

# Kurzfassung zum Abschlussbericht

an das



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

# NRW.

zum Forschungsvorhaben

„Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung  
von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen Teil 2b und 3“

Gefördert vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbrau-  
cherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Projektlaufzeit: 13.05.2005 – 31.05.2006

August 2006

Projektleitung:

Universität Dortmund,  
Fachbereich Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik  
Deutsche Projekt Union GmbH (stellvertretende Projektleitung)

Inhaltliche Bearbeitung:

Universität Dortmund, Lehrstuhl Umwelttechnik, Dortmund  
Deutsche Projekt Union GmbH, Köln  
Universität Duisburg / Essen, Duisburg

In Zusammenarbeit mit:

Institut für Umweltforschung, Universität Dortmund, Dortmund  
Universität Frankfurt am Main, Aquatische Ökotoxikologie, Frankfurt  
ITT WEDECO, Herford  
Landesumweltamt NRW, Düsseldorf  
Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf  
Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR  
Emschergenossenschaft / Lippeverband

# Impressum

## Inhaltliche Bearbeitung

Universität Dortmund, Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik

### **Prof. Dr.-Ing. Hans Fahlenkamp**

Emil-Figge-Str. 70, Gebäude G2, Raum 6.16  
44227 Dortmund  
fon: 0231 / 7 55 23 22  
mail to: h.fahlenkamp@bci.uni-dortmund.de

### **Dipl.-Ing. Tobias Nöthe**

Emil-Figge-Str. 70, Gebäude G2, Raum 1.09a  
44227 Dortmund  
fon: 0231 / 7 55 73 79  
mail to: t.noethe@bci.uni-dortmund.de

Grontmij DPU

### **Dipl.-Ing. Christoph B. Hannich**

Graeffstr. 5, 50823 Köln  
fon: 0221 / 57 40 27 60  
mail to: christoph.hannich@grontmij.de

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM)

### **Prof. Dr. Clemens von Sonntag**

Permoserstr. 15, 04303 Leipzig

Universität Essen Duisburg, Fachgebiet Instrumentelle Analytik

### **Prof. Dr. Alfred Golloch, Dr. Myint Myint Sein**

Lotharstr. 1, 47048 Duisburg

## Beteiligte Laboratorien:

Universität Frankfurt am Main, Aquatische Ökotoxikologie  
Prof. Dr. Jörg Oehlmann

Universität Dortmund, Institut für Umweltforschung (INFU)  
Prof. Dr. Michael Spittler, Dr. Sebastian Zühlke, Dr. Axel P. Ligon

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)  
Rolf Reupert, Dr. Hans-Dieter Stock

Weitere Projektbeteiligte:

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf  
Chemisch Biologische Laboratorien  
Dr. Bernd Pehl

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR  
Abwasserinstitut  
Dr. Andrea Poppe

Emschergenossenschaft / Lippeverband (EGLV)  
Peter Jagemann

ITT Wedeco, Herford  
Dr. Achim Ried, Dipl.-Ing. Martin Kampmann

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Material und Methoden.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Begriffsbestimmung .....</b>	<b>2</b>
2.1.1	<i>Applizierte Ozondosis .....</i>	2
2.1.2	<i>Ozoneintrag bzw. Ozonzehrung <math>Z(O_3)</math>.....</i>	2
2.1.3	<i>Spezifische Ozonzehrung <math>Z_{spez.}</math> .....</i>	2
<b>2.2</b>	<b>Untersuchte Abwässer .....</b>	<b>3</b>
<b>2.3</b>	<b>Ozonbehandlungsanlage .....</b>	<b>3</b>
2.3.1	<i>Bestimmung des Oxidationsmittelverbrauchs.....</i>	4
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1</b>	<b>Einfluss von Ozon auf organische Wasserinhaltsstoffe .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2</b>	<b>Messergebnisse zum Spurenstoffabbau im Klarlauf der Untersuchungskläranlagen.....</b>	<b>7</b>
3.2.1	<i>Einfluss der Spezifischen Ozonzehrung auf den Spurenstoffabbau .....</i>	8
3.2.2	<i>Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Spurenstoffen in der Abwassermatrix von Klarläufen konventioneller Kläranlagen - CSB als Kontrollparameter für den Spurenstoffabbau.....</i>	10
<b>3.3</b>	<b>Ökologische Relevanz.....</b>	<b>13</b>
3.3.1	<i>Relevanzbetrachtung von Einzelstoffen.....</i>	13
3.3.2	<i>Relevanzbetrachtung von Kombinationswirkungen .....</i>	16
3.3.3	<i>Relevanzbetrachtung anhand von Summenparametern.....</i>	17
3.3.4	<i>Mutagene und akuttoxische Wirkungen .....</i>	20
<b>3.4</b>	<b>Kostenschätzung für eine großtechnische Ozonbehandlung .....</b>	<b>21</b>
3.4.1	<i>Sensitivitätsanalyse und Gesamtkostenbetrachtung .....</i>	24
<b>4</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>27</b>

## 1 Einleitung

Verschiedene kommunale Kläranlagen wurden in der jüngsten Vergangenheit auf ihre Reinigungsleistung bezüglich organischer Spurenstoffe untersucht. Dabei wurde eine Vielzahl von Verbindungen im Ablauf der Kläranlagen detektiert und somit die Kläranlage für viele Stoffe als Haupteintragspfad in die aquatische Umwelt identifiziert. Zu diesen Stoffen zählen neben verschiedenen Industriechemikalien auch Verbindungen, die insbesondere über das häusliche Abwasser eingetragen werden, wie z. B. Pharmaka oder synthetische Duftstoffe [MUN06], [BLAC03].

Herkömmliche kommunale Kläranlagen erreichen aufgrund der Persistenz und Mobilität dieser Stoffe keine ausreichende Elimination, so dass die verbleibenden Restkonzentrationen zum Teil die bekannten Wirkkonzentrationen für aquatische Lebewesen überschreiten [MUN06], [BLAC03].

Eine grundsätzliche Eintragsvermeidung in das kommunale Abwasser erscheint für viele Stoffe wegen ihrer vielfältigen Nutzung nicht realistisch. Zusätzlich erfolgt der Eintrag, wie beispielsweise für die Pharmaka, oftmals über das häusliche Abwasser, so dass eine dezentrale Behandlung am Ort des Entstehens nicht möglich erscheint. Somit bleibt die Kläranlage eine Punktquelle für zahlreiche Stoffe.

Die vorangegangenen Untersuchungen [MUN06] zeigten, dass bei einem optimierten Betrieb einer biologischen Behandlungsstufe, beispielsweise mit erhöhtem Schlammalter oder als Biomembranreaktor, zwar eine verbesserte Elimination für bestimmte organische Spurenstoffe auftritt, jedoch die Ablaufkonzentrationen im Vergleich zu möglichen Zielwerten annähernd die gleiche Relevanz behalten.

Eine deutliche Verbesserung der Eliminationsleistung der Kläranlage erscheint daher nur durch eine weitergehende Behandlung möglich. Ein in Frage kommendes Verfahren ist die oxidative Behandlung des Kläranlagenablaufs, wobei sich insbesondere Ozon in vorhergehenden Untersuchungen als effektives Oxidationsmittel gezeigt hat [MUN06], [TER03], [BAH06].

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Begriffsbestimmung

In diesem Abschnitt werden die notwendigen Begriffe zur Ozonung eingeführt und erläutert.

#### 2.1.1 Applizierte Ozondosis

Unter der applizierten Ozondosis wird in diesem Bericht die zugegebene Ozonmasse pro Flüssigkeitsvolumeneinheit verstanden. Hierbei wird das ausgetragene Ozon über die Gasphase mit berücksichtigt.

#### 2.1.2 Ozoneintrag bzw. Ozonzehrung $Z(O_3)$

Der Ozoneintrag ist rechnerisch die Differenz zwischen zu dosiertem und ausgetragem Ozon pro Volumeneinheit Wasser. Zur Bestimmung der Ozonzehrung wird die gelöst vorliegende Ozonkonzentration vom Ozoneintrag abgezogen.

#### 2.1.3 Spezifische Ozonzehrung $Z_{\text{spez}}$

Hierbei wird das gezehrte Ozon auf den Wasserqualitätsparameter DOC im Zulauf der Ozonbehandlungsanlage bezogen.

## 2.2 Untersuchte Abwässer

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Klarwasserabläufe der Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Bottrop und das Großlärwerk Köln-Stammheim beprobt. In Tabelle 2-1 sind die verwendeten Wässer nach Messblöcken sortiert dargestellt und charakterisiert.

**Tabelle 2-1** Versuchsbedingungen (Temperatur, pH, DOC<sub>0</sub>, CSB<sub>0</sub>)

Messblock	Temperatur	pH	pH	DOC <sub>0</sub>	CSB <sub>0</sub>
	[°C]	vor Ozonung [-]	nach Ozonung [-]	[mg/L]	[mg/L]
Köln B	22,0	7,5	-	9,5	34,1
Köln C	22,0	7,3	-	9,4	28,8
Köln E	23,0	7,6	7,7	7,6	20,7
BOT G	21,5	7,2	7,4	9,8	28,0
BOT H	21,0	7,2	7,5	9,5	27,6
DUS M	20,0	7,3	7,6	<b>17,0</b>	<b>64,0</b>
DUS N	20,0	7,4	7,7	<b>16,0</b>	<b>60,0</b>

Temperatur ± 0,5 °C, pH nach 15 min Ozonung, **fett** = Tage mit aussergewöhnlich hoher Abwasser-Matrix

## 2.3 Ozonbehandlungsanlage

Im Semi-Batchreaktor werden Versuche zur Veränderung der organischen Summenparameter (CSB, DOC, BSB<sub>5</sub>) und der im Abwasser enthaltenen Einzelstoffe im Spurenbereich durchgeführt. Für diese Versuche steht ein Blasensäulenreaktor mit einem Flüssigkeitsvolumen von 11 L zur Verfügung.

Sauerstoff wird nach Trocknung über einen Ozongenerator durch stille elektrische Entladung zum Teil in Ozon umgewandelt und die Ozonkonzentration gemessen. Danach wird das Ozon in den Reaktor über die Glasfaserfritte gleichmässig über den Kolonnenquerschnitt fein verteilt eingetragen. Das Ozon in der flüssigen Phase wird nach der Indigomethode in Anlehnung an die DIN 380408-G 3.3 bestimmt. Hierzu werden kleine Mengen ozonbehandelten Abwassers über der Säulenhöhe in entsprechenden Zeitabständen entnommen. Das Ozon im Abgas wird über eine elektrisch betriebene Kühlfalle geleitet und das getrocknete Gas direkt danach gemessen und schließlich katalytisch zerstört. Es wurde darauf geachtet, den Weg zwischen



Säulenkopf und Abgasmessgerät so kurz wie möglich zu halten. In Tabelle 2-2 sind weitere spezifische Daten zur Versuchsanalyse angegeben.

