

# **Einleitung und Elimination gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen, Phase III**

## ***Kurzfassung***

### **1. Aufgabenstellung**

Im Frühjahr 2002 hat das

NRW-Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz der Startschuss für ein fünfjähriges, in drei eigenständige Phasen unterteiltes F&E-Programm gegeben, bei dessen Umsetzung unter Führung der Technischen Universität Dortmund und gestützt auf die Kläranlagen

- GKA Köln-Stammheim (Kap. 1,1 Mio. E), Stadtentwässerungsbetriebe Köln
  - KA Düsseldorf-Süd (Kap. 1,1 Mio. E), Stadtentwässerung Düsseldorf
  - KA Bottrop (Kap. 1,3 Mio. E), Emschergenossenschaft Lippeverband
  - HTK Neuss, KA-Technologieträger des LANUV
- Bilanzierungen der Zu- und Ablaufwerte der ersten drei genannten Anlagen,
  - Bilanzierungen der Hauptverfahrensstufen der ersten zwei genannten Anlagen
  - Laborforschungen (Batch-Betrieb) mit geklärtem Abwasser der genannten Anlagen einschließlich ökologischer Screening-Tests,
  - Halbtechnische kontinuierliche Untersuchungen zu ausgewählten physikalisch-chemischen Verfahren,

durchgeführt werden. Ziel dieses sehr umfangreichen Programms ist die Erarbeitung einer technischen Problemlösung für die Kontamination von Kläranlagen-Vorflutern durch sogenannte umweltrelevante Spurenstoffe (Pharmazeutika, endokrin wirkenden Industriechemikalien und Humanpflege Mittel) im Sinne einer generellen Machbarkeit, wobei die halbtechnische kontinuierliche Untersuchungen in der Phase III zusammengefasst sind.

Bild 1 (entlehnt aus Abbildung in [1]) zeigt in vergleichender Zusammenstellung die an den Kläranlagen Düsseldorf Süd, Köln-Stammheim und Bottrop gemessenen Ablaufkonzentrationen ausgewählter Substanzen, bezogen auf die im Jahr 2006 bekannten Zielwerte; als Zielwerte werden PNEC-Werte oder - falls nicht verfügbar - der vom UBA 2003 empfohlene gesundheitliche Orientierungswert von  $c = 0,1 \mu\text{g/l}$  verwendet [2, 3, 4]. Die Grafik verdeutlicht, dass im damaligen Beobachtungszeitraum bereits 12 verschiedene Substanzen eine Ablaufkonzentration aufweisen, die den Zielwert (Quotient  $> 1$ ) überschreiten; gleichzeitig zeigt wird sichtbar, dass trotz der sehr unterschiedlichen Einzugsgebiete Kläranlagen dieser Größe eine ähnliche Charakteristik aufweisen.

Die Durchführung von Bilanzierungsmessungen an den Hauptverfahrensstufen der Anlagen zeigt in Verbindung mit in der HTK-Neuss ausgeführten Messungen zu den Schlammalterstufen von 14 d und 25 d [1], dass kein breitbandiges Potenzial zur Verbesserung der Rückhaltequote bei umweltrelevanten Spurenstoffen besteht. Das o.g. Ziel, eine technische Problemlösung zu erarbeiten, erfährt damit eine Ausrichtung auf physikalisch-chemische Prozessschritte.

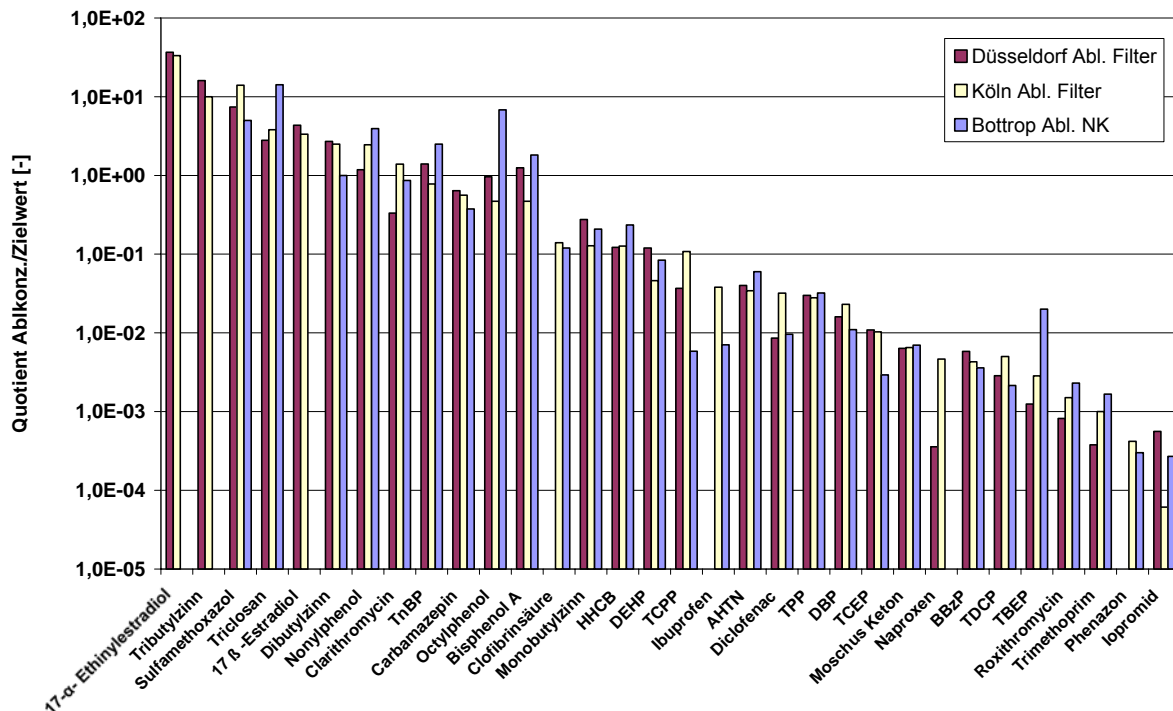


Bild 1 : Übersicht der Relevanzbetrachtung auf Basis von 90-Perzentilwerten, gebildet aus sechs Messungen je Parameter und Klärwerk (Trockenwetterzufluss, 24-h-Mischproben)

## 2. Literaturrecherche zu weiterführenden Behandlungsverfahren

Mögliche Verfahren zur Verringerung der Gewässerbelastung mit umweltrelevanten Spurenstoffen sind die Nanofiltration, die Umkehrosmose, Adsorptionsverfahren und die chemische Ozonung einschließlich AOPs (Advanced Oxidation Processes). Eine Eingrenzung der Anzahl der Verfahrensvarianten ermöglicht eine bewertende Analyse:

- Nanofiltration und die Umkehrosmose

Diese Prozesstechniken erfordern eine Behandlung des zwangsläufig entstehenden Konzentrats. Zudem gehören sie zu den kostenintensiveren Verfahrenstechniken. [5] gibt für ausgelegte Modellkläranlagen der Größe 5.000, 25.000 und 100.000 E auf den Abwasseranfall bezogene spezifische (Brutto-) Kosten von 0,34 – 0,20 €/m<sup>3</sup> für eine Nanofiltration und 0,37 – 0,23 €/m<sup>3</sup> für eine Umkehrosmose an.

- Fortschrittliche Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Processes, AOPs)

Alle zur nass-chemischen Aufbereitung von Grund-, Trink- und Deponiesickerwasser angewendeten Prozesse, die zur Erzeugung hochreaktiver Hydroxylradikale ( $\cdot\text{OH}$ ) führen, werden AOPs genannt, diese sind:

- UV/Wasserstoffperoxid
- UV/Ozon
- Peroxon-Verfahren

- Fenton-Reaktion
- Ultraschall

Die bei wissenschaftlicher Bewertung zu erkennenden Vor- und Nachteile für eine weitgehende Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe sind folgende:  $\cdot\text{OH}$ -Radikale stellen das höchstwirksame Agens zur Oxidation von in wässrigen Phasen gelösten oxidierbaren Substanzen dar. Die Bereitstellung dieses Agens in ausreichender Menge/Konzentration ist bei einer life-cycle-Betrachtung außerordentlich aufwändig; andererseits eröffnet die Wirksamkeit die Reaktionsmöglichkeit mit einer nahezu unbegrenzten Anzahl an Konkurrenzreaktionen, sodass die Ausbeute mit Bezug auf die zu eliminierenden Stoffe in der Tendenz als sehr gering einzustufen ist.

### 3. Eigene Untersuchung zur weiterführenden Behandlung

Im Rahmen des Forschungsthemas wird die Ozonung - stellvertretend für ein chemisches Behandlungsverfahren – und die Adsorption mittels Aktivkohle – stellvertretend für physikalische Technologien – in Laborbatch- bzw. kontinuierlichen Pilotversuchen bzgl. ihrer Reinigungseffektivität untersucht; für die Aktivkohleuntersuchungen sind dabei zwei Modifikationen vorgesehen: Granulierte Aktivkohle (GAC) zum Einsatz in einem Festbettadsorber, pulverisierte Aktivkohle (PAC) zum Einsatz in der Belebtschlammstufe bzw. dem Membranbioreaktor im Fall der HTK. Für die beiden erstgenannten Verfahrensvarianten liegen großtechnische Erfahrungen aus verschiedenen Einsatzbereichen vor, wie der industriellen Prozesswasseraufbereitung oder der Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat. Im folgenden Abschnitt soll deshalb der Einfluss der im Vergleich zur Trinkwasseraufbereitung signifikant höher konzentrierten organischen Abwasserhintergrundmatrix auf die Zielgröße ‚Eliminationsgrad umweltrelevanter Spurenstoffe‘ untersucht und quantifiziert werden.

- **Ozonung von konventionell gereinigtem Abwasser**

Die Versuche werden entsprechend einer maximal 20-minütigen Begasung eines 9,75 l fassenden Batchblasensäulenreaktors mit einem Gasvolumenstrom von 35 l/h oder bei einer Ozonkonzentration im Gas von 25 g/Nm<sup>3</sup> durchgeführt. Da die DOC-Konzentrationen als Maß für den gelösten organischen Kohlenstoffgehalt im Abwasser schwanken, ist ein Bezug auf den DOC<sub>0</sub>-Wert bei Start der Reaktion mittels der spezifischen Ozonzehrung  $Z_{spez}$  sinnvoll. Über eine Ozonbilanz um den Begasungsreaktor kann auf einfache Weise der Ozoneintrag und die Ozonzehrung  $Z_{O_3}$  berechnet werden.

$$Z_{spez} = \frac{Z_{O_3}}{DOC_0} \quad \text{Gl. 1}$$

Die spezifische Ozonzehrung und damit die Behandlungsintensität lässt sich durch „mg Ozonzehrung pro mg Anfangsgehalt an DOC“ kennzeichnen [6].

