

Abschlussbericht
zum Forschungsvorhaben
„Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von
Verfahren mit UV-Behandlung“

„Mikrolight“
Phase 1

AZ IV-7-042 600 001H

Vergabenummer 08/058.1

Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen:
Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen
Reinigungsverfahren

gerichtet an das

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



Aachen, den 05.03.2012
Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft und Projektleiter:



Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Direktor des Instituts für
Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen

Projektpartner

Projektleiter		Bearbeiter
	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 E-Mail: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de	Dipl.-Ing. U. Schulze- Hennings Dr.-Ing. D. Montag
Partner		Bearbeiter
	Aachener Verfahrenstechnik - Chemische Verfahrenstechnik (CVT) RWTH Aachen University Prof. Dr.-Ing. T. Melin Turmstr. 46 52064 Aachen Tel: +49 (0) 241 80 - 9 54 70 Fax: +49 (0) 241 80 - 9 22 52 E-Mail: secretary.cvt@avt.rwth- aachen.de http://www.avt.rwth-aachen.de	Dipl.-Ing. C. Kazner M.Sc. J. Kochan
	Ruhrverband Körperschaft des öffentlichen Rechts Kronprinzenstraße 37 45128 Essen Postfach 10 32 42, 45 032 Essen Tel: 0201 178 – 0 Fax: 0201 178 – 1425 E-Mail: info@ruhrverband.de http://www.ruhrverband.de	Prof. Dr.-Ing. N. Jardin

 <p>Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen</p>	<p>Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr. rer. nat. W. Dott Pauwelsstraße 30, 52074 Aachen Tel: 0241 80-88385 Fax: 0241 80-82477 E-Mail: hygiene@ukaachen.de www.hygiene.ukaachen.de</p>	<p>Prof. Dr. rer. nat. W. Dott Dr. rer. nat. M. Möller Dipl.-Geol. J. Brünsing</p>
 <p>WNER WASSERVERBAND EIFEL-RUR</p>	<p>Wasserverband Eifel-Rur Eisenbahnstraße 5 52353 Düren Tel: 02421/494 0 Fax: 02421/494 1508 E-Mail: Kontakt@wver.de www.wver.de</p>	<p>Dipl.-Ing. H. Stepkes Dipl.-Ing. M. Hübner</p>

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Bilder	V
Verzeichnis der Tabellen.....	VIII
Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	X
1 Veranlassung und Projektziele.....	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 UV-Bestrahlung zur Desinfektion.....	3
2.2 UV-Bestrahlung zum Stoffumsatz.....	5
2.3 Zugabe von Wasserstoffperoxid + UV-Bestrahlung	9
2.4 Ozonierung + UV-Bestrahlung.....	14
2.5 Ozonierung + Zugabe von Wasserstoffperoxid	17
2.6 Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung	20
2.7 Zusammenfassung	22
2.8 Verwendete Literatur	25
3 Analytik.....	30
3.1 Analytische Methoden des ISA.....	30
3.1.1 Pharmaka und Korrosionsschutzmittel	30
3.1.2 Diagnostika	31
3.1.3 Endokrin wirksame Substanzen	32
3.1.4 Phosphororganische Verbindungen	33
3.1.5 Komplexbildner	34
3.2 Analytische Methoden des AVT.....	35
3.2.1 Partikelgrößenanalyse und Transmissionsmessungen	35
3.2.2 Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung	36
3.2.3 Festphasenextraktion	36
3.3 Analytische Methoden des IHU	37
3.3.1 Öko- und Gentoxikologische Untersuchungen	37
3.3.2 Mikrobiologische Untersuchungen.....	38

4	Laborversuche	40
4.1	Aktinometrische Messungen.....	40
4.1.1	Versuchsaufbau und -durchführung	40
4.1.2	Ergebnisse.....	41
4.2	Kurzweilige UV-Bestrahlung (Vakuum-UV)	43
4.2.1	Versuchsaufbau und -durchführung	43
4.2.2	Ergebnisse.....	43
4.3	UV-Bestrahlung + Zugabe von Wasserstoffperoxid	47
4.3.1	Versuchsaufbau und -durchführung	47
4.3.2	Ergebnisse.....	48
4.4	Ozonierung + UV-Bestrahlung.....	55
4.4.1	Versuchsaufbau und -durchführung	55
4.4.2	Ergebnisse.....	57
4.5	Ozonierung + Zugabe von Wasserstoffperoxid	64
4.5.1	Versuchsaufbau und -durchführung	64
4.5.2	Ergebnisse.....	65
4.6	Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung	71
4.6.1	Versuchsaufbau und -durchführung	73
4.6.2	Ergebnisse.....	75
5	Auslegung der halbtechnischen Versuche anhand von Laborversuchen	88
6	Zusammenfassung und Ausblick	90
7	Literaturverzeichnis	95

Verzeichnis der Bilder

Bild 2-1:	Strahlungsspektrum von Licht (WEDECO, 2009)	3
Bild 2-2:	Spezifische Ausbaurkosten von elf UV-Anlagen im Einzugsgebiet von Isar und Würm (Bruttoinvestitionskosten einschließlich Nebenkosten [€/EW] / Ausbaugröße der Kläranlage [EW]) (MÜLLER et al., 2009)	4
Bild 2-3:	Schematische Darstellung der Photokatalyse an einem Halbleiterpartikel im Energiebändermodell (MALATO et al., 2009)	21
Bild 2-4:	Zusammenfassende Darstellung der Literaturdaten zum Umsatz von Spurenstoffen durch AOPs	22
Bild 2-5:	Zusammenfassende Darstellung der Literaturdaten zum Energiebedarf von AOPs	24
Bild 4-1:	Absorptionsspektrum des Uridins während eines Versuches mit einem Mitteldruckstrahler (TQ150) mit $c_0 = 30 \text{ mg}_{\text{Uridin}}/\text{l}$ und 20°C	41
Bild 4-2:	Bestrahlungsstärke des Niederdruckstrahlers im Laborreaktorsystem	42
Bild 4-3:	Laborreaktorsystem für die Versuche mit kurzwelliger UV-Bestrahlung	43
Bild 4-4:	DOC-Konzentrationen von Wasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer kurzwelliger UV-Bestrahlung ($\text{DOC}_0 = 6,8 \text{ mg/l}$)	44
Bild 4-5:	Umsätze von Diagnostika und Komplexbildner durch kurzwellige UV-Bestrahlung. Die Bestimmungsgrenze für EDTA ($1 \mu\text{g/l}$) wurde bei 90 % Umsatz erreicht.	45
Bild 4-6:	Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit einer kurzwelligen UV-Bestrahlung	46
Bild 4-7:	Laborreaktorsystem für Versuche mit UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid	47
Bild 4-8:	DOC-Konzentrationen von Wasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid ($\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/l}$)	49
Bild 4-9:	Umsätze von Pharmaka nach einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid	50
Bild 4-10:	Umsätze von Industriechemikalien nach einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Die Bestimmungsgrenze für EDTA ($1 \mu\text{g/l}$) wurde bei 45 % Umsatz erreicht.	51

Bild 4-11:	Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Angegebene Zahlenwerte beziehen sich auf die Desirability D.	53
Bild 4-12:	Versuchsergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen für eine unbehandelte Probe und eine Probe mit UV-Bestrahlung (0,5 kJ/L) sowie Zugabe von Wasserstoffperoxid (25 mg/l)	55
Bild 4-13:	Laborreaktorsystem für Versuche mit UV-Bestrahlung und Ozonierung.	56
Bild 4-14:	Spezifische Zehrungen für Versuche mit UV-Bestrahlung und Ozonierung ($\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/l}$, $Q_{\text{gas}} = 30 \text{ l/h}$, Niederdruckstrahler).....	58
Bild 4-15:	DOC-Konzentrationen von Abwasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer UV-Bestrahlung und Ozonierung ($\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/l}$).	59
Bild 4-16:	Umsätze von Pharmaka und Industriechemikalien nach UV-Bestrahlung mit einem Niederdruckstrahler (0,1 - 1 kJ/l) und Ozonierung. Die Bestimmungsgrenze für EDTA (1 $\mu\text{g/l}$) wurde bei 45 % Umsatz erreicht.	60
Bild 4-17:	Umsätze von Pharmaka und Industriechemikalien nach einer UV-Bestrahlung mit einem Mitteldruckstrahler (0,2-2 kJ/l) und Ozonierung. Die Bestimmungsgrenze für EDTA (1 $\mu\text{g/l}$) wurde bei 45 % Umsatz erreicht.	61
Bild 4-18:	Ergebnis der Optimierung der Versuche mit einer UV-Bestrahlung mittels einem Niederdruckstrahler und einer Ozonierung.	62
Bild 4-19:	Versuchsergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen für eine UV-Bestrahlung (0,5 kJ/l) und Ozonierung (1 $\text{mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}_0}$).....	64
Bild 4-20:	Laborreaktorsystem für Versuche mit einer Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid	65
Bild 4-21:	DOC-Konzentrationen von Wasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid ($\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/l}$).....	66
Bild 4-22:	Umsätze von Pharmaka durch eine Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid.	67
Bild 4-23:	Umsätze von Industriechemikalien durch eine Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Die Bestimmungsgrenze für EDTA wurde bei 45 % Umsatz erreicht.....	68
Bild 4-24:	Ergebnis der Optimierung der Versuche mit einer Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid	69

Bild 4-25:	Versuchsergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen für eine Ozonierung ($1 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}_0}$) und Zugabe von Wasserstoffperoxid ($5,5 \text{ mg/l}$).....	71
Bild 4-26:	Versuchsaufbau des Laborreaktorsystems für Versuche mit UV-Bestrahlung und Zugabe von Titandioxid	74
Bild 4-27:	Partikelgrößenverteilung innerhalb verschiedener Titandioxid-Suspensionen für $c_{\text{TiO}_2} = 10 \text{ mg/l}$ (oben, links), $c_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ mg/l}$ (oben, rechts), $c_{\text{TiO}_2} = 1.000 \text{ mg/l}$ (unten).....	76
Bild 4-28:	Vergleich der Partikelgrößenverteilung von $50 \text{ mg}_{\text{TiO}_2}/\text{l}$ in Reinstwasser (links) und gereinigtes Abwasser (rechts).....	77
Bild 4-29:	Carbamazepin (CBM)-Langmuir-Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Konzentrationen an Titandioxid	78
Bild 4-30:	Langmuir-Adsorptionsisothermen von Diclofenac (DIC) und Amidotrizoesäure (ATZ) bei optimierter Konzentration an Titandioxid	79
Bild 4-31:	Kinetik der photokatalytischen Oxidation von Carbamazepin (CBM) für unterschiedliche Titandioxidkonzentrationen	80
Bild 4-32:	Darstellung der Optimierungskurve für verschiedene Titandioxidkonzentrationen	81
Bild 4-33:	Kinetik der photokatalytischen Oxidation von Amidotrizoesäure (ATZ), Diclofenac (DIC) und Carbamazepin (CBM) bei optimierter Titandioxidkonzentration (50 mg/l).....	82
Bild 4-34:	Einfluss der org. Matrix auf die Photokatalyse von CBM	83
Bild 4-35:	Kinetikvergleich von Photokatalyse und Photolyse für Carbamazepin (CBM) bei optimierter Titandioxidkonzentration	84
Bild 4-36:	Kinetikvergleich von Photokatalyse und Photolyse für Amidotrizoesäure (ATZ) bei optimierter Titandioxidkonzentration	84
Bild 4-37:	Kinetik der SPE-basierten Photokatalyse verschiedener Spurenstoffe in ungespiktem Ablaufabwasser bei optimierter Titandioxidkonzentration (50 mg/l).....	85
Bild 5-1:	Konzept der AOP-Pilotanlage	88

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2-1: Kostenzusammenstellung für die UV-Behandlung auf einer Kläranlage (Ausbaugröße 49.000 EW, angegebene Kosten für 2007 bei einer behandelten Abwassermenge von ca. 2,6 Mio. m ³) (MÜLLER et al., 2009).....	5
Tabelle 2-2: Betriebskosten für die UV-Behandlung auf Kläranlagen des WVER (Kalterherberg: 5.000 EW, behandelte Abwassermenge von 737.648 m ³ ; Rosenthal: 19.000 EW, behandelte Abwassermenge von 1.452.856 m ³ ; angegebene Kosten für 2008) (HÜBNER, 2011).....	5
Tabelle 2-3: Umsätze der Leitsubstanzen durch UV-Strahlung (Einstufung -: < 10 % (schlecht), o: 10 - 50 % (mäßig), +: 50 - 90 % (gut), ++: > 90% (sehr gut)).....	8
Tabelle 2-4: Energiebedarf des Stoffabbaus von UV-Verfahren.....	9
Tabelle 2-5: Umsätze der Leitsubstanzen durch UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid (Einstufung -: <10 % (schlecht), o: 10-50 % (mäßig), +: 50-90 % (gut), ++: >90% (sehr gut))	13
Tabelle 2-6: Energiebedarf des Stoffabbaus von Verfahren mit UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid	14
Tabelle 2-7: Umsätze der Leitsubstanzen durch UV-Strahlung und Ozon (Einstufung -: < 10 % (schlecht), o: 10 - 50 % (mäßig), +: 50 - 90 % (gut), ++: > 90% (sehr gut))	16
Tabelle 2-8: Energiebedarf des Stoffabbaus von Verfahren mit UV-Strahlung und Ozon.....	16
Tabelle 2-9: Umsätze der Leitsubstanzen durch Ozon und Wasserstoffperoxid (Einstufung -: < 10 % (schlecht), o: 10 - 50 % (mäßig), +: 50 - 90 % (gut), ++: > 90 % (sehr gut)).....	19
Tabelle 2-10: Energiebedarf des Stoffabbaus von Verfahren mit Ozon und Wasserstoffperoxid	20
Tabelle 2-11: Literaturdaten zu den spezifischen Kosten für die Behandlung von Wässern verschiedenen Ursprungs mit AOPs.....	25
Tabelle 4-1: Strahlungsphysikalische Größen der verwendeten Strahler, durch aktinometrische Messungen ermittelt (SAK _{254nm} = 15,5 m ⁻¹ , SAK _{193nm} = 353 m ⁻¹)	42
Tabelle 4-2: Energieverbrauch für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch eine kurzwellige UV-Bestrahlung. Verwendete Größe: 30 W (Leistungsaufnahme des kurzwelligen Strahlers).	47

Tabelle 4-3: Umsatz von Leitsubstanzen mit optimierten Dosiermengen durch UV-Bestrahlung (0,36 kJ/l) und Zugabe von Wasserstoffperoxid (31,5 mg/l)	54
Tabelle 4-4: Energieverbrauch für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Verwendete Daten: 10 kWh/kg _{H₂O₂} (Müller und Jekel, 2001), 15 W (Leistungsaufnahme des Niederdruckstrahlers).....	54
Tabelle 4-5: Umsatz von Leitsubstanzen mit optimierten Dosiermengen durch UV-Bestrahlung (0,46 kJ/l) und Ozonierung (0,85 mg _{O₃} /mg _{DOC₀}).....	63
Tabelle 4-6: Energieverbräuche für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch eine UV-Bestrahlung und Ozonierung. Verwendete Daten: 11 kWh/kg _{O₃} (USEPA, 1999), 15 W (Leistungsaufnahme des Strahlers)	63
Tabelle 4-7: Umsatz von Leitsubstanzen mit optimierten Dosiermengen durch eine Ozonierung (0,72 mg _{O₃} /mg _{DOC₀}) und Zugabe von Wasserstoffperoxid (8,35 mg _{H₂O₂} /l).....	70
Tabelle 4-8: Energieverbräuche für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch eine Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Verwendete Daten: 11 kWh/kg _{O₃} (USEPA, 1999), 10 kWh/kg _{H₂O₂} (Müller und Jekel, 2001).....	70
Tabelle 4-9: Transmission bei verschiedenen Titandioxid-Konzentrationen.....	77
Tabelle 4-10: Aufstellung der Adsorptionskonstanten und Reaktionskoeffizienten	83
Tabelle 4-11: Ermittelte LID ₂₀ -Werte aus Algen- und Daphnientests bei einer Zudosierung von 750 µg/l Spurenstoff in Reinstwasser.....	86
Tabelle 6-1: Umsetzbarkeit der Leitsubstanzen durch AOPs mit UV-Bestrahlung, Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Energieverbräuche für Versuchsdurchführung bei optimierten Bedingungen: UV+H ₂ O ₂ : 0,64 kWh/m ³ , UV+O ₃ : 0,5 kWh/m ³ , O ₃ +H ₂ O ₂ : 0,13 kWh/m ³ (Einstufung -: <10 %, ○: 10-50 %, +: 50-90 %, ++: >90%).....	91

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
A	Absorption	-
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	mg/l
ATZ	Amidotrizoesäure	
AOP	Advanced Oxidation Process	
BTZ	Benzotriazol	
CBM	Carbamazepin	
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe	
DIC	Diclofenac	
DOC	Dissolved Organic Carbon	
E	Bestrahlungsstärke	W/m ²
EDC	Endocrine Disrupting Chemical (Endokrine Disruptoren)	
EDTA	Ethylendinitilotetraessigsäure	
EE/O	Electric Energy per Order	kWh/m ³
EW	Einwohnerwert	
GC	Gas Chromatography	
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry	
H ₀	Bestrahlung	kJ/m ²
H	Volumenbezogene Bestrahlung	kJ/l
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	
ID	Instantaneous Ozone Demand	
KBE	Kolonien bildende Einheit	
LC	Liquid Chromatography	
LC-MS	Liquid Chromatography–Mass Spectrometry	
λ	Wellenlänge	nm
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz	

	Nordrhein-Westfalen	
L-H	Langmuir-Hinshelwood	
MTBE	tert-Butylmethylether	
MS	Mass Spectrometry	
n	Stoffmenge	mol
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit	
NDMA	N-Nitrosodimethylamin	
O ₃	Ozon	
P	Strahlungsleistung	W
pCBA	p-Chlorbenzoesäure	
PFT	Perfluorierte Tenside	
PSA	Pressure swing adsorption	
Φ	Quantenausbeute	mol/mol
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	1/m
SIM	Selected Ion Monitoring	
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)	
t	Zeit	s
TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	
TiO ₂	Titandioxid	
TNN15/32	Niederdruckstrahler	
TOC	Total Organic Carbon	
TQ150	Mitteldruckstrahler	
UV	Ultraviolett	
V	Volumen	l
VUV	Vakuum-UV (< 200 nm)	
z	Ozonzehrung	mg/l

1 Veranlassung und Projektziele

Ziel des Projektes ist die Beurteilung der Leistungsfähigkeit verschiedener erweiterter Oxidationsverfahren. Im Fokus steht dabei ihre Fähigkeit, organische Spurenstoffe aus den Abläufen kommunaler Kläranlagen zu entfernen. Allen hier betrachteten Prozessen ist gemein, dass sie ihre starke Oxidationswirkung durch die Generierung von hochreaktiven OH-Radikalen erreichen. Solche Verfahren werden Advanced Oxidation Processes (AOPs) genannt. Die hier untersuchten AOPs sind die folgenden:

- UV-Bestrahlung im kurzwelligen Spektralbereich (< 200 nm)
- Zugabe von Wasserstoffperoxid + UV-Bestrahlung
- Ozonierung + UV-Bestrahlung
- Ozonierung + Zugabe von Wasserstoffperoxid
- Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung.

OH-Radikale sind durch ihr hohes Oxidationspotential in der Lage, nahezu alle organischen Verbindungen zu mineralisieren. Im Rahmen des Projektes wird dieses anhand der mit dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) abgestimmten Leitparameterliste überprüft. Dabei werden optimale Dosiermengen der eingesetzten Oxidationsmittel und der UV-Bestrahlung als Vorarbeit für Pilotuntersuchungen in Phase 2 des Projektes ermittelt.

In der in diesem Bericht vorgestellten Phase 1 des Projektes wurden die genannten Verfahren im Labormaßstab auf ihre oxidative Wirkung hin untersucht. Die Versuche wurden mit Abwasser des Ablaufs der Nachklärung der Kläranlage Essen-Süd durchgeführt. Für die Versuche wurden keine Spurenstoffe zusätzlich in das zu behandelnde Wasser eingebracht. Hierdurch sollte gewährleistet werden, dass die Versuche unter realistischen Bedingungen durchgeführt wurden. Dieses Konzept wurde insbesondere in Hinblick auf Phase 2 des Projektes gewählt. In Phase 2 sollen die Verfahrenskombinationen, die in Phase 1 im Labormaßstab am erfolgversprechendsten hinsichtlich einer technischen Umsetzung zur Spurenstoffelimination erscheinen, im Pilotmaßstab untersucht werden.

Durch die Verwendung von Abwasser für die Laborversuche wurde die Möglichkeit geschaffen, die ausgewählten AOPs hinsichtlich ihrer Eliminationswirkung bezüglich hygienisch relevanter Keime zu untersuchen. Hierdurch können konkrete Informationen für die Planung der Pilotanlage der zweiten Phase gewonnen werden.

Auch um das ökotoxikologische Potential der untersuchten Verfahren einschätzen zu können, finden die toxikologischen und hygienischen Untersuchungen während Phase 1 statt. Bei der Oxidation von organischen Spurenstoffen kann es zur Bildung von Stoffen

kommen, die toxischer wirken als die Ausgangsstoffe. Ein bekanntes Beispiel hierfür stellt die Bromat-Bildung bei der Ozonierung dar. Diese wird daher im speziellen bei den AOP-Verfahren mit Ozon untersucht.

Dieser Bericht gibt einen umfassenden Überblick über den Stand der Technik der hier untersuchten Verfahren. Weitergehend findet ein Abgleich der Literaturdaten mit den durchgeführten Laborversuchen statt, woraus sich die Praktikabilität der Verfahren ergibt. Um für die Phase 2 aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, werden im speziellen der Energieverbrauch und das Optimierungspotential der Verfahren untersucht. Dadurch wird aufgezeigt, ob eine Behandlung von Kläranlagenabläufen zur Spurenstoffumsetzung mit den hier untersuchten AOPs erfolgreich und effizient durchgeführt werden kann.

2 Stand des Wissens

2.1 UV-Bestrahlung zur Desinfektion

UV-Bestrahlungsanlagen werden zur Desinfektion und Entkeimung von gereinigtem Abwasser im Ablauf kommunaler Kläranlagen verwendet, wenn an die Hygiene besondere Anforderungen gestellt werden, wie beispielsweise bei Einleitung in Badegewässer. Da die Nukleinsäuren der Bakterienzellen im UV-Bereich um 260 nm ihr Absorptionsmaximum besitzen, werden sie durch die energiereiche UV-Strahlung einer ähnlichen Wellenlänge zerstört. Hierdurch werden die Weitergabe der Erbinformation bei der Zellteilung und die Bildung von Enzymen gestört, so dass die Zelle abstirbt. Das Strahlungsspektrum von Licht ist in Bild 2-1 dargestellt.

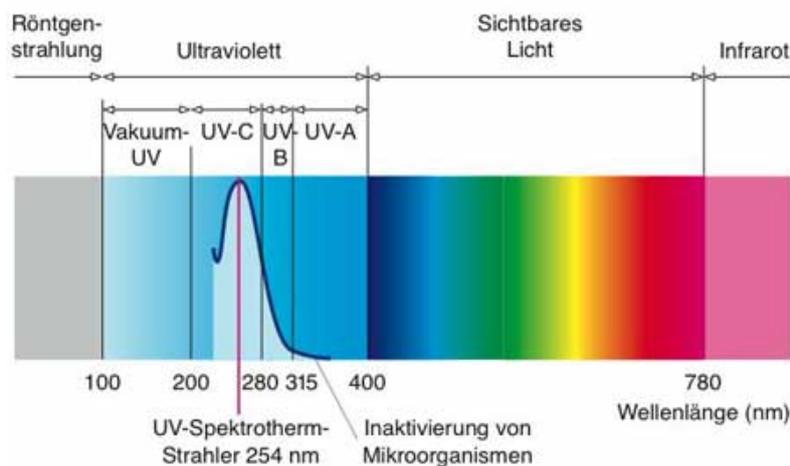


Bild 2-1: Strahlungsspektrum von Licht (WEDECO, 2009)

Als Entscheidende Einflussgröße zur Desinfektion gilt dabei die UV-Bestrahlung (UV-Dosis) nach folgender Formel:

$$\text{UV-Bestrahlung } H_0 \text{ [J/m}^2\text{]} = \text{Bestrahlungsstärke } E \text{ [W/m}^2\text{]} \cdot \text{Zeit } t \text{ [s]} \quad (2-1)$$

Für eine erfolgreiche Desinfektion sollte das zu bestrahlende Abwasser geringe Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen (AFS < 20 mg/l) enthalten. Des Weiteren ist die Desinfektion von der UV-Transmission bei 254 nm bzw. vom spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254 nm abhängig. (MÜLLER et al., 2009)

Um die AFS-Konzentration in den Bestrahlungsanlagen gering zu halten, werden häufig Sandfilter vor der Bestrahlungseinheit vorgesehen. Die UV-Bestrahlungsanlagen werden in offener Kanalbauweise oder in geschlossenen Reaktoren ausgeführt, in denen die UV-Strahler parallel zur Fließrichtung angeordnet sind. Als UV-Strahler werden in der Regel

Niederdruckstrahler eingesetzt, die ihre Strahlung fast ausschließlich bei 254 nm emittieren, wodurch eine Inaktivierung der bestrahlten Mikroorganismen erreicht wird (Bild 2-1).

In der Regel gibt die Europäische Badegewässerrichtlinie 2006/7/EG die Anforderungen an die Abwasserdesinfektion vor. In dieser wird durch die quantitative Bestimmung von Indikatorkeimen der hygienische Zustand eines Badegewässers in Güte Kategorien eingestuft. In Bayern wurde entlang der oberen und mittleren Isar und der Würm die Keimzahl in Kläranlagenabläufen durch den Einsatz von UV-Licht zur Desinfektion so weit erniedrigt, dass Badeverbote für diese Flüsse aufgehoben werden konnten. Zielvorgabe war dabei, die Vorgaben der Europäischen Badegewässerrichtlinie um den Faktor 10 zu unterschreiten. Die sich ergebende Mindestbestrahlung lag zwischen 400 und 700 J/m² mit einem spezifischen Stromverbrauch von 30 - 60 Wh/m³. Für die spezifischen Investitionskosten ergibt sich nach Bild 2-2, dass diese desto niedriger sind, je größer die Ausbaugröße der Kläranlage ist.