**Tabelle 2-2** Kenndaten zur Versuchsdurchführung im Semibatchbetrieb

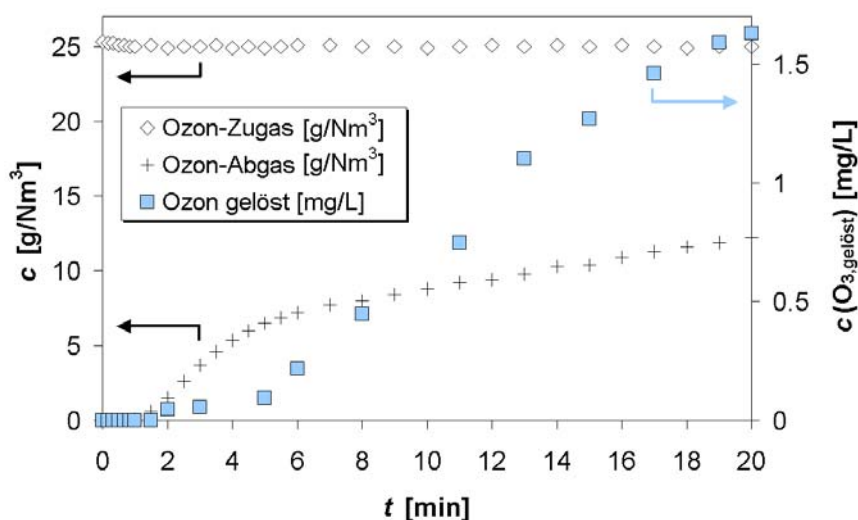
<b>Behandlungsanlage</b>	
Ozongenerator	OZOMAT Modular 4HT
Max. Leistung des Ozongenerators	4 g/h
Gasvolumenstrom	35 L/h
Ozonzugasmessung	BMT 961 Berlin
Ozonabgasmessung	BMT 961 Berlin
Messung für gelöstes Ozon	DIN 380408-G 3.3
Gaseintragungssystem	Glasfritte, $D_{\text{Pore}}=150-220 \mu\text{m}$

### 2.3.1 Bestimmung des Oxidationsmittelverbrauchs

Die Vielzahl der möglichen Reaktionen bei der chemischen Oxidation von Klarwasserabläufen konventioneller Kläranlagen macht es unmöglich, den Oxidationsmittelbedarf anhand von Reaktionsgleichungen zu bestimmen.

Über eine Ozonbilanz um den Begasungsreaktor kann aber auf einfache Weise der Ozoneintrag und die Ozonzehrung berechnet werden.

In Abbildung 2-1 ist exemplarisch ein sich im Begasungsreaktor einstellendes Ozonkonzentrationsprofil aufgeführt.



**Abbildung 2-1** Ozonprofil im Begasungsreaktor; BOT-G;  $\text{DOC}_0 = 9,8 \text{ mg/L}$ ;  $\text{O}_3\text{-Zug} = 25 \text{ g/Nm}^3$

Mit Gleichung 2-1 kann bei bekannten Ozonzugas-, Ozonabgas- und Ozon-gelöst Konzentrationen die Ozonzehrung in mg Ozon pro L genutztes Reaktorvolumen berechnet werden.

$$Z_{O_3}(t_n) = \sum_{i=1}^n Z_{O_3,i} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(c_{O_3,zu}(t_i) - c_{O_3,ab}(t_i)) \cdot \dot{V}_{Gas} \cdot \Delta t_i}{V_{Abwasser}(t_i)} \right] \cdot c_{O_3,gelöst}(t_i) \quad \text{Gl. 2-1}$$

### 3 Ergebnisse und Diskussion

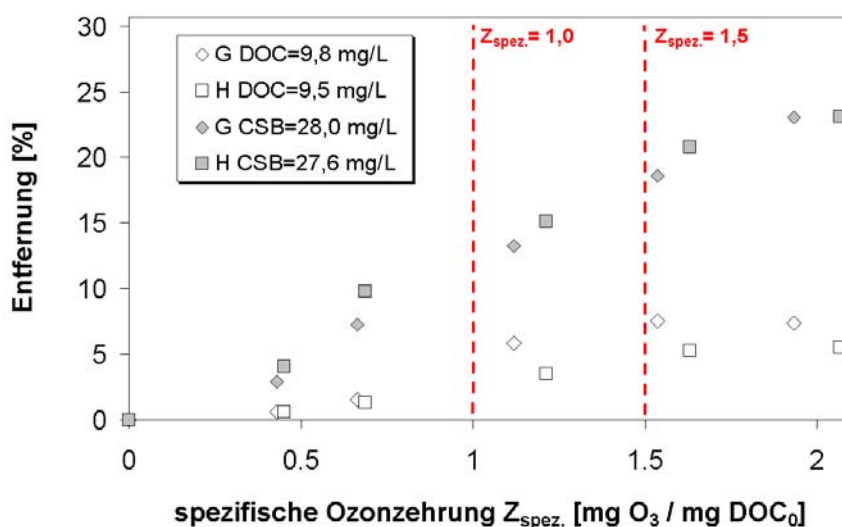
#### 3.1 Einfluss von Ozon auf organische Wasserinhaltsstoffe

Da die DOC- bzw. CSB- Konzentrationen im Abwasser schwanken, ist ein Bezug auf den  $DOC_0$ -Wert sehr sinnvoll. Die spezifische Ozonzehrung ergibt sich demnach in mg Ozonzehrung pro mg Anfangsgehalt an DOC (vgl. Kapitel 2.1.3).

$$Z_{spez} = \frac{Z_{O_3}}{DOC_0} \quad \text{Gl. 3-1}$$

In Abbildung 3-1 ist die Entwicklung der DOC- und CSB-Werte als Funktion der spezifische Ozonzehrung für die Klarläufe des Klärwerks Bottrop dargestellt.

Konkret bedeutet dies, dass der Einfluss eines steigenden Ozoneintrags auf die Parameter DOC und CSB aufgezeigt wird.



**Abbildung 3-1** Entwicklung von DOC und CSB über die spezifische Ozonzehrung

Eine spezifische Ozonzehrung um 0,7 mg/mg mindert den CSB im Klarlauf der Ozonbehandelten Abwässer um ca. 7 bis 10 %. Eine Verdopplung der spezifischen Ozonzehrung auf 1,5 mg/mg ermöglicht einen CSB-Abbau von etwa 18 %. Mit entsprechenden spezifischen Ozonzehrungsraten wird hingegen kaum eine messbare Verringerung des DOC-Wertes festgestellt. Das bedeutet, es findet keine signifikante Mineralisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe statt. Vielmehr werden die Inhaltsstoffe chemisch umgewandelt.

Grundsätzlich ist die Ozonung der verschiedenen Klarläufe miteinander vergleichbar. Eine grundlegende Voraussetzung sind dabei jedoch ähnliche  $\text{DOC}_0$  und  $\text{CSB}_0$  Konzentrationen. Daher sind diese in der Legende in Abbildung 3-1 notiert.

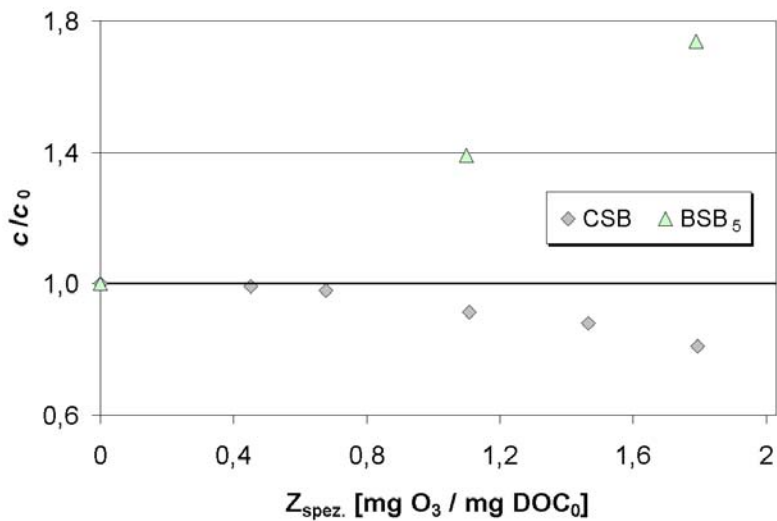
Drewes et al. [DRE97] zeigten in ihren Untersuchungen praktisch identische Entfernungsgrade beim DOC. Für einen Klarlauf aus der Kläranlage Ruhleben mit einem  $\text{DOC}_0$  von 13,5 mg/L werden entsprechend [DRE97] bei einer Ozonzehrung von 27 mg/L ( $Z_{\text{spez.}} = 2 \text{ mg/mg DOC}_0$ ) etwa 10 % des DOC mineralisiert.

Mit dem Abwasser aus Bottrop ( $\text{DOC}_0 = 9,5 \text{ mg/L}$ ) wird beispielsweise bei einer Ozonzehrung von 19 mg/L ( $Z_{\text{spez.}} = 2 \text{ mg/mg DOC}_0$ ) eine Mineralisierung von 7,4 % festgestellt.

Die hier gemachten Beobachtungen werden von Galapate et al. [GAL01] bestätigt. Geringe Ozoneinträge führen nur geringfügig zu einer Mineralisierung des DOC. Die Veränderungen sind eher struktureller Natur, welche sich in der Entwicklung des CSB, wie zuvor gesehen, aber auch in der Entwicklung des  $\text{BSB}_5$ , die im Folgenden genauer betrachtet wird, deutlich erkennbar wird.

Abbildung 3-2 stellt die Entwicklung der Summenparameter CSB und  $\text{BSB}_5$  zur spezifischen Ozonzehrung dar (Messblock: BOT-J). Mit steigender Ozonzehrung sinkt der CSB von 25 mg/L auf 20 mg/L ( $Z_{\text{spez.}} = 1,79 \text{ mg/mg}$ ). Daraus ergibt sich ein Bedarf von 3,4 mg Ozon pro mg entfernter CSB. Dieser Wert ist verglichen mit den Ergebnissen aus [SCH06] recht hoch, entspricht allerdings den Werten von industriellen Abwässern oder Deponiesickerwässern [SCH06].