○ **O<sub>3</sub>-Selektion umweltrelevanter Spurenstoffe in Gegenwart von DOC**

Zur Bewertung der Ozonung wird zunächst der Spurenstoffabbau mit dem Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe korreliert; Bild 2 zeigt den Spurenstoffabbau im Vergleich zur simultanen CSB-Entfernung.

Wie gezeigt, werden Diclofenac und Carbamazepin sehr effektiv mit Ozon im Abwasser eliminiert, wobei eine spezifische Ozondosis von deutlich weniger als 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC<sub>0</sub> zur vollständigen Entfernung genügt. Metoprolol und Bezafibrat weisen eine geringe Reaktivität mit Ozon auf. Diese Verbindungen lassen sich mit einem  $Z_{spez}$  von etwa 1,2 vollständig eliminieren und bei  $Z_{spez} = 0,7$  bereits zu 60 % abbauen. Die beiden Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iomeprol reagieren in mit O<sub>3</sub> begastem destilliertem Wasser kaum, wohl aber mit OH-Radikalen, sodass die in Bild 2 zu erkennende Reaktionsrate auf eine konsekutive  $\cdot$ OH-Bildung bei O<sub>3</sub>/DOC-Reaktionen zurückgeführt werden muss. In Summe ergibt sich, dass bei einem  $Z_{spez}$  von 1,5 mg O<sub>3</sub>/mg DOC<sub>0</sub> Verbindungen mit entsprechender Ozon- und OH-Radikal-Reaktivität bis zu 60 % entfernt werden. Diatrizoat repräsentiert diejenigen Verbindungen, die weder über den direkten Ozon-Reaktionsweg noch über den OH-radikalischen Weg signifikant in ihrer Konzentration vermindert werden. Bei diesem Stoff ist der CSB-Eliminationsgrad mit der des eigentlichen Spurenstoffs vergleichbar. In Tabelle 3 sind die Eliminationsgrade der betrachteten Spurenstoffe für die beiden untersuchten Ozondosen zusammengefasst.

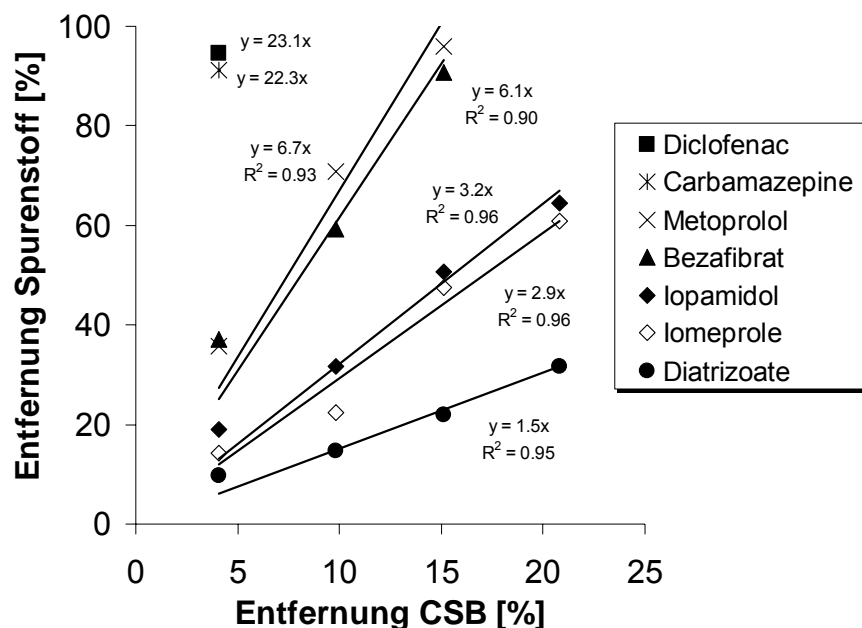


Bild 2: Zusammenhang zwischen Pharmakum-Abbau und CSB-Reduzierung für ausgewählte Stoffe (Klarlauf KA Bottrop; CSB<sub>0</sub> = 28 mg/l; DOC<sub>0</sub> = 9,5 mg/l; T = 22 °C; pH = 7,5)

○ **Bewertung der Ökotoxizität von ozoniertem Abwasser**

Im Folgenden wird die Kombinationswirkung exemplarisch für fünf im Abwasser detektierte  $\beta$ -Rezeptorblocker, und zwar Propranolol, Sotalol, Metoprolol, Bisoprolol und Atenolol vorgestellt.

Hieran kann gezeigt werden, ob eine synergetische Bewertung eines Cocktails medizinisch-therapeutisch verwandter Substanzen zu einem anderen - vorzugsweise zu einem schlechteren - Ergebnis führt als die Einzelstoffbewertung im DOC-belasteten Abwasser.

Für diese zur Gruppe der  $\beta$ -Blocker gehörenden Verbindungen liegen ausschließlich Effektdaten aus Akuttests vor, so dass generell ein Sicherheitsfaktor von 1000 angewendet wird.

Wie in Bild 3 deutlich wird, ergibt sich bei Betrachtung der fünf  $\beta$ -Blocker im Ablauf der Kläranlagen Köln-Stammheim und Bottrop ein Risikoquotient  $> 1$ ,

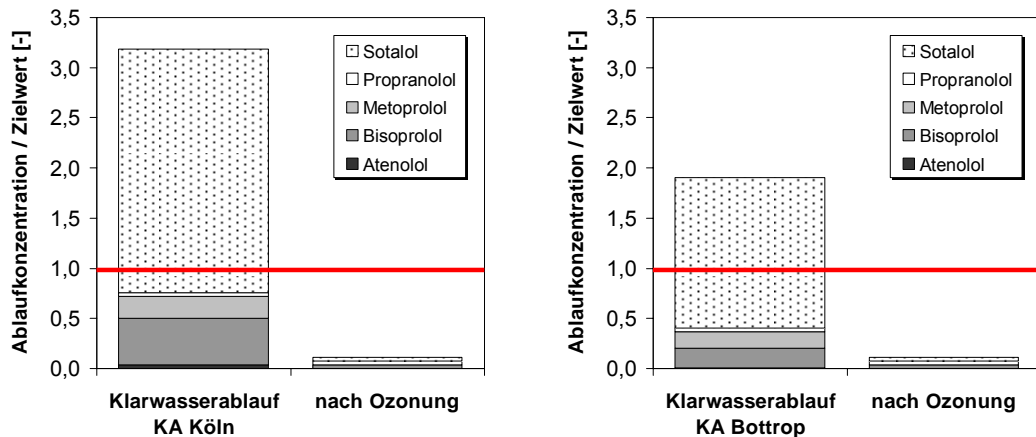


Bild 3: Kombinationswirkung am Beispiel der fünf  $\beta$ -Rezeptorblocker vor und nach der Ozonung im Abwasser des GWK Köln-Stammheim (links) und KW Bottrop (rechts) ( $\text{DOC}_0 = 9,5 \text{ mg/l}$ ,  $\tau = 10 \text{ min}$ ,  $Z_{\text{spez}} = 1,2 \text{ mg/mg}$ )

sodass eine Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaft nicht auszuschließen ist. Eine erneute Gemischanalyse nach einer 10-minütigen Ozonung ( $Z_{\text{spez}} = 1,2 \text{ mg/mg}$ ) des Klarwasserablaufs zeigt nun, dass die Effektkonzentration nicht nur deutlich unterschritten wird, sondern auch eine Wirkungsminderung erzielt wird, die derjenigen der Einzelstoffbewertung entspricht.

o **Einfluss der Ozonung auf die endokrine Wirkung des Abwassers**

Zur Erfassung spezifischer Wirkungen von Abwasserinhaltsstoffen werden Screeningverfahren eingesetzt, insbesondere dann, wenn die zu detektierende Wirkung einem Einzelstoff nicht genau zugeordnet werden kann oder wenn dieser Einzelstoff in einem Konzentrationsbereich vorliegt, der die messtechnische Grenze erreicht oder gar unterschreitet. Hierzu gehört die Bewertung der endokrinen Wirkung der Abwasserspurenstoffe im Fall estrogener und/oder androgener Pfade über den Yeast Estrogen Screen (YES) bzw. Yeast Androgen Screen (YAS). Bei YES und YAS gelangen gentechnische spezialisierte Hefepilzkulturen zum Einsatz, mit deren Hilfe die summierte estrogene bzw. androgene Aktivität von Einzelsubstanzen oder komplexen Umweltproben (Abwasserproben) ermittelt werden kann. Da in den Versuchen die synthetischen und natürlichen Estrogene jeweils unter der Bestimmungsgrenze von  $1,0 \text{ ng/l}$  bzw.  $0,5 \text{ ng/l}$  analysiert werden und somit keine Konzentrationsverläufe darstellbar sind, wird in den nachfolgenden

Grafiken (Bild 4) zum Vergleich die Konzentration an Bisphenol-A der Proben als Vertreter für die estrogen wirkenden Industriechemikalien aufgetragen.

Bei zwei der drei Testserien (s. Bild 4 links und mittig) liegt die Estrogenität in der unbehandelten Nullprobe deutlich über den Wirkkonzentrationen für Fische von 0,3 ng/l [7]. In allen Probenserien kann eine Reduzierung der estrogenen Aktivität in einem ökonomisch sinnvollen Bereich bis maximal 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC<sub>0</sub> erzielt werden. Die Estrogenität sinkt dabei entsprechend der Dauer der Behandlung. Für die Probe aus dem GWK Köln-Stammheim, für die am entsprechenden Versuchstag eine mittlere Estrogenität von

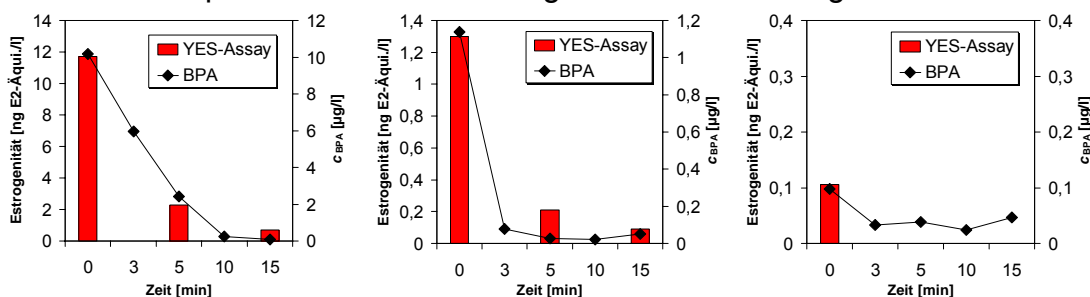


Bild 4: Von der Zulaufkonzentration unabhängiges Verhalten der Estrogenität (Primärachse) und der Bisphenol-A-Konzentration (Sekundärachse) bei der Ozonung der Klarwasserabläufe des KW Düsseldorf-Süd (links), des GWK Köln-Stammheim (Mitte) und des KW Bottrop (rechts)

1,3 ng/l detektiert wird, wird die Wirkkonzentration bereits nach einer 5-minütigen Behandlung unterschritten.