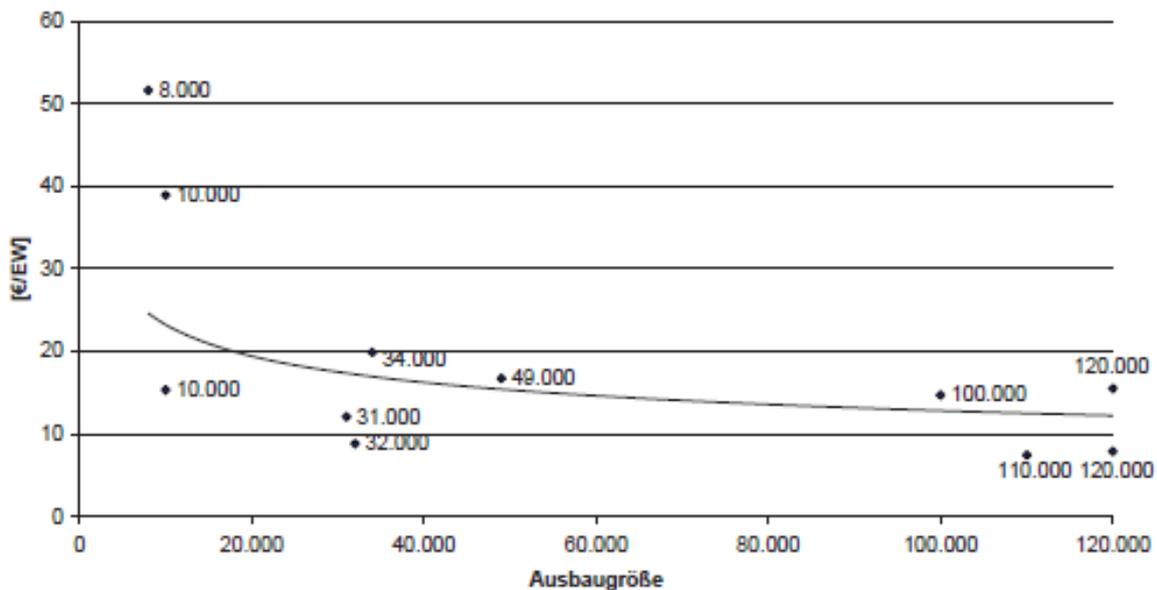


Bild 2-2: Spezifische Ausbaurücklagen von elf UV-Anlagen im Einzugsgebiet von Isar und Würm (Bruttoinvestitionskosten einschließlich Nebenkosten [€/EW] / Ausbaugröße der Kläranlage [EW]) (MÜLLER et al., 2009)

Die Betriebskosten setzen sich nach Tabelle 2-1 aus den Strahlerersatz-, Energie-, Personal- und sonstigen Sachkosten zusammen. Für die Anlagen an Isar und Würm liegen die Kapital- und Betriebskosten zwischen 2,4 und 8,4 €-Cent/m³ für einen halbjährlichen und zwischen 1,5 und 4,9 €-Cent/m³ hochgerechnet auf einen ganzjährigen Betrieb. (MÜLLER et al., 2009)

Tabelle 2-1: Kostenzusammenstellung für die UV-Behandlung auf einer Kläranlage (Ausbaugröße 49.000 EW, angegebene Kosten für 2007 bei einer behandelten Abwassermenge von ca. 2,6 Mio. m³) (MÜLLER et al., 2009)

	Jährliche Kosten [€]	Spezifische Kosten [€-Cent/m ³]
Investition	47.035	1,82
Strahlerersatzkosten	7.595	0,29
Energie	5.953	0,23
Personal	5.130	0,20
Sonstige Sachkosten	753	0,03
Gesamtkosten	66.466	2,57

Auf den Kläranlagen Kalterherberg und Rosenthal des Wasserverbandes Eifel-Rur (WVER) wurden im Jahre 1999 UV-Behandlungsanlagen zur Desinfektion des biologisch gereinigten Abwassers vor dessen Einleitung in den Vorfluter errichtet. Die Anlagen sind einem Sandfilter nachgeschaltet und bestrahlen das Abwasser im Hauptstrom mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm. Die hydraulische Durchsatzleistung der Anlagen beträgt je nach Standort 60 - 160 l/s. Die UV-Bestrahlung wurde auf 400 J/m² bei einer Transmission zwischen 0,57 und 0,67 bemessen. Die Anlagen haben einen prinzipiell gleichartigen Aufbau und unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Gerinnebreite und die Anzahl der eingesetzten UV-Strahler (162 bzw. 86 Niederdruckstrahler). Das Abwasser wird durch ein eigenes Pumpwerk in ein Edelstahlgerinne gefördert. Hier durchströmt es ein Gitter zur Strömungsvergleichmäßigung und anschließend den Bestrahlungsbereich, um am Ende über eine Wehrkonstruktion abzufließen. Die Betriebskosten der Anlagen können Tabelle 2-2 entnommen werden.

Tabelle 2-2: Betriebskosten für die UV-Behandlung auf Kläranlagen des WVER (Kalterherberg: 5.000 EW, behandelte Abwassermenge von 737.648 m³; Rosenthal: 19.000 EW, behandelte Abwassermenge von 1.452.856 m³; angegebene Kosten für 2008) (HÜBNER, 2011)

	Jährliche Kosten [€]		Spezifische Kosten [€-Cent/m ³]	
	Kalterherberg	Rosenthal	Kalterherberg	Rosenthal
Strahlerersatzkosten	5.531	3.751	0,75	0,26
Energie	20.843	23.939	2,82	1,65
Personal	8.290	7.891	1,12	0,54
Sonstige Sachkosten	1.950	1.225	0,26	0,08
Gesamtkosten	36.614	36.806	4,95	2,53

2.2 UV-Bestrahlung zum Stoffumsatz

Bei der UV-Desinfektion erfolgt die Inaktivierung der Bakterien dadurch, dass die DNA in Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Nach ähnlichem Prinzip erfolgt der Umsatz organischer Substanzen durch UV-Bestrahlung. Die Fähigkeit einer Substanz Photonen zu absorbieren, ist daher ein wichtiger Faktor ihrer photochemischen Reaktionsfreudigkeit. Das Absorptionsmaximum von organischen Wasserinhaltsstoffen ohne π -Systeme liegt in

wesentlich niedrigeren Wellenlängenbereichen ($\lambda < 220 \text{ nm}$) als das von Bakterienzellen. Ein photochemischer Abbau von organischen Spurenstoffen im Wellenlängenbereich der Desinfektion ist daher nur eingeschränkt möglich. Für erwähnenswerte Eliminations- bzw. Umsatzraten erfordert dies außerdem eine wesentlich höhere Bestrahlung.

CANONICA et al. (2008) untersuchten, inwieweit die für die Desinfektion gängige Bestrahlung von 400 J/m^2 zu einem Abbau bzw. Umsatz von Arzneimitteln führt. Dabei stellten sie fest, dass es in Reinstwasser zu stoffabhängigen Umsätzen kommt. Ethinylestradiol wurde dabei zu 0,4 %, Sulfamethoxazol und Iopromid zu 15 % und Diclofenac zu 27 % umgesetzt.

Im EU-Projekt Poseidon konnten für verschiedene organische Spurenstoffe gute Umsatzraten durch UV-Licht erzielt werden, jedoch bei Bestrahlungen, die jene für die Desinfektion üblichen um den Faktor 100 übertrafen (TERNES, 2004). Dabei konnten für Diclofenac, 17β -Estradiol, Sulfamethoxazol und Iopromid Umsätze von über 90 % ermittelt werden. Für Estron konnte ein Umsatz zwischen 50 und 90 % beobachtet werden und für 17α -Ethinylestradiol und Atrazin wurde ein Umsatz zwischen 10 und 50 % ermittelt. Beachtenswert ist die für Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopromid eingesetzte Bestrahlung von 40.000 J/m^2 . Zur Entfernung von organischen Spurenstoffen durch UV-Strahlung liegen des Weiteren nur wenige Untersuchungen ausgewählter Stoffe vor (ZIMMERMANN, 1993). Einheitliches Ergebnis ist jedoch, dass typische UV-Dosen für die Desinfektion um Größenordnungen niedriger liegen, als sie für die Elimination von einigen photolabilen Substanzen erforderlich sind.

Eine Photolyse ist im Ablauf kommunaler Kläranlagen mit dem Ziel einer Spurenstoffelimination daher weder praxistauglich noch wirtschaftlich. Die zur Desinfektion eingesetzten UV-Strahler sind daher ohne ergänzende Technologien nicht zur Spurenstoffelimination geeignet.

Strahlung im kurzwelligen Spektralbereich kann hingegen zur Spurenstoffelimination herangezogen werden. Im sogenannten Vakuum-UV-Bereich (VUV) von 100 bis 200 nm werden die Strahlen vom Wasser absorbiert, wobei hochreaktive Hydroxylradikale gebildet werden, die dann den Abbau der organischen Stoffe induzieren. Zusätzlich können im Wasser gelöste organische Komponenten, die in diesem Spektralbereich UV-Licht absorbieren, auch direkt umgesetzt werden. Der Einsatz dieses Verfahrens stellt, da es noch nicht großtechnisch realisiert wurde, einen vielversprechenden Ansatz dar, der neue Perspektiven für die Abwasserreinigung eröffnet.

Die Tauglichkeit von kurzwelligen Strahlern zur Elimination von Spurenstoffen wurde bisher nur in wenigen Laborversuchen untersucht. Bei Versuchen mit dem Farbstoff Rhodamin B wurde gezeigt, dass mit einem Excimer-Strahler ($\lambda=172 \text{ nm}$) ein ähnlicher Umsatz des

gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes (total organic carbon, TOC) wie mit einem UV-Strahler (> 200 nm) in Kombination mit Wasserstoffperoxid erzielt wurde. Dabei zeigte der kurzwellige Strahler aber eine höhere Effizienz bezüglich des Leistungseintrags (OPPENLÄNDER und BAUM, 1994). In diesem Rahmen wurde ebenfalls der TOC-Umsatz bei der Bestrahlung von Deponiesickerwasser untersucht. Durch den kurzwelligen Strahler wurden dabei über 40 % des TOC mineralisiert.

Weitere Untersuchungen wurden zum Abbau organischer Verbindungen durchgeführt. Dabei fanden u. a. Untersuchungen von 1-Heptanol, Benzoesäure, Kaliumhydrogenphthalat und einer Vielzahl von Alkoholen und Phenolen statt. Es wurde gezeigt, dass kurzwellige Strahler grundsätzlich in der Lage sind, organische Stoffe zu oxidieren und mineralisieren (OPPENLÄNDER und GLIESE, 2000; OPPENLÄNDER et al., 2005). Grundsätzlicher Vorteil ist, dass kein zusätzliches Oxidationsmittel eingesetzt werden muss. Als größte Herausforderung wird aber die Überwindung der kurzen Eindringtiefe des kurzwelligen Lichtes bei 172 nm (< 70 μ m) angesehen (OPPENLÄNDER, 2007).

Neben der geringen Eindringtiefe des Lichtes bei 172 nm gibt es weitere zu beachtende Effekte beim Einsatz kurzwelligen Lichtes. Durch die hohe Quantenausbeute von Wasser bei 172 nm ($\Phi_{172} = 0,42$) kommt es zu einer dauerhaft hohen, sich lokal um die Lichtquelle befindenden Konzentration von OH-Radikalen. Die Kurzlebigkeit der OH-Radikale (< 1 μ s) verhindert dabei deren weitere Verbreitung. Hierdurch kommt es nur in der unmittelbaren Umgebung der Lichtquelle zu einem Umsatz von organischen Stoffen. Der sowohl bei der Bestrahlung von Wasser entstehende Wasserstoff als auch die durch den OH-Radikalangriff entstehenden organischen Radikale reagieren mit Sauerstoff. Es kommt also zu einem verstärkten Verbrauch von gelöstem Sauerstoff. Dieser stellt somit einen limitierenden Faktor beim Einsatz von kurzwelligem Licht bei 172 nm dar. Steht nicht ausreichend Sauerstoff zur Verfügung, kann es zur Polymerisation der C-Radikale kommen, was sich als Film auf der Lichtquelle deutlich machen kann. (BRAUN et al., 2004)

Um eine höhere Eindringtiefe des Lichtes zu gewährleisten, können Lichtquellen mit höheren Wellenlängen verwendet werden. Hier können Niederdruckstrahler, die bei 185 nm Licht emittieren, verwendet werden. Nachteilig ist allerdings die geringe Effizienz von ca. 5 % und die Inflexibilität dieser Strahlenquellen, die ein erfolgreiches Up-Scaling erschweren (BRAUN et al., 2004).

Selten wurde der Abbau organischer Spurenstoffe aus den Abläufen kommunaler Kläranlagen mit VUV-Licht untersucht. SCHRÖDER et al. (2010b) dotierten den Ablauf eines Membranbioreaktors, der mit realem Abwasser betrieben wurde, mit Perfluorierten Tensiden (PFT) auf Konzentrationen von 10 μ g/l und untersuchten deren Abbau durch kurzwelliges UV-Licht. Dabei wurden durch den Einsatz eines 20 W-Xenon-Strahlers mit einem

Intensitätsmaximum bei 172 nm PFT-Umsätze von über 80 % erzielt. Mit oxidativen Verfahren wurden dagegen deutlich geringere Umsatzraten erreicht. So blieben z. B. mit der Kombination aus einer UV-Bestrahlung (> 200 nm) und dem Einsatz von Wasserstoffperoxid die PFT-Umsätze bei unter 20 %.

Eine Zusammenstellung der Literaturrecherche für die UV-Bestrahlung der Leitparameter dieses Projektes kann Tabelle 2-3 entnommen werden. Dabei ist zu beachten, dass in der Übersicht Daten für Strahler mit Wellenlängen über 200 nm erfasst sind. Nur für PFT konnten Literaturdaten für einen Strahler mit Wellenlängen kleiner 200 nm gefunden werden. Es bleibt festzuhalten, dass der Einsatz von kurzwelligen Strahlern bisher nur in Laborversuchen stattgefunden hat. Eine Pilotierung oder großtechnische Behandlung von kommunalem Abwasser mit kurzwelligem UV-Licht hat bisher noch nicht stattgefunden.

Tabelle 2-3: Umsätze der Leitsubstanzen durch UV-Strahlung (Einstufung -: < 10 % (schlecht), o: 10 - 50 % (mäßig), +: 50 - 90 % (gut), ++: > 90% (sehr gut))

Gruppe	Substanz	Maßstab	Eingesetztes Wasser	Umsatz [%]	Bemerkung	Einstufung	
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin	Labor	Reinstwasser	25 % ¹ , <10 % ²	¹ 0,5 W/cm, 60 min, 254 nm	- bis o
			Abwasser	25 % ¹	¹ 0,5 W/cm, 60 min, 254 nm	o	
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	Labor	Reinstwasser	27 % ³ , >90 % ¹	³ 400 J/m ² ; ¹ 0,5 W/cm, 10 min, 254 nm	o bis +
			Abwasser	>90 % ¹	¹ 0,5 W/cm, 10 min, 254 nm	++	
			Pilot	Abwasser	>90 % ⁴	⁴ 40.000 J/m ²	++
	Betablocker	Metoprolol	Labor	Reinstwasser	<1 % ¹	¹ 0,5 W/cm, 50 min, 254 nm	-
Antibiotika	Sulfamethoxazol	Labor	Reinstwasser	15 % ³ , >99 % ⁵ , >95 % ⁶	³ 400 J/m ²	++	
		Pilot	Abwasser	>90 % ⁴	⁴ 40.000 J/m ²	++	
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	Labor	Reinstwasser	>95 % ²²	²² 254 nm	++	
Diagnostika	Amido-trizoesäure	Labor	Reinstwasser	>95 % ¹	¹ 0,5 W/cm, 5 min, 254 nm	++	
EDC	Bisphenol A	Labor	Synthetisches Abwasser	<5-15% ¹⁴	¹⁴ 10.000 J/m ² , >200 nm	- bis o	
PFTs	PFOS	Labor	Abwasser	80 % ⁷	⁷ 173 nm	+	
	PFOA	Labor	Reinstwasser	>99% ²⁵	²⁵ 185 nm + 254 nm	++	
		Abwasser	>95 % ⁷	⁷ 173 nm	++		
Phosphororganische Verbindung	TCPP	k. A.					
Komplexbildner	EDTA	Labor	Synthetisches Abwasser	60 % ²⁰	²⁰ >254 nm, 100.000 J/m ²	+	

Zur Beurteilung des Energiebedarfs von AOPs hat sich die Electric Energy per Order (EE/O) als eine Kennzahl etabliert, durch die der Energieverbrauch verschiedener Prozesse zur Erzielung eines Stoffumsatzes, vergleichbar gemacht wird (BOLTON et al. 2001). Hierzu wird die Energiemenge betrachtet, die benötigt wird, um einen speziellen Stoff um 90 % umzusetzen. Der EE/O wird häufig als Bewertungsparameter für ein Scale-up verwendet, da durch ihn ein Vergleich von mechanisch und maßstabsmäßig unterschiedlichen AOPs

ermöglicht wird. Als nachteilig bei der Anwendung für kommunales Abwasser wirkt sich hierbei der Bezug auf einzelne Stoffe aus, der einen gezielten Vergleich erschwert.

Tabelle 2-4 gibt einen Überblick über Energiemengen, die zum Umsatz verschiedener Stoffe mit UV-Licht benötigt werden. Zu beachten ist dabei, dass sowohl Daten für kurzwellige Strahler als auch für UV-C-Strahler angegeben sind, um eine breitere Datenbasis zur Einschätzung des Energieverbrauchs zur Verfügung zu haben bzw. um Vergleichswerte zu erhalten. Die Daten schwanken stark zwischen 0,33 und 70,7 kWh/m³, wobei der Median des EE/O bei 2,8 kWh/m³ liegt. Die starken Schwankungen belegen die stark stoffspezifischen Umsätze der UV-Strahler. Das Auslegen eines effektiven UV-Prozesses hängt daher in großem Maße von der Umsetzbarkeit des betrachteten Stoffes durch Licht einer entsprechenden Wellenlänge ab. Für Sulfamethoxazol, das mit UV-Licht gut umsetzbar ist, liegt dementsprechend der gefundene EE/O-Wert unter dem Wert des Medians. Bei kurzwelligem Strahlern ist demgegenüber ein unselektiver Abbau durch das Generieren von OH-Radikalen und somit ein geringerer spezifischer Energieeinsatz zu erwarten.

Tabelle 2-4: Energiebedarf des Stoffabbaus von UV-Verfahren

Reaktortyp	Maßstab [l] bzw. [m ³ /h]	Eingesetztes Wasser	Stoff	EE/O [kWh/m ³]	Bemerkung
Batch	1	Reinstwasser	Ciprofloxacin	16,3 ³⁰	³⁰ Mitteldruckstrahler
			Cyclophosphamid	70,7 ³⁰	³⁰ Mitteldruckstrahler
	2	Reinstwasser	1-Heptanol	18 ³⁶	³⁶ 172 nm
	4	Reinstwasser	Rhodamin B	4 ³⁵	³⁵ 172 nm
	8	Reinstwasser	Sulfamethoxazol	0,92 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
			Iopromid	1,83 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
			MTBE	2,82 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
			Ethyl-tert-butylether	2,1 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
			Synthetisches Abwasser	Atrazin	0,33 ²⁷
		Leitungswasser	Atrazin	0,49 ²⁷	
			Sulfamethoxazol	1,31 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
			Iopromid	2,92 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
			MTBE	16,94 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
			Ethyl-tert-butylether	19,77 ³⁴	³⁴ 185 nm + 254 nm
	Durchfluss	0,048	Leitungswasser	Atrazin	2,81 ²⁸

2.3 Zugabe von Wasserstoffperoxid + UV-Bestrahlung

Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zerfällt unter UV-Bestrahlung in zwei OH-Radikale. Dabei kommen vor allem Nieder- oder Mitteldruckstrahler zum Einsatz. Niederdruckstrahler emittieren Strahlung hauptsächlich bei 254 nm und haben eine Nutzungsdauer von bis zu 25.000 Stunden. Mitteldruckstrahler emittieren in einem weiten Wellenlängenbereich und haben Nutzungsdauern von 1.500 bis zu 10.000 Stunden.

Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung hat sich die Kombination von UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Desinfektion und Spurenstoffelimination inzwischen als

eine auch großtechnisch eingesetzte Alternative zur bislang vorwiegend eingesetzten Ozonierung entwickelt. So wird im Trinkwasserwerk Andijk der PWN in den Niederlanden nach umfangreichen Voruntersuchungen statt einer zunächst geplanten Ozonierung das Trinkwasser nun großtechnisch mit einer Kombination aus einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid aufbereitet (KRUIHOF et al., 2007). Der Grund zur Präferenzierung dieses AOPs gegenüber einer Ozonierung ergab sich hierbei im Wesentlichen aus der Vermeidung einer Bromatbildung, die - wie entsprechende Voruntersuchungen gezeigt haben - bei der Ozonierung bromidhaltiger Wässer zu Bromatkonzentrationen im Trinkwasser führte, die teilweise erheblich über den entsprechenden Richt- bzw. Grenzwerten lagen (MARTIJN et al., 2007). Inwieweit die generelle Problematik der Bildung von Transformationsprodukten bei der Ozonierung durch die Kombination aus einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid im Vergleich mit einer UV-Bestrahlung in Kombination mit einer Ozonierung geringer ausfällt, ist Gegenstand weitergehender Untersuchungen und noch nicht abschließend geklärt (ROSENFELDT et al., 2006). Im erwähnten Trinkwasserwerk Andijk werden mit $6 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{l}$ und einer Bestrahlung von $5.400 \text{ J}/\text{m}^2$ die Konzentrationen von Pestiziden, endokrinen Substanzen und Pharmaka um 80 % reduziert (KRUIHOF et al. 2005).

Eine Studie zur Erprobung der Kombination aus einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid wurde im Wasserwerk der Stadt Cincinnati (USA) im Pilotmaßstab durchgeführt (METZ et al., 2011). Es kamen sowohl Mitteldruck- als auch Niederdruckstrahler zum Einsatz, die mit vorbehandeltem Oberflächenwasser beaufschlagt wurden. Die H_2O_2 -Konzentration wurde kontinuierlich bei $10 \text{ mg}/\text{l}$ gehalten. Dabei wurde eine leichte TOC-Reduzierung um 2 - 7 % erreicht und ein Atrazin-Umsatz von 80 %. Hierzu waren beim Einsatz von Niederdruckstrahlern $12.000 - 20.000 \text{ J}/\text{m}^2$ und beim Einsatz von Mitteldruckstrahlern $2.000 - 5.000 \text{ J}/\text{m}^2$ nötig. Wurde das zu bestrahlende Wasser im Vorhinein mit Aktivkohle behandelt, reichten die niedrigeren Strahler-Leistungen für einen 80 %-igen Atrazin-Umsatz aus.

Industriell wird die UV-Bestrahlung in Kombination mit Wasserstoffperoxid z. B. in der Pharmaindustrie eingesetzt. Hier werden durch hohe Pharmakakonzentrationen im Abwasser hohe Leistungseinträge benötigt. So werden etwa $10 - 20 \text{ kWh}/\text{m}^3$ benötigt, um ein Abwasser mit $30 - 50 \text{ mg}_{17-\beta\text{-Ethinylestradiol}}/\text{l}$ und $2.000 - 3.000 \text{ mg}_{\text{CSB}}/\text{l}$ zu inaktivieren. Aufgrund des hohen Leistungseintrags schwanken die spezifischen Betriebskosten in der Pharmaindustrie zwischen $2,40$ und 15 €/m^3 . Eine Umrechnung auf Kläranlagenwerte mit $0,23 \text{ }\mu\text{g}_{17-\beta\text{-Ethinylestradiol}}/\text{l}$ und $10 - 30 \text{ mg}_{\text{CSB}}/\text{l}$ ergibt allerdings einen deutlich erniedrigten Leistungseintrag von $0,2 - 0,4 \text{ kWh}/\text{m}^3$ (WURSTER, 2007).

Im Bereich kommunaler Abwässer findet noch keine großtechnische Anwendung statt. Im Rahmen eines Forschungsprojektes in den Niederlanden wurde die Kombination aus einer

UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid im Pilotmaßstab auf der Kläranlage Leiden Zuid-West getestet (STOWA, 2009). Dabei wurden mit 20 - 25 mg_{H₂O₂}/l in Kombination mit Mitteldrucklampen (Leistungseintrag von 28 kWh/m³) eine komplette Inaktivierung von Mikroorganismen und Viren erzielt. Die Gesamtkonzentration ausgewählter Pestizide und Pharmaka (u. a. Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Metoprolol) konnte um 88 % gesenkt werden. Laut RIED et al. (2010) können mit der Kombination aus einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid Substanzen mit einer radikalischen Reaktionskinetik um über 90 % reduziert werden, wobei aufgrund der verwendeten Mitteldruckstrahler hohe elektrische Leistungen von bis zu über 500 W/m³ benötigt werden. Photosensitive Substanzen wie z. B. N-Nitrosodimethylamin (NDMA) können hingegen schon mit unter 150 W/m³ um bis zu 90 % umgesetzt werden.

Das Oxidationsvermögen der kombinierten Anwendung von UV-Strahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid wurde für verschiedene Pharmaka untersucht. SONA et al. (2006) bzw. GEBHARDT et al. (2007a) konnten in ihren Laboruntersuchungen eine 60 %-ige Reduktion von Iopromid aus gespiktem Leitungswasser in den ersten 10 Minuten nachweisen, während Carbamazepin, Diclofenac und Diazepam um 60 bis 90 % umgesetzt wurden. Als sehr gut umsetzbar erwiesen sich im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung Diclofenac und 17- α -Ethinylestradiol. LESTER et al. (2010a) untersuchten den Umsatz von Sulfamethoxazol in destilliertem Wasser. Dabei wurde der Abbau durch stetige Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentrationen auf 50 mg/l gesteigert. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration führte zu keinem verbesserten Abbau.

Ein Vergleich des Abbaus von Pharmaka bei Einsatz eines Mitteldruck- bzw. Niederdruckstrahlers wurde von PEREIRA et al. (2007) durchgeführt. Dabei wurden gespikte Proben mit der Kombination aus einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid behandelt. Es zeigte sich, dass ein erfolgreicher photolytischer Abbau abhängig von der Absorption des jeweiligen Pharmakons ist. Durch das breitere Wellenlängenspektrum des Mitteldruckstrahlers werden mit ihm beim reinen photolytischen Abbau in der Regel höhere Umsätze erzielt als mit einem Niederdruckstrahler. Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid wurden hingegen ähnliche Umsätze zwischen Niederdruck- und Mitteldruckstrahlern erzielt. Zu beachten ist, dass das Spektrum des Mitteldruckstrahlers dem gewünschten Verfahren bzw. dem gewünschten Reinigungsziel angepasst werden muss.

Der Abbau von Pharmaka in Oberflächenwasser mit einem Niederdruckstrahler wurde von ROSARIO-ORTIZ et al. (2010) untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Oberflächenwässer und jeweils sechs verschiedene Pharmaka untersucht. Die Bestrahlung wurde von 3.000 - 7.000 J/m² variiert. Es wurden Umsätze von über 90 % erzielt. Darüber hinaus konnte ein Einfluss von Radikalfängern auf den Umsatz festgestellt werden.

Endokrine Substanzen sind ebenfalls Gegenstand der Forschung. So wurde der Umsatz von z. B. Bisphenol A und Estradiol mit Mitteldruck- und Niederdruckstrahlern ermittelt (ROSENFELDT und LINDEN, 2004). Abermals zeigte sich, dass mit einem Mitteldruckstrahler ein photolytischer Abbau erzielt werden konnte, dass aber mit einem photokatalytischen Abbau mit einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid ein höherer Umsatz erzielt werden kann. Hierbei erzielten der Niederdruck- und Mitteldruckstrahler ähnliche Umsätze von über 90 %.

Einen unzureichenden Abbau von Perfluorierten Tensiden (PFT) mittels einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte durch SCHRÖDER et al. (2010a) festgestellt werden. Bei den Laborversuchen wurden Umsätze kleiner 20 % erzielt.

CHIDAMBARA und QUEN (2005) untersuchten den TOC-Abbau eines synthetischen Abwassers mit Tetrahydrofuran als Modellkomponente durch eine UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid. Ihre Ergebnisse ergaben ca. $10 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{TOC}}$ als optimales Dosierverhältnis. Darüber hinaus stellten sie fest, dass eine einmalige Zugabe von Wasserstoffperoxid zu Beginn des Experiments die größte TOC-Reduktion bewirkte. Wurde die gleiche Menge an H_2O_2 in mehreren Schritten zugeführt, fand ein geringerer Abbau statt.

Tabelle 2-5 enthält Daten für den durch eine Kombination von UV-Licht und Wasserstoffperoxid erzielten Umsatz der in diesem Projekt betrachteten Leitsubstanzen. Es wird deutlich, dass fast alle Leitsubstanzen gut abzubauen sind. Für Benzotriazol und TCPF konnten keine Werte gefunden werden. Ein unzureichender Abbau wurde nur für PFTs ermittelt.