Der Reduzierung des CSB steht ein steigender biologische Sauerstoffbedarf ( $\text{BSB}_5$ ) von 2,3 mg/L auf 4,0 mg/L bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1,79 mg/mg gegenüber.

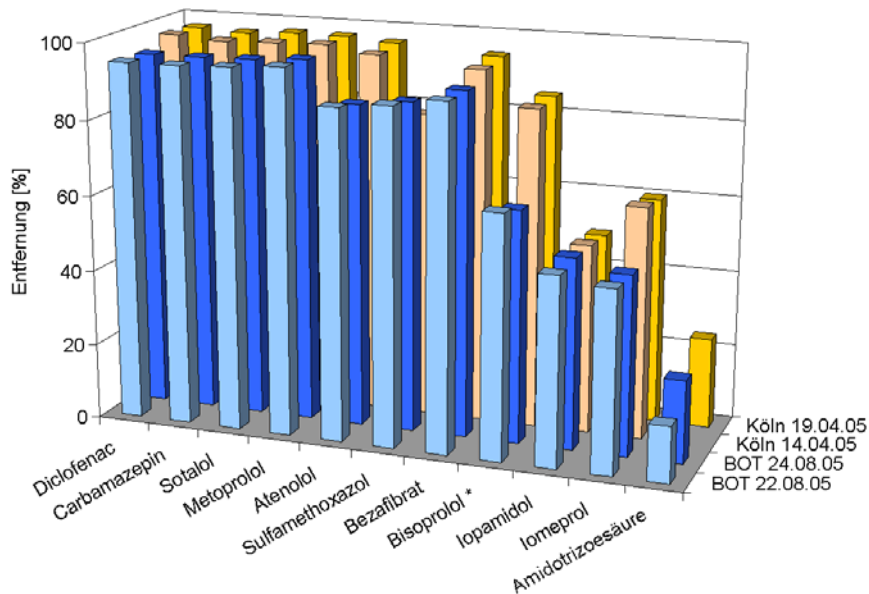


**Abbildung 3-2** Entwicklung von CSB und BSB<sub>5</sub> über die spezifische Ozonzehrung (DOC<sub>0</sub>=9,5 mg/L; CSB<sub>0</sub>=26,1 mg/L; BSB<sub>5,0</sub>=2,3 mg/L)

Das Verhältnis von BSB<sub>5</sub> / CSB steigt von 0,09 über 0,15 (Z<sub>spez.</sub>=1,1 mg/mg) auf maximal 0,2 bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1,79 mg/mg. Dieses zeigt die - wenn auch geringe, aber messbar - verbesserte biologische Abbaubarkeit des DOC nach der Ozonbehandlung.

### 3.2 Messergebnisse zum Spurenstoffabbau im Klarlauf der Untersuchungs-kläranlagen

Im Folgenden wird nun der Abbau ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen Ozonzehrung dargestellt. In Abbildung 3-3 ist der Abbau für eine Reihe an Pharmaka und Röntgenkontrastmitteln aus vier Messblöcken der Klärwerke Köln-Stammheim und Bottrop mit einem Z<sub>spez.</sub> von 1,2 mg/mg dargestellt. Anhand dieser Abbildung wird die Vergleichbarkeit der Elimination unten aufgeführter Verbindungen in den Klarläufen Köln und Bottrop deutlich. Am linken Bildrand befinden sich die Verbindungen, die mit sehr hoher Reaktivität mit Ozon reagieren (z.B. Diclofenac  $k(O_3)=1.000.000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Am rechten Bildrand befindet sich die Amidotrizoesäure, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon mit kleiner  $1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  abgeschätzt werden kann. Spurenstoffe, deren Geschwindigkeitskonstante größer  $100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ist, haben eine Chance im Abwasser signifikant reduziert zu werden [NOE06]. Die Verminderte Reduzierung beim Bisoprolol in Bottrop ist darüber zu erklären, dass die Konzentration zu Beginn der Ozonung schon sehr niedrig ist ( $c_0=0,14 \mu\text{g/L}$ ) und rechnerisch keine 100 %-ige Elimination ermittelt werden kann.



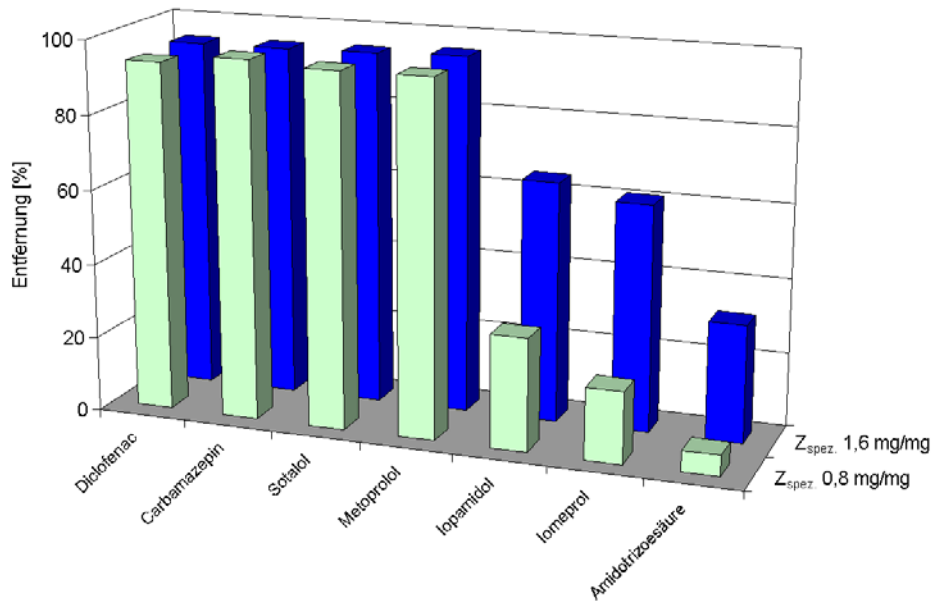
**Abbildung 3-3** Vergleich des Spurenstoffabbaus für ausgewählte Pharmaka und Röntgenkontrastmittel im Klarwasserablauf der Kläranlagen Köln-Stammheim und Bottrop,  $DOC_0 \approx 9,5 \text{ mg/L}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $Z_{\text{spez.}} = 1,2 \text{ mg/mg}$

Zusammenfassend ergibt sich aus Abbildung 3-3 für die aufgeführten Pharmaka unter unten geschilderten Bedingungen ein Abbau bis zur Bestimmungsgrenze ( $BG=0,05 \text{ }\mu\text{g/L}$ ). Für Iopamidol und Iomeprol beträgt der Entfernungsgrad ca. 50 %, für die Amidotrizoessäure (Diatrizoat) zwischen 15 und 20 %.

### 3.2.1 Einfluss der Spezifischen Ozonzehrung auf den Spurenstoffabbau

Wird die Behandlungszeit auf 15 Minuten verlängert ( $Z_{\text{spez.}}=1,6 \text{ mg/mg}$ ), erhöht sich der Abbaugrad der Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iomeprol um weitere 10 %. Die Amidotrizoessäure kann bis zu 30 % entfernt werden (siehe Abbildung 3-4 (blaue Balken)).

Im Weiteren kann gezeigt werden, dass die untersuchten Pharmaka mit hoher Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $k(O_3) > 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  auch mit einer spezifischen Ozonzehrung von  $0,8 \text{ mg/mg}$  effektiv bis zur Bestimmungsgrenze abgebaut werden. Das bedeutet, dass trotz zeitweise erhöhtem DOC-Wert im Abwasser eine sehr gute Reinigungsleistung erzielt werden kann.



**Abbildung 3-4** Spurenstoffabbau für ausgewählte Pharmaka und Röntgenkontrastmittel im Klarwasserablauf mit  $Z_{\text{spez.}}$  von 0,8 ( $\text{DOC}_0 = 17,0 \text{ mg/L}$ ; MB: DUS-M) und 1,6 mg/mg ( $\text{DOC}_0 = 9,5 \text{ mg/L}$ ),  $t = 15 \text{ min}$

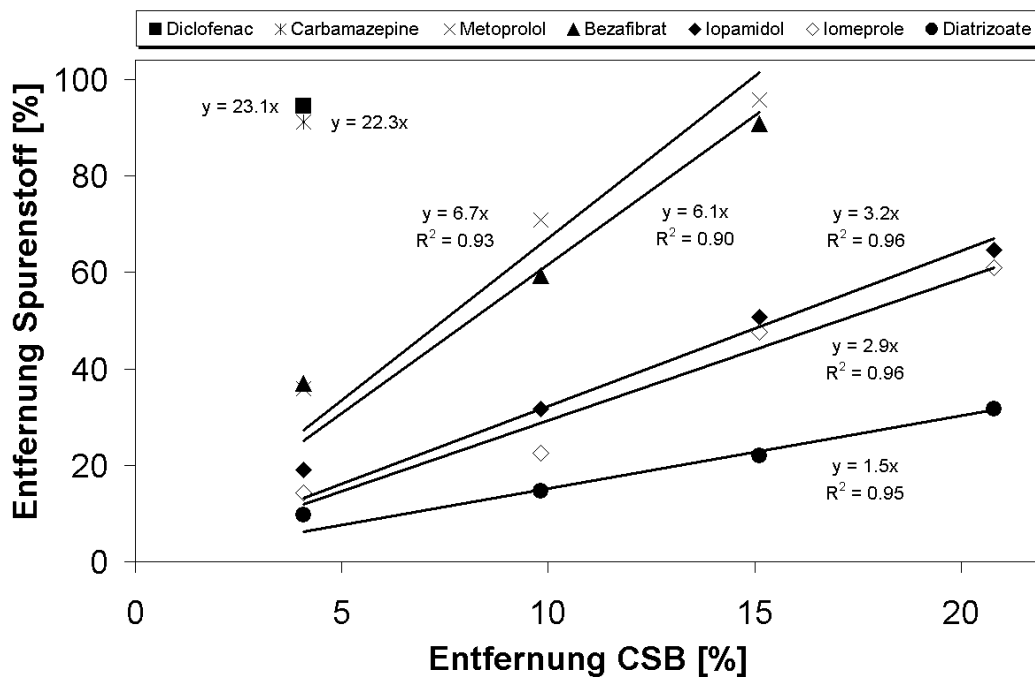
Für die hier untersuchten Röntgenkontrastmittel hingegen ist eine deutliche Verschlechterung des Abbaus zu notieren. Diese Verbindungen werden jetzt nur noch bis zu 20 bzw. 10 % entfernt.