Der Vergleich der Bisphenol-A-Konzentrationen mit der Estrogenität zeigt eine deutliche Korrelation, wobei die Estrogenität etwa im Verhältnis 1:10<sup>3</sup> unter der Bisphenol-A-Konzentration liegt. Dieser lineare Zusammenhang kann in allen drei Proben und somit für drei deutlich verschiedene Konzentrationsbereiche, die sich je um eine Größenordnung unterscheiden, nachgewiesen werden. Dabei ist besonders auffällig, dass der lineare Zusammenhang für die anderen bekannten estrogen wirkenden Substanzen (z.B. Ethinylestradiol, Estradiol, Estron, Nonylphenol, Oktylphenol) nicht auftritt. Hieraus ist zu folgern, dass die quantitativ maßgebende estrogene Wirkung vom BPA nicht allein verursachend ist, sondern dass ein Stoff vorliegen muss, der mit dem Eintrag an BPA korreliert und ein ähnlich reaktives Verhalten gegenüber Ozon zeigt. Hingegen belegt auch dieses Messergebnis die simultanmultivalente Wirksamkeit der Ozonung bei Abwasser.

Trotz der hier vorgestellten Ergebnisse ist es empfehlenswert, die Möglichkeit von Metaboliten-Bildungen weiterhin mit angemessener Aufmerksamkeit in die Forschungsaktivitäten einzubeziehen. Darüber hinaus ist im Einzelfall zu prüfen, ob im Sinn des Multibarrierenkonzepts [8] die Verbreitung kritischer Stoffe vermieden werden kann, wie es in jüngster Vergangenheit in Bezug auf Tolyfluamid-haltige Pflanzenschutzmittel realisiert wird [9].

- **Aktivkohleadsorption von Spurenstoffen in Abwasser**

Bei der Aktivkohleadsorption besteht eine Konkurrenzsituation um die freien aktiven Zentren auf der Oberfläche des Adsorbens. Dieses wird umso deutlicher, wenn die Konzentrationseinheiten der Spurenstoffe im Abwasser mit denen des organischen Hintergrundes verglichen werden. Während die Spurenstoffe in wenigen  $\mu\text{g}$  pro Liter in den Klarläufen gefunden werden, schwankt die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs (dissolved organic Carbon, DOC) zwischen 7 und 16 mg/l im biologisch gereinigten Abwasser der Untersuchungskläranlagen. Ähnlich wie bei der Ozonung müsste das Adsorptionsverhalten des Abwassers unter Berücksichtigung der Einzelstoffadsorptionsparameter jedes einzelnen Inhaltstoffs beschrieben werden. Die auf den jeweiligen Stoff bezogene Beladung nimmt bei einer, mehrere gelöste Substanzen beinhaltende Lösung im Vergleich zur Einzelstoffadsorption ab. Mit Bezug auf die Verfahrensmodifikation

- Granulierte Aktivkohle (GAC) zum Einsatz im Festbettadsorber,
- Pulveraktivkohle (PAC) zum Einsatz im Membranbioreaktor

kommen zwei verschiedene Arbeitsweisen zum Einsatz, die Messungen auszuwerten:

- Im Fall der GAC werden die Spurenstoff-Wanderungsfronten im Adsorber für verschiedene Lauflängenkoordinaten messtechnisch erfasst und hierzu das Adsorptionsverhalten in Wechselwirkung mit den durch DOC-Stoffe verursachten Verdrängungs-/Konkurrenzadsorptionen ausgewertet. Zur Berechnung der jeweiligen Spurenstoff-Beladungen wird der Algorithmus der so genannten Ideal Adsorbed Solution Theory (IAS-Theorie) [10] verwendet. Innerhalb dieser Adsorptionstheorie ist der zweiparametrische Potenzansatz nach Freundlich auf Grund des empirisch belegten geringen Einflusses des Exponenten  $n$  über einen weiten Gültigkeitsbereich und entsprechend hoher Relevanz der Konstante  $K$  der anschaulichste.
- Im Fall der PAC werden Zu- und Ablaufkonzentrationen gemessen, wobei der Nachteil des halbtechnischen kontinuierlichen Betriebs, nämlich schwankende Zulaufkonzentrationen, über die Technik der 24h-Mischprobe gemildert wird.

- **Aufskalierung eines Adsorbens auf der Grundlage experimenteller Daten**

Im Folgenden sollen die den Adsorptionsverlauf ‚auflösenden‘ Untersuchungen vorgestellt werden, die für Maßstabsvergrößerungen des diskutierten Adsorbens als essenziell anzusehen sind. Der Schritt der ‚auflösenden‘ Untersuchung ist zwingend notwendig, damit die in einem beliebig gestalteten Apparat völlig andere Verweilzeitverteilung des Trägermediums exakt mit der analysierten Reaktionskinetik kombiniert werden kann. In dieser Weise durchgeführte Hochrechnungen ermöglichen in entsprechender Genauigkeit eine Größen- und Verbrauchsmittel-Bewertung bezüglich einer zusätzlichen oder integrierten Eliminationsstufe.

Hierzu wird zunächst das Durchbruchverhalten der Abwasserhintergrundmatrix sowie der umweltrelevanten Spurenstoffe in einem Aktivkohlefestbettadsorber experimentell vermessen; der Adsorber ist nach der halbtechnischen Kläranlage (HTK Neuss, Betreiber: LANUV) mit einem Membranbiore-

aktor (Porenweite 0,2 µm, Betriebsdifferenzdrücke 20 – 200 mbar)) als letzter Stufe angeordnet (Dimensionierung s. Tabelle 1). Obwohl der Adsorber lediglich im Pilotmaßstab ausgeführt ist, entsprechen mit der Adsorbergeschwindigkeit und vor allem der Adsorberbetthöhe die entscheidenden Auslegungsparameter denen von Hauptausführungsstufen der Wassertechnik. Weitere Betriebsparameter wie z.B. der maximale Druckverlust sind in dem jeweils zu betrachtendem Einzelfall gesondert festzulegen. Im Hinblick auf die bestmögliche Abbildung der Adsorptionsdynamik werden prozessrelevante Sorptivparameter durch Anpassen parametrisierter Durchbruchkurven an die gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe numerisch ermittelt (s. Bild 5).

Tabelle 1: Eigenschaften des Aktivkohlefestbettadsorbers

	Pilotadsorber	DVGW Regelwerk
Überschusshöhe [m]	$0,5 \cdot H_F$	$0,5 \cdot H_F$
Betthöhe [m]	0,85	1 – 3
Bettdurchmesser [m]	0,1	20 – 40
Leerrohrgeschw. [m/h]	10	5 – 20
Sorbensmasse [kg]	2,748	$1 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^5$
Korndurchmesser [mm]	1,539	1,2 – 1,6
Leerrohrkontaktzeit [min]	6 – 30	10 – 30

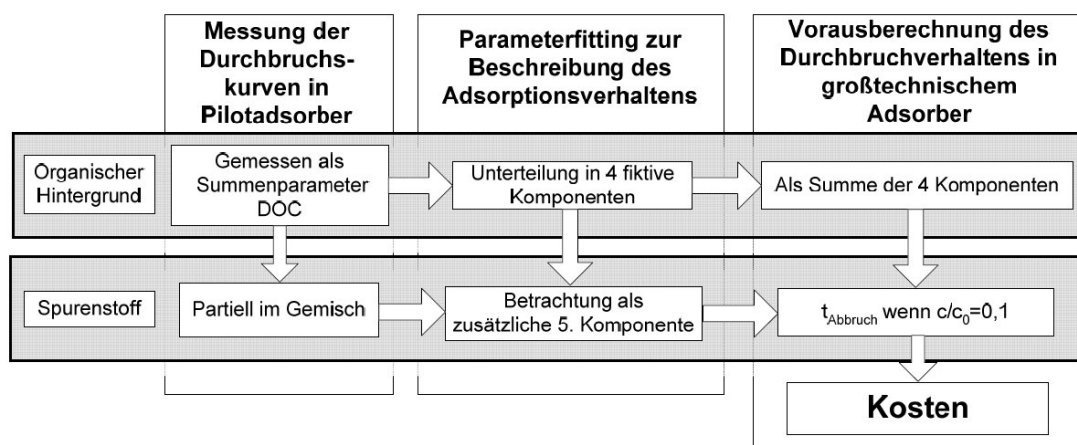


Bild 5: Vorgehensweise zur Verfahrenaufskalierung und Betriebsmittelbedarfsbestimmung

Mit dem hierzu verwendeten Adsorptionsmodell („Film-homogene Diffusion“ FHD) wurden bereits in der Vergangenheit Durchbruchkurven von Spurenstoffen in Vielstoffgemischen erfolgreich beschrieben [11].

#### o Das Festbettadsorptionsverhalten der organischen Hintergrundmatrix

Um die Adsorptionsparameter der organischen Hintergrundkomponenten zu quantifizieren, wird deren Durchbruchkurve durch eine Anpassungsrechnung unter Verwendung des Adsorptionsmodells ausgewertet. Hierzu wird das Vielstoffgemisch formal in eine Mixtur weniger fiktiver (in Rahmen dieser Arbeit vier – drei unterschiedliche und eine nicht adsorbierbare) Komponenten aufgeteilt. Durch die Anpassungsrechnung unter Verwendung der IAS-Theorie, bei der die Fehlerquadrat-Summe zwischen gemessenen und be-



rechneten DOC-Isothermendaten minimiert wird, kann jeder Komponente ein spezifischer Stoffmengenanteil  $z_i$  an der Startkonzentration und ein Freundlich-Parameterdatensatz ( $K_i, n_i$ ) zugewiesen werden. In Bild 6 sind die DOC-Konzentrationen in ausgewählten Adsorberhöhen über die entsprechende Versuchszeit aufgetragen und den dazugehörigen angepassten Durchbruchkurven gegenübergestellt.