Tabelle 2-5: Umsätze der Leitsubstanzen durch UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid (Einstufung -: <10 % (schlecht), o: 10-50 % (mäßig), +: 50-90 % (gut), ++: >90% (sehr gut))

Gruppe	Leitsubstanz	Maßstab	Eingesetztes Wasser	Umsatz [%]	Bemerkung	Einstufung	
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin	Labor	Reinstwasser	>85 % ² , 73 % ²⁴	² 170 mg _{H₂O₂/l} , 2 min	+
			Abwasser/ Oberflächenwasser	99 % ⁸ , 93 % ⁹ , 92 % ²⁴	⁸ 10 mg _{H₂O₂/l} , 17.000 J/m ² ; ⁹ 20 mg _{H₂O₂/l} , 5.000-7.000 J/m ²	++	
		Pilot	Abwasser	85 % ¹⁰ , >99 % ¹¹ , 50-90 % ⁴ , , 98 % ²³	¹⁰ 25 mg _{H₂O₂/l} , 8 kWh/m ³ ; ¹¹ 1 g _{H₂O₂/l} , ²³ 6.000 J/m ² , 6 mg _{H₂O₂/l}	+ bis ++	
	Nichtopioid- Analgetika	Diclofenac	Labor	Reinstwasser	>90 % ¹² , 92 % ²⁴	¹² 170 mg _{H₂O₂/l}	++
			Abwasser	>99 % ²⁴		++	
		Pilot	Abwasser	>90 % ¹⁰ , >99 % ¹¹ , 50-90 % ⁴ , , 78 % ²³	¹⁰ 25 mg _{H₂O₂/l} , 8 kWh/m ³ ; ¹¹ 0,8 g _{H₂O₂/l} , ²³ 6.000 J/m ² , 6 mg _{H₂O₂/l}	+ bis ++	
	Betablocker	Metoprolol	Pilot	Abwasser	94 % ¹⁰	¹⁰ 25 mg _{H₂O₂/l} , 8 kWh/m ³	++
	Antibiotika	Sulfa- methoxazol	Labor	Reinstwasser	>99 % ⁵		++
				Trinkwasser	>99 % ¹³		++
				Abwasser	>99 % ¹³		++
Pilot			Trinkwasser	>99 % ¹¹	¹¹ 0,5-2 g _{H₂O₂/l}	++	
			Abwasser	>90 % ¹⁰ , >99 % ¹¹ , 50-90 % ⁴ , , 78 % ²³	¹⁰ 25 mg _{H₂O₂/l} , 8 kWh/m ³ ; ¹¹ 0,5-1 g _{H₂O₂/l} , ²³ 6.000 J/m ² , 6 mg _{H₂O₂/l}	+ bis ++	
Korrosions- schutzmittel	Benzotriazol	k. A.					
Diagnostika	Amidotrizoe- säure	Pilot	Trinkwasser	>99 % ¹¹	¹¹ 1g _{H₂O₂/l}	++	
			Abwasser	10-50 % ⁴		o	
EDC	Bisphenol A	Labor	Synthetisches Abwasser	90 % ¹⁴	¹⁴ 15 mg _{H₂O₂/l} , 10.000 J/m ²	++	
		Pilot	Abwasser	10 % ¹⁰	¹⁰ 25 mg _{H₂O₂/l} , 8 kWh/m ³	-	
PFTs	PFOS	Labor	Abwasser	~20 % ¹⁵		o	
	PFOA	Labor	Abwasser	~10 % ¹⁵		-	
Phosphor- organische Verbindung	TCPP	k. A.					
Komplexbildner	EDTA	Labor	Synthetisches Abwasser	80 % ²⁰	²⁰ 108.000 J/m ² , 220 mg _{H₂O₂/l}	+	

Literaturwerte für den Energiebedarf für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz, der mit einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid erzielt wurde, ist in Tabelle 2-6 angegeben. Der Gesamtmedian der EE/O-Werte liegt bei 1,5 kWh/m³, wobei die Werte zwischen 0,11 und 13,5 kWh/m³ bei Batchversuchen und zwischen 0,18 und 6,1 kWh/m³ bei Durchflussbetrieb schwanken. Für Versuche, die im Batchbetrieb durchgeführt wurden, liegt der Median bei 0,8 kWh/m³, und für Durchflussversuche liegt der Median bei 1,67 kWh/m³. Der im Vergleich zu den Werten der reinen UV-C-Bestrahlung niedrigere Energieverbrauch und die niedrigeren Schwankungen lassen auf einen effektiveren und unspezifischen Abbau der betrachteten Stoffe durch UV-Licht in Kombination mit Wasserstoffperoxid schließen. Diese Feststellung untermauert die in Tabelle 2-5 dargestellten Ergebnisse, nach denen organische Stoffe mit diesem AOP in der Regel gut bis sehr gut abbaubar sind.

Tabelle 2-6: Energiebedarf des Stoffabbaus von Verfahren mit UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid

Reaktortyp	Maßstab [l] bzw. [m³/h]	Eingesetztes Wasser	Stoff	EE/O [kWh/m³]	Bemerkung		
Batch		Oberflächenwasser	Sulfamethoxazol	0,11-0,39 ²⁹			
			p-Chlorbenzoesäure (pCBA)	0,17-0,75 ²⁹			
			Atrazin	0,2-0,98 ²⁹			
			NDMA	0,3-1,62 ²⁹			
	2,5	Synthetisches Abwasser		Farbstoffe	0,633 ³⁰	³⁰ 680 mg _{H2O2} /l, 254 nm	
					0,4-5 ³³		
	8	Reinstwasser		Sulfa-methoxazol	0,46 ³⁴	³⁴ 4 mg _{H2O2} /l, 254 nm	
				Iopromid	1,76 ³⁴	³⁴ 4 mg _{H2O2} /l, 254 nm	
				MTBE	1,52 ³⁴	³⁴ 4 mg _{H2O2} /l, 254 nm	
		Synthetisches Abwasser		Atrazin	0,22 ²⁷	²⁷ 8 mg _{H2O2} /l	
				Leitungswasser	Atrazin	0,49 ²⁷	²⁷ 8 mg _{H2O2} /l
					Iopromid	2,16 ³⁴	³⁴ 4 mg _{H2O2} /l, 254 nm
	40	Leitungswasser		MTBE	13,5 ³⁴	³⁴ 4 mg _{H2O2} /l, 254 nm	
					0,18-7,5 ³²	³² 30 mg _{H2O2} /l, Mitteldruckstrahler	
Durchfluss	0,06	Leitungswasser	Atrazin	2,27 ²⁸	²⁸ 2,25 kWh/m ³ (254 nm), 2 mg _{H2O2} /l		
	0,09			1,67 ²⁸	²⁸ 1,5 kWh/m ³ (254 nm), 17 mg _{H2O2} /l		
	0,5	Grundwasser	CKW	6 ²⁷	²⁷ 55 mg _{H2O2} /l, 12 kWh/m ³ (Mitteldruckstrahler)		
	20			1,5 ²⁷			
	30			1 ²⁷	²⁷ 100 mg _{H2O2} /l, 2 kWh/m ³ (Mitteldruckstrahler)		
	5			6,1 ²⁷	²⁷ 800 mg _{H2O2} /l, 8 kWh/m ³ (Mitteldruckstrahler)		
	5,3		Atrazin	0,18 ²⁷	²⁷ 1,5 mg _{H2O2} /l, 0,1 kWh/m ³ (254 nm)		

2.4 Ozonierung + UV-Bestrahlung

Bei der Kombination einer Ozonierung mit einer UV-Bestrahlung wird im Wesentlichen der Zerfall des Ozons in Hydroxylradikale verstärkt. Hieraus ergeben sich Vorteile, die die erforderliche Reaktionsdauer sowie die Selektivität betreffen. Weiterhin ist bei UV-basierten AOP-Verfahren die Bromatbildung geringer (PETER, 2008).

Eine großtechnische Umsetzung der Verfahrenskombination einer Ozonierung und UV-Bestrahlung zur Abwasserbehandlung fand bisher noch nicht statt. TERNES et al. (2003) fanden in ihren Pilotversuchen mit kommunalem Abwasser heraus, dass die Kombination einer Ozonierung und UV-Bestrahlung gegenüber der alleinigen Anwendung von 15 mg_{O3}/l hinsichtlich der Elimination von Iopromid und anderer Röntgenkontrastmitteln kaum Vorteile bringt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es sich nach eigener Aussage um nicht optimierte Versuche handelte. Zu einem besseren Ergebnis bezüglich der Elimination von Röntgenkontrastmitteln kommen SONA et al. (2006) bei Untersuchungen an Leitungswasser. Hier ist der Abbau von Iopromid bei der Anwendung einer Ozonierung mit einer UV-

Bestrahlung schnell und gut. Weiterhin wurde in diesen Untersuchungen der gesättigte und daher als ozonresistent geltende Benzinzusatzstoff tert-Butylmethylether (MTBE) durch Hydroxylradikal-Bildung zu über 60 % in den ersten Minuten abgebaut.

Der Ablauf des Nachklärbeckens einer Kläranlage wurde von GONG et al. (2008) mit einer Ozonierung und UV-Bestrahlung im Labormaßstab behandelt. Bei einem Ozonstrom von 1.365 mg_{O₃}/h und einer Bestrahlung mit einem Niederdruckstrahler von 50.000 J/m² konnte der gelöste organische Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) um 70 % gesenkt werden. Bei einer Bestrahlung von 127.000 J/m² wurde ein Umsatz von 90 % erreicht.

Bei dem Großteil der bisher durchgeführten Untersuchungen handelt es sich um Laborversuche in kleinem Maßstab. BAUS et al. (2007) untersuchten den Abbau von MTBE mit Ozon und einem Niederdruckstrahler in Trinkwasser. Innerhalb der ersten fünf Minuten konnte bei Konzentrationen von 3 - 6 mg_{O₃}/l ein 90 %-iger Abbau festgestellt werden. Der Abbau von Sulfamethoxazol in demineralisiertem Wasser wurde von BELTRAN et al. (2008) untersucht. Zum Einsatz kam dabei ein Mitteldruckstrahler. Bei einem zufließenden Strom von 300 mg_{O₃}/h wurde nach 10 Minuten ein weitestgehender Sulfamthoxazol-Abbau verzeichnet. Der Umsatz des Pflanzenschutzmittels Carbofuran wurde ebenfalls untersucht (LAU et al., 2007). Hierbei wurde Carbofuran in demineralisiertem Wasser mit einem Niederdruckstrahler bestrahlt. Bei einer Konzentration von ca. 1 mg_{O₃}/l wurde bei einer Startkonzentration von 44 mg_{Carbofuran}/l diese nach 30 Minuten weitestgehend umgesetzt. Den Abbau von weiteren Arzneimitteln in destilliertem Wasser untersuchten LESTER et al. (2010b). Zum Einsatz kam dabei ein Mitteldruckstrahler. Bei einer Startkonzentration von 0,5 mg_{O₃}/l wurde die Ciprofloxazin-Konzentration einer Lösung nach 1 Minute um mehr als drei log-Stufen reduziert. Hingegen wurde eine auf gleiche Weise behandelte Cyclophosphamid-Lösung nach 6 Minuten um zwei log-Stufen reduziert. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Stoffabhängigkeit des eingesetzten Verfahrens.

Die in der Literaturstudie gefundenen Ergebnisse für die Leitsubstanzen sind in Tabelle 2-7 zusammengefasst. Für Metoprolol, Benzotriazol und TCPP wurden keine Daten gefunden. Die Pharmaka und der Komplexbildner Ethylenamintetraessigsäure (EDTA) sind demnach gut bis sehr gut umsetzbar. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizesäure und die PFTs sind hingegen nur mäßig gut umsetzbar.

Tabelle 2-7: Umsätze der Leitsubstanzen durch UV-Strahlung und Ozon (Einstufung -: < 10 % (schlecht), o: 10 - 50 % (mäßig), +: 50 - 90 % (gut), ++: > 90% (sehr gut))

Gruppe	Leitsubstanz	Maßstab	Eingesetztes Wasser	Umsatz [%]	Bemerkung	Einstufung
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin	Labor	Reinstwasser	81 % ²⁴	+
				Abwasser	92 % ²⁴	++
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	Labor	Reinstwasser	95 % ²⁴	++
				Abwasser	>99 % ²⁴	++
	Betablocker	Metoprolol	k. A.			
Antibiotika	Sulfamethoxazol	Labor	Reinstwasser	>95 % ⁶	++	
			Abwasser	>99 % ¹³	++	
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	k. A.				
Diagnostika	Amidotrizoensäure	Pilot	Abwasser	36 % ¹⁶	¹⁶ 15 mg _{O3} /l	o
EDC	Bisphenol A	k. A.				
PFTs	PFOS	Labor	Abwasser	45 % ¹⁵		o
	PFOA	Labor	Abwasser	45 % ¹⁵		o
Phosphororganische Verbindung	TCPPP	k. A.				
Komplexbildner	EDTA	Labor	Synthetisches Abwasser	95 % ²⁰	²⁰ 108.000 J/m ² , 0,6 g _{O3} /l	++

Der Energieaufwand für die Umsetzung verschiedener Stoffe ist in Tabelle 2-8 aufgelistet. Für die Batchversuche ergibt sich ein Median von 0,46 kWh/m³ und für die Durchflussversuche ein Median von 0,7 kWh/m³. Dabei schwanken die Daten für die Batchversuche zwischen 0,024 und 59,1 kWh/m³ und die Daten für den Durchflussbetrieb schwanken zwischen 0,39 und 2,29 kWh/m³. Es wird die gute Abbaubarkeit einer Vielzahl von Stoffen durch Ozon und UV-Strahlung belegt.

Tabelle 2-8: Energiebedarf des Stoffabbaus von Verfahren mit UV-Strahlung und Ozon

Reaktortyp	Maßstab [l] bzw [m ³ /h]	Eingesetztes Wasser	Stoff	EE/O [kWh/m ³]	Bemerkung	
Batch	1	Reinstwasser	Ciprofloxacin	5,4 ³⁰		
			Cyclophosphamid	59,1 ³⁰		
	8	Reinstwasser	Iopromid	0,12 ³⁴		
			MTBE	0,64 ³⁴		
		Synthetisches Abwasser	Atrazin	0,024 ²⁷		
				0,062 ²⁷		
Leitungswasser	Iopromid	0,28 ³⁴				
		MTBE	0,96 ³⁴			
Durchfluss	0,048	Leitungswasser	Atrazin	1,34-2,92 ²⁸	²⁸ 1,25-2,81 kWh/m ³ (UV), 6-7,6 mg _{O3} /l	
	0,12-0,17			0,9-1,22 ²⁸	²⁸ 0,79-1,13 kWh/m ³ (UV), 6-7,5 mg _{O3} /l	
	1	Grundwasser	Atrazin	1,5 ²⁷	²⁷ 10 mg _{O3} /l, Mitteldruckstrahler	
	30			0,45 ²⁷	²⁷ 6,6 mg _{O3} /l, Mitteldruckstrahler	
	108			Trichlorethen	0,66 ²⁷	²⁷ 12 mg _{O3} /l, Mitteldruckstrahler
	0,075				0,7 ²⁷	²⁷ 2,5 mg _{O3} /l
	70			Atrazin	0,39 ²⁷	²⁷ 11 mg _{O3} /l

2.5 Ozonierung + Zugabe von Wasserstoffperoxid

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid wird der Ozonzerfall in Hydroxylradikale beschleunigt. Diese Verfahrenskombination wurde großtechnisch für kommunales Abwasser noch nicht umgesetzt. In wenigen Studien fanden aber Pilotuntersuchungen statt. TERNES et al. (2003) stellten im Rahmen von Pilotversuchen durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer Ozonierung eines kommunalen Kläranlagenablaufs erhöhte Eliminationsraten der Röntgenkontrastmittel gegenüber der alleinigen Ozonierung fest. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid die Bromatbildung reduziert werden kann (PETER, 2008). Maßnahmen, die die Ozonexposition verringern, führen jedoch zu einer Verschlechterung der Desinfektionswirkung. Diese ist daher ebenfalls zu prüfen, um gesicherte Aussagen zur Entkeimungsleistung dieser Verfahrenskombinationen treffen zu können.

Auch während der PILOTOX-Studie konnte durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid der Umsatz von mit Ozon nur unzureichend umsetzbarer Stoffe (z. B. Röntgenkontrastmittel) verbessert werden (BAHR et al., 2007).

Einen entscheidenden Einfluss auf eine erfolgreiche Behandlung von Wässern mit einer Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid hat die Anwesenheit von Radikalfängern im zu behandelndem Wasser. HUBER et al. (2003) untersuchten den Umsatz von Pharmaka in verschiedenen Oberflächenwässern. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ozonierung durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einem zwei- bis dreifach schnellerem Abbau von Pharmaka führen. Darüber hinaus wurde der höchste Umsatz in dem Wasser mit den wenigsten Radikalfängern gemessen. ROSAL et al. (2008) behandelten einen Kläranlagenablauf mit einer Ozonierung unter Zugabe von Wasserstoffperoxid. Sie untersuchten 33 organische Stoffe. Darunter befanden sich vornehmlich Arzneimittel, wie z. B. Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol oder Metoprolol. Dabei konnte ein fast weitestgehender Umsatz von über 99 % der organischen Spurenstoffe erreicht werden.

LESTER et al. (2010b) stellten ebenfalls einen verstärkten Abbau von Pharmaka fest, wenn bei einer Ozonierung Wasserstoffperoxid hinzugegeben wurde. Zudem stellten sie fest, dass die Kombination aus einer Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid energetisch günstiger als die Behandlung von Wässern mit einer UV-Bestrahlung, einer UV-Bestrahlung mit einer Ozonierung, einer UV-Bestrahlung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid oder einer Ozonierung verläuft. Zu einem ähnlichem Ergebnis kommen RIED et al. (2010), die für den erfolgreichen Einsatz einer Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid eine für die UV-Reaktoren und die Ozonherstellung (incl. Sauerstoffproduktion) einzusetzende Energie von unter 200 W/m^3 angeben. Diese Energie wird benötigt, um eine Reduktion organischer Spurenstoffe von mindestens 80 % zu erzielen. Damit wäre der

Energieverbrauch der Kombination aus einer Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid höchstens halb so groß wie bei der Kombination einer UV-Bestrahlung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid.

Die Kombination aus einer Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid wird in Österreich in verschiedenen Maßstäben bereits zur Wasseraufbereitung eingesetzt. So wird dieses Verfahren im Wasserwerk in Moosbrunn der Stadt Wien eingesetzt, um chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) aus dem Grundwasser zu entfernen (WERDERITSCH, 2010). Die im Wasserwerk gewonnenen Erfahrungen wurden genutzt, um kleine Versorgungseinheiten umzusetzen (BLETTERIE und KREUZINGER, 2010). Mit einer Ozondosierung von 1,5 mg/l und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,75 mg/l wurde mit einer Versuchsanlage im Pilotmaßstab ein CKW-Abbau von 70% erzielt, wodurch der österreichische Grenzwert von 10 µg/l sicher eingehalten werden konnte. Die Bildung unerwünschter Nebenprodukte (z. B. Bromat) wurde nicht festgestellt. Die Kapitalkosten für eine entsprechende Anlage belaufen sich je nach Aufbereitungsmenge und Leistung zwischen 3,7 und 14,4 Cent/m³ für eine Lebensdauer der Anlage von 10 Jahren. Die Betriebskosten, die sich aus den Kosten für die Energie und für Wasserstoffperoxid ergeben, schwanken entsprechend zwischen 1,5 und 2,5 Cent/m³.

Durch die Literaturrecherche konnten keine Daten für Metoprolol, Benzotriazol und PFTs ermittelt werden (Tabelle 2-9). Die anderen betrachteten Stoffe werden gut bis sehr gut abgebaut. Amidotrizoesäure ist der am schwersten umzusetzende Stoff mit einem nur mäßigem bis gutem Umsatz.

Tabelle 2-9: Umsätze der Leitsubstanzen durch Ozon und Wasserstoffperoxid (Einstufung -: < 10 % (schlecht), o: 10 - 50 % (mäßig), +: 50 - 90 % (gut), ++: > 90 % (sehr gut))

Gruppe		Leitsubstanz	Maßstab	Eingesetztes Wasser	Umsatz [%]	Bemerkung	Einstufung
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin	Labor	Abwasser/ Oberflächen- wasser	>98 % ¹⁷ , >99 % ¹⁸	¹⁸ 1 g _{O₃} /g _{DOC} , 0,36 g _{H₂O₂} /g _{DOC}	++
			Pilot	Oberflächen- wasser	>99 % ²⁶	²⁶ 5 mg _{O₃} /l, 3,5 mg _{H₂O₂} /l	++
	Nichtopioid- Analgetika	Diclofenac	Labor	Reinstwasser	>99 % ¹⁶	¹⁶ 0,4 mg _{H₂O₂} /l	++
				Abwasser	>99 % ¹⁷ , >99 % ¹⁶	¹⁶ 1 - 5 mg _{O₃} /l, 0,4 - 1,8 mg _{H₂O₂} /l	++
			Pilot	Oberflächen- wasser	>99 % ²⁶	²⁶ 5 mg _{O₃} /l, 3,5 mg _{H₂O₂} /l	++
	Betablocker	Metoprolol	k. A.				
Antibiotika	Sulfamethoxazol	Labor	Abwasser	>90 % ¹⁷		++	
		Pilot	Oberflächen- wasser	98 % ²⁶	²⁶ 5 mg _{O₃} /l, 3,5 mg _{H₂O₂} /l	++	
Korrosions- schutzmittel	Benzotriazol	k. A.					
Diagnostika	Amidotrizoensäure	Pilot	Abwasser	25 % ¹⁶ , 20-80 % ²¹	¹⁶ 10 mg _{O₃} /l, 10 mg _{H₂O₂} /l, ²¹ 6-18 mg _{O₃} /l, 2,4-18 mg _{H₂O₂} /l	o bis +	
EDC	Bisphenol A	Pilot	Oberflächen- wasser	>78 % ²⁶	²⁶ 5 mg _{O₃} /l, 3,5 mg _{H₂O₂} /l	+	
PFTs	PFOS, PFOA	k. A.					
Phosphororganische Verbindung	TCPP	Pilot	Oberflächen- wasser	26 % ²⁶	²⁶ 5 mg _{O₃} /l, 3,5 mg _{H₂O₂} /l	o	
Komplexbildner	EDTA	Labor	Reinstwasser	>90 % ¹⁹	¹⁹ 150 mg _{H₂O₂} /l	++	
			Synthetisches Abwasser	80 % ²⁰	²⁰ 0,6 g _{O₃} /l, 0,2 g _{H₂O₂} /l	+	

Es konnten in der ausgewerteten Literatur keine EE/O-Werte für die Stoffe, die in diesem Projekt betrachtet werden, gefunden werden. Um den Energieverbrauch einer Ozonierung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid dennoch abschätzen zu können, wurden EE/O-Werte für den Umsatz anderer Stoffe zusammengestellt (Tabelle 2-10). Der Median für den aus der Literatur gefundenen Energiebedarf für eine Ozonierung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid ergibt sich für Batchversuche zu 0,15 kWh/m³, wobei die Daten zwischen 0,0006 und 7,2 kWh/m³ schwanken. Für Durchflussversuche ergibt sich ein Median von 0,074 kWh/m³ mit Schwankungen zwischen 0,026 und 0,15 kWh/m³. Unabhängig vom Maßstab bewegen sich die EE/O-Werte aus der Literatur in einem relativ eingeschränkten Bereich, was auf ein effektives Scale-up des Verfahrens schließen lässt.

Tabelle 2-10: Energiebedarf des Stoffabbaus von Verfahren mit Ozon und Wasserstoffperoxid

Reaktortyp	Maßstab [l] bzw. [m ³ /h]	Eingesetztes Wasser	Stoff	EE/O [kWh/m ³]	Bemerkung
Batch	0,5	Oberflächenwasser	pCBA	0,043-0,25 ²⁹	Abhängig von Radikalfängerkonzentration im Wasser
	1	Reinstwasser	Ciprofloxacin	1,8 ³⁰	³⁰ 2 mg _{H₂O₂} /l, 0,5 mg _{O₃} /l
			Cyclophosphamid	7,2 ³⁰	³⁰ 2 mg _{H₂O₂} /l, 0,5 mg _{O₃} /l
	8	Synthetisches Abwasser	Atrazin	0,0006 ²⁷	²⁷ 0,027 mg _{H₂O₂} /l
Leitungswasser		Atrazin	0,07 ²⁷	²⁷ 1,5 mg _{H₂O₂} /l	
Durchfluss	0,09	Grundwasser/ Oberflächenwasser	Trichlorethen	0,15 ²⁷	²⁷ 2 mg _{H₂O₂} /l, 5 mg _{O₃} /l
			Tetrachlorethylen	0,05 ²⁷	²⁷ 2 mg _{H₂O₂} /l, 5 mg _{O₃} /l
	0,1		Atrazin	0,102-0,135 ²⁸	²⁸ 1,7-2,3 mg _{H₂O₂} /l, 5,5-7,7 mg _{O₃} /l
	0,16		Trichlorethen	0,07-0,085 ²⁷	²⁷ 1,16-1,88 mg _{H₂O₂} /l, 2,9-4,7 mg _{O₃} /l
			Tetrachlorethylen	0,1-0,13 ²⁷	²⁷ 1,16-1,88 mg _{H₂O₂} /l, 2,9-4,7 mg _{O₃} /l
	0,45		o-Chlornitrobenzol	0,06 ²⁷	²⁷ 3,2 mg _{H₂O₂} /l, 8 mg _{O₃} /l
			Atrazin	0,075 ²⁷	²⁷ 0,65 mg _{H₂O₂} /l, 4,6 mg _{O₃} /l
			Simazin	0,074 ²⁷	²⁷ 0,7 mg _{H₂O₂} /l, 3,5 mg _{O₃} /l
			Terbutyryn	0,063 ²⁷	²⁷ 0,7 mg _{H₂O₂} /l, 3,5 mg _{O₃} /l
	2,7		Methylisoborneol	0,035-0,072 ²⁷	²⁷ 0,2-0,8 mg _{H₂O₂} /l, 1-4 mg _{O₃} /l
			Geosmin	0,026-0,039 ²⁷	²⁷ 0,2-0,8 mg _{H₂O₂} /l, 1-4 mg _{O₃} /l
	2.200		Atrazin	0,1 ²⁷	²⁷ 1,2 mg _{H₂O₂} /l, 4 mg _{O₃} /l
	3.000			0,073 ²⁷	²⁷ 1,56 mg _{H₂O₂} /l, 2,6 mg _{O₃} /l

2.6 Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung

Die Verwendung eines Halbleitermaterials wie Titandioxid (TiO₂) in Kombination mit einer UV-Bestrahlung gehört als Methode zur Wasserreinigung ebenfalls zu den AOPs und basiert auf dem Konzept der Photokatalyse. Infolge der UV-Bestrahlung entstehen bei der Photokatalyse im Wesentlichen auf der Oberfläche der Halbleiter freie Radikale, insbesondere Hydroxyl- und Superoxidradikale, die eine Kette von Prozessen auslösen, an deren Ende idealerweise die vollständigen Oxidation (Mineralisierung) der Schadstoffe steht. Bild 2-3 liefert eine Übersicht über die Reaktionsabläufe der Photokatalyse.