Begründet werden kann dies mit der sicherlich erhöhten Ozonzehrung der Abwassermatrix. Dieser Aspekt wird im Detail weiter untersucht. Prozessrelevante Parameter wie pH-Wert, Temperatur, Säurekapazität und DOC haben Einfluss auf das Ozonzehrungsverhalten der Abwassermatrix und damit auch auf den Spurenstoffabbau.

### 3.2.2 Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Spurenstoffen in der Abwassermatrix von Klarläufen konventioneller Kläranlagen - CSB als Kontrollparameter für den Spurenstoffabbau

Für die Beurteilung der Reaktivität eines Spurenstoffs mit Ozon bedarf es der genauen Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Zur endgültigen Bewertung der Ozonung als weitergehendes Behandlungsverfahren von Klarwasserabläufen muss allerdings der Spurenstoffabbau in der Abwassermatrix betrachtet werden, da die Reaktionen der Spurenstoffe mit Ozon in Konkurrenz zu den zahlreichen Reaktionen mit der Abwassermatrix (DOC bzw. CSB) stehen.

In Abbildung 3-5 wird der Spurenstoffabbau über die simultane CSB Entfernung dargestellt.



**Abbildung 3-5** Zusammenhang zwischen Pharmaka- / RKM-Abbau und CSB Reduzierung (MB: BOT-H; CSB<sub>0</sub>=28 mg/L; DOC<sub>0</sub>=9,5 mg/L)

Unter Berücksichtigung der vier Pharmaka Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Bezafibrat und der drei Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Iomeprol und Diatrizoat kann die Oxidationsleistung hinsichtlich eines effektiven Spurenstoffabbaus in vier Bereiche eingeteilt werden.

Die oben genannten Verbindungen lassen eine Reaktionsbereitschaft gegenüber O<sub>3</sub> mit einer zu quantifizierenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Bereich  $1 < k_{\text{Spur}}(\text{O}_3) < 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erkennen (vgl hierzu Tabelle 3-1).

Dementsprechend kann das Abbauverhalten der untersuchten Pharmaka in Komponentenkompartimente sehr hoher Reaktivität – 1. Bereich – mit Ozon (Diclofenac und Carbamazepin) und in solche geringer Reaktivität – 2. Bereich – (Metoprolol und Bezafibrat) eingeteilt werden.

Die untersuchten RKM reagieren kaum mit Ozon und werden hauptsächlich über OH-Radikale oxidiert – 3. Bereich – (Iopamidol und Iomeprol).

Die Amidotrizoesäure oder auch Diatrizoat genannt, scheint weder mit Ozon noch mit OH-Radikalen zu reagieren, so dass die Verbindung nur eine geringe Chance besitzt, in der Abwassermatrix signifikant abgebaut zu werden – 4. Bereich –.

Wie in Abbildung 3-5 dargestellt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Spurenstoffabbau und CSB-Reduzierung. Dieser ist in Tabelle 3-1 im Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten der Einzelverbindungen aufgeführt.

**Tabelle 3-1** Lineare Regression des Spurenstoff- und CSB-Abbaus im Vergleich zu den Spurenstoff-Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung

Parameter	Steigung	Bestimmtheitsmaß R <sup>2</sup>	k(O <sub>3</sub> ) [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	k(OH) [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] x 10 <sup>9</sup>
Diclofenac	23,1	-	1.000.000	7,5±1,5
Carbamazepin	22,3	-	300.000	8,8±1,2
Metoprolol	6,7	0,93	2.700	~5
Bezafibrat	6,1	0,90	590±50	7,4±1,2
Iopamidol	3,2	0,96	-	-
Iomeprol	2,9	0,96	-	-
Diatrizoat	1,5	0,95	-	-

### 1. Bereich

Diclofenac und Carbamazepin können sehr einfach mit Ozon im Abwasser eliminiert werden. Deren Abbau kann über eine Geradengleichung mit der Steigung 23,1 bzw. 22,3 beschrieben werden. Mit einer spezifischen Ozondosis von deutlich weniger 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC<sub>0</sub> können diese beiden Verbindungstypen zu 100 % im Abwasser entfernt werden.

### 2. Bereich

Bezafibrat und Metoprolol können ebenfalls sehr effektiv aus dem Abwasser eliminiert werden. Wobei beide Verbindungen mit geringeren Raten reagieren. Mit einem



$Z_{\text{spez.}}$  von 0,7 werden immerhin bereits 60 % der Verbindung abgebaut. Mit einem  $Z_{\text{spez.}}$  von etwa 1,2 werden beide Stoffe vollständig eliminiert. Der Abbau kann über eine Geradengleichung mit der Steigung von 6,7 bzw. 6,1 bei bekannter CSB-Reduzierung berechnet und für weitere Einzelstoffe mit entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden.

### 3. Bereich

Die beiden RKM Iopamidol und Iomeprol reagieren kaum mit Ozon, wohl aber mit OH-Radikalen. Über die Geradengleichungen mit den Steigungen von 3,2 und 2,9 kann der Einzelstoffabbau in der Abwassermatrix bei entsprechend dem Oxidationsfortschritt bekanntem CSB berechnet werden. Bei einem  $Z_{\text{spez.}}$  von 1,5 mg/mg können Verbindungen mit entsprechender Ozon- und OH-Radikal-Reaktivität bis zu 60 % entfernt werden.

### 4. Bereich

Den 4. Bereich charakterisieren diejenigen Verbindungen, die auf beiden Reaktionswegen kaum eine Chance haben im Abwasser abgebaut zu werden. Mit einer Steigung von 1,5 wird hier sehr schnell deutlich, dass prozentual fast genauso viel CSB abgebaut werden muss, um den gleichen Reinigungserfolg für die relevante Spurenverbindung zu erzielen. Mikroverunreinigungen mit ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten werden entsprechend schlecht bis gar nicht im Abwasser reduziert.

Bahr et al. [Bah06] bestätigen mit vergleichbaren Ergebnissen die Auswertemethode zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens von Spurenstoffen in einer Abwassermatrix. Hier wird an Stelle des Summenparameters CSB die UV-Absorption bei 254 nm genutzt. Beide Parameter lassen sich aber im Gegensatz zur Einzelstoffanalyse mittels GC-MSMS oder LC-MSMS auf, schnelle und günstige Weise ermitteln.

Der lineare Zusammenhang zwischen CSB- und Spurenstoff-Elimination vereinfacht die Berechnung der Reinigungsleistung auf ein Minimum. Der geprüfte Gültigkeitsbereich für diese Auswertungsmethode liegt zwischen  $Z_{\text{spez.}} = 0,2$  und 1,5 mg/mg.

In naher Zukunft sollte eingegrenzt bzw. weiter untersucht werden, ob die Parameter  $UVA_{254}$  und/oder der CSB-Wert geeignete Überwachungswerte für eine Ozonoxidationsanlage im Klärwerksbetrieb sind.

### 3.3 Ökologische Relevanz

Im Folgenden wird eine ökotoxikologische Bewertung von Spurenstoffen im Abwasser vor und nach der Ozonung durchgeführt. Hierbei werden die Stoffe sowohl einzeln als auch in Kombinationswirkung betrachtet. Letzteres ist vor allem für Verbindungen relevant, die in Organismen vergleichbare Wirkungen entfalten, wie beispielsweise endokrine Disruptoren, aber auch Arzneimittelwirkstoffe, die mit identischer Indikation eingesetzt werden. Abschließend wird die Relevanz anhand von Summenparametern verdeutlicht. Hierzu werden die östrogene bzw. androgene Wirkung, die Zytotoxizität und die mutagene Wirkung von Abwasserproben vor und nach der Ozonbehandlung aufgezeigt.

#### 3.3.1 Relevanzbetrachtung von Einzelstoffen

Da neben der Höhe der Ablaufkonzentrationen der verschiedenen Substanzen auch ihr spezifisches Wirkpotential berücksichtigt werden muss, werden für die stoffspezifische Relevanzbetrachtung die Ablaufkonzentrationen den Zielwerten für Gewässer gegenübergestellt (vgl. Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7).

Bei der Zusammenstellung der möglichen Zielwerte wird bezüglich der Quellen oder Ableitungsmethoden unterschieden nach:

- Existierenden Qualitätszielen und Zielvorgaben,
- Predicted No Effect Concentrations (PNEC-Werte),
- abgeleiteten Zielwerten,
- pauschalen Bewertungskriterien.

Abbildung 3-6 zeigt für die betrachteten Kläranlagen den Quotienten aus Ablaufkonzentration der Nachklärung (90-Perzentil) für die Kläranlagen Köln-Stammheim, Düsseldorf-Süd und Bottrop und dem Zielwert für Gewässer. Bis auf wenige Ausnahmen zeigt sich für alle betrachteten Stoffe ein einheitliches Bild bezüglich der Relevanz dieser Stoffe.

Die einzelnen Substanzen wurden nach der Größe des sich ergebenden Quotienten sortiert, so dass am linken Bildrand die Stoffe mit der vermeintlich höchsten Relevanz stehen.