Die Ergebnisse der Anpassungsrechnung und die in unabhängigen Versuchen ermittelten Werte für die benötigten Film- und Oberflächendiffusionskoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Adsorptionseigenschaften der Abwassermatrix (HTK Neuss)

Komponente	$c_0$ [mg/l]	$K$ [1]	$n$ [-]	$D_s^2$ [ $10^{-10}$ m <sup>2</sup> /h]	$D_L^3$ [ $10^{-7}$ m <sup>2</sup> /h]
1	2,23	0	0	0	0
2	3,53	4,99	0,66	55,40	4,01
3	4,16	19,17	0,66	6,68	4,01
4	0,87	119,89	0,66	0,25	4,01

<sup>1</sup> [(mg<sub>DOC</sub>/g)/(mg<sub>DOC</sub>/l)<sup>n</sup>]

<sup>2</sup> Oberflächendiffusionskoeffizient  $D_s$  experimentell ermittelt nach [12]

<sup>3</sup> Filmdiffusionskoeffizient  $D_L$  experimentell ermittelt mit Hilfe der Kleinfiltermethode nach [13]

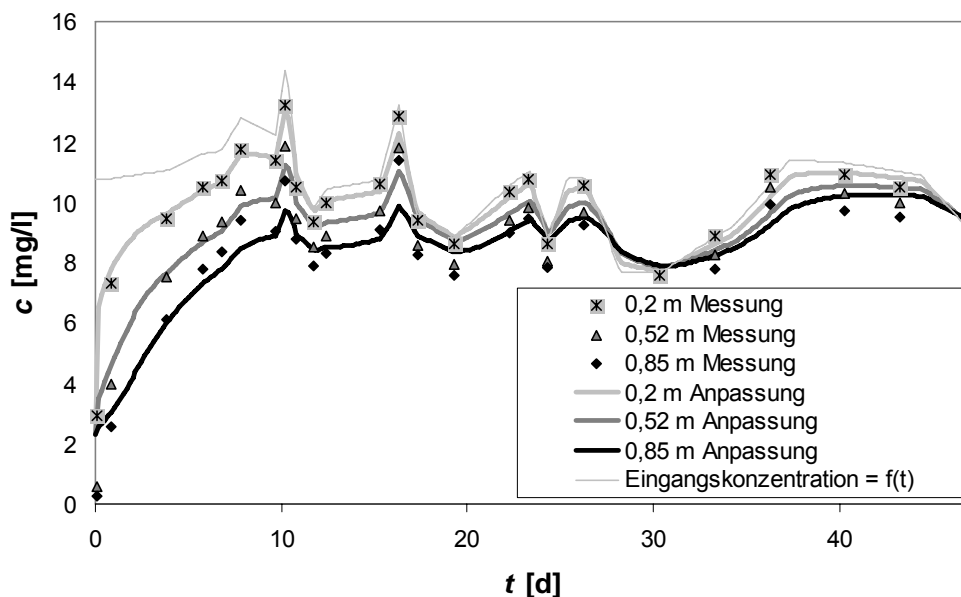


Bild 6: Durchbruch des DOC an verschiedenen Probenahmestellen; die Anpasskurven entsprechen einem einzigen Datensatz, so dass das Fitting alle dargestellten Messpunkte simultan berücksichtigt

Die Adsorptionsanalyse der untersuchten Abwassermatrix ergibt, dass 20 % der Organik nicht ( $K_1 = 0$ ) an Aktivkohle adsorbiert; 8 % der Abwasserinhaltsstoffe weisen sehr gute ( $K_4 = 120$ ) adsorptive Eigenschaften auf. Etwa drei Viertel der DOC-verursachenden Matrixkomponenten besitzen eine unter- bis durchschnittliche Adsorptionsaffinität.

○ **Beschreibung des Spurenstoffadsorptionsverhaltens in Abwasser**

Bei der Beschreibung des GAC-Festbett-Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen wird eine partielle Durchbruchkurve in einer Abwassermatrix in der Form ausgewertet, die Lauflängen-abhängige Konzentrationen der Substanz (bezogen auf die DOC-Einheit als Kenngröße) zusammen mit denen des organischen Hintergrunds in einem Gleichungssystem simultan zu betrachten.

Die Freundlich-Parameter und Gemischanteile der fiktiven Matrixkomponenten dienen als Ausgangswerte für eine weitere Anpassungsrechnung; bei dieser werden die Einzelisothermenparameter  $K$  und  $n$  des Spurenstoffs bei der Berechnung von Durchbruchkurven in verschiedenen Adsorberhöhen simultan angepasst, um das Adsorptionsverhalten über die gesamte Adsorberhöhe möglichst genau beschreiben zu können.

Wie am Beispiel des Pharmazeutikums Carbamazepin in Bild 7 gezeigt, kann das Durchbruchverhalten für einen repräsentativen Teil der Spurenstoffe mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben werden; die ermittelten Daten (s. Tabelle 3) eignen sich deshalb als Grundlage für die Vorausberechnung eines technischen Adsorbers.

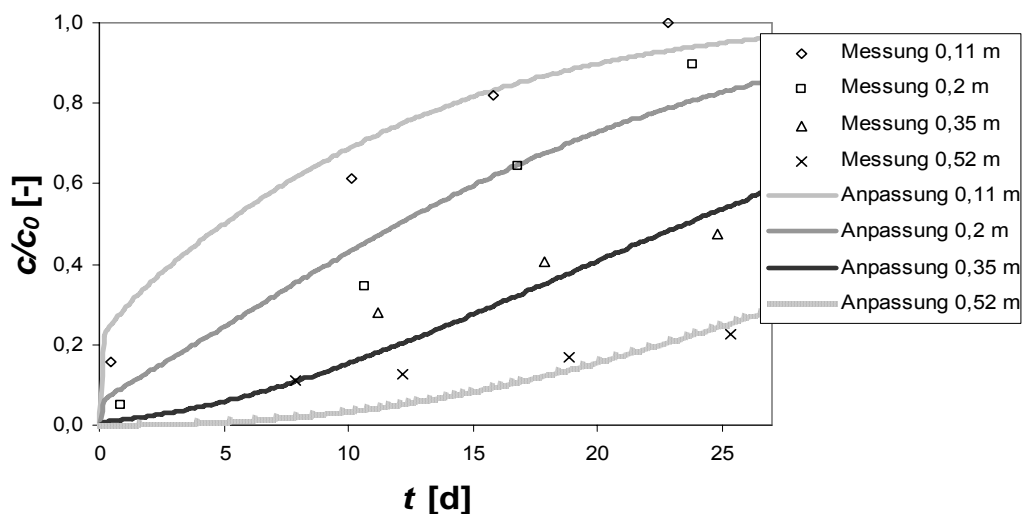


Bild 7: Durchbruchverhalten von Carbamazepin ( $c_0 = 39,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}_{\text{DOC}}/\text{l}$ ,  $K = 68,17$ ,  $n = 0,49$ ); die Anpassungskurven entsprechen einem einzigen Datensatz, so dass das Kurvenfitting die dargestellten Messpunkte simultan berücksichtigt

Zu diesem Zweck wird bei den zu Grunde liegenden Hochrechnungen von einer Adsorberhöhe von  $H_F = 2 \text{ m}$  und einer Geschwindigkeit von  $v_F = 10 \text{ m/h}$  ausgegangen. Diese Werte sind repräsentative Mittelwerte, nach denen entsprechend dem DVGW Regelwerk (vgl. Tabelle 1) Adsorptionsanlagen ausgelegt werden. Der Adsorber gilt als durchgebrochen und wird somit außer Betrieb genommen, wenn die normierte auf den Zulauf bezogene Ablaufkonzentration  $c/c_0 = 0,1$  beträgt, da hiermit gemäß UBA-Empfehlung der Orientierungswert von  $c = 0,1 \text{ } \mu\text{g/l}$  für viele Spurenstoffe erreicht wird. In Tabelle 3 sind neben den ermittelten Freundlichparameter ausgewählter Spurenstoffe,

die vorausgerechneten, auf die einzusetzende Sorbensmasse bezogenen spezifischen Wasserdurchsätze  $V_{sp}$  sowie die entsprechenden Adsorberstandzeiten zusammengefasst. Darüber hinaus werden die für die beiden spezifischen Ozondosen ermittelten Eliminationsgrade gegenübergestellt.

#### 4. Zusammengefasste physikalisch-chemische Bewertung

Wie die an den Pilotanlagen durchgeführten Versuche zeigen, ist eine Eliminierung umweltrelevanter Spurenstoffe aus konventionell geklärtem Kommunal-Abwasser,

Tabelle 3: Aktivkohlefestbettauflaufzeiten und Ozonungs-Eliminationsgrade der untersuchten Spurenstoffe