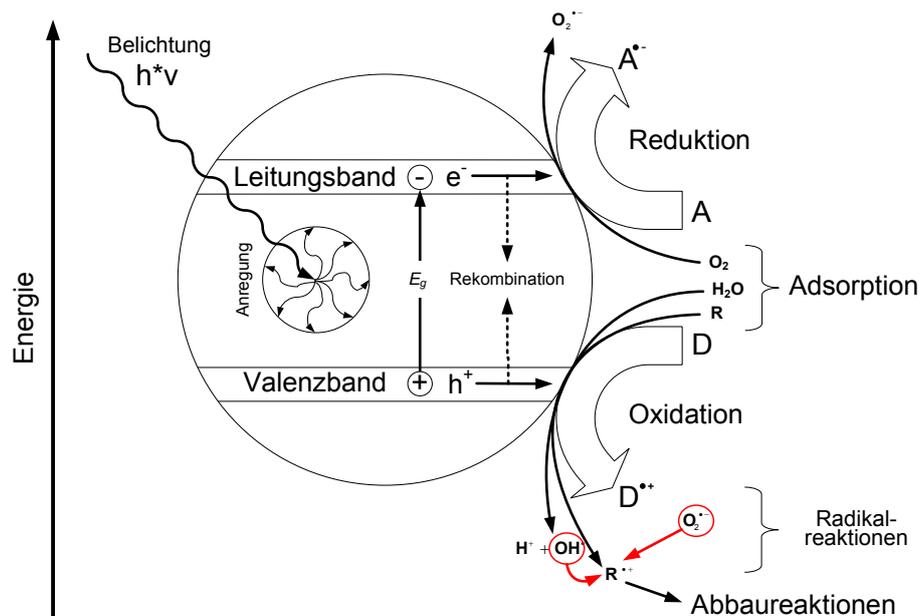


Bild 2-3: Schematische Darstellung der Photokatalyse an einem Halbleiterpartikel im Energiebändermodell (MALATO et al., 2009)

Der Vergleich mit anderen Photokatalysatoren/Halbleitermaterialien hat ergeben, dass TiO_2 das höchste Oxidationspotential aufweist (LINDNER, 1997). Voraussetzung für die photokatalytische Substratumwandlung ist eine ausreichende energiereiche UV-Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 389 nm. Dass bei diesen Radikalreaktionen das Hydroxylradikal den größten Anteil hat, beruht unter anderem auf den experimentellen Beweisen von JAEGER et al. (1979) und MATTHEWS (1984). Einen umfangreichen Überblick über die Grundlagen der Photokatalyse und deren Anwendungsmöglichkeiten wurden in den Publikationen von HOFFMANN et al. (1995), MILLS et al. (1997), MILLS et al. (2004) und MALATO et al. (2009) veröffentlicht.

Der photokatalytische Abbau von Spurenstoffen durch die Kombination von Titandioxid und UV-Licht als Alternative zu den anderen bereits zuvor in der Literatur geschilderten Verfahren (DOLL und FRIMMEL, 2005, ESPLUGAS et al., 2007, HUA et al., 2007) wurde vor allem für den Trinkwasserbereich untersucht. Der Abbau konnte bereits für verschiedene typische Spurenstoffe wie Sulfamethoxazol (BAYARRI et al. 2007), Diclofenac (ACHILLEOS et al. 2009, CALZA et al. 2009), Carbamazepin (KOSJEK et al. 2009), Clofibrinsäure und Iomeprol gezeigt werden. Dabei erwiesen sich die Prozessbedingungen ebenso wie die Wassermatrix, hierbei vor allem der Gehalt an natürlichen organischen Stoffen (Huminsäuren), als wichtige Einflussfaktoren (HUA et al., 2007). Die Eignung der photokatalytischen Oxidation bei der Elimination von Pestiziden (VIDAL et al. 1999) und Herbiziden (PARRA et al., 2002) im Wasser wurde ebenfalls ermittelt.

2.7 Zusammenfassung

Die UV-Bestrahlung zur Desinfektion von Kläranlagenabläufen ist eine in Deutschland etablierte Technik. Die dabei verwendete UV-Bestrahlung (400 J/m^2) ist allerdings unzureichend für einen ausreichenden Spurenstoffumsatz. Hinzu kommt, dass der photolytische Umsatz stoffspezifisch ist und daher vereinzelte Stoffe durch eine UV-Bestrahlung bei 254 nm, wie sie zur Desinfektion eingesetzt wird, unverändert bleiben. Ein erfolgreicher photolytischer Stoffumsatz erfordert daher in der Regel erheblich höhere UV-Bestrahlungen als die zur Desinfektion verwendeten.

Stoffumsatz

Die Literaturlauswertung ergab für den Einsatz der betrachteten AOPs einen in der Regel sehr guten Stoffumsatz (Bild 2-4). Für eine UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid und für die kurzwellige UV-Bestrahlung wurde der prinzipiell mögliche Umsatz organischer Substanzen in Versuchen bewiesen. Allerdings ist für die hier untersuchten Substanzen der Datenumfang unzureichend, so dass der Stoffumsatz dieser Verfahren nicht mit angegeben wird. Es wird deutlich, dass vereinzelte Stoffe photolytisch nur unzureichend umsetzbar sind (Carbamazepin, Metoprolol, Bisphenol A). Amidotrizoesäure hingegen ist nur durch den Einsatz von UV-Licht effektiv umsetzbar.

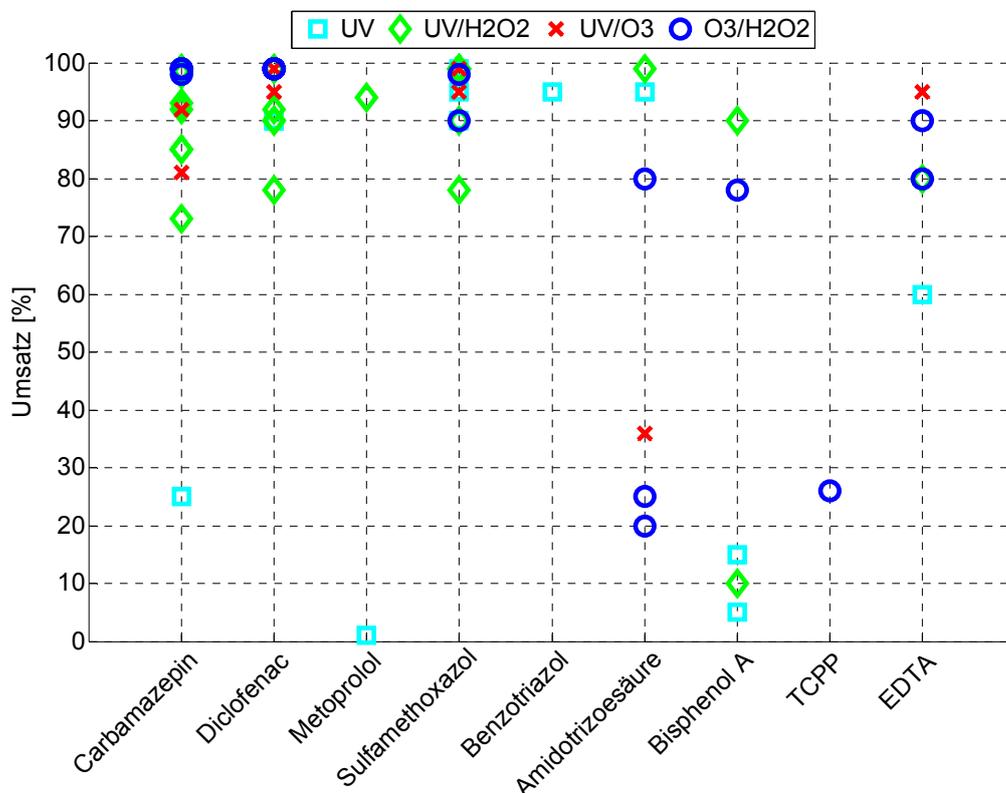


Bild 2-4: Zusammenfassende Darstellung der Literaturdaten zum Umsatz von Spurenstoffen durch AOPs

Energiebedarf

Um den Energiebedarf der einzelnen Verfahren vergleichen zu können sind die aus der Literatur ermittelten EE/O-Werte für einen 90 %-igen Stoffumsatz in Bild 2-5 zusammenfassend dargestellt. Zu beachten ist, dass die Datenlage für kurzweilige UV-Bestrahlung und für eine UV-Bestrahlung in Kombination mit Titandioxid unzureichend ist, so dass keine Bewertung vorgenommen werden konnte. Deutlich erkennbar ist der reduzierte Bedarf an elektrischer Energie der AOPs gegenüber der reinen UV-Bestrahlung zum Stoffumsatz (incl. Daten zu kurzweiliger UV-Bestrahlung). Der weite Schwankungsbereich der EE/O-Werte für eine reine UV-Bestrahlung ist auf die sehr stoffspezifische Umsetzbarkeit der Stoffe durch UV-Licht zurückzuführen. Wird bei der Anwendung von AOPs auf den Einsatz von UV-Licht verzichtet, kann der Energiebedarf gesenkt werden: Der Median der EE/O-Werte für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid liegt dabei um das Zehnfache unter dem Median für eine Ozonierung in Kombination mit einer UV-Bestrahlung. Für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid ist demnach der geringste Energieverbrauch zu erwarten. Allerdings wird bei diesem Verfahren auf den u. U. für einige Substanzen zum Stoffumsatz benötigten photolytischen Effekt verzichtet.

Zur Einordnung der in Bild 2-5 angegebenen Größen kann der Gesamtenergieverbrauch von kommunalen Kläranlagen in Deutschland herangezogen werden, welcher bei 35 kWh/(E·a) bzw. 0,38 kWh/m³ liegt (HABERKERN et al., 2008). Vergleicht man die EE/O-Werte für die AOPs mit dem spezifischen Stromverbrauch der UV-Bestrahlung zur Desinfektion im Bereich der Isar und Würm (0,03 – 0,06 kWh/m³; MÜLLER et al., 2009), so liegt die Ozonierung mit Zugabe von Wasserstoffperoxid in ebendiesem Bereich. Der Vergleich mit den UV-Bestrahlungsanlagen zur Desinfektion des WVER ergibt ein ähnliches Bild, wenn ausschließlich die elektrische Leistung der UV-Strahler betrachtet wird (0,07 – 0,13 kWh/m³; HÜBNER, 2011). Legt man den Median der EE/O-Werte für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid zugrunde (0,05 kWh/m³), würde der elektrische Energieverbrauch auf einer kommunalen Kläranlage demnach um ca. 13 % steigen. Durch die wesentlich höhere UV-Bestrahlung, wie sie zum Spurenstoffumsatz verwendet werden muss, liegt der Energiebedarf für AOPs mit UV-Bestrahlung deutlich über dem spezifischen Stromverbrauch zur Desinfektion und dem durchschnittlichem Gesamtenergieverbrauch von kommunalen Kläranlagen. Bei der Interpretation der Ergebnisse in Bild 2-5 ist allerdings zu beachten, dass die Daten aufgrund unterschiedlicher Rahmenbedingungen (z. B. unterschiedlicher Bilanzgrenzen, Maßstäbe, eingesetzter Wässer) einer gewissen Unsicherheit unterliegen und dass der Energieverbrauch für einen jeweiligen 90 %-igen Umsatz der jeweiligen Stoffe betrachtet wird. Wird das angestrebte Behandlungsziel durch einen geringeren Umsatz erreicht (z. B. durch Grenzwerteinhaltung), sinkt der Energiebedarf für die Behandlung entsprechend.

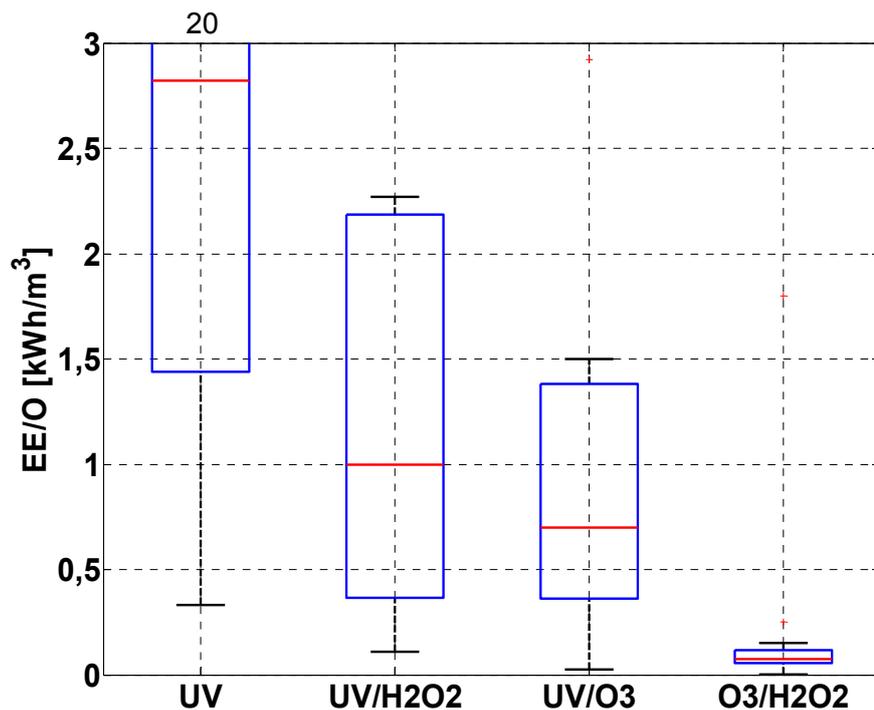


Bild 2-5: Zusammenfassende Darstellung der Literaturdaten zum Energiebedarf von AOPs

Kosten

Literaturdaten zu den Kosten für eine Behandlung verschiedener Wässer mit AOPs sind in Tabelle 2-11 zusammengefasst. Für eine kurzweilige UV-Bestrahlung und eine UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid konnten keine Kostenangaben ermittelt werden. Aufgrund der Tatsache, dass es noch keinen großtechnischen Einsatz der betrachteten AOPs für kommunale Kläranlagen gibt, ergibt sich für die Kostenangaben kein einheitliches Bild und entsprechende Berechnungsergebnisse schwanken stark. So werden für den Einsatz einer UV-Bestrahlung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid auf einer kommunalen Kläranlage Werte zwischen 2,3 und 46 €-Cent/m³ für die Investitions- und Betriebskosten angegeben. Für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid schwanken die Investitions- und Betriebskosten für kommunale Kläranlagen zwischen 0,77 und 4,6 €-Cent/m³. Diese Werte liegen damit im Bereich der Kosten für eine UV-Bestrahlung zur Desinfektion, für die 2,4 – 8,4 €-Cent/m³ für Kapital- und Betriebskosten der Kläranlagen an der Isar und Würm bzw. 2,53 – 4,95 €-Cent/m³ für die Betriebskosten auf den Kläranlagen des WVER angegeben werden. Geht man von einer Abwassergebühr von 2,5 €/m³ und Kosten von 4,6 €-Cent/m³ für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid aus, so entsprechen die Mehrkosten einer Erhöhung der Abwassergebühr um ca. 2 % (DWA, 2009). Es ist allerdings zu beachten, dass die Datenlage hinsichtlich der Kosten für eine

Anwendung von AOPs auf kommunalen Kläranlagen noch sehr ungenau ist. Dies verdeutlicht, dass weitere Pilotversuche bzw. die Installation großtechnischer AOP-Anlagen auf kommunalen Kläranlagen zur fundierten Kostenbetrachtung notwendig sind.

Tabelle 2-11: Literaturdaten zu den spezifischen Kosten für die Behandlung von Wässern verschiedenen Ursprungs mit AOPs

Maßstab	Eingesetztes Wasser	Kostenart	Spezifische Kosten [€-Cent/m ³]			Bemerkung	Quelle
			UV/H ₂ O ₂	UV/O ₃	O ₃ /H ₂ O ₂		
Labor	Abwasser der Textilindustrie	Betriebskosten	94	478	490		37
Pilot	Kommunales Abwasser	Investitionskosten	10-15	2,4-3,2	2,2-3,2		38
		Betriebskosten	1-2	0,5-0,9	0,3-0,6		
Groß	Kommunales Abwasser	Investitions- und Betriebskosten	2,3-3,8	-	0,77-1,3	Szenario-berechnung	39
Pilot	Grundwasser	Investitionskosten	-	-	3,8-6,5		40
		Betriebskosten	-	-	1,8-2,7		
Groß	Grundwasser	Betriebskosten	-	-	0,9-1,1		41
Groß	Kommunales Abwasser	Investitionskosten	-	-	0,52	Szenario-berechnung	46
		Betriebskosten	-	-	3,2-4,1		
Labor	Abwasser der Textilindustrie	Elektrische Energie	0,8-1,2	-	-		42
Labor	Kommunales Abwasser	Betriebskosten	13	-	-	Ohne biol. Behandlung	43
Pilot	Krankenhaus-abwasser	Investitionskosten	296-429	-	-	Ohne biol. Behandlung	44
		Betriebskosten	355-424	-	-		
Groß	Kommunales Abwasser	Investitions- und Betriebskosten	41-46	-	-	Szenario-berechnung	10
Groß	Oberflächen-Wasser	Elektrische Energie	4,2-5,6	-	-	Annahme: 0,1 €/kWh	23
Groß	Abwasser der chemischen Industrie	Betriebskosten	240-1.500	-	-		45

2.8 Verwendete Literatur

- SCHNEIDER, C. (2004): Synthetische organische Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt und ihr Verhalten im Klärprozess. Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart.
- VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. (2004): Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54: 497–505
- CANONICA, S.; MEUNIER, L.; von Gunten, U. (2008): Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* 42: 121-128
- TERNES; T. A.; JANEX-HABIBI, M.-L.; KNACKER, T.; KREUZINGER, N.; SIEGRIST, H. (2004): Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. In: POSEIDON : Detailed Report related to the overall project duration: 01.01.2001 – 30.06.2004; EVK-CT-2000-00047
- BAUS, C.; MURIEL, S.; BRAUCH, H.-J. (2006): UV Irradiation versus combined UV/Hydrogen Peroxide and UV/Ozone Treatment for the Removal of Persistent Organic Pollutants from Water. International Conference Ozone and UV, 3. April 2006, Berlin, Deutschland.

- ⁶ BELTRAN, F.; AGUINACO A.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; OROPESA, A. (2008): Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research* 42: 3799–3808.
- ⁷ SCHRÖDER, H. Fr.; GEBHARDT, W.; HAYASHI, D.; CHITTKA, U.; PINNEKAMP, J. (2010b): Die Elimination perfluorierter Tenside (PFT) bei der Abwasserreinigung unter Einsatz weitergehender physikalisch-chemischer Verfahren. *Korrespondenz Abwasser* 57(4): 350-356.
- ⁸ PEREIRA, V. J.; LINDEN, K. G.; WEINBERG, H. S. (2007): Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research* 41(19): 4413-4423.
- ⁹ ROSARIO-ORTIZ, F. L.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. (2010): Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research* 44: 1440–1448.
- ¹⁰ STOWA (2009): Verkenning actief-kooladsorptie en geavanceerde oxidatietechnieken – Nageschakelde zuiveringstechnieken op de awzi Leiden zuid-west, rapport nr. 33.
- ¹¹ KABASCI, S.; BÖRGERS, A.; VITZ, H.; KIFFMEYER, T.; TÜRCK, J.; BECKER, B. (2007): Oxidative Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen zur Beseitigung von persistenten, hochwirksamen Pharmazeutika, Teil 2: Scale-up des Verfahrens, Aufbau und Optimierung einer Demonstrationsanlage. Abschlussbericht.
- ¹² VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A.; ANDREOZZI, R.; D'ISCHIA, M. (2004b): Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research* 38 : 414–422.
- ¹³ KIFFMEYER, T.; TÜRK, J.; BECKER, B.; KABASCI, S. (2004): Entwicklung eines Verfahrens zur oxidativen Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen – insbesondere zur Eliminierung von Zytostatika im Abwasser. Abschlussbericht.
- ¹⁴ ROSENFELDT, E. J. ; LINDEN, K. G. (2004) : Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 38 : 5476-5483.
- ¹⁵ SCHRÖDER, H. Fr.; JOSÉ, H. J.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; PINNEKAMP, J. (2010a): Biological wastewater treatment followed by physicochemical treatment for the removal of fluorinated surfactants. *Water Science and Technology* 61(12) : 3208-3215.
- ¹⁶ TERNES, T.A., STÜBER, J.; HERMANN, N.; McDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37 : 1976–1982.
- ¹⁷ ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN, J.A.; MEZCUA, M.; HERNANDO, M. D.; LETÓN, P.; GARCÍA-CALVO, E.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. (2008): Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralisation by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Research* 42(14) : 3719-3728

- 18 ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. (2000): Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Wat. Res.* 34(6) : 1881-1885.
- 19 YANG, C.; Xu, Y. R.; Teo, K. C.; Goh, N. K.; Chia, L. S.; Xie, R. J. (2005): Destruction of organic pollutants in reusable wastewater using advanced oxidation technology. *Chemosphere* 59 : 441–445
- 20 RODRÍGUEZ, J. B.; MUTIS, A.; YEBER, M. C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. (1999): Chemical degradation of EDTA and DTPA in a totally chlorine free (TCF) effluent. *Wat. Sci. Tech.* 40(11-12): 267-272.
- 21 BAHR, C.; ERNST, M.; JEKEL, M. (2007): Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion (PILOTOX). Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Band 5.
- 22 ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; LONGO, G. (1998): Photochemical degradation of benzotriazole in aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 73: 93-98.
- 23 KRUIITHOF, J. C.; KAMP, P. C.; MARTIJN, B. J. (2007): UV/H₂O₂ treatment: a practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone: Science and Engineering* 29: 273-280.
- 24 GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. Fr. (2007): Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Journal of Chromatography A* 1160: 34-43.
- 25 GIRI, R. R.; OZAKI, H.; MORIGAKI, T.; TANIGUCHI, S.; TAKANAMI, R. (2011): UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution. *Water Science and Technology* 63(2): 276-282.
- 26 GERRITY, D.; GAMAGE, S.; HOLADY, J. D.; MAWHINNEY, D. B.; QUIÑONES, O.; TRENHOLM, R.A.; SNYDER, S.A. (2011): Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Research* 45: 2155-2165.
- 27 MÜLLER, J.-P.; GOTTSCHALK, C.; JEKEL, M. (2001): Comparison of advanced oxidation processes in flow through pilot plants (part II). *Water Science and Technology* 44(5): 311-315.
- 28 MÜLLER, J.-P.; JEKEL, M. (2001): Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I). *Water Science and Technology* 44(5): 303-309.
- 29 KATSOYIANNIS, I. A.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. (2011): Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research* 45: 3811-3822.
- 30 ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. (2002): Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research* 36: 1143-1154.

- ³¹ LESTER, Y.; AVISAR, D.; MAMANE, H. (2010): Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ advanced oxidation process. IWA World Water Congress and Exhibition. 19–24 September 2010 Montréal, Canada.
- ³² CATER, S. R.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R.; SAFARZADEH-AMIRI, A. (2000): UV/H₂O₂ treatment of Methyl tert-Butyl Ether in contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.* 34: 659-662.
- ³³ DANESHVAR, N.; ALEBOYEH, A.; KHATAEE, A. R. (2005): The evaluation of electrical energy per order (EEO) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere* 59: 761-767.
- ³⁴ SONA, M.; BAUS, C.; BRAUCH, H.-J. (2006): UV irradiation versus combined UV/hydrogen peroxide and UV/ozone treatment – report on the removal of persistent organic pollutants from water. International conference ozone and uv. April 3rd Berlin, Germany.
- ³⁵ OPPENLÄNDER, T.; BAUM, G. (1994): Ein modularer Excimer-Durchflußreaktor zur Reinigung belasteter Abwässer durch Vakuum-UV/UV-Doppelbestrahlung ohne Oxidationsmittelzusatz. *Chem.-Ing.-Tech.* 66(11): 1523-1527
- ³⁶ OPPENLÄNDER, T.; WALDDÖRFER, C.; BURGBACHER, J.; KIERMEIER, M.; LACHNER, K.; WEINSCHROTT, H. (2005): Improved vacuum-UV (VUV)-initiated photomineralization of organic compounds in water with a xenon excimer flow-through photoreactor (Xe₂ lamp, 172 nm) containing an axially centered ceramic oxygenator. *Chemosphere* 60: 302-309
- ³⁷ AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. (2004): Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55: 35-43.
- ³⁸ VOGELPOHL, A. (2007): Applications of AOPs in wastewater treatment. *Water Science and Technology* 55(12): 207-211.
- ³⁹ RIED, A.; WIELAND, A.; MIELCKE, J.; ROHRING, D. (2010): Advanced oxidation processes – comparison of different treatment scenarios based on processes combining ozone, uv and hydrogen peroxide. IWA World Water Congress and Exhibition. 19–24 September 2010 Montréal, Canada.
- ⁴⁰ BLETTERIE, U.; KREUZINGER, N. (2010): Klein AOP – Anpassung und Optimierung des AOP Verfahrens für die Trinkwasserversorgung kleiner Versorgungseinheiten. Abschlussbericht des österreichischen Lebensministeriums (A700067).
- ⁴¹ WERDERITSCH, M. (2006): Aufbereitung von CKW – belastetem Grundwasser mit Ozon und Wasserstoffperoxid im Wasserwerk Moosbrunn. Tagungsband des ÖWAV-Seminars Oxidation und Desinfektion von Wasser und Abwasser, Univ. F. Bodenkultur, Wien, Vortrag.
- ⁴² DANESHVAR, N.; ALEBOYEH, A.; KHATAEE, A. R. (2005): The evaluation of electrical energy per order (Eeo) for photooxidative decoloration of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere* 59: 761-767.

- ⁴³ YONAR, T.; KESTIOGLU, K.; AZBAR, N. (2006): Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. *Applied Catalysis B: Environmental* 67: 223-228.
- ⁴⁴ TUERCK, J.; SAYDER, B.; BOERGERS, H.; VITZ, H.; KIFFMEYER, T.K.; KABASCI, S. (2010): Efficiency, costs and benefits of AOPs for removal of pharmaceuticals from the water cycle. *Water Science and Technology* 61(4): 985-993.
- ⁴⁵ WURSTER, B. (2007): UV-aktivierte Oxidation – Inaktivierung von Arzneistoffen in Pharmaindustrie und Kläranlage. *Wasser. Luft und Boden* 51(3/4): 15-17.
- ⁴⁶ SHUMACHER, J. (2005): Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, TU Berlin, Berlin.

3 Analytik

Die Versuche mit Titandioxid und UV-Licht wurden im Labor der Aachener Verfahrenstechnik (AVT) durchgeführt und die Proben analysiert. Die restlichen Spurenstoff-Untersuchungen fanden im umweltanalytischen Laboratorium des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA) statt. Die Untersuchungen zum öko- und genotoxischen Potential und die mikrobiellen Untersuchungen wurden durch das Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen (IHU) durchgeführt. Dieses Kapitel ist daher nach den Institutionen gegliedert, bei denen die Analysen durchgeführt wurden. Es werden zunächst die Probenbehandlung und -messung der einzelnen Stoffgruppen durch das Labor des ISA, im Anschluss die beim AVT und daraufhin die beim IHU durchgeführten Analysen vorgestellt.

3.1 Analytische Methoden des ISA

3.1.1 Pharmaka und Korrosionsschutzmittel

Die Pharmaka Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sufamethoxazol und das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol wurden mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction - SPE) aus dem Wasser extrahiert und angereichert. Nach Elution der SPE Kartuschen wurden die Substanzen via Hochleistungsflüssigkeitschromatographie getrennt und massenspektrometrisch detektiert (HPLC-MS).

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Metallblock Thermostat, Barkey
- Ilmvac Saugpumpe
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron) - Steuerung und Auswertung mittels Xcalibur Software
- Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Waters, N-Vinylpyrrolidon-Divinylbenol-Copolymer
- HPLC Säule: Hypersil Gold aQ 150 x 2.1 mm 5 μ (Thermo Electron)

Die Probenahme erfolgte in Glasgefäßen, um evtl. Verluste durch Adsorption zu vermeiden. Zur Verhinderung eines mikrobiellen Abbaus wurden die Proben direkt weiterverarbeitet. War dies nicht möglich, wurden sie bei -20°C gelagert und spätestens nach 48 Stunden mittels SPE angereichert. Die auf SPE Kartuschen angereicherten Analyten sind bei -20°C drei Monate stabil.