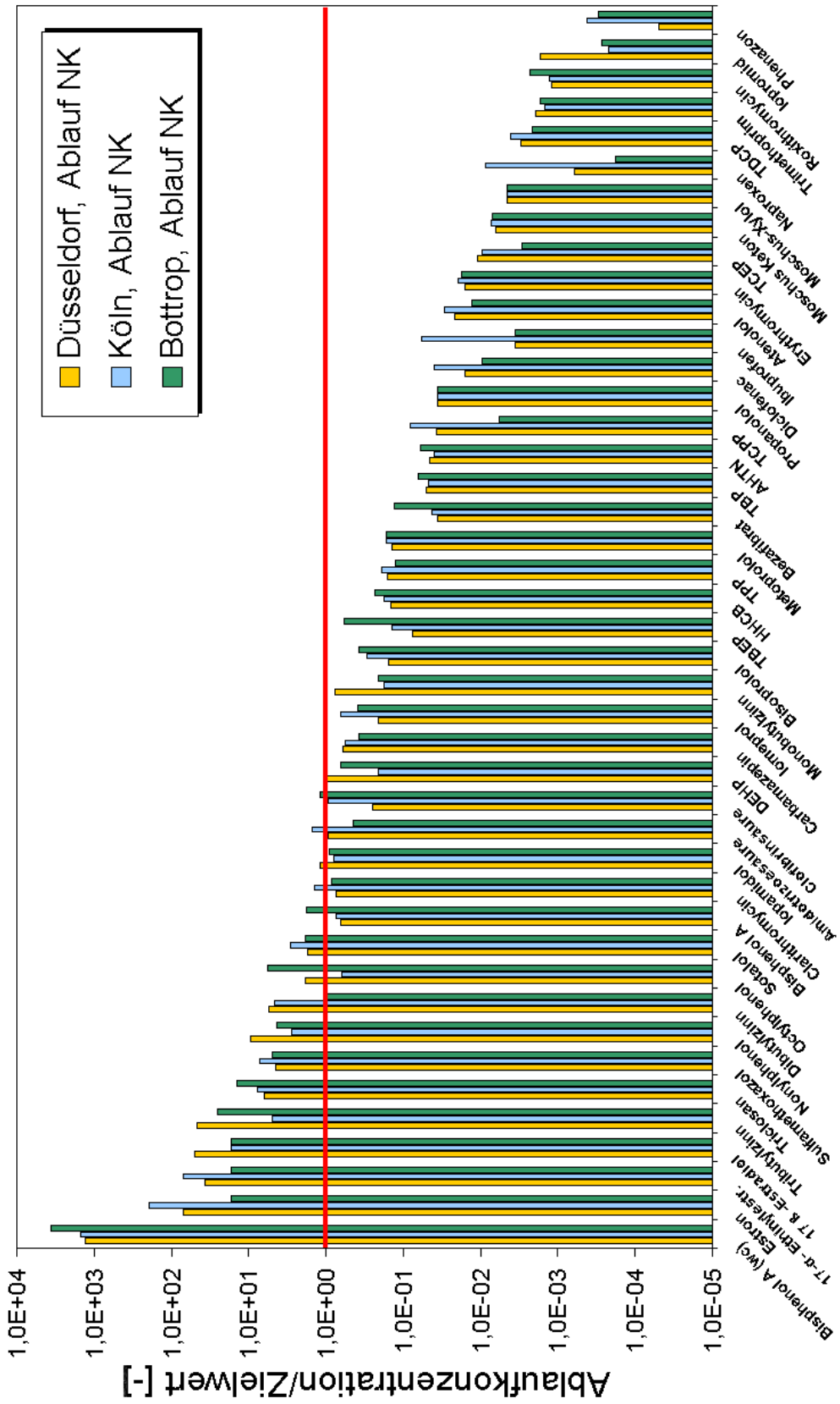


Abbildung 3-6 Relevanzbetrachtung von Einzelstoffen Ablauf Nachklärung für die Klärwerke Köln-Stammheim, Düsseldorf-Süd und Bottrop

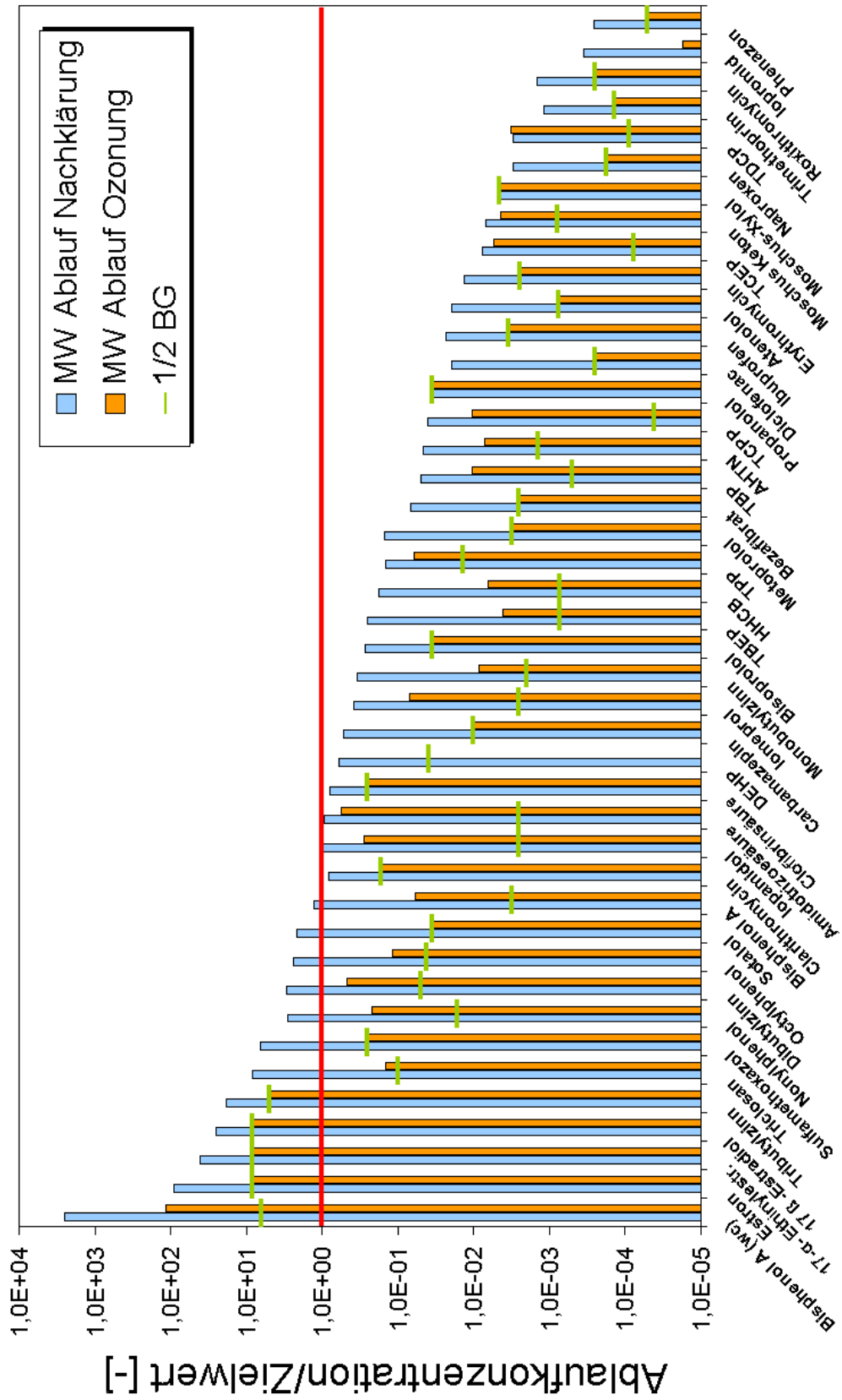


Abbildung 3-7 Relevanzbetrachtung von Einzelstoffen (vor und nach der Ozonung, Mittelwerte)

Aus Abbildung 3-6 wird ersichtlich, dass sich die höchste Relevanz für Bisphenol A ergibt (*wc= worst case*), wenn man im Rahmen einer „worst case Betrachtung“ den PNEC-Wert von 0,8 ng/L [EU06] anwendet. Der PNEC-Wert ist dann fast um das 400-fache überschritten. Der alternative PNEC-Wert von 1,6 µg/L [EU06] führt zu einer Reduzierung der Relevanz von Bisphenol A, wobei die Ablaufkonzentrationen im Vergleich zum PNEC noch immer doppelt so hoch sind.

Fast am Ende der Reihe steht das Röntgenkontrastmittel Iopromid, das zwar im Ablauf der Nachklärung Konzentrationen von bis zu 17 µg/L erreicht, jedoch auf Grund seines hohen PNEC-Wertes (10.000 µg/L) [BLAC03] nur eine geringe Relevanz aufweist.

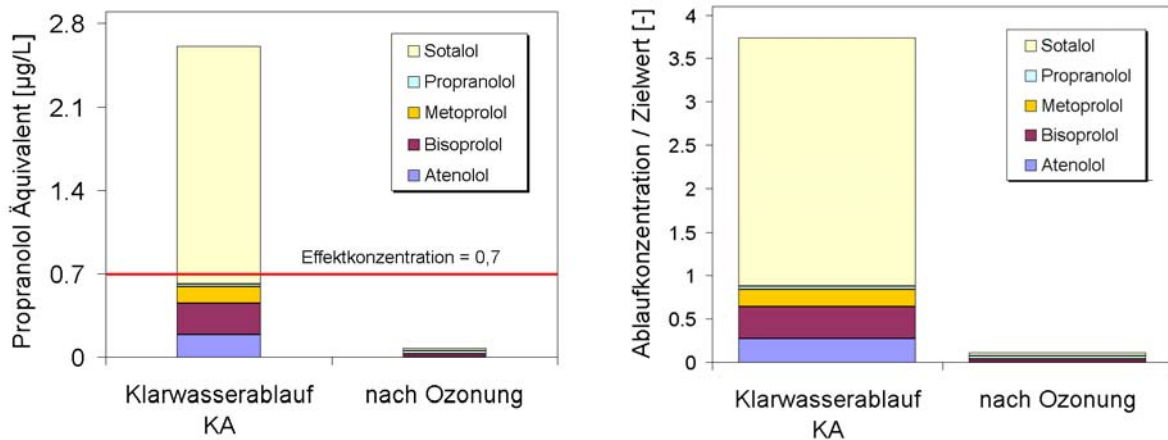
Mit Abbildung 3-7 wird deutlich, dass für die überwiegende Zahl der Stoffe der rechnerische Risikoquotient mit der Ozonung deutlich sinkt. Insgesamt ergeben sich nach der Ozonung nur noch für fünf Stoffe Konzentrationen, die den Zielwert für das Gewässer überschreiten. Dabei konnte die Höhe der Überschreitung gegenüber der unbehandelten Probe jedoch reduziert werden. Es handelt sich dabei um Bisphenol A (nur bei PNEC aus *worst case* Betrachtung), die natürlichen und synthetischen Estrogene, sowie Tributylzinn.

### 3.3.2 Relevanzbetrachtung von Kombinationswirkungen

In diesem Kapitel wird die Kombinationswirkung exemplarisch für fünf im Abwasser detektierte  $\beta$ -Rezeptorblocker Propranolol, Sotalol, Metoprolol, Bisoprolol und Atenolol vorgestellt und diskutiert. Hieran kann gezeigt werden, welche Bedeutung eine ökologische Bewertung eines Cocktails von Substanzen im Abwasser besitzt, die ihre Wirkung über den gleichen Wirkmechanismus entfalten.