	Verfahren	Ozonung				pulverisierte Aktivkohle			granulierte Aktivkohle			
		$Z_{spez} = 0,7 \pm 0,05^3)$		$Z_{spez} = 0,9 \pm 0,05^3)$		20 mg <sub>PAC</sub> /l	40 mg <sub>PAC</sub> /l	80 mg <sub>PAC</sub> /l	K [· <sup>1)</sup>	n [·]	$V_{sd}^2)$	Laufzeit <sup>2)</sup>
	Parameter	Elimination [%] <sup>4)</sup>	DOC [mg/l] <sup>4)</sup>	Elimination [%] <sup>4)</sup>	DOC [mg/l] <sup>4)</sup>	Elimination [%]	Elimination [%]	Elimination [%]			[m <sup>3</sup> /kg]	[d]
Estrogene	17a-Estradiol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-
	17b-Estradiol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	< BG	< BG	-	-	-	-
	Estriol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-
	Estrone	< BG (1)	11,1 (1)	< BG (1)	11,1 (1)	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-
	17a-Ethinylestradiol	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-
Moschus- duftstoffe	HHCB - Galaxolid <sup>5)</sup>	74 ± 9 (3)	10,2 ± 0,6 (3)	96 (1)	11,1 (1)	82	79	94	90,66	0,35	53	182
	AHTN - Tonalid <sup>5)</sup>	48 (1)	11,1 (1)	80 (1)	11,1 (1)	90	86	92	82,13	0,34	43	146
	Moschus-Xylol - MX	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	57	< BG	< BG	-	-	-	-
	Moschus-Keton - MK	-	-	-	-	69	< BG	< BG	-	-	-	-
Organophosphate	TiBP	53 ± 3 (3)	10,2 ± 0,6 (3)	60 ± 14 (2)	10,9 ± 0,2 (2)	65	79	84	110,11	0,2	75	256
	TnBP	-	-	-	-	75	84	< BG	-	-	-	-
	TCEP <sup>5)</sup>	62 ± 14 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	54 (1)	11,1 (1)	76	85	99	88,32	0,49	52	178
	TCCP <sup>5)</sup>	62 ± 22 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	61 ± 13 (3)	11,1 ± 0,2 (3)	62	82	96	-	-	-	-
	TDCP <sup>5)</sup>	63 ± 15 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	51 ± 16 (2)	11,1 ± 0,0 (2)	60	86	< BG	98,25	0,27	58	-
	TPP <sup>5)</sup>	51 (1)	11,1 (1)	47 (1)	11,1 (1)	19	60	< BG	-	-	-	-
	TBEP	68 ± 5 (4)	10,1 ± 0,3 (4)	78 (1)	11,1 (1)	99	< BG	< BG	145,95	0,19	158	542
Pharmazeutika	FAA	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	22	23	70	100,05	0,21	60	206
	AAA	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	19	35	55	103,59	0,21	66	224
	Sulfamethoxazol <sup>5)</sup>	94 ± 4 (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	24	16	70	86,78	0,22	42	144
	Phenazon <sup>5)</sup>	< BG (2)	10,1 ± 1,3 (2)	< BG (4)	11,0 ± 0,3 (4)	< BG	< BG	39	95,17	0,23	56	191
	AMDOPH	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-
	Tramadol	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (4)	11,0 ± 0,3 (4)	68	74	95	75,3	0,83	45	154
	AMPH	< BG (1)	9,2 (1)	< BG (2)	10,9 ± 0,2 (2)	Zulauf < BG	Zulauf < BG	Zulauf < BG	-	-	-	-
	Clofibrinsäure <sup>5)</sup>	< BG (1)	11,1 (1)	< BG (2)	11,2 ± 0,2 (2)	< BG	< BG	46	-	-	-	-
	Naproxen <sup>5)</sup>	< BG (3)	10,2 ± 0,9 (3)	< BG ± 13	10,9 ± 0,5 (4)	95	94	96	-	-	-	-
	Propyphenazon <sup>5)</sup>	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	Zulauf < BG	-	-	-	-
	Carbamazepin	< BG (5)	10,0 ± 0,5 (5)	< BG (5)	11,0 ± 1,3 (5)	84	89	98	68,17	0,49	34	115
	Bezafibrat <sup>5)</sup>	< BG (2)	10,1 ± 1,3 (2)	< BG ± 13	11,1 ± 0,3 (4)	97	96	< BG	-	-	-	-
	Diclofenac	< BG (4)	10,1 ± 0,3 (4)	< BG ± 5 (5)	11,0 ± 1,3 (5)	65	76	93	-	-	-	-
Ibuprofen <sup>5)</sup>	-	-	< BG (2)	11,1 ± 0,5 (2)	< BG	< BG	99	-	-	-	-	
Phenole	tBP	54 ± 21 (2)	10,1 ± 1,3 (2)	89 (1)	11,1 (1)	93	96	< BG	-	-	-	-
	tOP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	66	39	< BG	-	-	-	-
	NP <sup>5)</sup>	51 (1)	11,1 (1)	68 ± 2 (2)	10,9 ± 0,2 (2)	94	92	95	114,84	0,28	88	300
	PCP	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-
	BPA	79 ± 4 (2)	10,5 ± 0,8 (2)	92 ± 11 (2)	10,9 ± 0,2 (2)	95	98	99	-	-	-	-
Phthalate	DBP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	83	79	87	-	-	-	-
	BBzP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	96	< BG	87	-	-	-	-
	DEHP <sup>5)</sup>	-	-	-	-	95	68	98	-	-	-	-
	DOP	-	-	-	-	91	< BG	< BG	-	-	-	-
Röntgenkon- trastmittel	Iopamidol <sup>5)</sup>	-	-	24 ± 2 (2)	11,2 ± 0,2 (2)	22	8	8	-	-	-	-
	Iopromid <sup>5)</sup>	54 (1)	11,1 (1)	75 (1)	11,1 (1)	91	3	78	2,41	1,41	2	7
	Iomeprol <sup>5)</sup>	18 (1)	11,1 (1)	52 (1)	11,1 (1)	97	80	84	0,41	11,07	0	0
	Iohexol <sup>5)</sup>	22 (1)	11,1 (1)	35 (1)	11,1 (1)	93	88	79	0,02	7,63	0	0
	Amidotrizoesäure <sup>5,6)</sup>	62 (1)	11,1 (1)	69 (1)	11,1 (1)	-	86	-	-	-	-	-
PFT	PFOA	-	-	-	-	-	Zulauf < BG	-	-	-	-	-
	PFOS	-	-	-	-	-	Zulauf < BG	-	-	-	-	-
Son- stige	DCCA	Zulauf < BG	-	Zulauf < BG	-	< BG	< BG	< BG	-	-	-	-
	Triclosan	-	-	< BG (1)	11,1 (1)	95	< BG	< BG	-	-	-	-

<sup>1)</sup> K in [(mg<sub>DOC</sub>/g)/(mg<sub>DOC</sub>/l)]

<sup>2)</sup> Aktivkohlelaufzeit bzw. bis zum Abbruch durchgesetztes Wasservolumen  $V_{sp}$  bezieht sich auf normierte Ablaufkonzentration von  $c/c_0 = 0,1$

<sup>3)</sup>  $Z_{spez}$  in [mg<sub>O3</sub>/mg<sub>DOC</sub>]

<sup>4)</sup> angegeben: Median ± Standardabweichung (Anzahl der Messwerte)

<sup>5)</sup> Schwankende Zulaufwerte können in Bezug auf die eingesetzte Ozondosis/Aktivkohlemenge nicht kohärente Eliminationsgrade verursachen

<sup>6)</sup> Eliminationsgrade zu hoch (deckt sich nicht mit Erkenntnissen aus "Gefährliche Stoffe - Teil II")

dessen AFS-Konzentration vergleichbar dem von Membranbioreaktor-Permeat ist, mit in der Trinkwasseraufbereitung bereits lange etablierten Verfahrenstechniken generell realisierbar [14]. Wie vergleichsweise gleichmäßig gut die Aktivkohleadsorption und die Ozonung zu nutzen sind, verdeutlicht Bild 9, in dem die verschiedenen Spurenstoffe entsprechend den Gruppierungen Estrogene, Pharmazeutika, Moschusduftstoffe, Flammenschutzmittel und Röntgenkontrastmittel zusammengefasst sind: Das GAC-Aktivkohlepotenzial wird über die Adsorptionsparameter der Freundlichkoeffizienten eingestuft, während die O<sub>3</sub>-Wirkung nur für den Fest-Wert  $Z_{spez} = 0,7$  gilt; die in Bild 9 dargestellte Wirkung der Ozonung kann graduell über eine verstärkte O<sub>3</sub>-Dosierung gesteigert werden (Verschiebung der Gruppierungen nach links), wobei die als ‚sehr gut‘ eingestufte Wirkung bereits im bereich der Nachweisgrenze liegt, also messbar nicht mehr zu steigern ist.

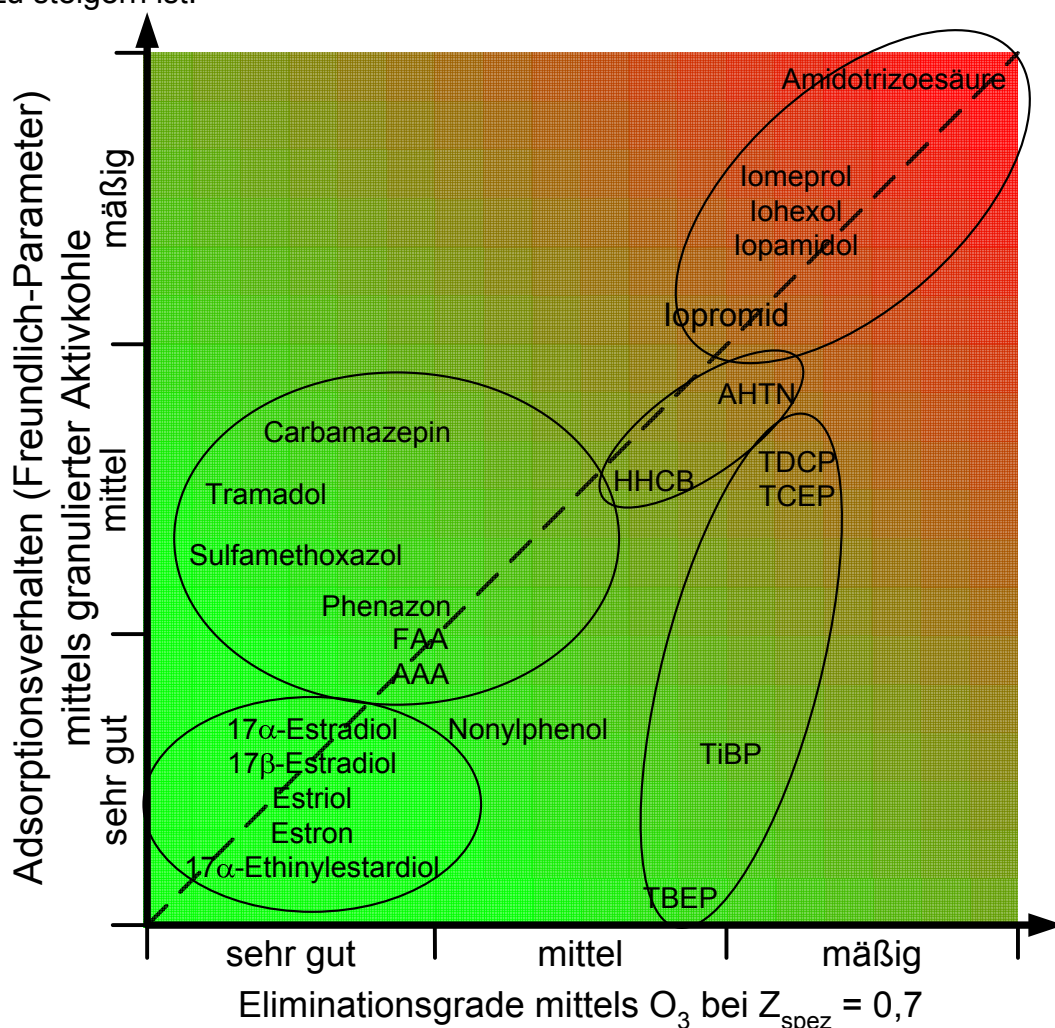


Bild 8: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels Aktivkohleadsorption (GAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von  $Z_{spezifisch} = 0,7$

Die Gegenüberstellung mit Bild 8, in dem die Wirkung des PAC-Verfahrensschritts (PAC-Dosierung in den Membranbioreaktor) mit der der Ozonung bei  $Z_{spez} = 0,7$  abgeglichen wird, zeigt eine brauchbare Übereinstimmung, obwohl die spezifischen Schwierigkeiten

bei der PAC-Untersuchung nur über den Schritt der 24h-Mischproben-Analyse ausgeglichen werden konnten.

