1	Lee et al. (2014); Wols et al. (2014)
<b>Phenytoin</b>	10	< LOQ	< 10	6.28	Rosenfeldt and Linden (2004); Yuan et al. (2009)
<b>Primidon</b>	25	58 ± 9	1.0	6.7	Real et al. (2009)
<b>Sotalol</b>	1	56 ± 3	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>4</sup>	7.9 <sup>a</sup>	Huber et al. (2003); Wols et al. (2014)
<b>Sulfamethoxazol</b>	10	193 ± 6	5.7*10 <sup>5</sup>	6.3	Huber et al. (2003); Wols et al. (2014)
<b>TCEP</b>	100	117 ± 1	< 1.0	0.56	Pisarenko et al. (2012); Watts and Linden (2009)
<b>Tramadol</b>	1	198 ± 10	2.2*10 <sup>3</sup>	6.3	Zimmermann et al. (2012)
<b>Trimethoprim</b>	5	46 ± 0	2.7*10 <sup>5</sup>	8.0	Huber et al. (2003); Wols et al. (2014)
<b>Valsartansäure</b>	5	2.573 ± 4			
<b>Venlafaxin</b>	10	455 ± 13	3.3*10 <sup>4</sup>	8.8	Lester et al. (2013); Wols et al. (2014)