Für diese Verbindungen liegen ausschließlich Effektdaten aus Akuttests vor, sodass generell ein Sicherheitsfaktor von 1000 angewendet wird. Für Atenolol und Metoprolol liegen ökotoxikologische Effektstudien vor. [FRA05] ermittelten in einem Akuttest mit *Ceriodaphnia dubia* eine  $EC_{50}$  von 33,4 mg/L für Atenolol. [CLE05] ermittelten ebenfalls in einem Akuttest mit *Desmodesmus subspicatus* eine  $EC_{50}$  von 7,9 mg/L für Metoprolol. Für Bisoprolol und Sotalol liegen keine Effektdaten vor, doch zeigten die vergleichenden Untersuchungen von [CLE05] und [FRA05] übereinstimmend, dass Propranolol der toxischste der getesteten  $\beta$ -Blocker ist, sodass aufgrund des Vorsorgeprinzips die  $EC_{50}$  von 0,7 mg/l für Propranolol auch für Bisoprolol und Sotalol anzuwenden sind.

Die Ergebnisse der Gemischanalyse für  $\beta$ -Blocker sind in der Abbildung 3-8 zusammengefasst.



**Abbildung 3-8** Kombinationswirkung am Beispiel der fünf  $\beta$ -Rezeptorblocker vor und nach der Ozonung (15 min) im Abwasser des GWK Köln-Stammheim

Wie aus Abbildung 3-8 (rechts) deutlich wird, ergibt sich bei Betrachtung der fünf  $\beta$ -Blocker im Ablauf der Kläranlage ein Risikoquotient  $> 1$ , so dass eine Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaft nicht auszuschließen ist. Eine erneute Gemischanalyse nach einer 15-minütigen Ozonung des Klarwasserablaufs zeigt nun, dass die Effektkonzentration deutlich unterschritten wird.

### 3.3.3 Relevanzbetrachtung anhand von Summenparametern

Zur Erfassung spezifischer Wirkungen von Abwasserinhaltsstoffen werden häufig Screeningverfahren eingesetzt, so der Yeast Estrogen Screen (YES) bzw. Yeast Androgen Screen (YAS) zur Erfassung der estrogenen bzw. androgenen Wirkung.

YES und YAS sind hefebasierte Screening Assays, mit deren Hilfe die östrogene bzw. androgene Aktivität von Einzelsubstanzen oder komplexen Umweltproben (Abwasserproben) ermittelt werden kann. Beide Verfahren befinden sich derzeit in der Normung (DIN(ISO)), um künftig in das Abwasserabgabegesetz integriert zu werden.

Die summarische Bewertung der estrogenen bzw. androgenen Wirkung ist für das Ökosystem als Schutzziel relevant.

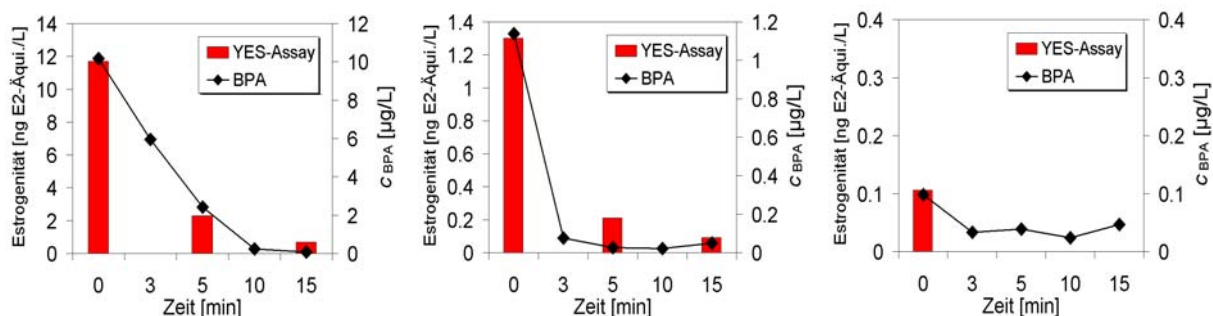
Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse zum YES-Assay vorgestellt.

Es konnte nachgewiesen werden, dass regelmäßig eine nicht mehr tolerierbare Estrogenbelastung in den untersuchten Abwasserproben vorlag. Dies ist dann der

Fall, wenn der YES ein positives Ergebnis mit mehr als 0,3 ng E2 Äquivalent/L liefert, was der Wirkschwelle im Fischttest entspricht [WEN99].

Bei der Durchführung des YES-Assays wurde neben den Abwasserproben auch stets eine Negativkontrolle analysiert, also eine Probe ohne Abwasser. Anhand eines Vergleichs der Ergebnisse mit der Kontrollprobe konnte somit die statistische Signifikanz der Ergebnisse bewertet werden.

Da in den Versuchen die synthetischen und natürlichen Estrogene jeweils unter der Bestimmungsgrenze von 1,0 ng/l bzw. 0,5 ng/l analysiert wurden und somit keine Konzentrationsverläufe darstellbar sind, wird in den nachfolgenden Grafiken (Abbildung 3-9) zum Vergleich die Konzentration an Bisphenol A der Proben als Vertreter für die estrogen wirkenden Industriechemikalien aufgetragen. Die antiestrogen wirkenden Flammschutzmittel TBP, TCPP und TDCP werden im Rahmen der oxidativen Behandlung nur gering eliminiert, so dass deren Einfluss auf die Estrogenität nahezu konstant über den Versuchsablauf sein sollte, und bei der Betrachtung zunächst vernachlässigt wird.



**Abbildung 3-9** Verhalten der Estrogenität (Primärachse) und der Bisphenol A Konzentration (Sekundärachse) während der Ozonung der Klarwasserabläufe des KW Düsseldorf-Süd MB:N (links), des GWK Köln-Stammheim MB:E (mitte) und des KW Bottrop MB:H (rechts)

Abbildung 3-9 (links) zeigt den Verlauf der Estrogenität, gemessen als Estradiol-Äquivalente und die Bisphenol-A-Konzentration. In der Nullprobe (ohne Ozonung) wurde eine Estrogenität von 11,7 ng/l nachgewiesen. Dies überschreitet die nachgewiesene Wirkkonzentration für Fische von 0,3 ng/l fast um das 40-fache (ohne Sicherheitsfaktor [WEN99]). Es ist jedoch anzumerken, dass es sich hier um die Probe mit besonders hoher Estrogenität handelt, da in den anderen Proben des KW Düsseldorf in der Regel Estrogenitäten von bis zu 2 ng/l auftraten. In der gleichen Probe wurde auch eine erhöhte Bisphenol-A-Konzentration von 10,2 µg/l detektiert, wo hingegen das 90-Perzentil aus den Jahren 2004/2005 bei 2,0 µg/l liegt.

Mit einer Behandlungsdauer von 5 min konnte die Estrogenität auf 2,3 ng/l verringert werden, gleichzeitig wurde auch die Bisphenol-A-Konzentration auf 2,4 µg/l reduziert. Nach einer Behandlungsdauer von 15 min ließ sich nur noch eine Estrogenität von 0,7 ng/l nachweisen, bei einer Bisphenol-A-Konzentration von 0,072 µg/l.

In Abbildung 3-9 (Mitte) ist die Estrogenität und die Bisphenol-A-Konzentration während der Ozonierung einer Ablaufprobe des GWK Köln-Stammheim dargestellt. Es wird deutlich, dass die Startkonzentrationen mit 1,3 ng/l Estrogenität und 1,12 µg/l Bisphenol A deutlich unterhalb der Werte der vorher beschriebenen Probe für das KW Düsseldorf liegen. Trotzdem wird die Wirkkonzentration von 0,3 ng/l um mehr als das Vierfache überschritten (ohne Sicherheitsfaktor [WEN99]).

Wie im zuvor gezeigten Beispiel sind die Konzentrationen an Estrogenität und Bisphenol A nach 5 Minuten bereits deutlich reduziert, sodass sich nur noch 0,21 ng/l Estrogenität nachweisen lassen und die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,026 µg/l nahe an der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l liegt. Nach 15 Minuten liegen die Estrogenität bei 0,09 ng/l und die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,05 µg/l weiterhin im Bereich der Bestimmungsgrenze. Der leichte Anstieg ist ggf. auf eine unvermeidbare Hintergrundbelastung aufgrund der ubiquitären Verteilung der Chemikalien zurückzuführen, denn auch nach 20 Minuten liegt die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,024 µg/l im Bereich der Bestimmungsgrenze.

In Abbildung 3-9 (rechts) werden die Ergebnisse für eine Probe aus dem KW Bottrop zusammengestellt. Die Estrogenität in der Nullprobe war mit 0,11 ng/l bereits sehr niedrig, jedoch signifikant gegenüber der Negativkontrolle. Entsprechend war in dieser Probe auch die Bisphenol-A-Konzentration mit 0,098 µg/l sehr niedrig. Bei der Probe handelte es sich um eine Stichprobe bei Regenwetternachlauf, sodass die Konzentrationen aller Inhaltsstoffe entsprechend verdünnt waren. Bei den anderen, nicht vollständig auswertbaren Proben aus dem KW Bottrop lag die Estrogenität tendenziell im Bereich von 2-3 ng/l. Die Bisphenol-A-Konzentration zum 90-Perzentil der Jahre 2004 und 2005 lag mit 2,9 µg/l ähnlich wie bei den anderen beprobten Kläranlagen.

Nach einer Behandlungsdauer von 5 Minuten konnte keine Estrogenität mehr nachgewiesen werden, auch die Bisphenol-A-Konzentration sank auf 0,033 µg/l in den Bereich nahe der Bestimmungsgrenze. Bei der weiteren Behandlung trat keine estrogene Aktivität mehr auf, und auch die verbleibenden Bisphenol-A-Konzentrationen sind vermutlich auf eine Hintergrundbelastung aufgrund der ubiquitären Verteilung der Chemikalien zurückzuführen.



Zusammenfassend lässt sich bezüglich dieser Ergebnisse, der signifikanten und somit sinnvoll auswertbaren YES-Assays, Folgendes festhalten:

Bei zwei der drei Testserien liegt die Estrogenität in der unbehandelten Nullprobe deutlich über den Wirkkonzentrationen für Fische von 0,3 ng/l.

In allen Probenserien konnte eine Reduzierung der estrogenen Aktivität mit der Ozonierung erreicht werden. Die Estrogenität sinkt dabei entsprechend der Dauer der Behandlung. Für die Probe aus dem GWK Köln Stammheim, für die eine mittlere Estrogenität von 1,3 ng/l detektiert wurde, wurde 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 ca.  $10^3$  unter der Bisphenol-A-Konzentration liegt. Dieser lineare Zusammenhang konnte 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. EE2, E2, E1, NP, OP) nicht auftrat.