Die für Aktivkohle und Ozonung gleichermaßen schwierig zu eliminierende Stoffgruppe ist die der Röntgenkontrastmittel. Die hohe Wasserlöslichkeit in Verbindung mit der sehr hohen Reaktionsträgheit qualifiziert diese Stoffe eben nicht nur für die medizinische Diagnostik, sondern wirkt sich beim Abtrennverhalten in der [erweiterten] Klärtechnik ebenfalls aus.

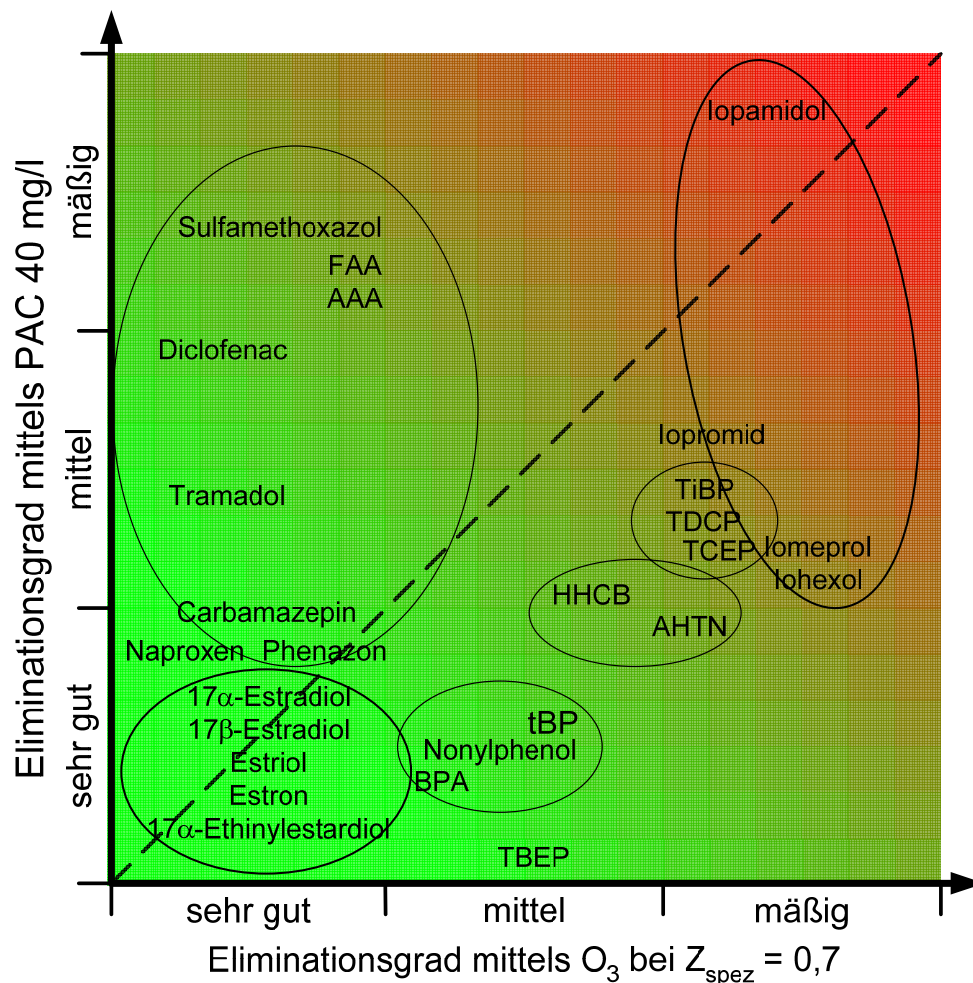


Bild 9: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels Aktivkohleadsorption (PAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von  $Z_{\text{spezifisch}} = 0,7$

Für künftige Anwendungen ist die Auswahl des Verfahrens deshalb mit den sich auf die spezifischen Betriebskosten auswirkende

- Anlagengröße,
- spezifische Abwasser- und Vorfluterbelastung,
- noch zu entwickelnden Mess- und Regeltechniken (siehe Abschnitt 6)

verquickt; beim letztgenannten Punkt kann eine O<sub>3</sub>-Reinigungsstufe von Vorteil sein, weil hierbei das Potenzial einer ‚schnellen‘ Regelstrecke die Möglichkeit eröffnet, Tages- und Saison-Schwankungen der umweltrelevanten Spurenstoffe Ozonverbrauchsminimierend zu nutzen.

### 5. Kostenbetrachtung

Eine Orientierung ermöglichende technische Bewertung der aufgrund der Abschnitte (3.) und (4.) eingegrenzten Verfahren erfordert auch eine Kostenermittlung. Die bei der physikalisch-chemischen Bewertung angewendete Methode, die Reaktionskinetik für die Ozonung und für die GAC-Adsorption im Rahmen der Messgenauigkeit möglichst genau zu quantifizieren, bietet hierfür gute Voraussetzungen an, da u.a. der für die kontinuierlichen HTK-Messungen einzusetzende Adsorber aus Gründen der Versuchsbetriebszeit eine begrenzte Größe haben musste, da anderenfalls Durchbruchzeiten von ca. einem halben Jahr und mehr hätten überwacht werden müssen.

Zur Kostenermittlung werden als Hauptausführung drei „Modellkläranlagen“ der Größe 50.000 E (GK 4), 100.000 E (GK 4) und 1.000.000 E (GK 5) betrachtet. Den kostenrelevanten Bilanzierungsraum zeigen die Varianten A, B und C (s. Bild 10).

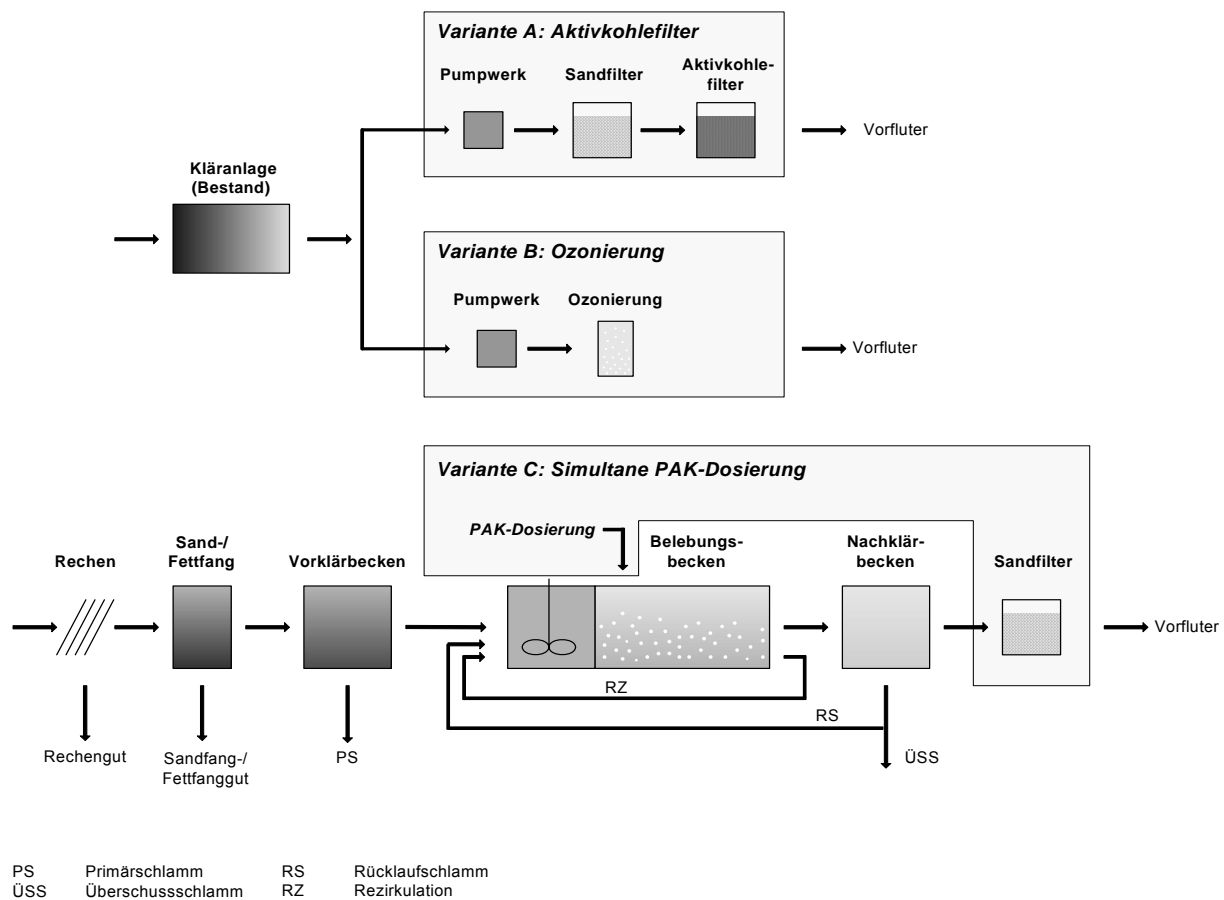


Bild 10: Bilanzierungsraum zur Kostenbewertung ergänzender Abwasserbehandlungstechnologien

Wesentliche Annahmen für die Bemessung (z.B. Regenwasseranteil, Fremdwasseranteil etc.) sind in der Langfassung des Abschlussberichts ausgewiesen. Die Bilanzierungsräume umfassen dabei neben den eigentlichen Verfahrensstufen auch Zulaufpumpwerke und Sandfilter, um z.B. bestimmte Zulaufkonzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen gewährleisten zu können. Eine Kurzfassung zur verfahrenstechnischen Auslegung der einzelnen Verfahrensstufen ist:

- DOC = 12 mg/l
- AFS-Gehalt  $\leq$  20 mg/l im Ablauf der Modellkläranlage
- Auslegung auf Mischwasserzufluss
- Volumenströme:

	Einheit	50.000 E	100.000 E	1.000.000 E
Schmutzwasseranfall $Q_{a1}$	m <sup>3</sup> /a	2.737.500	5.475.000	45.625.000
Abwasseranfall $Q_{a2}$	m <sup>3</sup> /a	6.350.000	12.700.000	86.000.000
Mischwasserzufluss $Q_{m,h}$	m <sup>3</sup> /h	1.000	2.000	15.500
Trockenwetterzufluss $Q_{t,h}$	m <sup>3</sup> /h	600	1.200	8.500

Abgesehen von den quantifizierten Größen charakterisieren die getroffenen Annahmen eine Grenzkostenbetrachtung, bei welcher der evtl. erforderliche Bedarf an Platz bzw. Unterstützungspersonal (z.B. im Analytiklabor) nicht berücksichtigt wird; die Annahmen-Unterschiede zu den Größenklassen bei GK4 und GK5 entsprechen konservativ Betriebserfahrung, wobei die im Folgenden ausgewiesene Bandbreite der pro Kubikmeter ermittelten Kosten im Vergleich zwischen Schmutzwasser-Bezug und Abwasser-Bezug deutlich wird. Für den Fall, dass kein Gebührensplitting vorliegt, sind die Kosten bezogen auf den jährlichen Abwasseranfall heranzuziehen. Die hier ermittelten spezifischen Kosten sind in jedem Fall losgelöst von der zu entrichtenden Abwassergebühr zu betrachten.