Zur Anreicherung der Wirkstoffe auf eine SPE Kartusche wurde eine Zymark Autotrace SPE Workstation verwendet. Um ein Verstopfen des Gerätes zu vermeiden wurden die Proben

vor der Anreicherung durch einen Papierfilter (\varnothing 150 mm) filtriert. Die SPE erfolgte mittels N-Vinylpyrrolidone-Divinylbenol-Copolymer SPE-Kartuschen (Oasis HLB 60 mg). Die Konditionierung wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min zuerst mittels 5 ml Methanol und dann mit 5 ml MilliQ Wasser durchgeführt. Das anzureichernde Probenvolumen ist vom TOC-Gehalt der Probe abhängig. Bis zu einer TOC-Konzentration von 200 mg_l konnten 100 ml Probenvolumen angereichert werden (Anreicherungsfaktor 1:100). Nach Anreicherung der Proben bei einem Fluss von 5 ml/min, wurden die SPE Kartuschen im Stickstoffstrom für 30 min getrocknet. Die Analyten wurden mit einem Fluss von 2 ml/min mit jeweils 2 ml Methanol, 2 ml Methanol mit 5 mM Ammoniumacetat und nochmals 2 ml Methanol wieder eluiert. Dieses Eluat wurde dann bei 60°C im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingengt und anschließend wieder mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser rekonditioniert. Die Kartuschen wurden verworfen.

Als Eluenten bei der chromatographischen Trennung dienten Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure und Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure. Das Injektionsvolumen betrug 10 μ l. Die chromatographische Trennung erfolgte mit einer Hypersil Gold aQ Trennsäule (125 x 2,1 μ m).

Die Quantifizierung erfolgte im HR-SIM Modus, wobei die entsprechenden Massenspektren mit einer Toleranz von 10 mmu aus dem Totalionenstrom extrahiert wurden. Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgte über die parallele Aufnahme der MSMS-Spektren. Die Auswertung erfolgte über die Quantifizierungsmassen. Durch Vergleich der Peakflächen von Standard und Probe sowie unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren wurde der Gehalt in der Probe automatisch mit Hilfe der Software Xcalibur berechnet.

Die Nachweisgrenze der Stoffe lag bei 10 ng/l.

3.1.2 Diagnostika

Die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol wurden mittels Festphasenextraktion (SPE) aus dem Wasser angereichert. Nach Elution wurden die Substanzen flüssigchromatographisch getrennt und massenspektrometrisch detektiert.

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Metallblock Thermostat, Barkey
- Ilmvac Saugpumpe
- LC/MS-System (Orbitrap, Thermo Electron) - Steuerung und Auswertung mittels Xcalibur Software
- ENV+ SPE Kartusche 200 mg, Biotage, Polystyrol-divinylbenzol Polymer

- HPLC Säule: Hypersil Gold Phenyl 150 x 2.1 mm 5 μ (Thermo Electron)

Die Probenahme erfolgte in Glasgefäßen, um evtl. Verluste durch Adsorption zu vermeiden. Zur Verhinderung eines mikrobiellen Abbaus wurden die Proben direkt weiterverarbeitet. War dieses nicht möglich, wurden sie bei -20°C gelagert und spätestens nach 48 Stunden mittels SPE angereichert. Die auf SPE Kartuschen angereicherten Analyten sind bei -20°C drei Monate stabil.

Zur Anreicherung der Wirkstoffe auf eine SPE Kartusche wurde eine Zymark Autotrace SPE Workstation verwendet. Um eine Verblockung des Gerätes zu vermeiden wurden die Proben vor der Anreicherung durch einen Papierfilter (\varnothing 150 mm) filtriert. Die SPE erfolgte mittels ENV+ Polystyrol-divinylbenzol Polymer SPE-Kartuschen (200 mg). Die Konditionierung wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min zuerst mittels 5 ml Methanol und dann mit 5 ml MilliQ Wasser durchgeführt. Das anzureichernde Probenvolumen ist vom TOC der Probe abhängig, bis zu einem TOC von 200 mg_C/l können 100 ml Proben angereichert werden (Anreicherungsfaktor 1:100). Die Proben wurden mit Schwefelsäure auf pH 3 angesäuert. Nachdem die Proben bei einem Fluss von 5 ml/min angereichert wurden, wurden die SPE Kartuschen im Stickstoffstrom für 30 min getrocknet. Die Analyten wurden mit einem Fluss von 2 ml/min mit jeweils 2 ml Methanol, 2 ml Methanol mit 5 mM Ammoniumacetat und nochmals 2 ml Methanol eluiert. Das Eluat wurde bei 60°C im Stickstoffstrom zur Trockene eingengt und anschließend mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser rekonditioniert. Die Kartuschen wurden anschließend verworfen.

Als Eluenten bei der chromatographischen Trennung dienten Methanol mit 0,5 % Ameisensäure und Wasser mit 0,5 % Ameisensäure. Das Injektionsvolumen betrug 10 μ l und es wurde eine Hypersil Gold Phenyl Säule verwendet.

Die Quantifizierung erfolgte im HR-SIM Modus und die entsprechenden Massenspektren wurden mit einer Toleranz von 10 mmu aus dem Totalionenstrom extrahiert.

Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgte über die parallele Aufnahme der MSMS-Spektren. Die Auswertung erfolgte über die Quantifizierungsmassen. Durch Vergleich der Peakflächen von Standard und Probe sowie unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren wurde der Gehalt in der Probe automatisch mit Hilfe der Xcalibur Software berechnet.

Die Nachweisgrenze der Stoffe lag bei 10 ng/l.

3.1.3 Endokrin wirksame Substanzen

Bisphenol A wurde mittels Festphasenextraktion (SPE) an C₁₈-Material aus dem Wasser extrahiert und angereichert.

Folgende Geräte kamen zum Einsatz:

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Metallblock Thermostat, Backery
- C₁₈-SPE-Kartuschen 1000 mg, Baker

Zur Anreicherung des endokrin wirksamen Stoffes (Endocrine Disrupting Chemical - EDC) auf eine SPE Kartusche wurde die Zymark Autotrace SPE Workstation verwendet. Um eine Verblockung des Gerätes zu vermeiden wurden die Proben vor der Anreicherung durch einen Papierfilter (Ø 150 mm) filtriert. Die SPE erfolgte mittels Octadecyl-(C₁₈)-SPE-Kartuschen (500 mg). Die Konditionierung wurde bei einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min zuerst mittels 6 ml Aceton, im Anschluss mit 6 ml Methanol und zum Schluss mit 6 ml demineralisiertem Wasser durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min im Anschluss an die Konditionierung auf die Kartuschen geladen. Nachdem die Proben angereichert waren, wurden die Kartuschen im Stickstoffstrom für 30 min getrocknet. Die Analyten wurden mit einem Fluss von 2 ml/min mit 4 x 2 mL Methanol wieder eluiert. Das Eluat wurde bei 60°C im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend in 1 ml Methanol/Wasser (50:50) wieder gelöst. Die Kartuschen wurden verworfen.

Als Eluenten bei der chromatographischen Trennung dienten Methanol und Wasser. Das Injektionsvolumen betrug 10 µl und es wurde eine Betasil C 18 Säule verwendet.

Die Quantifizierung erfolgte im HR-SIM Modus, wobei die entsprechenden Massenspektren mit einer Toleranz von 10 mµ aus dem Totalionenstrom extrahiert wurden. Die Identifizierung der Wirkstoffe erfolgt über die parallele Aufnahme der MSMS-Spektren. Die Nachweisgrenze für Bisphenol A lag bei 10 ng/l.

3.1.4 Phosphororganische Verbindungen

Die Phosphororganische Verbindung TCPD wurde per Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) bestimmt.

Folgende Geräte kamen zur Anwendung:

- Thermo Finnigan GCQ und AS 200 Autosampler
 - Stationäre Phase: Macherey-Nagel Optima 17 MS, 30 m Länge, 0,25 µm FD, 0,4 mm ID
 - Injektor: Split/Splitless, 260°C Injektortemperatur; Splitlessinjektion, Trägergas Helium 40 cm/min.
 - Temperaturprogramm: 60°C, 3 min. isotherm - 12°C/min bis 200°C - 5°C/min bis 250°C, 5 min isotherm - 10°C/min bis 300°C, 10 min, isotherm

- Zymark AutoTrace

Als interner Standard wurde D27-Tributylphosphat eingesetzt. Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat und Tritolylphosphat lagen als Isomerengemische vor und wurden als Isomerenpeakgruppe integriert. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,01 µg/l.

Die Probenahme wurde in 2,5 l-Braunglasflaschen vorgenommen und die Proben waren im Kühlschrank ca. 7 Tage lagerfähig. Die angereicherten Extrakte wurden kühl gelagert.

Zur Probenvorbereitung wurde 1 Liter der Probe mittels Glasfaserfilter filtriert, mit 100 µl internen Standard 1 mg/l D27-TBP-Lsg. versetzt und über das Autotrace-Gerät auf einer HR-P Festphase der Fa. Macherey-Nagel angereichert. Die Festphasen wurden nach Anreicherung im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution erfolgte mit 3 ml, 3 ml und 2 ml Ethylacetat.

Nach der Anreicherung wurde das Ethylacetat-Eluat unter Stickstoff am Thermostaten (max. 40°C) auf unter 1 ml eingedampft. Der Rückstand wurde mit Ethylacetat auf 1 ml aufgefüllt und in ein 0,4 ml-Vial transferiert.

Gemessen wurde am MS-System im Selected Ion Monitoring (SIM).

3.1.5 Komplexbildner

Für die Bestimmung des Komplexbildners EDTA wurde ein definiertes Volumen (50 - 100 ml) der abgesetzten Wasserprobe zur Trockne gebracht. Der Komplexbildner wurde zu Butylester umgesetzt, in eine organische Phase überführt und mittels GC-MS detektiert.

Zur Probe wurden 2 ml 1,2-PDTA-Lösung als Interner Standard gegeben. 100 ml Probe wurden im Trockenschrank zur Trockne gebracht und der Rückstand wurde mit 10 ml Salzsäure (1 mol/l) aufgenommen und quantitativ in ein 12 ml-Probefläschchen (CSB-Röhrchen) überführt. Die Lösung wurde im Heizblock bei 90°C unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 2 ml Veresterungsreagenz versetzt, das Gefäß verschlossen und für mindestens 30 min in den Heizblock gestellt. Das Gefäß wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur geöffnet, 1 ml Kontrollstandard wurde zugegeben und kräftig geschüttelt. Der Inhalt wurde in einen 50 ml-Messkolben überführt, 1 ml NaOH (1 mol/l) zugegeben, das Probengefäß mehrfach mit deionisiertem Wasser gespült, das Wasser in den Messkolben gegeben und bis zur Marke gefüllt. Der Kolben wurde 1 min kräftig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde der Hexan-Extrakt mit einer 1 ml-Spritze abgenommen und in ein 0,4 ml-Probenvial gegeben.

Folgende Geräte und Einstellungen wurden für die GC-MS-Analytik verwendet:

- Gaschromatograph: HP 6890
- Autosampler: CTC A 200 S

- Injektionsvolumen: 2 µl splitless
- Injektor: 280°C
- Temperaturprogramm: 60°C (3 min); 10 °C/min auf 280°C (5 min)
- Kapillare: DB17-ms (30 m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)
- Fluss: 1 ml/min konstant
- Transferline: 280°C

- Massenspektrometer: Finnigan MAT 95 XL
- Resolution: 10.000
- Ionisierung: EI positiv
- Temperatur Ionenquelle: 240°C
- Scanmethode: MID
- Massenfragmente zur Quantifizierung:
 - EDTA-n-Butylester: 258,1705
 - 1,2-PDTA n-Butylester: 272,1862
- Ionisierung: EI positiv
- Temperatur Ionenquelle: 240°C
- Software: Finnigan ICIS II

Die Bestimmungsgrenze lag bei 1 µg/l.

3.2 Analytische Methoden des AVT

3.2.1 Partikelgrößenanalyse und Transmissionsmessungen

Für die Partikelgrößenbestimmung von Titandioxid (TiO₂) wurde ein Partikelgrößenanalysator (Coulter LS 230, Coulter Electronics) verwendet. Das Wirkprinzip der Messtechnik basiert auf der Laserdiffraktometrie (Laserbeugungsanalyse). Dabei wird die Eigenschaft genutzt, dass Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Größe die Lichtstrahlen unterschiedlich beugen beziehungsweise streuen. Der einfallende Laserstrahl wird von großen Partikeln in kleinen Messwinkeln mit hoher Intensität gebeugt, während kleine Partikel das Laserlicht eher mit einer niedrigen Intensität bei hohen Messwinkeln beugen.

Zur Bestimmung der Eindringtiefe wurden Transmissionsmessungen mittels Photometrie bei einer Wellenlänge 254 nm durchgeführt. Die verwendeten Küvetten hatten eine Schichtdicke von 10 mm.

3.2.2 Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Zur Bestimmung der Modellsubstanzen wurden die Proben einer Flüssigchromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (LC-MS) unterzogen. Dabei ist die Chromatographie für die Auftrennung und die Massenspektrometrie für die Identifikation und Quantifizierung der Substanzen verantwortlich. Mit Hilfe von LC-MS/MS wird neben der Quantifizierung auch eine Strukturaufklärung von organischen Substanzen ermöglicht. In Bezug auf die Nachweisgrenze besteht allerdings eine starke Abhängigkeit zu der chemischen Struktur und somit zur Ionisierbarkeit der Verbindung.

Der MS-Teil besteht u. a. aus einer Ionenfalle, Ionisierungsquellen ESI (Elektrospray-Ionisation) oder APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) und Ionisierungsmodi (Positiv, Negativ). Aufgrund der Kopplung der Methoden steht als Ergebnis für jeden Punkt des Chromatogramms ein Massenspektrum zur Verfügung.

Die Probenanalyse wurde mittels einer Gerätekombination der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Bei der Untersuchung kamen die folgenden Geräte zur Anwendung:

- Thermo Finnigan LXQ, (Ionenfalle, Linear Ion Trap)
- Thermo MS Pump Plus (Pumpe)
- Thermo Autosampler Plus mit Messsäule
- Computer zur Auswertung der Analyseergebnisse

Vor der Analyse wurden Kalibrierungen durchgeführt, wobei eine Reihe von Mischungen präpariert wurde, die aus einem internen Standard und Spurenstoffen unterschiedlicher Konzentrationen bestanden. Über die einzelnen Injektionen der Mischungen erhielt man eine Kalibrierungskurve, welche die späteren Auswertungen ermöglichte. Bei der Probenanalyse erfolgte dann die Injektion einer genau dosierten Mischung aus internem Standard und der zu analysierenden Probe. Das aus dem internen Standard kommende Signal wurde als Vergleichskriterium verwendet, um auf diese Weise die Spurenstoffe auswerten zu können. Die Signale von Standard und zu testendem Spurenstoff wurden dokumentiert. Eine Integration von der Fläche der Signale wurde automatisch vom Computer vorgenommen und ergab dann die damit korrelierende Stoffkonzentration.

3.2.3 Festphasenextraktion

Bei einigen Abbauxperimenten mit Ablaufabwasser war es erforderlich für jede Probe eine Aufkonzentrierung vorzunehmen. Denn im Gegensatz zu den Experimenten mit „gespiktem“

Reinstwasser, wurden die Versuche mit realem Abwasser durchgeführt. Das heißt, es wurde Ablaufabwasser mit seiner bereits vorhandenen Spurenstoffbelastung einer Behandlung unterzogen. Damit die wesentlich geringeren und durch die Photokatalyse noch zusätzlich reduzierten Spurenstoffkonzentrationen im Ablaufabwasser für die LC-MS-Analyse bestimmbar blieben, wurde eine Festphasenextraktion (*SPE, Solid Phase Extraction*) durchgeführt. Mittels dieses Verfahrens zur Aufkonzentrierung sollte demnach eine Unterschreitung der Bestimmungsgrenze bei der LC-MS-Analyse vermieden werden. Die Festphasenextraktion ist der Flüssig-Flüssig-Extraktion vorzuziehen, da viele Spurenstoffe wie Pharmaka zu den polaren Substanzen gehören und wegen ihrer geringen Konzentration eine größere Löslichkeit in Wasser aufweisen als in organischen Extraktionsmitteln. Die SPE wurde mit Hilfe eines an einer Vakuumpumpe angeschlossenen Festphasen-Vakuum-Mehrfachverteilers (Visiprep™ der Firma Supelco) durchgeführt. Die entsprechenden SPE-Kartuschen (Waters Oasis® HLB Cartridge) wurden an dem Gerät angebracht und über Schläuche mit den jeweiligen Proben verbunden. Über die Erzeugung eines Unterdrucks konnten die Wasserproben aus den Probeflaschen durch die Schläuche und Kartuschen fließen. Bei der SPE kamen zwei unterschiedliche Methoden zur Anwendung, wobei die erste Methode für die Aufkonzentrierung von Proben zur Antibiotika-Bestimmung genutzt wurde und die zweite Methode für die Aufkonzentrierung von Proben zur Bestimmung von Röntgenkontrastmitteln diente.

3.3 Analytische Methoden des IHU

3.3.1 Öko- und Gentoxikologische Untersuchungen

Zur Untersuchung des ökotoxikologischen Potentials der Probe wurde ein Algenwachstumshemmtest mit *Desmodesmus subspicatus* durchgeführt. Dieser Algentest wurde nach DIN 38412 Teil 33 (1991) und nach ISO 8692 (1989) durchgeführt. Hierbei wurde der Testorganismus *Desmodesmus subspicatus* CHODAT in Form einer exponentiell wachsenden Kultur unterschiedlichen Konzentrationen einer Testsubstanz ausgesetzt. Es wurde die Wachstumshemmung anhand der *in-vivo*-Chlorophyll-Fluoreszenz über einen Zeitraum von 72 Stunden in einem Messintervall von 24 h aufgezeichnet.

Des Weiteren wurde ein Daphnienimmobilisationstest durchgeführt. Daphnien können durch Inhaltsstoffe von Testsubstanzen geschädigt werden. Da der Tod nicht mit einfachen Mitteln festgestellt werden kann, wird der Verlust der Schwimmfähigkeit als Schädigung angesehen. Unter den Testbedingungen der DIN 38412 Teil 30 (1989) und der ISO 6341 (1996) wurde die Konzentration an Testsubstanz bestimmt, die innerhalb von 24 h die Immobilisierung von 50 % der eingesetzten Süßwasserkrebse der Art *Daphnia magna* STRAUS hervorgerufen hat.

Das genotoxische Potential der Probe wurde mit dem umu-Test bestimmt. Mithilfe des umu-Tests gemäß ISO 13892 (2000), des NM2009-Tests und des SOS-Chromotests kann die genotoxische Wirkung einer Substanz auf Mikroorganismen bestimmt werden. Messparameter ist hierbei die Aktivität bestimmter Reparaturgene. Sie sind Bestandteil der SOS-Antwort, die als Reaktion auf schwere DNA-Schäden eingeleitet wird und die Replikation über DNA-Schäden hinweg um den Preis einer erhöhten Mutationsrate ermöglicht. Die Ergebnisse der Tests können nicht ohne weiteres auf Eukaryonten übertragen werden, da dem bakteriellen Organismus die metabolisierenden Enzyme fehlen. Durch den Einsatz von Enzymen der Rattenleber (S9-Mix) kann allerdings eine metabolische Aktivierung durchgeführt werden und somit eukaryontische Stoffwechsellleistungen simuliert werden. Jeder Test wurde daher in zwei Ansätzen mit und ohne metabolische Aktivierung durchgeführt.

Umu-Test: Teststamm *Salmonella choleraesius subspec choleraesius* (früher: *Salmonella typhimurium*) TA 1535/pSK1002; NM2009-Test: Teststamm *Salmonella typhimurium* NM2009, auch als *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002/pNM12.

3.3.2 Mikrobiologische Untersuchungen

Die mikrobiologische Testbatterie umfasste die Bestimmung der in den Proben vorhandenen Kolonien bildenden Einheiten (KBE) für *E. coli* bzw. coliforme Bakterien, für Enterokokken (Fäkalstreptokokken) sowie für sulfitreduzierende, anaerobe Sporenbildner (im wesentlichen *Clostridium spp.*)

Zur Erfassung vorhandener *E. coli* bzw. Coliformer Keime erfolgte eine Beimpfung von Tergitol-7-Agar mit 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). Dieser Agar ist ein Selektivnährboden für Coliforme in Nahrungs- und Wasserproben. Basierend auf einem Chapman-Agar ermöglicht die Addition von TTC eine frühere Bestimmung und Identifikation von *E. coli* und *Enterobacter aerogenes*. Tergitol-7 unterbindet das Wachstum von Gram positiven Keimen und minimiert störendes Wachstum von *Proteus*. Die beimpften Platten wurden bei 35°C für genau 24 Stunden inkubiert. Hiernach erfolgte die Identifikation der Zielkeime und eine entsprechende Auszählung. (Verwendeter Agar: OXOID, BNR. CM 0793).

Die Untersuchung auf Enterokokken erfolgte mittels Membranfiltration von 100 ml der Probe und anschließendem luftblasenfreiem Auflegen der Membran auf Enterokokken-Selektiv-Agar nach "Slanetz und Bartley". Die Inkubationszeit betrug genau 48 Stunden bei 37°C. Dabei wurde die Gram-negative Begleitflora durch Natriumazid gehemmt. TTC wurde von Enterokokken zu einem roten Formazan reduziert. Anschließend wurden die rosaroten bis braunen Kolonien (Enterokokken) ausgezählt. (Verwendeter Agar: Bile Esculin Azid Agar, DIFCO, BNR. 0525-17).

Die sulfitreduzierenden, anaeroben Sporenbildner können auf mCP-Agar kultiviert und bestimmt werden. Zugewetztes Phenolphthaleindiphosphat dient als Substrat für die Detektion von saurer Phosphatase, die von Clostridien genutzt wird. Eine Clostridien-Kultur auf dem mCP-Agar erscheint dann gelb und ausgefranst. Nach dem Bedampfen mit Ammoniak für etwa eine halbe Minute erfolgt eindeutiger Farbumschlag zu knallrot bis rosa-rot. Die beimpften Agar-Platten wurden unter entsprechend anaeroben Inkubationsbedingungen für 2 Tage bei 44°C bebrütet und anschließend mit Ammoniak bedampft. Die Identifikation und Auszählung erfolgte direkt danach.

4 Laborversuche

4.1 Aktinometrische Messungen

Um die Energie zu bestimmen, die durch die verwendeten Strahler in das bestrahlte Medium übertragen werden, wurden aktinometrische Messungen durchgeführt. Ein Aktinometer ist ein chemisches System, welches eine lichtinduzierte Reaktion durchläuft. Über die Reaktionsrate des Aktinometers kann dabei auf den einfallenden Photonenfluss geschlossen werden. Entscheidend ist dabei, dass die Quantenausbeute (Φ_λ) des Aktinometers bekannt ist. Diese beschreibt, wie viele Moleküle durch absorbierte Photonen umgesetzt werden (Formel (4-1)).

$$\Phi_\lambda = \frac{dn/dt}{\Phi_p^{abs}} = \frac{\text{Anzahl umgesetzter Moleküle}}{\text{Anzahl absorbierter Moleküle}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{Einstein}} \right] \quad (4-1)$$

Durch Umstellen von Formel (4-1) kann auf den Absorbierten Photonenstrom (Φ_p^{abs}) geschlossen werden. Unter Anwendung von Formel (4-2) kann dann aus dem absorbierten Photonenstrom und der Absorption (A) der in das System eintretende Photonenstrom (Φ_0) ermittelt werden.

$$\Phi_p^{abs} = \Phi_0 \cdot (1 - 10^{-A}) \left[\frac{\text{Einstein}}{\text{s}} \right] \quad (4-2)$$

Als Aktinometer wurde Uridin eingesetzt, welches ein etablierter Aktinometer mit guter Datenlage ist, der sowohl über den gesamten UV-C-Bereich als auch bei der von dem kurzwelligen Strahler ausgestrahlten Wellenlänge Licht absorbiert (KUHN et al., 2004).

4.1.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Für die Versuche wurden Uridin-Reinstwasser-Lösungen mit 30 mg_{Uridin}/l hergestellt. Der jeweils untersuchte Reaktor wurde mit der Lösung gefüllt. Es wurden ein Nieder- und ein Mitteldruckstrahler (Fa. Heraeus) eingesetzt. Diese wurden außerhalb des Reaktors eingebrannt, um Verfälschungen durch deren Aufwärmphase zu vermeiden. Vor dem Eintauchen des jeweiligen Strahlers wurde eine Nullprobe gezogen. Nach dem Eintauchen des Strahlers wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Proben gezogen, die photometrisch analysiert wurden.

Darüber hinaus wurde eine Uridin-Lösung mit einem kurzwelligen Strahler (Philips) bestrahlt. Dieses geschah in einem Durchflussreaktor, durch welchen die Uridin-Lösung mittels einer Membranpumpe geleitet wurde. Die jeweiligen Versuchsanordnungen glichen denen der Abwasseruntersuchungen.

4.1.2 Ergebnisse

Beispielhaft ist das Absorptionsspektrum des Uridins für verschiedene Zeitpunkte für einen Versuch mit einem Mitteldruckstrahler in Bild 4-1 dargestellt. Bei diesem Batchversuch wurde eine Uridin-Lösung bestrahlt und zu verschiedenen Zeitpunkten wurde eine Probe gezogen. Von den Proben wurde jeweils das Wellenlängenspektrum erfasst. Deutlich zu erkennen ist, dass mit fortschreitender Reaktion die Absorption bei 262 nm abnimmt. Dieses wird durch eine Photohydratation des Uridins verursacht.

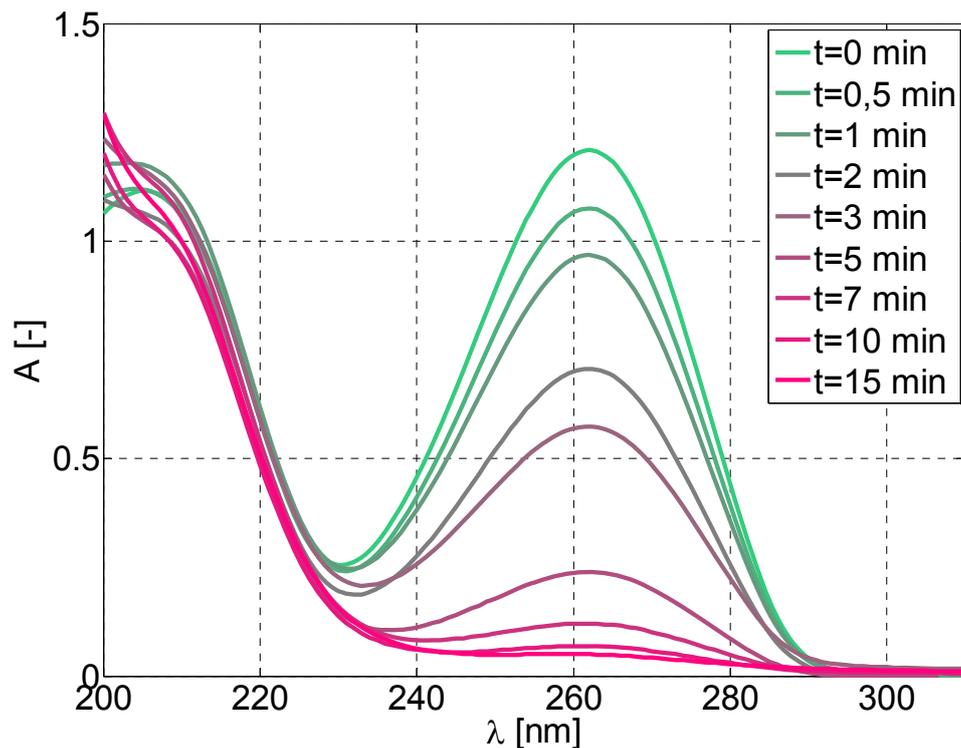


Bild 4-1: Absorptionsspektrum des Uridins während eines Versuches mit einem Mitteldruckstrahler (TQ150) mit $c_0 = 30 \text{ mg}_{\text{Uridin}}/\text{l}$ und 20°C

Aus der Abnahme der Absorption von Uridin bei 262 nm kann mit Hilfe der Formeln (4-1) und (4-2) der in das System einfallende Photonenstrom berechnet werden. Aus dem Photonenstrom kann wiederum die Strahlungsleistung P berechnet werden, die im UV-Bereich in das Reaktorsystem eingetragen wird (LINDEN und DARBY, 1997). Diese betrug für den Niederdruckstrahler 4,5 W, für den Mitteldruckstrahler 8 W und für den kurzwelligen Strahler 1,5 W. Anhand der Strahlungsleistung, der Reaktorgeometrie und des SAK für die entsprechende Wellenlänge kann die Bestrahlung berechnet werden. Nach dem Lambertschen Gesetz nimmt dabei die Bestrahlung durch die Absorption ab (Bild 4-2).