#### 3.3.4 Mutagene und akuttoxische Wirkungen

Mutagene oder akuttoxische Wirkungen traten weder in den unbehandelten noch in den ozonierten Proben auf. Eine zytotoxische Wirkung, die nur in einer Abwasserprobe auftrat, wurde durch die Ozonung nicht verändert.

### 3.4 Kostenschätzung für eine großtechnische Ozonbehandlung

Für die Kostenrechnung für eine großtechnische Ozonbehandlung werden Investitions- und Betriebskosten abgeschätzt.

Die Betriebskosten setzen sich hierbei aus der Ozonerzeugung und Eintrag und der Instandhaltung zusammen. Die Ozonerzeugung ist dabei eine Funktion des Abwasserstromes und der Behandlungsintensität ( $Z_{\text{spez.}}$ ).

Die Investitionskosten teilen sich in diejenigen für die Erzeugung des benötigten Ozons und in solche für bau- und verfahrenstechnische Umsetzung auf; bei letzterem werden nur Grenzkosten berücksichtigt, also kein teilweise oder vollständiger Neubau eines Klärwerks. In Summe werden berücksichtigt:

- Ozonerzeugung (ohne Gebäude)
- E-MSR-Technik
- Maschinentechnik
- Bautechnik
- PSA

Alle Investitionskosten werden dabei gemäß den Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen der LAWA auf Jahreskosten umgerechnet. Dieses erfolgt über den Kapitalwiedergewinnungsfaktor  $KFAKR_{(i;n)}$  zur Umrechnung der Einzelkosten in gleichförmige Kostenreihen, bezogen auf die jeweilige Nutzungsdauer. Voraussetzung ist dabei, dass die Investitionskosten innerhalb eines Jahres getätigt werden. Als Zinssatz wurde ein Wert von 5 % angenommen. Zum Vergleich der Kosten für verschiedene Anlagengrößen erfolgt die Umrechnung der ermittelten Jahreskosten auf Kosten je gereinigtem  $\text{m}^3$  Abwasser.

Die durchgeführten Versuche erlauben eine erste Abschätzung sinnvoller Intensitäten der Ozonung von Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen. Die Behandlungsintensität wird dabei durch das spezifische Verhältnis ( $Z_{\text{spez.}}$ ) von gezehrter Ozonmenge bezogen auf die vorhandene  $\text{DOC}_0$  Konzentration beschrieben. Im Rahmen der Laborversuche wurde die notwendige Ozonmenge innerhalb einer Behandlungszeit von 15 min zur Verfügung gestellt. Für eine erste grobe Abschätzung der Kosten für die großtechnische Anwendung der Ozonung werden zwei unterschiedliche  $Z_{\text{spez.}}$  berücksichtigt. Auf welches  $Z_{\text{spez.}}$  eine großtechnische Anlage letztendlich ausgelegt wird, hängt sowohl von der angestrebten Reinigungsleistung

ab, als auch davon, welcher Anteil des applizierten Ozons wirklich im Abwasser abreagiert. Für die Laborversuche konnte lediglich ein Anteil von ca 60 % der applizierten Ozonmenge für die Reaktionen verbraucht werden. Der Rest trat im Offgas unverbraucht aus, was insbesondere auf die geringe Einblastiefe in der verwendeten Blasensäule (~1m) zurückzuführen war. Für eine großtechnische Umsetzung muss das realistische Ziel sein, dass die applizierte Ozonmenge nahezu vollständig abreagieren kann, um einen unnötigen Betriebsmittelverbrauch zu vermeiden. Die ausgewählten  $Z_{\text{spez.}}$ -Werte grenzen, auf Basis der derzeitigen Kenntnisse und Unsicherheiten somit auf jeden Fall den Rahmen für eine sinnvolle Ozonbehandlung ab.

In Tabelle 3-2 sind die Randbedingungen für die drei betrachteten  $Z_{\text{spez.}}$ -Werte zusammengestellt. Als maßgebende DOC-Konzentration wird 9,5 mg/l angenommen, was dem üblichen Ablaufwert der betrachteten Kläranlagen im Untersuchungszeitraum entspricht.

**Tabelle 3-2** Randbedingungen für verschiedene  $Z_{\text{spez.}}$

$Z_{\text{spez.}}$ [mg O <sub>3</sub> /mg DOC <sub>0</sub> ]	DOC <sub>0</sub> [mg/L]	Ozonzehrung [mg O <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> Abwasser]
0,7	9,5	6,65
1,5	9,5	14,25

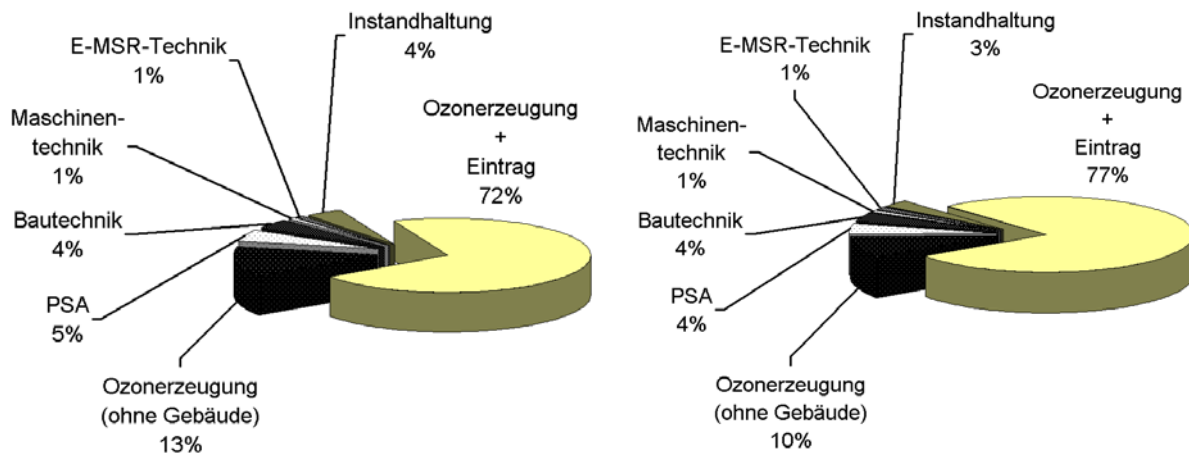
In Tabelle 3-3 sind die Auslegungsgrößen für die Ozonerzeugung für verschiedene Abwasserströme zusammengestellt. Dabei werden tägliche Abwassermengen von 85.000 m<sup>3</sup>/d und 185.000 m<sup>3</sup>/d berücksichtigt, entsprechend den im Forschungsvorhaben beprobten Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim.

**Tabelle 3-3** Auslegungsgrößen für die Kostenrechnung

Auslegungsgrößen	Einheit			
Mittlerer täglicher Trockenwetterabfluss	m <sup>3</sup> /d	85.000	185.000	185.000
Mittlerer stündlicher Trockenwetterabfluss	m <sup>3</sup> /h	3.542	7.708	7.708
Mittlerer Jahrestrockenwetterabfluss	m <sup>3</sup> /a	31.025.000	67.525.000	67.525.000
DOC <sub>A</sub> Zulauf (Auslegungswert)	g/m <sup>3</sup>	9,5	9,5	9,5
CSB Zulauf (Mittelwert)	g/m <sup>3</sup>	28,0	28,0	28,0
spezifisches Verhältnis gO <sub>3</sub> /gDOC <sub>A</sub>	g/g	1,5	1,5	0,7

Die hier vorgestellte Kostenberechnung geht vereinfachend von einem konstanten Abwasserzufluss pro Tag aus. Zum Vergleich der verschiedenen Berechnungen werden die Jahreskosten jeweils auf 1 m<sup>3</sup> gereinigtes Abwasser bezogen.

Aus der Kostenberechnung wird deutlich, dass für die Ozonerzeugung (Betriebskosten) mit spezifischen Kosten von zwischen  $1,8 \text{ ct/m}^3$  ( $Q_d=185.000 \text{ m}^3/\text{d}$ ;  $Z_{\text{spez.}}=0,7 \text{ g/g}$ ) und  $3,9 \text{ ct/m}^3$  ( $Q_d=85.000 \text{ m}^3/\text{d}$ ;  $Z_{\text{spez.}}=1,5 \text{ g/g}$ ) zu rechnen ist. Dabei nehmen die Betriebskosten rund 70 bis 80 % der Gesamtkosten ein.



**Abbildung 3-10** Investitionskosten (sw) und Betriebskosten (gelb) für eine großtechnische Ozonbehandlungsanlage;  $Z_{\text{spez.}}=1,5 \text{ mg/mg}$ ; links:  $Q_d=85.000 \text{ m}^3/\text{d}$ ; rechts:  $Q_d=185.000 \text{ m}^3/\text{d}$

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass eine sinnvolle Behandlungszeit im Bereich von 15 min liegen könnte. Für die Dimensionierung des Reaktors wird daher eine Aufenthaltszeit von 30 min bei einem mittlerem Trockenwetterabfluss zugrunde gelegt, sodass auch bei Mischwasserzufluss noch sinnvolle Aufenthaltszeiten realisiert werden können. Zusätzlich besteht verfahrenstechnisch die Möglichkeit, die Ozongasmenge geregelt den Zuflussmengen und -frachten anzupassen und somit wechselnde Aufenthaltszeiten zu berücksichtigen. Eine detaillierte Berücksichtigung von Zulaufschwankungen erfolgt für die hier durchgeführte Kostenberechnung zunächst nicht.

Als Reaktorbauform wird ein Betonbecken in Erdbauweise inkl. Abdeckung zur Fassung und sicheren Ableitung des unverbrauchten Ozons kalkuliert. Für den Ozoneintrag sind grundsätzlich verschiedene Systeme vorstellbar. Neben dem Eintrag des Ozons über ein Belüftungssystem mit entsprechenden Diffusoren könnte der Eintrag auch mit einem Injektorsystem und einer anschließenden Zwangsvermischung erfolgen. Der Reaktor würde dann nur die notwendige Aufenthaltszeit realisieren und keine weiteren Einbauten enthalten. Da die endgültige maschinentechnische und EMSR-technische Ausführung für die Großtechnik derzeit noch nicht bekannt ist, erfolgt eine Berücksichtigung bei der Kostenrechnung vorerst über pauschale Ansätze in Abhängigkeit der Baukosten.