- **Variante A: Aktivkohlefilter**

Für den wirtschaftlichen Betrieb des Aktivkohlefilters sind AFS-Konzentrationen < 10 mg/l erforderlich. Aufgrund der auftretenden AFS-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage von < 20 mg/l wird eine vorgeschaltete Sandfiltration (kontinuierlich gespülter Sandfilter) standardmäßig berücksichtigt. Die Sandfiltration wird über ein Zulaufpumpwerk beschickt, das nicht als separates Bauwerk geplant, sondern dem Bauwerk für die Sandfiltration angegliedert wird.

Tabelle 4: Investitions- und Betriebskosten für den kontinuierlich gespülten Sandfilter

	Einheit	Modellkläranlage [E]	
		50.000	1.000.000
<b>Kosten</b>			
Investitionskosten (einschl. Reinvest.)	€	735.100	9.455.000
jährliche Kapitalkosten	€/a	37.500	482.400
jährliche Betriebskosten	€/a	27.900	204.700
<b>Summe der jährlichen Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>65.400</b>	<b>687.100</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,024</b>	<b>0,015</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,010</b>	<b>0,008</b>
<b>Anteil Betriebskosten</b>	<b>%</b>	<b>43</b>	<b>30</b>

Auf Grundlage durchgeführter Berechnungen ergibt sich die Filterstandzeit zu 190 Tage ( $H_F = 2$  m,  $v_F = 10$  m/h (Mischwasserzufluss)). Innerhalb dieser

Tabelle 5: Investitions- und Betriebskosten für den Aktivkohlefilter

	Einheit	Modellkläranlage [E]	
		50.000	1.000.000
<b>Kosten</b>			
Investitionskosten (einschl. Reinvest.)	€	2.396.000	28.134.700
jährliche Kapitalkosten	€/a	122.200	1.435.400
jährliche Betriebskosten	€/a	337.000	3.194.600
<b>Summe der jährlichen Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>459.200</b>	<b>4.630.000</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,168</b>	<b>0,101</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,072</b>	<b>0,054</b>
<b>Anteil Betriebskosten</b>	<b>%</b>	<b>73</b>	<b>69</b>

Filterstandzeit kann eine große Bandbreite der organischen Schadstoffe im Filterbett zurückgehalten werden. Die höhere Feststoffbelegung des Filters durch die vorgeschaltete Sandfiltration im Vergleich zu einer vorgeschalteten Membranfiltration wirkt sich nicht negativ auf die Filterstandzeit aus. Der Aktivkohlefilter wird wie der Sandfilter in Betonbauweise ausgeführt.

Bei der Kalkulation für die Kläranlage der GK 5 ist ein zusätzlicher Container zur Unterbringung der Druckluftanlage und der Kompressoren vorgesehen.

Die Investitions- und Betriebskosten werden in Tabelle 5 gezeigt.

- **Variante B: Ozonung**

Für die Ozonung des Kläranlagenablaufs wird keine vorgeschaltete Filtration vorgesehen, da ein AFS-Gehalt  $< 20$  mg/l keinen signifikanten Einfluss auf den Ozonbedarf hat [15].

Zur Förderung der Abwassermenge zur Ozonungsstufe ist ein Zulaufpumpwerk vorgesehen entsprechend dem Zulaufpumpwerk zur Sandfiltration. Ein Unterschied besteht lediglich in der mit 1 m geringer angenommenen Förderhöhe.

Die Investitions- und Betriebskosten der Verfahrensvariante B sind der Tabelle 6 zu entnehmen.



Tabelle 6: Investitions- und Betriebskosten für die Ozonung

	Einheit	Modellkläranlage [E]	
		50.000	1.000.000
Ozonbedarf <sup>1)</sup>	kg/h	8	130
Reinsauerstoffbedarf	Mg/a	570	8800
Kosten Reinsauerstoff	€/kg	0,15	0,14
Energiebedarf	MWh/a	877	13600
<b>Kosten</b>			
Investitionskosten (einschl. Reinvest.)	€	1.772.000	8.625.000
jährliche Kapitalkosten	€/a	90.000	440.000
jährliche Betriebskosten	€/a	275.000	2.847.000
<b>Summe der jährlichen Kosten</b>	<b>€/a</b>	<b>365.000</b>	<b>3.287.000</b>
<b>spezifische Kosten (schmutzwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,133</b>	<b>0,072</b>
<b>spezifische Kosten (abwasserbezogen)</b>	<b>€/m<sup>3</sup></b>	<b>0,057</b>	<b>0,038</b>
<b>Anteil Betriebskosten</b>	<b>%</b>	<b>75</b>	<b>87</b>

1) DOC = 12 mg/l, Z<sub>spez</sub> = 0,7 mg<sub>O<sub>3</sub></sub>/mg<sub>DOC</sub>  
 Aufenthaltszeit 15 min, Reaktionszeit < 10 min

In der Kalkulation ist die eventuelle Verringerung der Abwasserabgabe für den Parameter CSB nicht berücksichtigt. Hinsichtlich der BSB<sub>5</sub>-Konzentration im Ablauf der Ozonungsstufe haben Untersuchungen gezeigt, dass diese durch die Behandlung mit Ozon nur leicht ansteigt und ein Überschreiten des durch die Abwasserverordnung vorgegebenen Grenzwertes in der Regel nicht zu erwarten ist [16]. Durch die Reaktionszeit ist ausreichend Zeit zum Abbau des im Abwasser verbliebenen gelösten Ozons vorhanden. Als Bauform wird ein Betonbecken in Rechteckbauweise mit Leitwänden sowie eine Abdeckung aus GFK zur Fassung und sicheren Ableitung des unverbrauchten Ozons kalkuliert. Für die Sicherstellung des Betriebs im Fall einer Störung oder Wartung wird jeweils ein redundanter Ozongenerator vorgehalten.

Die Ozonung ist ein energetisch aufwändiges Verfahren, wobei der DOC-Wert als Leitgröße eine erste wichtige Orientierung darstellt. Zur Bereitstellung eines zusätzlichen Energiebedarfs werden separate Trafostationen für die Modellkläranlagen kostenmäßig eingeplant. In Tabelle 6 sind die Investitions- und Betriebskosten für die Ozonung aufgeführt; in Tabelle 8 sind die spezifischen Kosten für die betrachteten Anlagenmodule zusammenfassend dargestellt.

- **Variante C: Simultane PAC-Dosierung**

Die Kostenkalkulation für die Variante C erfolgt auf Basis einer Zudosierung von 40 mg PAC/l, da bereits mit dieser Einstellung eine große Bandbreite der hier untersuchten Stoffe deutlich reduziert werden konnte.

Durch die Zugabe der pulverisierten Aktivkohle kommt es zu einem erhöhten Klärschlammanfall und damit zu erhöhten Klärschlamm Entsorgungskosten. Die Zudosierung von 40 mg PAC/l bedeuten bezogen auf den Trockenwetterzufluss einen zusätzlichen Schlammanfall von ca. 580 kg TR/d, 1,15 Mg TR/d und 8,2 Mg TR/d. Für die thermische Klärschlamm Entsorgung ergeben sich nach [17] die in Tabelle 7 aufgeführten spezifischen Jahreskosten.

Tabelle 7: Spezifische Jahreskosten für die thermische Behandlung von entwässerten Klärschlammen

Monoverbrennung	275	€/Mg TR
Mitverbrennung in MVA	235	€/Mg TR
Mitverbrennung in Kohlekraftwerken	248	€/Mg TR
Mitverbrennung in Zementwerken	260	€/Mg TR

Die Zusammenfassung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen der im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten Verfahren zur Elimination organischer Spurenstoffe aus Abwasser ergibt jetzt:

Tabelle 8: Investitions- und Betriebskosten der Verfahrensvarianten A, B, C – zusammengefasst –

	Aktivkohleadsorption Modellkläranlage [E]			Ozonung Modellkläranlage [E]			Simultane Zudosierung PAC Modellkläranlage [E]		
	50.000	100.000	1.000.000	50.000	100.000	1.000.000	50.000	100.000	1.000.000
<b><u>schmutzwasserbezogen</u></b>									
Zulaufpumpwerk	0,011	0,009	0,004	0,008	0,007	0,003	-	-	-
Sandfiltration	0,024	0,019	0,015	-	-	-	0,024	0,019	0,015
Ozonung	-	-	-	0,133	0,103	0,072	-	-	-
Aktivkohleadsorption	0,168	0,149	0,101	-	-	-	-	-	-
Simultane Zudosierung	-	-	-	-	-	-	0,152	0,136	0,098
<b><u>abwasserbezogen</u></b>									
Zulaufpumpwerk	0,005	0,004	0,002	0,004	0,003	0,002	-	-	-
Sandfiltration	0,010	0,008	0,008	-	-	-	0,010	0,008	0,008
Ozonung	-	-	-	0,057	0,044	0,038	-	-	-
Aktivkohleadsorption	0,072	0,064	0,054	-	-	-	-	-	-
Simultane Zudosierung	-	-	-	-	-	-	0,065	0,059	0,052

## 6. Weitere F&E-Fragen

Die Einzelbetrachtungen der Kostenermittlungen zeigen, dass ein deutlicher Anteil der genannten spezifischen Kosten auf den Betriebsmittelverbrauch (also Aktivkohle oder Ozon) zurückzuführen ist. Dementsprechend sollten mit Bezug auf Optimierungspotenziale für die Zukunft noch folgende F&E-Fragen geklärt werden:

- Untersuchung zum Biofouling und zu den Standzeiten des Adsorbers im Abgleich mit den bisherigen Erfahrungen zur Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat;
- Entwicklung einer Ablaufkonzentrationsüberwachung für die Aktivkohleadsorption, um den maximal möglichen Zeitpunkt eines Adsorptionsdurchbruchs in Abhängigkeit vom einzuhaltenden Emissions-Grenzwert zu erfassen (dieser Grenzwert kann für eine einzelne Verbindung oder für einen Summenparameter gelten, sodass dementsprechend die Messtechnik dafür geeignet sein muss);

- Entwicklung einer Zulauf- und Ablaufkonzentrationsüberwachung zur Optimierung der  $\Delta c$ -proportionalen Dosierung von Ozon, möglichst mit einer die wichtigen Spurenkomponenten aufschlüsselnden Leistungs-Charakteristik, so dass damit Tages- und Saisonschwankungen der umweltrelevanten Spurenstoffe erfasst werden;
- Untersuchung der Ozonung bezüglich einzelner und besonders kritischer umweltrelevanter Spurenstoffe mit künstlich erhöhten Konzentrationen („spikes“), so dass eventuelle Nicht-Linearitäten erkannt und für eine ‚schnelle‘ Prozessregelung genutzt werden können;
- Untersuchung von Ozon-Reaktoren kleiner Kapazität mit der Methode der rechnerischen Strömungssimulation derart, dass durch eine optimale technische Ausgestaltung des Zulaufs und die Art der Ozoneinbringung (Zweiphasen-Strömung mit O<sub>3</sub>-haltigen Gasblasen in Wasser) eine vorteilhafte Regelung auch für ‚kleine‘ Anlagen gegeben ist;
- Weitere Forschung zum Verständnis und zur Prognose der Metabolitenbildung im Fall der Ozonung, sodass vorbeugend Risiken vergleichbar der N-Nitrosodimethylamin/Tolylfluanid-Bildung erkannt werden [9].