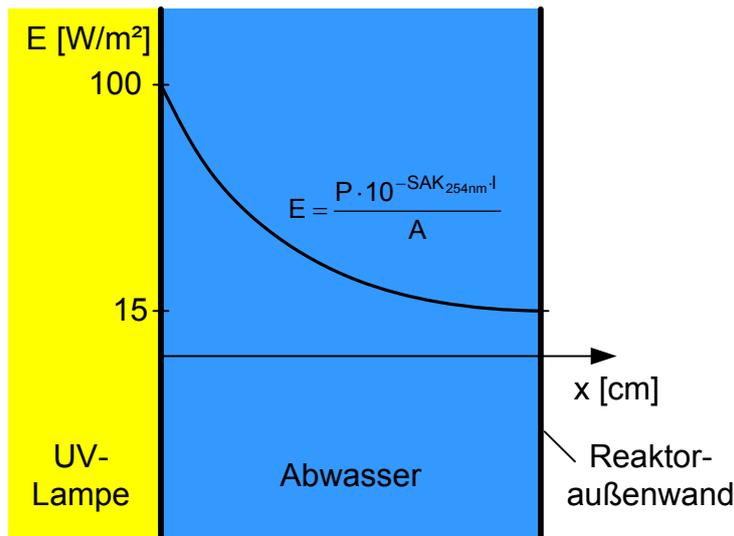


Bild 4-2: Bestrahlungsstärke des Niederdruckstrahlers im Laborreaktorsystem

Bedingt durch das verwendete Reaktorsystem ist allerdings nur eine ungenaue Berechnung der Bestrahlung möglich. Im Folgenden wird die Strahlungsleistung daher nach Formel (4-3) auf das behandelte Volumen bezogen, um somit mit einer weniger fehlerbehafteten Größe arbeiten zu können.

$$H = \frac{P \cdot t}{V} \left[\frac{J}{l} \right] \tag{4-3}$$

Tabelle 4-1 fasst die Strahlungsphysikalischen Größen der verwendeten Strahler zusammen.

Tabelle 4-1: Strahlungsphysikalische Größen der verwendeten Strahler, durch aktinometrische Messungen ermittelt (SAK_{254nm} = 15,5 m⁻¹, SAK_{193nm} = 353 m⁻¹)

	Niederdruckstrahler (TNN15/32, Heraeus)	Mitteldruckstrahler (TQ150, Heraeus)	Kurzweelliger Strahler (Philips)
Strahlungsleistung P [W]	4,5	8	1,5
Bestrahlungsstärke E [w/m ²] Grenzschicht Lampe/Flüssigkeit	105	7234	121
Bestrahlungsstärke E [w/m ²] Grenzschicht: Flüssigkeit/Reaktoraußenwand	16	-	9·10 ⁻⁵
Bestrahlung H ₀ [J/m ²] t = 5 min Grenzschicht: Flüssigkeit/Reaktoraußenwand	31.600	56.200	36.400
Bestrahlung H ₀ [J/m ²] t = 5 min Grenzschicht: Flüssigkeit/Reaktoraußenwand	4.800	-	0,03
Volumenbezogene Bestrahlung H [J/l] t = 5 min	540	960	1.000

4.2 Kurzwellige UV-Bestrahlung (Vakuum-UV)

4.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuche wurden in einem Rohrreaktor durchgeführt, der von unten nach oben durchströmt wurde (Bild 4-3). Der Reaktor mit einem Volumen von 450 ml wurde dabei im Durchlauf betrieben. Das zu bestrahlende Wasser wurde mit einer Membranpumpe (Fa. Prominent) aus einem Vorlagebehälter durch den Reaktor gepumpt und so lange im Kreis gefahren, bis die gewünschte Bestrahlungszeit erreicht wurde.

In dem Reaktor befand sich ein kurzwelliger UV-Strahler (Fa. Philips), der bei 193 nm UV-Licht emittierte. Das zu bestrahlende Wasser wurde dem Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Essen-Süd entnommen.

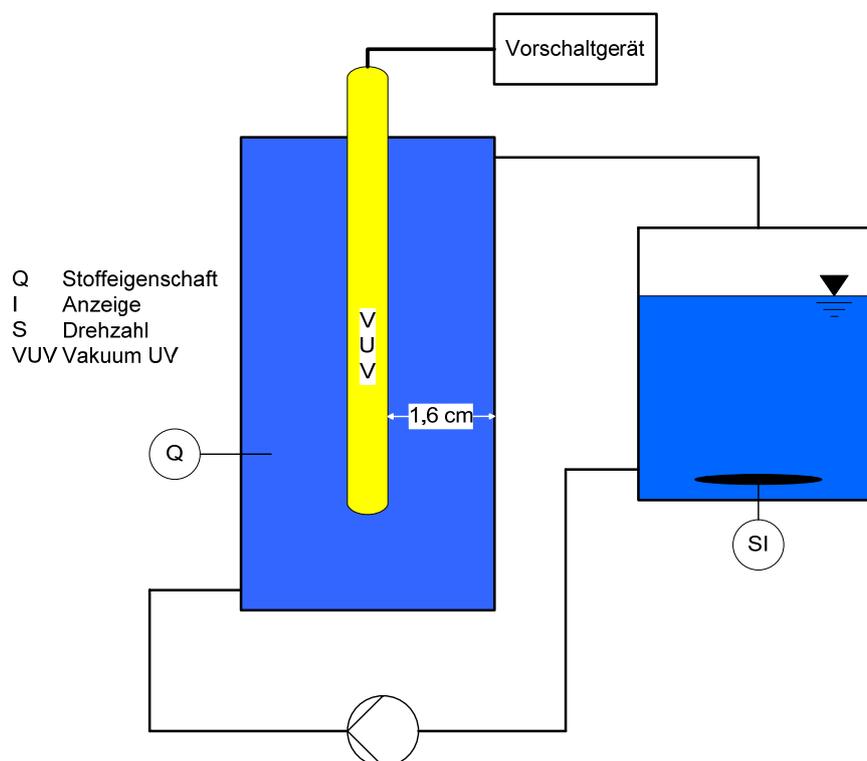


Bild 4-3: Laborreaktorsystem für die Versuche mit kurzwelliger UV-Bestrahlung

4.2.2 Ergebnisse

Bei der Behandlung des Abwassers des Ablaufs der Kläranlage Essen-Süd mit kurzwelliger UV-Bestrahlung war der DOC der Proben nach den jeweiligen Versuchen leichten Schwankungen ausgesetzt. Diese wichen bis zu 20 % von der Nullprobe mit einem DOC von 6,8 mg/l ab. Nur bei einer Analyse wurde eine sehr starke Abweichung zwischen dem DOC-Wert einer bei 2,7 kJ/l behandelten Probe und der Nullprobe festgestellt. Diese Abweichung wurde wahrscheinlich durch eine Verunreinigung der Probe verursacht, was durch das

Ergebnis der zweiten Messung bei 2,7 kJ/l unterstützt wird. Bild 4-4 veranschaulicht, dass der DOC nach einer Bestrahlung im kurzwelligen UV-Bereich relativ konstant bleibt. Gehaltvolle Aussagen bezüglich des Einflusses einer kurzwelligen UV-Bestrahlung auf den DOC können somit nicht getroffen werden.

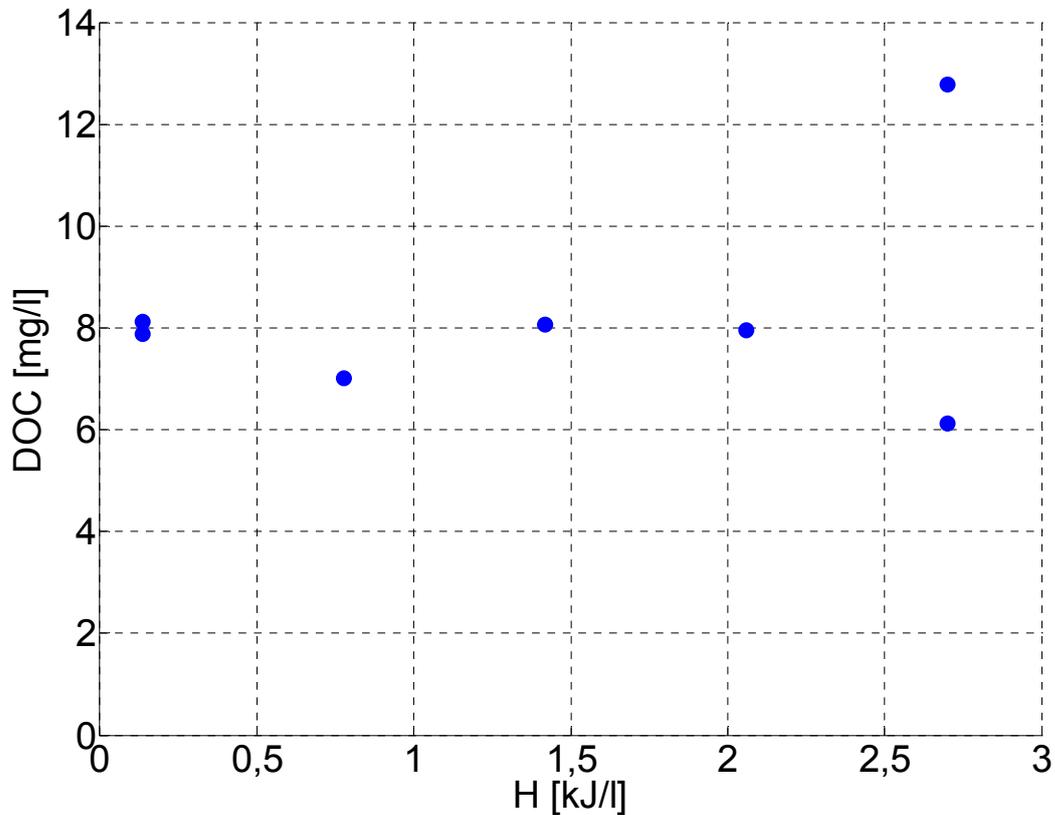


Bild 4-4: DOC-Konzentrationen von Wasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer kurzwelliger UV-Bestrahlung ($\text{DOC}_0 = 6,8 \text{ mg/l}$)

Weiterhin wurden die Diagnostika Amidotrizoesäure und Iopamidol und der Komplexbildner EDTA untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 4-5 dargestellt. Für EDTA lag die Bestimmungsgrenze bei $1 \mu\text{g/l}$, wodurch der Umsatz bei einer Anfangskonzentration von ca. $10 \mu\text{g/l}$ rechnerisch bei maximal 90 % lag. Dieser wurde, bis auf abweichende Werte bei kurzwelligen Bestrahlungen von 0,8 und 2,7 kJ/l, jederzeit erreicht. Somit ist ein sehr guter Umsatz von EDTA mit Strahlung bei 193 nm zu erwarten.

Die iodierten Diagnostika Amidotrizoesäure und Iopamidol wurden ab einer kurzwelligen Bestrahlung von 1,4 kJ/l sehr gut umgesetzt. Hier zeigte sich - wie zu erwarten - ein mit ansteigender kurzwelliger Bestrahlung ansteigender Umsatz.

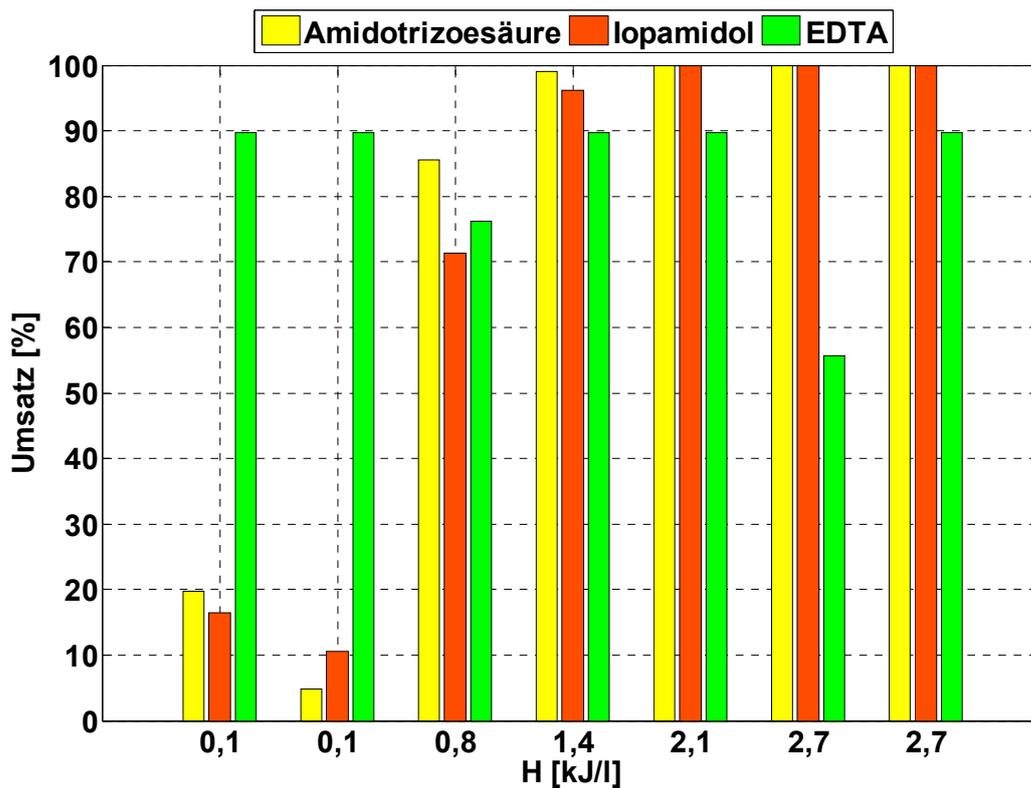


Bild 4-5: Umsätze von Diagnostika und Komplexbildner durch kurzwellige UV-Bestrahlung. Die Bestimmungsgrenze für EDTA (1 µg/l) wurde bei 90 % Umsatz erreicht.

Auf Grundlage der in Bild 4-5 dargestellten Ergebnisse wurde eine Optimierung der Versuchseinstellungen vorgenommen. Hierzu wurde mit einer Wunschfunktion (desirability function) gearbeitet (DERRINGER und SUICH, 1980).

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_n)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \tag{4-4}$$

mit:

D Desirability (Erwünschtheit) [-]

d_i Erwünschtheit der einzelnen Systemantworten [-]

Dabei wird jede Systemkomponente, in diesem Fall die betrachteten Spurenstoffkonzentrationen und die eingesetzte UV-Bestrahlung, in einen Wunschwert d_i transformiert. Die d_i-Werte liegen zwischen null und eins. Wird das angestrebte Ergebnis vollständig erreicht, ist d_i=1. Wird das angestrebte Ergebnis verfehlt, wird d_i zu null. Aus der Kombination der d_i's wird numerisch der höchste zu erzielende Wert für D_i ermittelt. Für die Optimierung

wird für jedes d_i definiert, ob dieses z. B. minimiert oder maximiert werden soll. Darüber hinaus können sie unterschiedlich stark gewichtet werden. Das Ergebnis der Optimierung für die Versuche mit kurzwelliger UV-Bestrahlung ist in Bild 4-6 dargestellt. Dabei wurde festgesetzt, dass die Spurenstoffkonzentrationen zu minimieren waren. Zusätzlich sollte der Einsatz an UV-Licht minimiert werden. Die Minimierung des Einsatzes von UV-Licht wurde fünffach gewichtet und die Minimierung der Spurenstoffe dreifach, um eine möglichst kostengünstige Dosierung zu erhalten. Als optimale Dosierung ergaben sich nach der numerischen Berechnung eine Bestrahlung von 0,87 kJ/l, was einem Energieeintrag von 4,8 kWh/m³ entspricht.

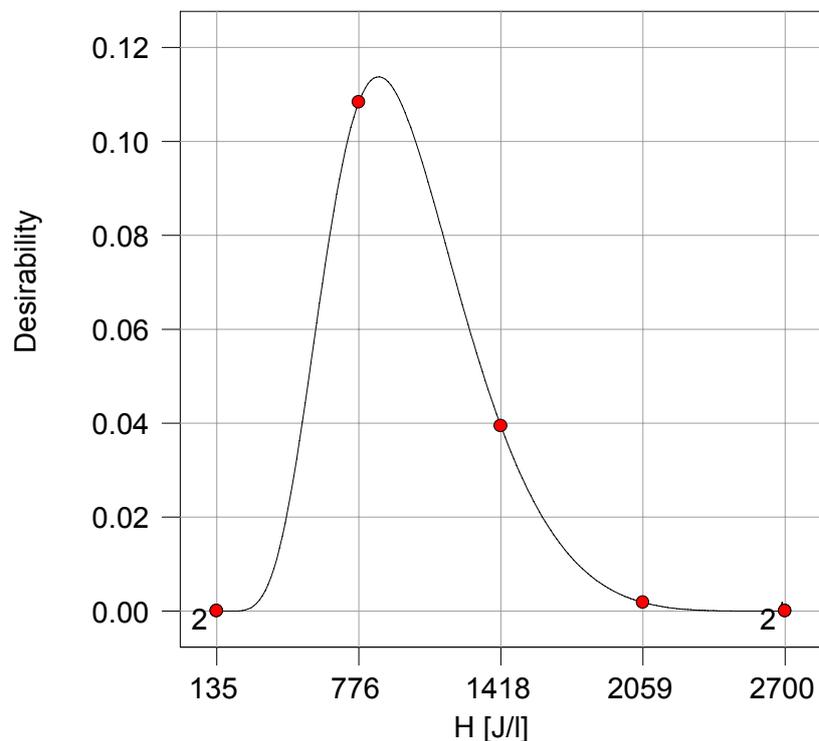


Bild 4-6: Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit einer kurzwelliger UV-Bestrahlung

Die benötigte Energie für einen jeweiligen 90 %-igen Stoffumsatz wurde ebenfalls numerisch berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 dargestellt. Die ermittelten EE/O-Werte liegen dabei im Bereich der durch die Literaturrecherche gefundenen EE/O-Werte für eine Behandlung mit UV-Bestrahlung. Es wird deutlich, dass die untersuchten Stoffe durch kurzwellige UV-Bestrahlung sehr gut umsetzbar sind, dass bei der Lampenentwicklung aber noch Spielraum besteht, um die Prozesse energetisch günstiger ablaufen lassen zu können.

Tabelle 4-2: Energieverbrauch für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch eine kurzwellige UV-Bestrahlung. Verwendete Größe: 30 W (Leistungsaufnahme des kurzwelligen Strahlers).

Gruppe	Leitsubstanz	H [kJ/l]	EE/O [kWh/m ³]
Diagnostika	Amidotrizoensäure	0,86	4,78
	Iopamidol	0,89	4,94
Komplexbildner	EDTA	0,1	0,75

4.3 UV-Bestrahlung + Zugabe von Wasserstoffperoxid

4.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Alle Versuche wurden mit dem Abwasser einer Stichprobe aus dem Ablauf der Kläranlage Essen-Süd durchgeführt. Dieses wurde portionsweise eingefroren und nach Bedarf aufgetaut. Die Versuche wurden in einem Batch-Reaktor mit eingetauchter Lampe durchgeführt (Bild 4-7). Zu Beginn des jeweiligen Versuchs wurde der Reaktor mit Wasser des Ablaufes der Kläranlage Essen-Süd gefüllt und der Rührer eingeschaltet. Um die gewünschte Konzentration an Wasserstoffperoxid einzustellen stand 30 %-iges Wasserstoffperoxid (Fa. Merck) zur Verfügung. Nach Zugabe der benötigten Wasserstoffperoxidmenge wurde mit dem Eintauchen der Lampe die Reaktion gestartet.

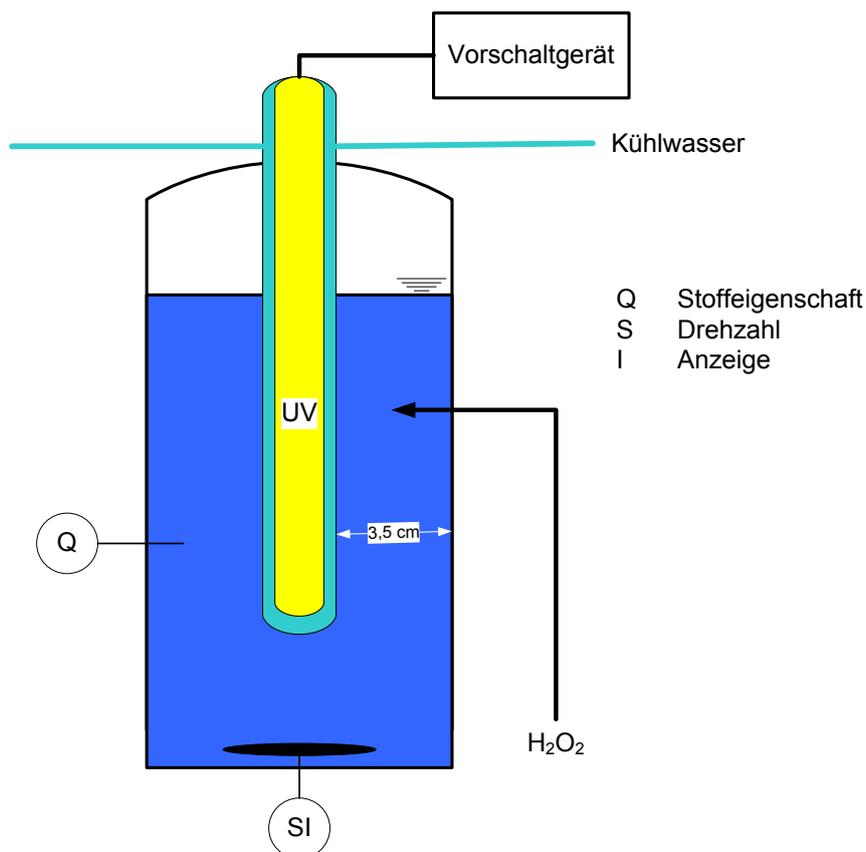


Bild 4-7: Laborreaktorsystem für Versuche mit UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid

Zum Beenden der Reaktion wurde die Lampe ausgeschaltet und Natriumsulfit (Na_2SO_3) zur Umwandlung überschüssigen Oxidationsmittels hinzugefügt. Zur Überprüfung, ob noch Oxidationsmittel vorlag, wurde Kaliumiodid-Stärke-Papier (Fa. Merck) verwendet.

Für die Versuche standen ein Niederdruck- und ein Mitteldruckstrahler (Fa. Heraeus) zur Verfügung. Bei Verwendung des Mitteldruckstrahlers musste das den Strahler fassende Tauchrohr gekühlt werden. Hierzu wurde Leitungswasser verwendet.

Die einzusetzenden Wasserstoffperoxid-Konzentrationen und die einzusetzende Lampe wurden in Vorversuchen bestimmt. Dabei wurde der TOC-Umsatz des Probenwassers mit verschiedenen Wasserstoffperoxid-Konzentrationen untersucht. Der einzusetzende Konzentrationsbereich wurde dabei auf 10-170 $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{l}$ bestimmt. Des Weiteren wurden in Vorversuchen mit dem Niederdruckstrahler bei gleicher Bestrahlungsenergie ähnliche Pharmaka-Umsätze wie mit dem Mitteldruckstrahler erzielt. Da der Niederdruckstrahler zudem eine geringere Leistungsaufnahme als der Mitteldruckstrahler besitzt, wurden alle weiteren Versuche mit dem Niederdruckstrahler durchgeführt.

Für die öko- und genotoxikologischen Untersuchungen wurden die behandelten Proben direkt nach Ende des Versuches vom Reaktor in ein gereinigtes, sterilisiertes Probengefäß überführt und auf 4°C gekühlt. Die Probengefäße wurden unter Eiskühlung zum Institut für Hygiene und Umweltmedizin gebracht. Ohne Unterbrechung der Kühlkette erfolgten die öko- und genotoxikologischen Untersuchungen sowie die Bestimmung der mikrobiellen Aktivitäten ausgewählter Keime am selben Tag.

Es wurden Algenwachstumshemmtests mit *Desmodesmus subspicatus*, Daphnienimmobilisationstests und umu-Test durchgeführt. Die mikrobiologische Testbatterie umfasste die Bestimmung der in den Proben vorhandenen Kolonien bildenden Einheiten (KBE) für *E. coli* bzw. coliforme Bakterien, für Enterokokken (Fäkalstreptokokken) sowie für sulfitreduzierende, anaerobe Sporenbildner (im wesentlichen *Clostridium spp.*).

4.3.2 Ergebnisse

Die Versuche mit UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid wurden mit variierenden Bestrahlungen und Wasserstoffperoxid-Konzentrationen durchgeführt. Dabei blieb die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs weitgehend konstant (Bild 4-8).

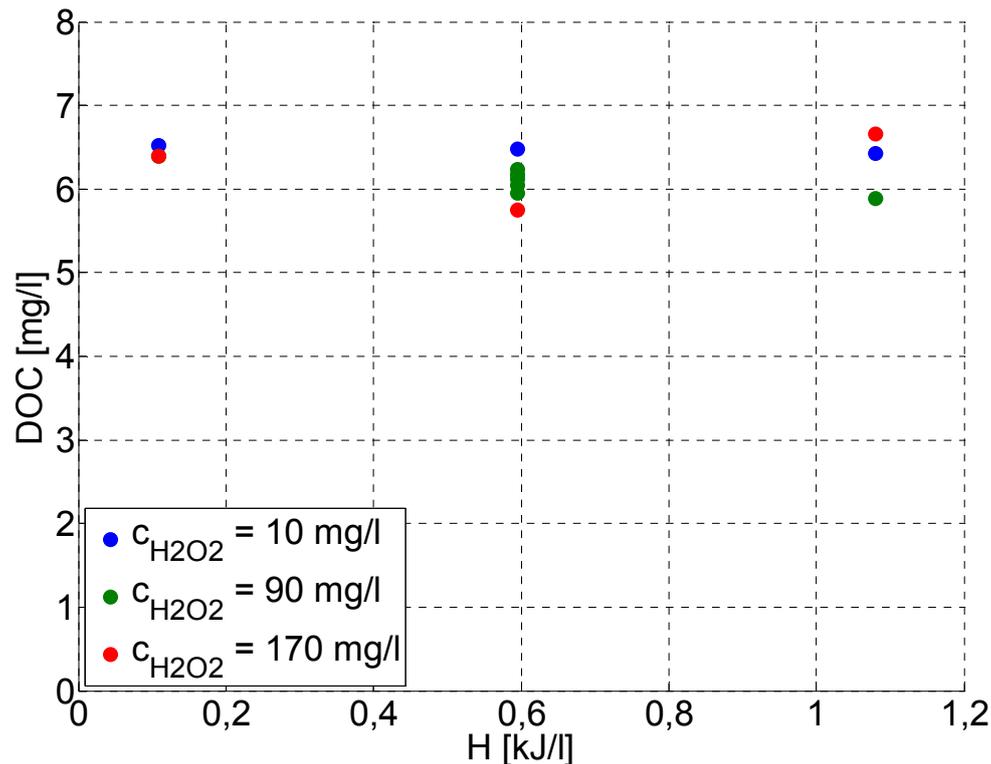


Bild 4-8: DOC-Konzentrationen von Wasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid ($\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/l}$)

Die Versuchsergebnisse der Behandlung des Probenwassers für die Spurenstoffe sind nach den behandelten Stoffgruppen aufgeteilt dargestellt. Zum einen sind Pharmaka, wobei Diagnostika zu den Pharmaka gezählt werden, und zum anderen Industriechemikalien zusammengefasst. Bild 4-9 zeigt die Ergebnisse der Behandlung von Pharmaka. Die Abbildung zeigt die Umsätze der Spurenstoffe bei drei verschiedenen UV-Bestrahlungen und bei jeweils drei verschiedenen Wasserstoffperoxid-Konzentrationen. Die eingesetzten Wasserstoffperoxid-Konzentrationen liegen zwischen 10 und 170 mg/l und die eingesetzten Bestrahlungen liegen zwischen 0,1 und 1 kJ/l. Metoprolol, Sulfamethoxazol und Carbamazepin weisen wie erwartet einen steigenden Umsatz mit steigender Wasserstoffperoxid-Dosierung bzw. UV-Bestrahlung auf. Dabei steigen die Umsätze von 10 % für Metoprolol bei der niedrigsten Dosierung auf über 90 % für alle Pharmaka bei steigender Oxidationsmittel-Dosierung. Diclofenac wurde bei jeder getesteten Einstellung zu über 90 % umgesetzt. Die Diagnostika wurden bei jeder getesteten Einstellung zu über 80 % umgesetzt. Der Literaturstudie zufolge erweist sich Amidotrizoesäure in Trinkwasser bei Wasserstoffperoxid-Konzentrationen von 1 g/l als sehr gut umsetzbar (siehe Tabelle 2-5). Die Ergebnisse in Bild 4-9 zeigen, dass in Abwasser schon bei einer 100-mal geringeren Wasserstoffperoxid-Konzentration ein gleichwertiger Umsatz erzielt wurde. Insgesamt kann für die Pharmaka

und Diagnostika eine sehr gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den in der Literatur gefundenen Werten festgehalten werden. So wurde z. B. für Carbamazepin in der Literatur bei einer Wasserstoffperoxid-Konzentration von 170 mg/l und eine Bestrahlung von 2 Minuten in Reinstwasser ein Umsatz von über 85 % erzielt. Bei gleicher Wasserstoffperoxid-Dosierung und einer Bestrahlungszeit von 1 Minute in Abwasser wurde bei diesen Versuchen ein Umsatz von über 80 % erzielt. Alle Pharmaka erweisen sich nach der Literaturstudie als gut bis sehr gut umsetzbar. Dieses Ergebnis konnte durch die Versuche mit einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid bestätigt werden.