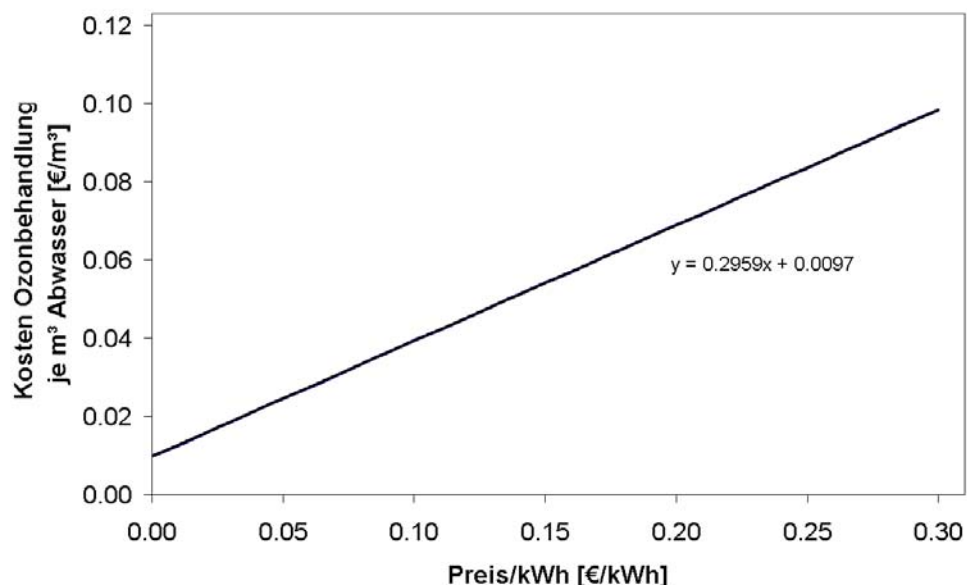
Auch hier werden die ermittelten Kosten auf 1 m<sup>3</sup> gereinigtes Abwasser bezogen.

Aus Abbildung 3-10 lässt sich ablesen, dass sich die jährlichen Kosten für die bau- und verfahrenstechnische Umsetzung inkl. des notwendigen Personals im Bereich von 0,3 ct/m<sup>3</sup> Abwasser bewegen und damit einen nahezu vernachlässigbaren Anteil an den Kosten der Ozonbehandlung einnehmen.

### 3.4.1 Sensitivitätsanalyse und Gesamtkostenbetrachtung

Für eine Abwassermenge von 185.000 m<sup>3</sup>/d wird im Folgenden der Einfluss der Stromkosten und des gewählten Z<sub>spez.</sub>-Wert auf die Kosten der Ozonbehandlung verdeutlicht.

Allen bisherigen Berechnungen liegt ein Strompreis von 10 ct/kWh zu Grunde, der nach Recherche bei verschiedenen Anlagebetreibern derzeit als realistisch angesehen werden kann. In Abbildung 3-11 sind die Gesamtkosten aus Investitions- und Betriebskosten für eine Ozonbehandlung in Abhängigkeit des Strompreises dargestellt.



**Abbildung 3-11** Abhängigkeit der Gesamtkosten für eine Ozonbehandlung vom Strompreis für Z<sub>spez.</sub> = 1,5 und Q<sub>d</sub> = 185.000 m<sup>3</sup>/d

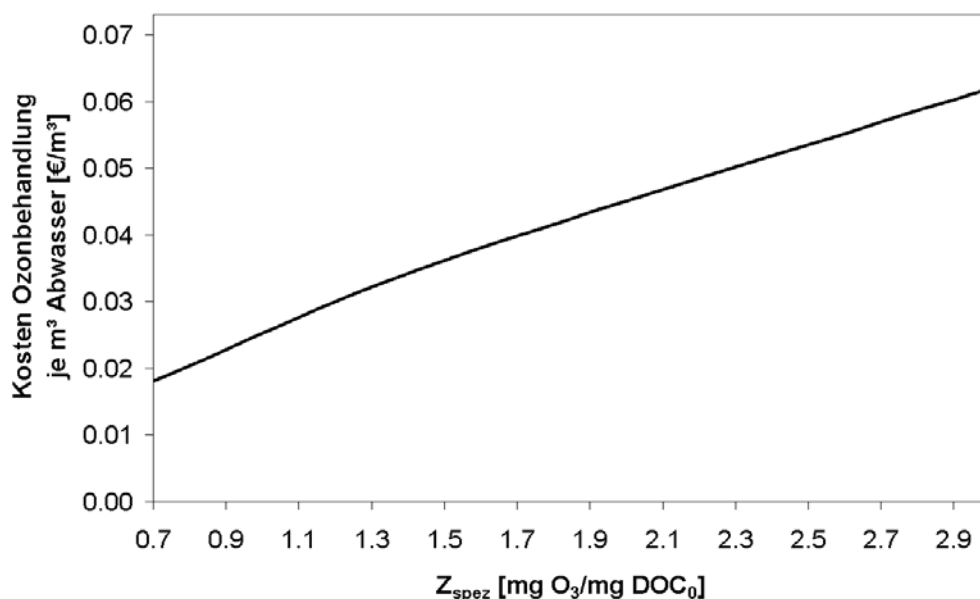
Bei einem derzeit üblichen Strompreis für den Kläranlagenbetrieb von ca. 10 ct/kWh ergeben sich Gesamtkosten für die Ozonbehandlung von ca. 4 ct/m<sup>3</sup> gereinigtes Abwasser. Bei Strompreisen von 7 ct/m<sup>3</sup>, die vereinzelt für sehr große Kläranlagen realistisch sein können, lassen sich die Kosten bereits auf 3 ct/m<sup>3</sup> senken.

Die Kostenfunktion besitzt somit mit der Steigung von ca. 0,3 eine hohe Sensitivität für die Entwicklung des Strompreises.

Ein weiterer Parameter, der annähernd linear die Kosten der Ozonbehandlung beeinflusst, ist das notwendige  $Z_{\text{spez.}}$ , da er direkt die benötigte Ozonmengen verändert. Für einen Strompreis von 10 ct/kWh und eine Abwassermengen von 185.000 m<sup>3</sup>/d wird daher der Einfluss des  $Z_{\text{spez.}}$  in Abbildung 3-12 verdeutlicht. Dass die entstehende Kostenfunktion nicht vollständig linear verläuft, lässt sich mit der stufenweisen Investitionserhöhung für leistungsstärkere Ozongeneratoren bei steigendem  $Z_{\text{spez.}}$  erklären.

Es ergibt sich eine deutliche Kostenbeeinflussung der Ozonbehandlung in Abhängigkeit von  $Z_{\text{spez.}}$  und somit vom jeweiligen Reinigungsziel.

Die Gesamtkosten für eine Ozonbehandlung liegen bei einem Strompreis von 10 ct/kWh je nach Reinigungsziel zwischen 2 und 6 ct je m<sup>3</sup> gereinigtem Abwasser. Bei Annahme der derzeitigen Gebühren für Verbraucher von 1 – 3 €/je m<sup>3</sup> Schmutzwasser, ergeben sich somit zusätzliche Kosten von 1 bis 6 %.



**Abbildung 3-12** Abhängigkeit der Gesamtkosten für eine Ozonbehandlung vom  $Z_{\text{spez.}}$  mit 10 ct/kWh und  $Q_d = 185.000 \text{ m}^3/\text{d}$

Bei der Bewertung der Kosten ist anzumerken, dass durch die betriebliche und behördliche Überwachung der Reinigungsleistung der Ozonbehandlung ggf. weitere Kosten anfallen können. Derzeit ist noch nicht entschieden, ob eine spätere Überwachung anhand von Spurenstoffen erfolgt, was hohe Überwachungskosten zur Folge

hätten, oder eine vereinfachte Überwachung anhand behördlich anerkannter neuer oder bekannter Summenparameter erfolgen kann.

Ein mögliches Einsparpotenzial infolge reduzierter CSB-Ablaufwerte hinsichtlich der Abwasserabgabe wurde ebenfalls nicht berücksichtigt.

## 4 Literaturverzeichnis

- [BAH06] **Bahr, C., Schumacher, J., Ernst, M., Luck, F., Heinzmann, B., Jekel, M.** (2006): *SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent*. CUTEC-Serial Publication, No 68, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, ISBN 3-89720-860-1
- [BLAC03] **BLAC** (2003): *Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse*, Bund/Länderausschuss für Chemikalien (BLAC), Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg
- [CLE05] **Cleuvers, M.** (2005): *Initial risk assessment for three  $\beta$ -blockers found in the aquatic environment*. Chemosphere 69: 199-205.
- [DRE97] **Drewes, J.** (1997): *Untersuchungen zum Verhalten organischer Abwasserinhaltsstoffe bei der Wiederverwendung kommunaler Kläranlagenabläufe zur künstlichen Grundwasseranreicherung*. Dissertation an der Fakultät III – Prozesswissenschaften der TU Berlin. VDI Fortschrittsberichte Reihe 14 Nr. 174.
- [EU06] **EU** (2006): *Draft aquatic effects assessment update for Bisphenol A* (CAS number: 80-05-7, EINECS number: 201-245-8). Environment Agency, London.
- [FRA05] **Fraysse, B., Garric, J.** (2005): *Prediction and experimental validation of acute toxicity of  $\beta$ -blockers in Ceriodaphnia dubia*. Environ. Toxicol. Chem. 24: 2470-2476.
- [GAL01] **Galapate, R.P., Baes, U.A., Odada, M.** (2001): *Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects of trihalomethane formation potential*. Water Research 35 (9), 2201-2206.
- [MUN06] **Fahlenkamp H., et al.** (2006): *Abschlussbericht an das MUNLV NRW zum Forschungsvorhaben Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination gefährlicher Stoffe in kommunalen Kläranlagen*, Teil 2, März 2006
- [NOE06] **Nöthe, T., Hartmann, D., von Sonntag, J., von Sonntag, C., Fahlenkamp, H.** (2006): *Elimination of the musk fragrances galaxolide and tonalide from wastewater by ozonation and cocomitant stripping*. CUTEC-Serial Publications 68, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, ISBN 3-89720-860-1
- [SCH06] **Schumacher J.** (2006): *Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe*. Dissertation, TU Berlin, Berlin



- [TER03] **Ternes, T., et al.** (2003): *Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?* Wat. Res. 37, 1976-1982
- [WEN99] **Wenzel, A.; Schmitz, A.; Schäfers, C. & Böhmer, W.** (1999): *Nebenwirkungen von Kontrazeptiva – Umweltrelevante Konzentrationen von Ethinylestradiol beeinträchtigen die Befruchtungsfähigkeit von Fischen*, Jahresbericht 1999, IUCT – Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg. S. 49-52.