Die angeführten F&E-Fragen lassen auch erwarten, dass Präventiv-Maßnahmen im Zustrom zur Kläranlage ebenfalls von Vorteil sind, weil sie eine Betriebsmittelminimierung unterstützen.

## 7. Fazit

Um zukünftig die Elimination von als umweltrelevant erkannten Stoffen im Ablauf kommunaler Kläranlagen zu verbessern, damit die Ziele

- ‚guter ökologischer und chemischer Zustand‘ der Fließgewässer gemäß WRRL,
- verbesserter Schutz des Grundwasserkörpers als Ressource der Trinkwassergewinnung

angestrebt werden können, werden im Rahmen der hier vorgestellten Arbeitsergebnisse Modifikationen bzw. Erweiterungen der Klärwerkstechnik im Hinblick auf Breitbandwirkungen untersucht und kostenmäßig bewertet.

Laborversuche mit Stichproben aus dem Ablauf des Nachklärbeckens eines Großklärwerks belegen, dass die Aktivkohleadsorption oder die Ozonung als „Breitbandfilter“ gestatten, die Konzentrationen umweltrelevanter Spurenstoffe um mehr als eine Zehnerpotenz zu reduzieren oder gar bis unter die Bestimmungsgrenze zu senken. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass das Adsorptionsverhalten von Aktivkohle einerseits und das reaktive Abbauverhalten von Ozon andererseits als in der Regel ‚selektiv gegenüber DOC‘ zu bezeichnen ist und die voraussichtlich einzusetzenden Betriebsmittelmengen deshalb in einem ökonomisch vertretbaren Rahmen bleiben.

Des Weiteren werden Resultate von Untersuchungen zum Ozonreaktions- bzw. Adsorptions-Verlauf in kontinuierlich betriebenen, halbtechnischen Pilotanlagen darge-

stellt, die sich über die Arbeitsmethode der Reaktionskinetik-Analyse mit den Ergebnissen der Laborversuche in guter Übereinstimmung abgleichen lassen. Darauf aufbauend werden Verfahrenshochrechnungen vorgenommen, mit denen in entsprechender Genauigkeit eine Größen- und Verbrauchsmittelprognose möglich ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstellte Kostenstudie ist modular aufgebaut, so dass Randbedingungen einer Kläranlagenkonfiguration berücksichtigt und ggf. angepasst werden können.

---

### Symbolverzeichnis

---

Symbol	[Einheit]	Beschreibung
$c$	[mol/l], [g/l], [ $\mu\text{g/l}$ ]	Konzentration
$D$	[ $\text{m}^2/\text{h}$ ]	Diffusionskoeffizient
$EW$	[E]	Einwohnerwerte
$k$	[ $\text{m}^3/\text{g d}$ ]	allg. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k$	[ $\text{s}^{-1}$ ]	Monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k$	[ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	Bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K$	[ $(\text{mg/g})/[(\text{mg/l})^n]$ ]	Freundlich-Konstante für $k$
$n$	[-]	Freundlich-Konstante für Exponent
$Q$	[ $\text{m}^3/\text{a}$ ], [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]	Volumenstrom
$R$	[-]	Bestimmtheitsmaß
$t$	[h], [s]	Zeit
$v$	[m/h]	Adsorberleerrohrgeschwindigkeit
$z$	[-]	spezifischer Stoffmengenanteil
$Z_{\text{O}_3}$	[mg/l]	Ozonzehrung
$Z_{\text{spez}}$	[mg/mg]	spezifische Ozonzehrung

---

### Indizes

---

0	Anfang
a	jährlich anfallenden Abwassermenge
F	Filter / Adsorber
f	Fremdwasser
i	Komponente
L	Flüssigphase
m	Mischwasser
S	Surface
sp, spez	spezifisch
t	Trockenwetter

---

### Griechische Symbole

---

$\beta$	[-]	Rezeptor
$\tau$	[min]	Verweilzeit

---

### Abkürzungen

---

AAA	Aceto-amino-antipyrin
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AHTN	6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin
AMPH	1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid
AMDOPH	1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyl-oxamoyl-2-phenylhydrazid
AOP	Advanced Oxidation Process
AOX	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen
BBzP	Butylbenzylphthalat
BG	Bestimmungsgrenze
BPA	Bisphenol A
CSB	Chemischer Sauerstoff-Bedarf
DBP	Dibutylphthalat
DCPA	3,4-Dichlorphenylessigsäure
DEHP	Di-(2-Ethylhexyl)Phthalat
DOC	dissolved organic Carbon
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
EW	Einwohnerwerte
E2	Estradiol
FAA	Formyl-amino-antipyrin
FHD	Film-homogene Diffusion
GK	Größenklassen von Kläranlagen
GKW	Großklärwerk
HHCB	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopent- $\gamma$ -benzopyran (Galaxolid)
HTK	Halbtechnische Kläranlage
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory
KW	Klärwerk
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
MBR	Membranbioreaktor
NP	Nonylphenol
PCP	Pentachlorphenol
PNEC	Predicted No Effect Concentration
RKM	Röntgenkontrastmittel
TBP	Tributylphosphat
tBP	Butylphenol
TBEP	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat
TC	Triclosan
TCEP	Tris(2-chlorethyl)-phosphat
TCPP	Tri-chlor-propyl-phosphat
TDCP	Tris(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat
TiBP	Tri-iso-butyl-phosphat
TNBP	Tri-n-butyl-phosphat
TOC	Total Organic Carbon
tOP	Octylphenol
TPP	Tetraphenylporphyrin
UBA	Umweltbundesamt

YAS            Yeast Androgen Screen  
YES            Yeast Estrogen Screen

## Literatur

- [1] Fahlenkamp et al. (2003): Untersuchung zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben – Teil 2, *Broschüre des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV NRW)* in press.
- [2] LUA Brandenburg (2002): Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen, *Hrsg.:Landesumweltamt Brandenburg, Studien und Tagungsberichte Band 39.*
- [3] OSPAR (2004): OSPAR Background Document on Musk Xylene and Other Musks, OSPAR Commission.
- [4] UBA-Forschungsbericht 29828245: Untersuchungen zu Phthalaten in Abwasserleitungen und Gewässern, Umweltbundesamt, Texte 31/01, 2001.
- [5] *Ivashechkin, P. (2006): Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Dissertation, Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.*
- [6] Nöthe et al. (2007): Experimentelle Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Ozon im Abwasser zur Modellierung der Spurenstoffelimination. *Wasser 2007 – Beitrag zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 14. –16. Mai 2007 in Passa.* ISBN: 3–936028–43–5.
- [7] Wenzel et al. (1999): Nebenwirkungen von Kontrazeptiva – Umweltrelevante Konzentrationen von Ethinylestradiol beeinträchtigen die Befruchtungsfähigkeit von Fischen. *Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie (IUCT), Schmallingenberg. Jahresbericht S. 49–52.*
- [8] Merkel W. et al. (2006): Einführung und Zusammenfassung, Arzneistoffe und Trinkwasser, Kenntnisstand – Bewertung – Handlungsfelder, *Gemeinsame Fachtagung von IWW, IfW und MUNLV, 07. Nov. 2006,* ISBN: 0941-0961.
- [9] Amtsblatt der Europäischen Union (2007): Entscheidung der Kommission vom 4. Mai 2007 über Schutzmaßnahmen hinsichtlich der Anwendung von Tolyfluanid enthaltenden Pflanzenschutzmitteln, die zur Verunreinigung des Trinkwassers führen, *K(2007) 1865, Mai 2007.*
- [10] Crittenden et al. (1987): Evaluating multi-component competitive adsorption in fixed beds. *J. Environ. Eng. 113 (6): 1363–1375.*
- [11] Hobby, R. (1995): Entfernung organischer Störstoffe im Spurenbereich mit pulverförmiger Aktivkohle. *Dissertation, Fachbereich Maschinenbau der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg.*
- [12] Nowotny et al. (2007): Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Oberflächendifusionsvorgängen bei der Spurenstoffadsorption aus biologisch gerei-

nigten Abwässern, *Wasser 2007 – Beitrag zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, 14. – 16. Mai 2007 in Passau*. ISBN: 3-936028-43-5.

- [13] Fettig et al (1984): Effektive Transportkoeffizienten bei der Adsorption natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle. *Vom Wasser* 63: 199–211.
- [14] Vieweg, O. (2007): Großtechnische Apparateumsetzung zur Ozonung und Aktivkohleadsorption von Klarwasserabläufen kommunaler Kläranlagen. *Diplomarbeit, Lehrstuhl Umwelttechnik, Fakultät BCI der Technische Universität Dortmund*,
- [15] Huber et al. (2005): Oxidation of Pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 39 (11): 4290–4299.
- [16] WEDECO (2003): Ozone and UV – Processes for additional wastewater treatment to meet existing and future limits regarding disinfection, pharmaceuticals and endocrine disrupters. *IOA World Congress Las Vegas*.
- [17] Pinnekamp et al. (2006): Kostenstruktur verschiedener Entsorgungsverfahren. Beitrag zum Symposium "Klärschlammentsorgung: eine Bestandsaufnahme" am 27.-28. April 2006 in Aachen.