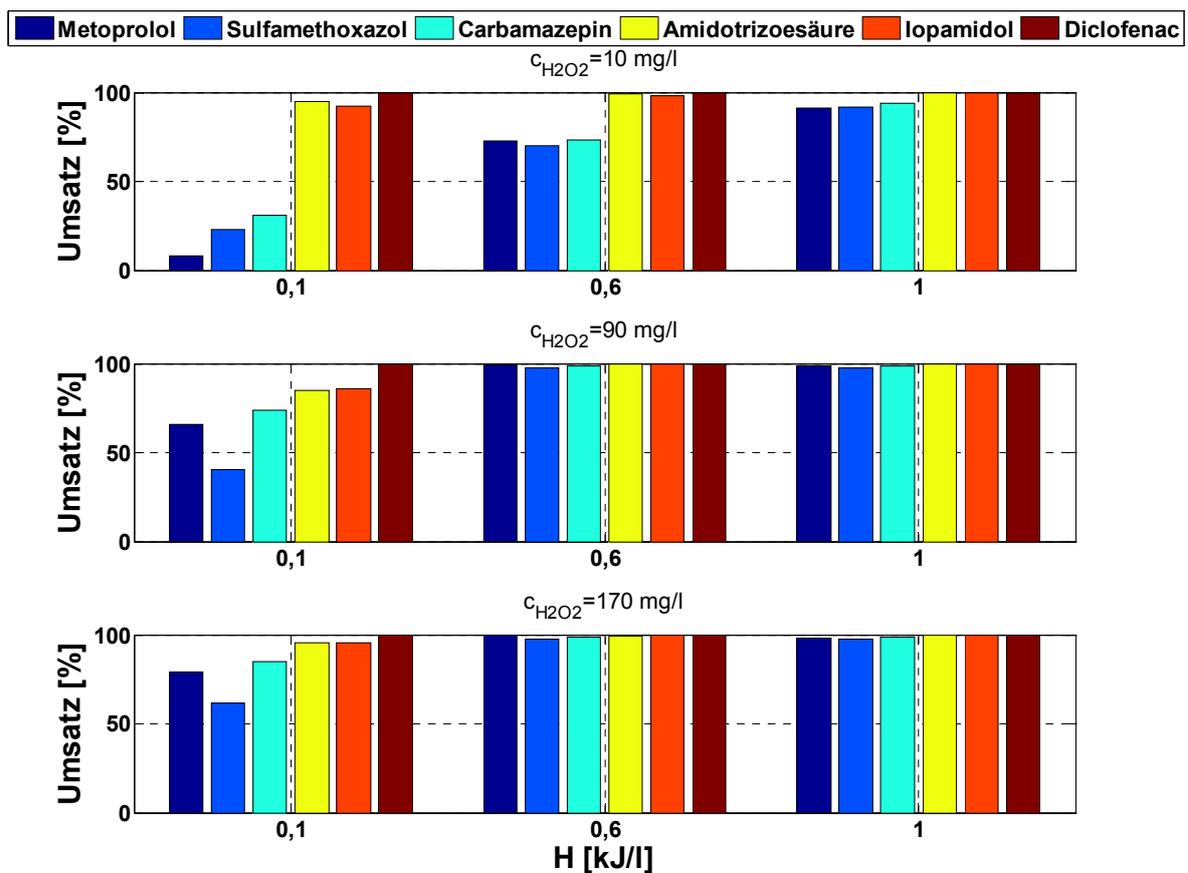


Bild 4-9: Umsätze von Pharmaka nach einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid

Die Ergebnisse für die Behandlung der Industriechemikalien sind in Bild 4-10 dargestellt. Für Benzotriazol und Bisphenol A wurden abhängig von den eingesetzten Oxidationsmittelmengen Umsätze von 40 bis über 90 % erreicht. Für EDTA und TCPP schwankten die Umsätze zwischen 32 und 47 % bzw. 38 und 63 %. Dabei ist zu beachten, dass für EDTA die Bestimmungsgrenze einen rechnerisch limitierten Umsatz zur Folge hatte. Die Bestimmungsgrenze für EDTA lag bei 1 $\mu\text{g/l}$, was bei einer Anfangskonzentration von ca. 1,8 $\mu\text{g}_{\text{EDTA}}/\text{l}$ zu einem maximal erreichbaren Umsatz von ca. 45 % führt. Den in Bild 4-10

dargestellten Umsätzen von ca. 45 % für EDTA entsprechen also Konzentrationen von $\leq 1 \mu\text{g}_{\text{EDTA}}/\text{l}$. Eine Bewertung und ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit dem in der Literatur gefundenen Wert für EDTA gestalten sich daher schwierig. Es bleibt festzuhalten, dass mit jeder untersuchten Einstellung ein EDTA-Umsatz von über 30 % erzielt wurde. So wurden für die durch UV-Licht und Wasserstoffperoxid prinzipiell gut umsetzbaren Pharmaka bei geringen Dosierungen von Wasserstoffperoxid teilweise geringere Umsätze als für EDTA erreicht. Auch der gefundene Literaturwert lässt eine gute Abbaubarkeit erwarten. Für TCPP und Benzotriazol wurden keine Literaturangaben für eine UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid gefunden. Die hier ermittelten Ergebnisse zeigen für Benzotriazol einen Umsatz von 40 bis über 99 %. Der Umsatz von TCPP lag zwischen 38 und 65 %. Bisphenol A konnte, ähnlich wie Benzotriazol, weitestgehend umgesetzt werden, wobei der Umsatz dabei zwischen 45 und über 90 % lag.

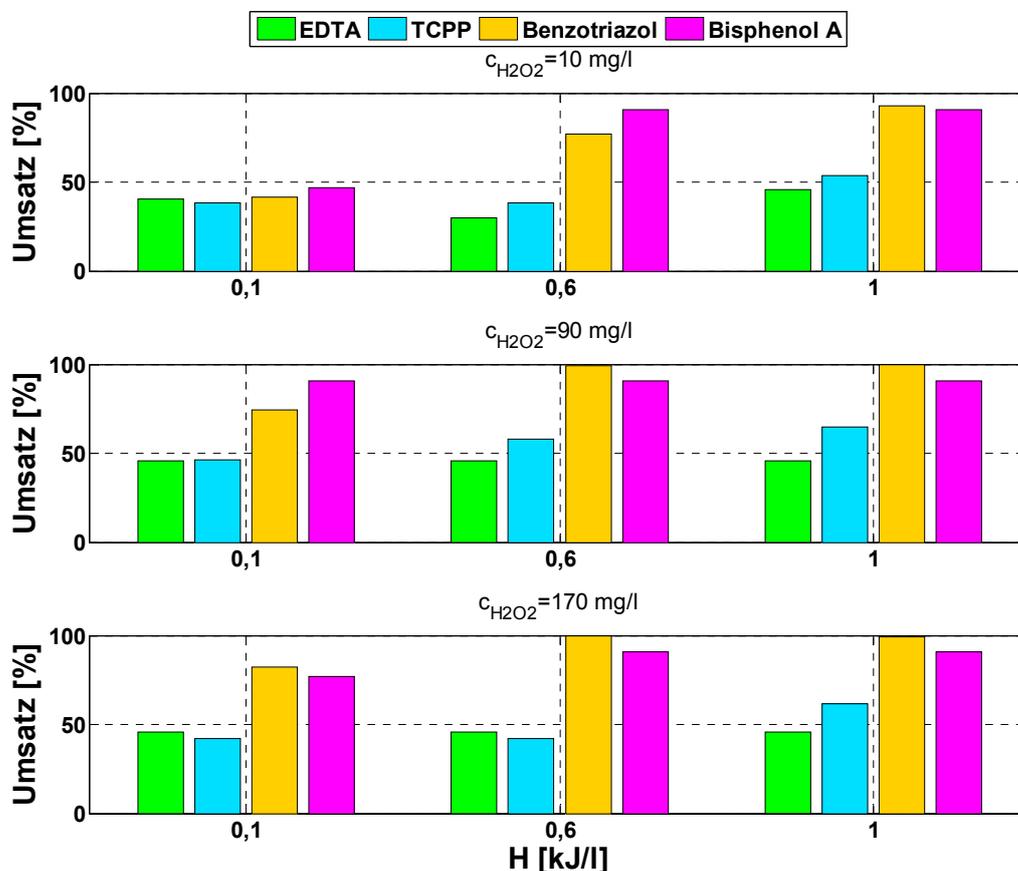


Bild 4-10: Umsätze von Industriechemikalien nach einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Die Bestimmungsgrenze für EDTA ($1 \mu\text{g}/\text{l}$) wurde bei 45 % Umsatz erreicht.

Als zusätzliche Substanzen wurden Ritalin und Ritalinsäure während der Versuche gemessen. Ritalin konnte in keiner Probe detektiert werden. Der Abbau von Ritalinsäure erwies sich als problemlos, so dass nach einer Behandlung durch UV-Bestrahlung und der

Zugabe von Wasserstoffperoxid in der Regel die Bestimmungsgrenze von 10 ng/l erreicht wurde.

Auf Grundlage der in Bild 4-9 und Bild 4-10 dargestellten Ergebnisse wurde eine numerische Optimierung der Versuchseinstellungen vorgenommen. Das Ergebnis der Optimierung für die Versuche mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid ist in Bild 4-11 dargestellt. Dabei wurde festgesetzt, dass die Spurenstoffkonzentrationen zu minimieren sind. Zusätzlich soll der Einsatz an UV-Licht und Wasserstoffperoxid möglichst gering sein. Die Minimierung des Einsatzes von UV-Licht und Wasserstoffperoxid wurde stärker gewichtet, als die Minimierung der Spurenstoffe, um eine möglichst kostengünstige Dosiermenge zu erhalten, wobei ein Spurenstoffumsatz von 90 % erzielt werden sollte. In die Desirability ging jeder Spurenstoff somit dreifach, die UV-Bestrahlung und das Wasserstoffperoxid jeweils fünffach ein. Als optimale Dosierung ergaben sich nach der numerischen Berechnung eine Bestrahlung von 0,36 kJ/l und eine Wasserstoffperoxid-Konzentration von 31,5 mg/l, was einem Energieeintrag von 0,64 kWh/m³ entspricht. Der sich ergebende Wert für die Desirability D von 0,34 kommt durch die aufgestellten Bedingungen zustande, die sowohl einen maximalen Spurenstoffumsatz als auch einen niedrigen Einsatz von UV-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid vorsieht. Da sich beides gegenseitig ausschließt, ist das Erreichen einer hohen Desirability ausgeschlossen.

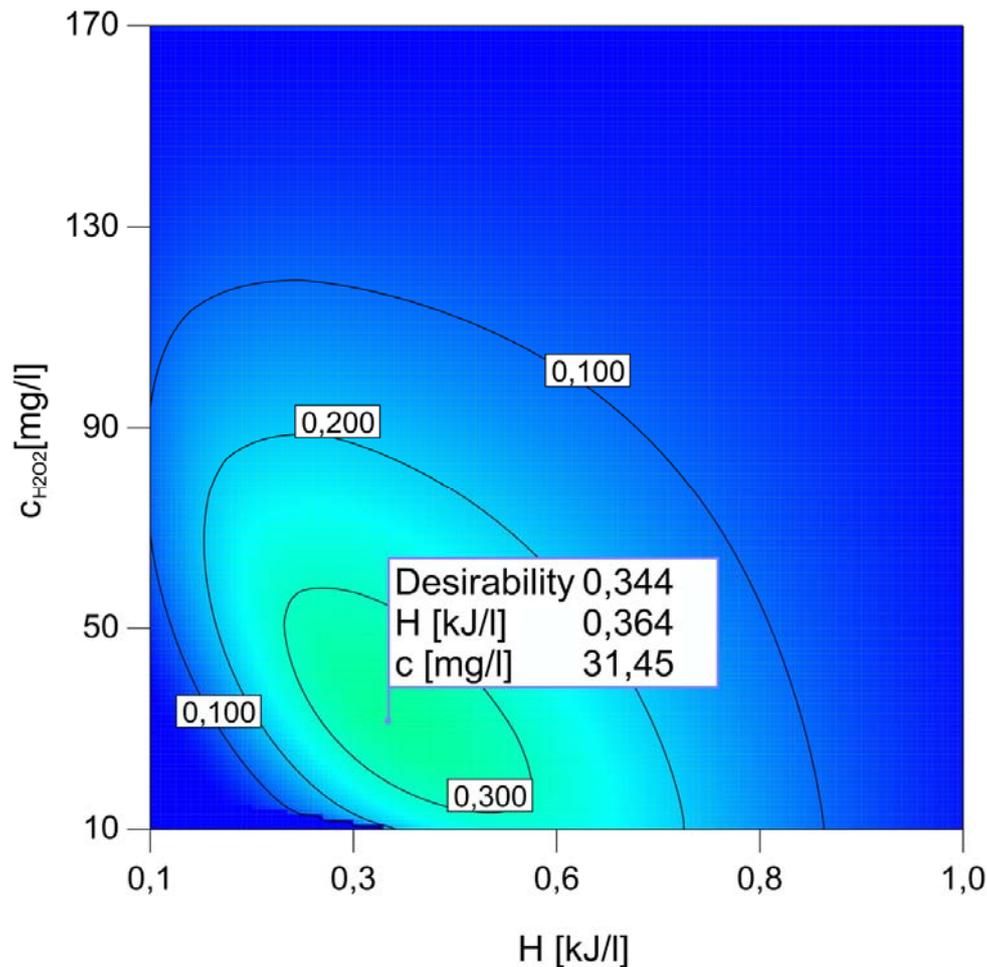


Bild 4-11: Ergebnis der numerischen Optimierung der Versuche mit einer UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Angegebene Zahlenwerte beziehen sich auf die Desirability D.

Zur Überprüfung der numerisch ermittelten optimalen Dosierung wurden jeweils frische Proben des Ablaufs der Nachklärung bzw. des Schönungsteiches der Kläranlage Essen-Süd mit den ermittelten Dosiermengen behandelt (Tabelle 4-3). Die Werte für TCPD sind nicht dargestellt, da die Messungen widersprüchliche Resultate ergaben. Für EDTA konnten aufgrund zu geringer Ausgangskonzentrationen im jeweiligen Abwasser, die unter der Bestimmungsgrenze lagen, keine Werte ermittelt werden. Es zeigt sich deutlich, dass mit den numerisch ermittelten Einstellungen ein weitgehender Umsatz der untersuchten Stoffe in beiden untersuchten Abwässern stattfand. Ein Einfluss der Vorreinigung kann aufgrund der sehr guten Umsatzwerte nicht festgestellt werden. Das Ergebnis der Optimierung kann somit als erfolgreich gewertet werden.

Tabelle 4-3: Umsatz von Leitsubstanzen mit optimierten Dosiermengen durch UV-Bestrahlung (0,36 kJ/l) und Zugabe von Wasserstoffperoxid (31,5 mg/l)

Gruppe		Leitsubstanz	Umsatz [%]	
			Ablauf Nachklärung	Ablauf Schönungsteich
Phar- maka	Antiepileptika	Carbamazepin	89	90
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	99	99
	Betablocker	Metoprolol	90	90
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	96	96
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	98	97
Diagnostika		Amidotrizoesäure	97	97
EDC		Bisphenol A	99	99

Basierend auf den erzielten Versuchsergebnissen wurde numerisch die Energiemenge berechnet, die zu einem 90 %-igen Spurenstoffabbau benötigt wird. Dabei wurde jeder Spurenstoff einzeln betrachtet, wobei das einzusetzende UV-Licht bzw. die einzusetzende Wasserstoffperoxidmenge minimiert werden sollte. Aufgrund der Datenlage bzw. des durch die Nachweisgrenze limitierten EDTA-Umsatzes, mussten die EE/O-Werte für EDTA und TCPP extrapoliert werden. Für die Extrapolation wurde zunächst der Energieverbrauch der durchgeführten Versuche berechnet. Dieser wurde mit den Umsätzen der jeweiligen Versuche korreliert. Durch Extrapolation konnte anschließend auf den Energieverbrauch für einen 90 %-igen Umsatz geschlossen werden, wobei der Energieverbrauch anschließend nicht wieder in den Anteil der UV-Bestrahlung und des Wasserstoffperoxid aufgeteilt werden konnte. Tabelle 4-4 listet die Ergebnisse auf. Da bei der Extrapolation der EE/O-Werte für EDTA und TCPP der Gesamtenergieverbrauch betrachtet wurde, konnten, wie ausgeführt, keine Angaben zu den benötigten Dosiermengen gemacht werden. Diese EE/O-Werte schwanken zwischen 0,2 kWh/m³ für Diclofenac und 4,08 kWh/m³ für TCPP. Der Median der EE/O-Werte liegt bei 0,68 kWh/m³. Damit liegt der Median unter dem durch die Literaturauswertung ermittelten Median von 0,8 kWh/m³ (siehe Tabelle 2-6). Die in Tabelle 4-4 vorgestellten Daten verdeutlichen die in Bild 4-10 gezeigten Ergebnisse, wonach EDTA und TCPP schwieriger umzusetzen sind als die Pharmaka sowie Benzotriazol und Bisphenol A.

Tabelle 4-4: Energieverbrauch für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch UV-Bestrahlung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Verwendete Daten: 10 kWh/kg_{H2O2} (Müller und Jekel, 2001), 15 W (Leistungsaufnahme des Niederdruckstrahlers).

Gruppe		Leitsubstanz	Dosis		EE/O [kWh/m ³]
			H [kJ/l]	C _{H2O2} [mg/l]	
Phar- maka	Antiepileptika	Carbamazepin	0,278	55	0,81
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	0,108	10	0,20
	Betablocker	Metoprolol	0,445	17	0,58
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	0,413	45	0,83
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	0,313	38	0,67
Diagnostika		Amidotrizoesäure	0,119	115	1,26
EDC		Bisphenol A	0,303	40	0,68
Phosphororganische Verbindung		TCPP	-	-	4,08
Komplexbildner		EDTA	-	-	2,24

Die geno- und ökotoxikologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich durch die Behandlung mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid keine Giftung ergeben hat. Der Algentest ergab einen LID_{20} -Wert von 1, im Daphnientest wurde ein LID_{20} -Wert von 2 ermittelt. Somit zeigte sich schon in der niedrigsten Verdünnung der Probe keine relevante Toxizität. Im umu-Test, sowohl ohne als auch mit lebermetabolischer Komponente (+S9), ergaben sich in beiden Fällen D_{LI} -Werte von 1,5, dem niedrigsten messbaren Wert. Die unverdünnte Probe hat somit kein genotoxisches Potential. Alle diese Werte gleichen den Ergebnissen der unbehandelten Probe.

Die Behandlung mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid hat die Fäkalstreptokokken und *E.coli* bzw. coliforme Bakterien gänzlich aus der Probe entfernt (0 KBE). Die Clostridien (sulfitreduzierende Sporenbildner) konnten durch die Behandlung von 7.667 KBE/1.000 ml auf 33 KBE/1.000 ml Probe deutlich reduziert werden (Bild 4-12).

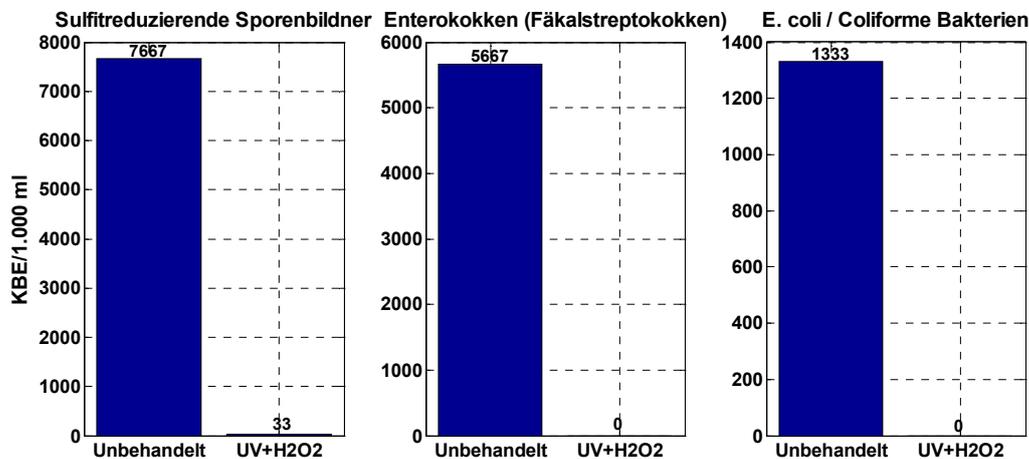


Bild 4-12: Versuchsergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen für eine unbehandelte Probe und eine Probe mit UV-Bestrahlung (0,5 kJ/L) sowie Zugabe von Wasserstoffperoxid (25 mg/l)

4.4 Ozonierung + UV-Bestrahlung

4.4.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Es wurde ein Versuchsaufbau nach Bild 4-13 verwendet. Ozon wurde mit einem Ozongenerator (Fa. Sander) aus Sauerstoff mittels stiller elektrischer Entladung hergestellt. Im Zulauf zum Reaktor wurde sowohl die Ozonkonzentration des eintretenden Gasstroms als auch der Gasvolumenstrom gemessen. Über eine Fritte wurde das ozonhaltige Gas in den Reaktor eingebracht. Im Abgas des Batchreaktors wurde ebenfalls die Ozonkonzentration gemessen (BMT 946). Sowohl die Konzentration des eingehenden, als auch die Konzentration des ausgehenden Ozonstroms wurde dabei von einem Datenlogger (AD-VL 8 A8, VarioLog[®]) automatisch erfasst. Überschüssiges Ozon im Abgas wurde durch

Aktivkohle umgesetzt. Abermals wurde für alle Versuche das Abwasser derselben Stichprobe aus dem Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Essen-Süd verwendet. Als Kühlmedium für den Ozongenerator und den Strahler diente Leitungswasser.

Um möglichst konstante Versuchsbedingungen herstellen zu können, wurde ein Bypass zwischen dem Ozongenerator und dem Aktivkohlebehälter installiert (nicht in Bild 4-13 eingezeichnet). Hierdurch war es möglich die Einfahrzeit des Ozongenerators zu überbrücken und einen konstanten Ozonstrom einzustellen. Waren konstante Einstellungen erreicht, konnte durch das Umlegen eines Hahnes der Ozonstrom durch den Reaktor geleitet werden.

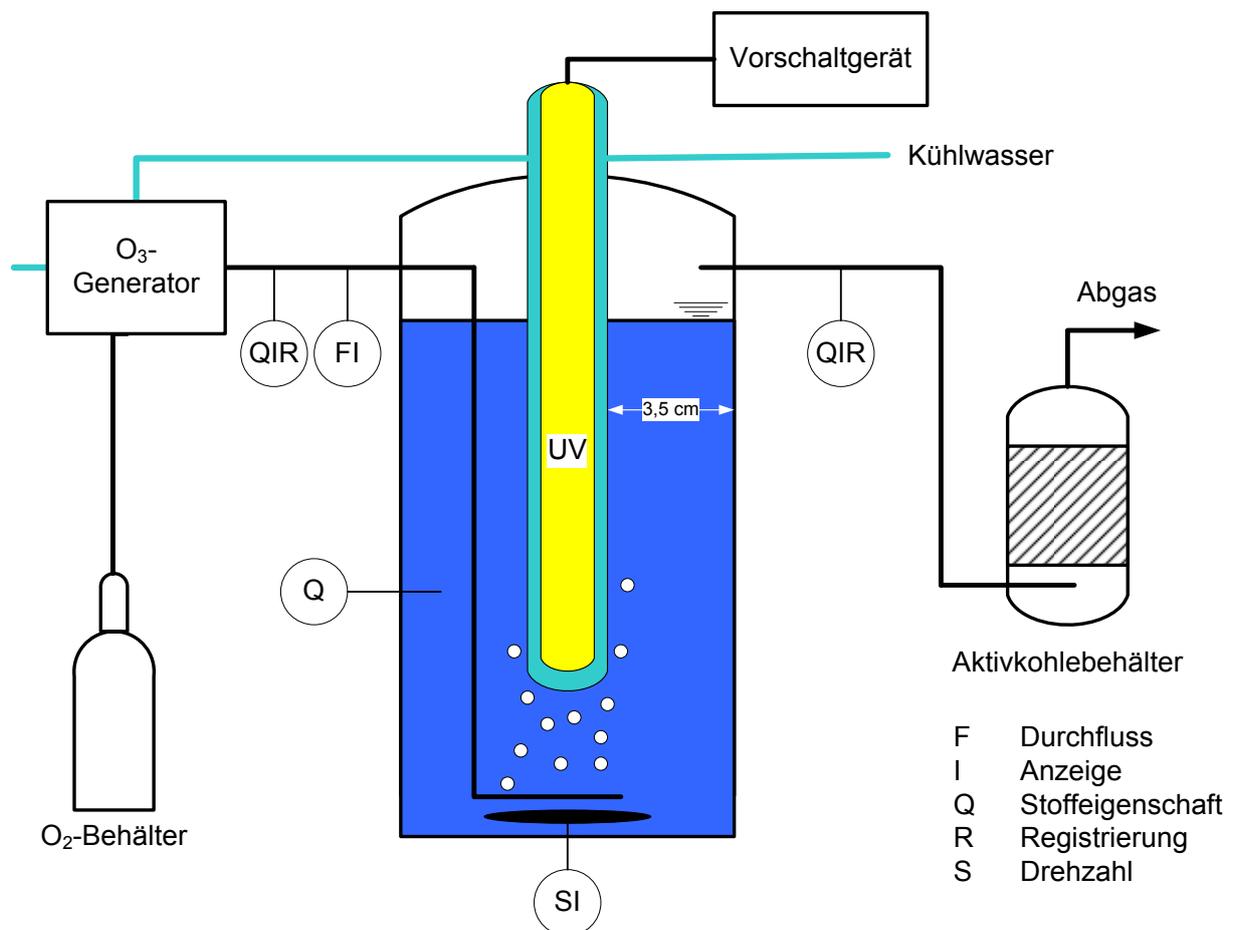


Bild 4-13: Laborreaktorsystem für Versuche mit UV-Bestrahlung und Ozonierung.

Für die geno- und ökotoxikologischen Untersuchungen sowie für die Ermittlung der mikrobiellen Eigenschaften wurde unter gleichen Bedingungen Probenmaterial gewonnen und transportiert, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Die Versuchsbeschreibungen für die Testverfahren erfolgten in Kapitel 3.3.

4.4.2 Ergebnisse

Als zu beeinflussende Steuergrößen für die Versuche mit Ozon und UV-Licht wurden die Bestrahlung und die Ozonzehrung bestimmt. Die Ozonzehrung ergibt sich aus einer O₃-Massenbilanz um den in Bild 4-13 dargestellten Reaktor:

$$M_{\text{ein,g}} = M_{\text{aus,g}} + M_{\text{gel,w}} + M_z \Leftrightarrow z = c_z = \frac{(c_{\text{ein}} - c_{\text{aus}}) \cdot Q_g \cdot t}{V_w} - c_{\text{gel}} \quad (4-5)$$

mit:

$M_{\text{ein,g}}$	Gasförmig eintretende Ozonmenge [mg]
$M_{\text{aus,g}}$	Gasförmig austretende Ozonmenge [mg]
$M_{\text{gel,w}}$	In Wasser gelöste Ozonmenge [mg]
M_z	Gezehrte Ozonmenge [mg]
z	Gezehrtes Ozon [mg/l]
c_z	Gezehrtes Ozon [mg/l]
c_{ein}	Ozonkonzentration des eintretenden Gasstroms [mg/l]
c_{aus}	Ozonkonzentration des austretenden Gasstroms [mg/l]
c_{gel}	Konzentration des in Wasser gelösten Ozons [mg/l]
T	Versuchsdauer [min]
Q_g	Gasvolumenstrom [l/min]
V_w	Wassermenge im Reaktor [l]

Von spezifischer Zehrung spricht man, wenn die Zehrung auf den Ausgangs-DOC des zu behandelnden Wassers bezogen wird.

$$z_{\text{spezifisch}} = \frac{z}{\text{DOC}_0} \quad (4-6)$$

mit:

$z_{\text{spezifisch}}$	Spezifische Ozonzehrung [-]
z	Gezehrtes Ozon [mg/l]
DOC_0	DOC am Anfang der Reaktion [mg/l]

Im Rahmen des Forschungsprojektes PILOTOX wurde herausgearbeitet, dass sich mit reiner Ozonung und spezifischen Zehrungen von bis zu 1,4 mg_{O₃}/mg_{DOC0} eine Vielzahl von Stoffen umsetzen lassen. Zu den nicht umsetzbaren Stoffen gehörten vor allem Röntgenkontrastmittel (BAHR et al., 2007).

Um Versuche unter definierten Bedingungen durchführen zu können, wurde die nötige Bestrahlungszeit auf die gewünschte Zehrung angepasst. Hierzu wurden zunächst Vorversuche durchgeführt. Es wurde Wasser aus dem Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Essen-Süd bestrahlt und gleichzeitig mit Ozon beaufschlagt. Während des Versuchs wurden die Ozonkonzentrationen im Zu- und Abgas gemessen. Am Ende des jeweiligen Versuchs wurde zusätzlich die Konzentration von gelöstem Ozon gemessen. Mit Hilfe von Formel (4-5) wurde anschließend die Zehrung berechnet. Das Ergebnis der Versuche ist in Bild 4-14 dargestellt. Es ließen sich nun anhand der einzustellenden Bestrahlungszeiten und den am Ozongenerator einzustellenden Ozonkonzentrationen des zulaufenden Gases die gewünschten Zehrungen einstellen.

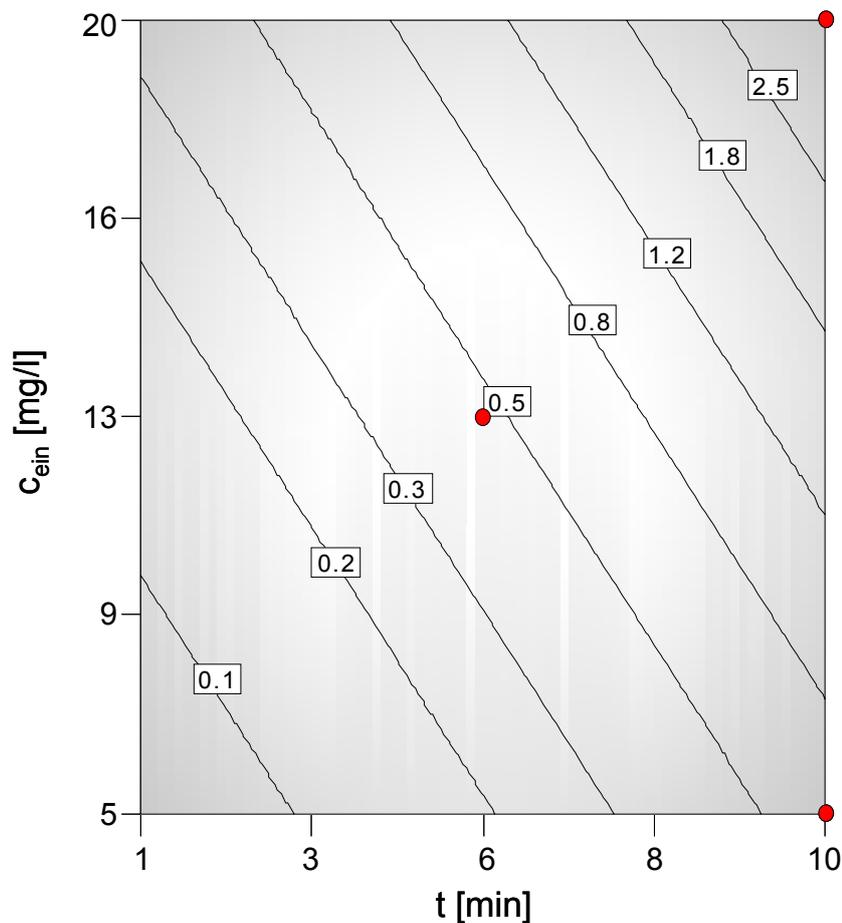


Bild 4-14: Spezifische Zehrungen für Versuche mit UV-Bestrahlung und Ozonierung ($\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/l}$, $Q_{\text{gas}} = 30 \text{ l/h}$, Niederdruckstrahler)

Bild 4-15 stellt die DOC-Konzentration des Abwassers nach einer UV-Bestrahlung mit Ozonierung dar. Demnach bleibt der DOC über den gesamten untersuchten Zehrungsbereich weitgehend konstant. Eine Mineralisation der Organik wurde demnach bei den eingesetzten Ozonmengen weder mit dem Nieder- noch mit dem Mitteldruckstrahler erreicht.

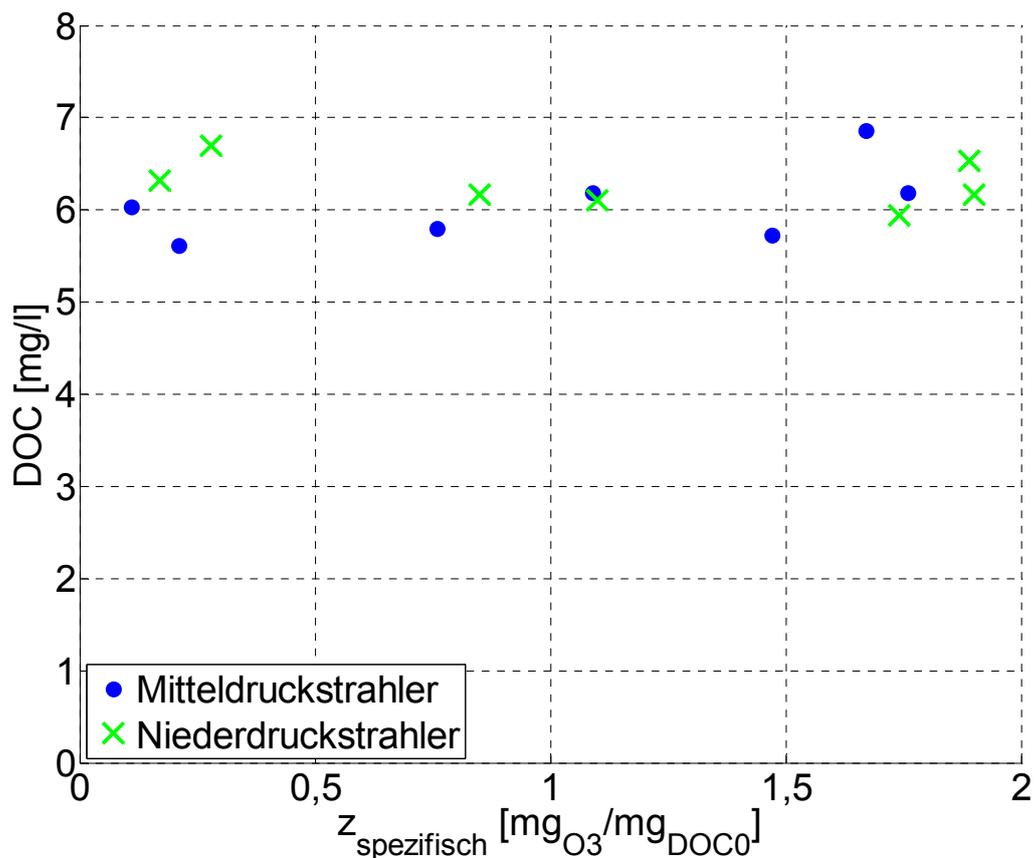


Bild 4-15: DOC-Konzentrationen von Abwasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer UV-Bestrahlung und Ozonierung ($\text{DOC}_0 = 6,5 \text{ mg/l}$).

Die entsprechenden Umsätze der Pharmaka und Industriechemikalien durch eine UV-Bestrahlung mit einem Niederdruckstrahler und eine Ozonierung sind in Bild 4-16 dargestellt. Ab einer spezifischen Zehrung von $0,85 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}_0}$ werden für alle betrachteten Stoffe außer EDTA und TCPP Umsätze über 90 % erzielt. Carbamazepin, Diclofenac, Bisphenol A und die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol werden schon bei der niedrigsten eingesetzten Dosierung von $0,17 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}_0}$ zu über 50 % umgesetzt. Nur für Metoprolol und Sulfamethoxazol war der Umsatz bei Dosierungen bis $0,28 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}_0}$ kleiner als 30 %. Für TCPP schwankt der Umsatz zwischen 40 und 70 %. Für EDTA konnte ab einer spezifischen Zehrung von $0,85 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}_0}$ ein Abbau von mindestens 45 % erzielt werden. Bei niedrigeren Dosierungen wurden für EDTA keine plausiblen Ergebnisse generiert. Die Umsätze der Pharmaka decken sich mit den in der Literatur gefundenen Werten. So wurden für alle betrachteten Pharmaka, bis auf Amidotrizoesäure, ebenfalls gute bis sehr gute Umsätze erzielt (Tabelle 2-5). Die Literaturstudie ergab für Amidotrizoesäure einen nur mäßigen Abbau, welcher durch die hier präsentierten Versuchsergebnisse nicht bestätigt werden konnte. Für EDTA wurde in Reinstwasser ein Umsatz von über 90 % erzielt. Aufgrund der beschriebenen analytischen Schwierigkeiten ist ein Abgleich der Versuchs-

ergebnisse für EDTA mit dem gefundenen Literaturwert nur unzureichend möglich. Bis auf TCPD konnten alle Stoffe - zumindest bei hohen Ozonzehrunen - zu über 90 % umgesetzt werden. TCPD wurde mäßig bis gut abgebaut. Für EDTA kann auf Grund der Versuchsergebnisse keine klare Aussage getroffen werden, die prinzipielle Umsetzbarkeit in Abwasser durch eine kombinierte Behandlung mit UV-Licht und Ozon ist jedoch erwiesen.

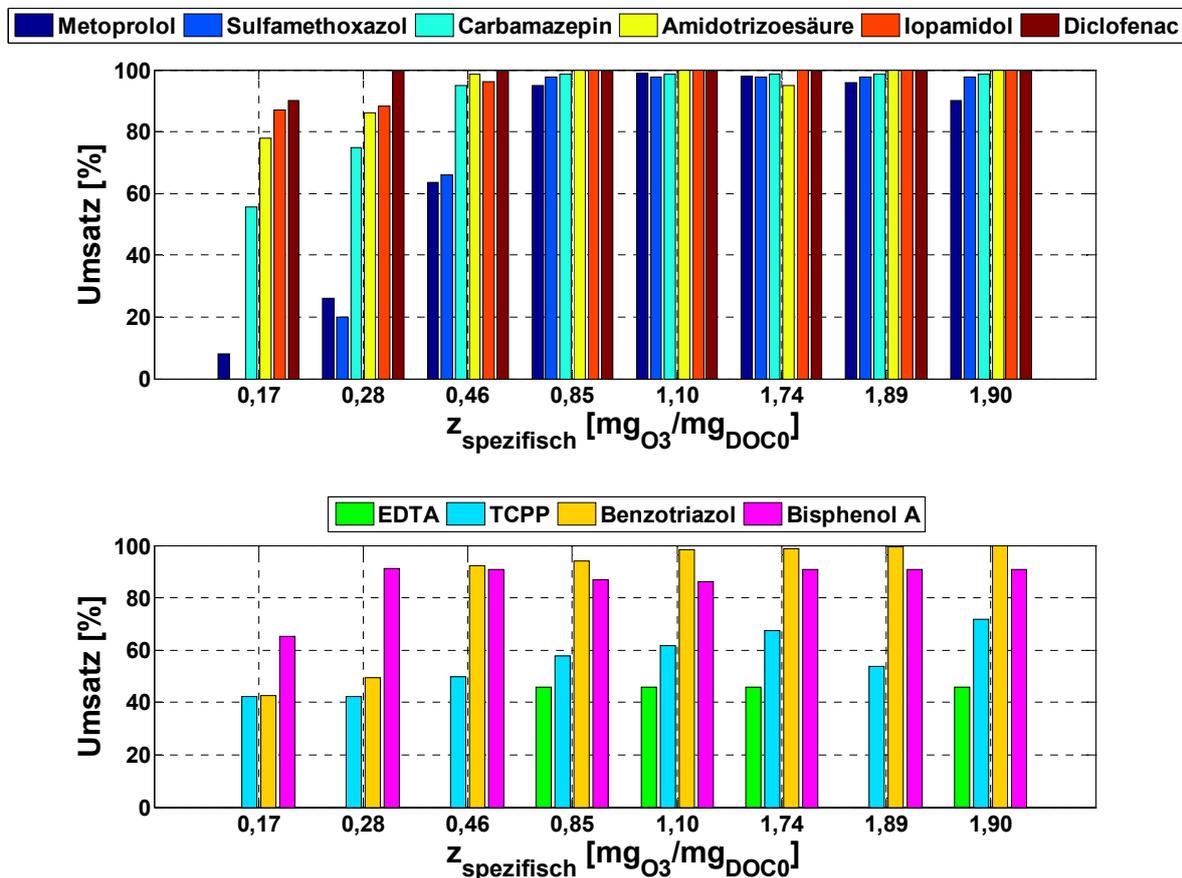


Bild 4-16: Umsätze von Pharmaka und Industriechemikalien nach UV-Bestrahlung mit einem Niederdruckstrahler (0,1 - 1 kJ/l) und Ozonierung. Die Bestimmungsgrenze für EDTA (1 µg/l) wurde bei 45 % Umsatz erreicht.

Der Einsatz eines Mitteldruckstrahlers brachte prinzipiell ähnliche Ergebnisse wie der Einsatz eines Niederdruckstrahlers (Bild 4-17). So wurden ab einer spezifischen Ozonzehrun von 0,49 mg O₃/mg DOC₀ für alle Pharmaka und für Benzotriazol und Bisphenol A Umsätze von über 80 % erzielt. Für TCPD konnte ein Umsatz von 80 % erzielt werden. Der Umsatz von EDTA war, der Analytik wegen, auf 45 % beschränkt. Der erhöhte Umsatz im Gegensatz zum Einsatz eines Niederdruckstrahlers geht mit einem höheren Energieeintrag im UV-C-Bereich des Mitteldruckstrahlers einher.

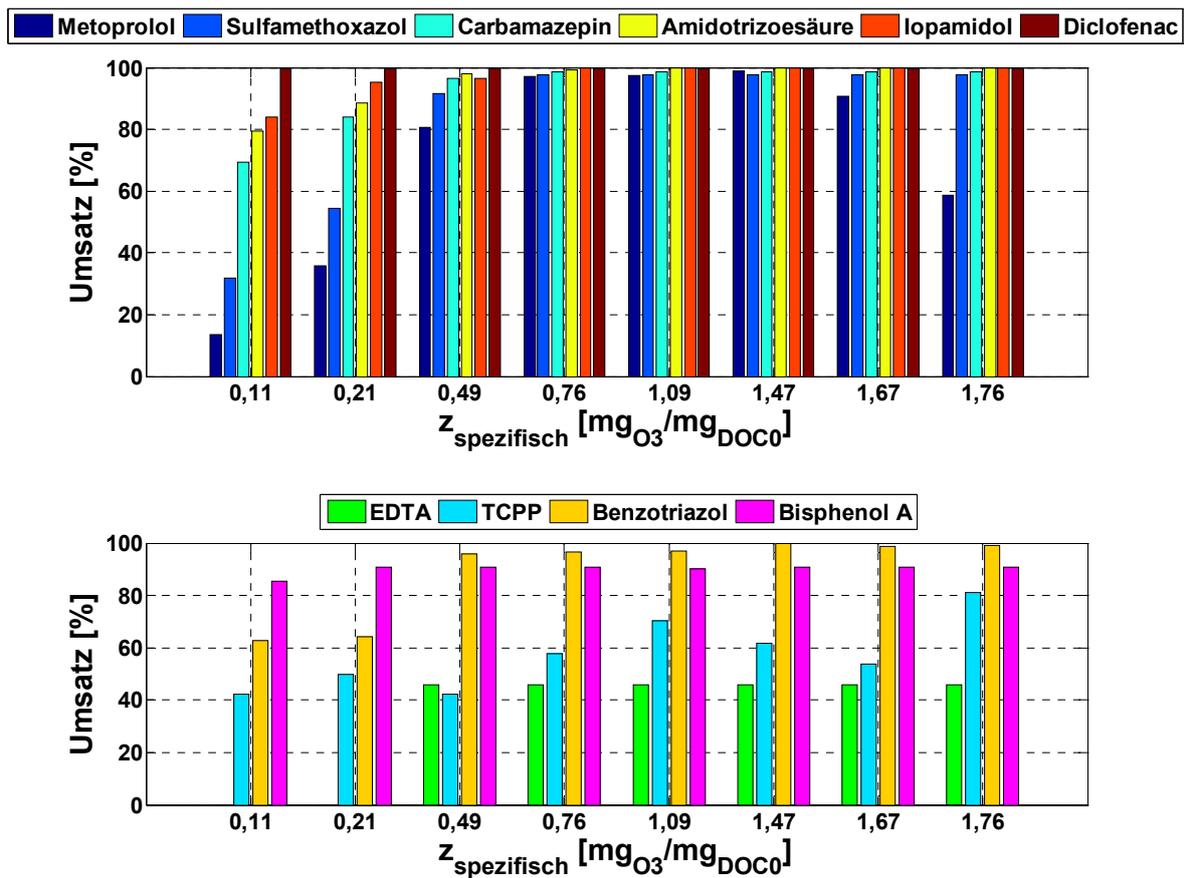


Bild 4-17: Umsätze von Pharmaka und Industriechemikalien nach einer UV-Bestrahlung mit einem Mitteldruckstrahler (0,2-2 kJ/l) und Ozonierung. Die Bestimmungsgrenze für EDTA (1 µg/l) wurde bei 45 % Umsatz erreicht.

Zusätzliche Analysen wurden für die Stoffe Ritalin, Ritalinsäure und Bromat durchgeführt. Ritalin und Bromat konnten dabei in keiner Probe detektiert werden. Ritalinsäure lag nach den Versuchen fast durchgehend unter der Bestimmungsgrenze vor, so dass Umsätze von ca. 90 % erzielt wurden.

Anhand der Versuchsergebnisse wurde eine numerische Optimierung durchgeführt, um eine möglichst ökonomische aber wirkungsvolle Dosierung von Ozon bzw. UV-Licht zu ermitteln. Vorgaben bei der Berechnung waren, dass die Spurenstoffkonzentrationen und der Einsatz von UV-Licht und Ozon minimiert werden sollten. Um eine möglichst ökonomische Dosierung anwenden zu können, wurden für die Desirability die Minimierung der UV-Bestrahlung und des Ozons fünffach und die Minimierung der Spurenstoffkonzentrationen dreifach gewertet. Des Weiteren wurde aufgrund der niedrigeren Leistungsaufnahme bei ähnlichen Versuchsergebnissen der Niederdruckstrahler für die Berechnungen verwendet. Die numerische Berechnung ergab ein Optimum bei einer Ozonzehrung von 0,86 mg O₃/mg DOC₀ (Bild 4-18).

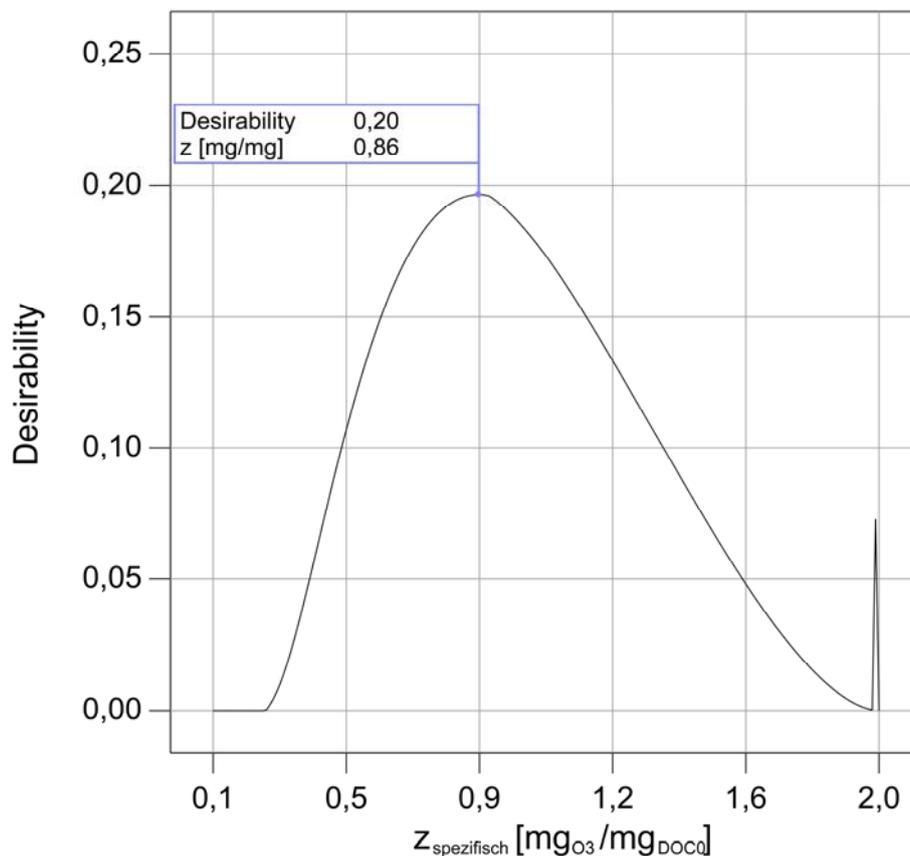


Bild 4-18: Ergebnis der Optimierung der Versuche mit einer UV-Bestrahlung mittels einem Niederdruckstrahler und einer Ozonierung.

Zur Überprüfung der numerisch ermittelten optimalen Dosierung wurden jeweils eine frische Probe des Ablaufs der Nachklärung bzw. des Schönungsteiches der Kläranlage Essen-Süd mit den ermittelten Dosiermengen behandelt (Tabelle 4-3). Die Werte für TCPP sind nicht angegeben, da die Messungen widersprüchliche Resultate ergaben. Für EDTA konnten aufgrund zu geringer Konzentrationen im jeweiligen Abwasser keine Werte ermittelt werden. Es zeigt sich deutlich, dass mit den numerisch ermittelten Einstellungen, die einem Energieeintrag von $0,5 \text{ kWh/m}^3$ entspricht, ein weitgehender Umsatz der untersuchten Stoffe in beiden untersuchten Abwässern stattfand. Für Metoprolol und Benzotriazol wurden bei der Behandlung von Abwasser des Ablaufs der Nachklärung höhere Umsätze als bei der Behandlung von Abwasser des Schönungsteiches erzielt. Aufgrund der geringeren Trübung des Ablaufs des Schönungsteiches wurden höhere Umsätze bei der Behandlung des Abwassers des Schönungsteiches erwartet. Da jeweils nur eine Probe untersucht werden konnte, kann noch keine statistisch gesicherte Aussage über den Einfluss der Vorbehandlung getroffen werden. Dennoch kann das Ergebnis der numerischen Optimierung und der versuchstechnischen Verifizierung der Optimierungsergebnisse insgesamt aufgrund der hohen Umsätze als erfolgreich gewertet werden.

Tabelle 4-5: Umsatz von Leitsubstanzen mit optimierten Dosiermengen durch UV-Bestrahlung (0,46 kJ/l) und Ozonierung (0,85 mg_{O3}/mg_{DOC0})

Gruppe		Leitsubstanz	Umsatz [%]	
			Ablauf Nachklärung	Ablauf Schönungsteich
Phar- maka	Antiepileptika	Carbamazepin	98	98
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	99	99
	Betablocker	Metoprolol	93	86
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	99	99
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	88	79
Diagnostika		Amidotrizesäure	98	99
EDC		Bisphenol A	99	98

Durch numerische Berechnungen wurden auf Grundlage der Versuchsergebnisse die Energiemengen bestimmt, die für einen 90%-igen Abbau der einzelnen Leitparameter benötigt werden. Der Wert für TCPP musste auf Grund der Datenlage extrapoliert werden (s. S. 48). Da weiterhin der Datensatz für EDTA durch die relativ hohe Bestimmungsgrenze beeinflusst ist, konnte für EDTA kein EE/O-Wert ermittelt werden. Die in Tabelle 4-6 angegebenen Werte für den EE/O schwanken zwischen 0,11 für Diclofenac und 1,92 kWh/m³ für TCPP. Der Median liegt bei 0,59 kWh/m³. Der durch die Literaturlauswertung für Versuche mit UV-Licht und Ozon bestimmte Median für Batch-Versuche liegt mit 0,46 kWh/m³ unter dem in diesen Versuchen bestimmten Wert.

Tabelle 4-6: Energieverbräuche für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch eine UV-Bestrahlung und Ozonierung. Verwendete Daten: 11 kWh/kg_{O3} (USEPA, 1999), 15 W (Leistungsaufnahme des Strahlers)

Gruppe		Leitsubstanz	Dosis		EE/O [kWh/m ³]
			H [kJ/l]	Z _{spez} [mg _{O3} /mg _{DOC0}]	
Phar- maka	Antiepileptika	Carbamazepin	0,54	0,62	0,54
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	0,11	0,14	0,11
	Betablocker	Metoprolol	0,65	0,57	0,64
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	0,76	0,63	0,75
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	0,76	0,66	0,75
Diagnostika		Amidotrizesäure	0,22	0,25	0,22
EDC		Bisphenol A	0,32	0,38	0,33
Phosphororganische Verbindung		TCPP	-	-	1,92
Komplexbildner		EDTA	-	-	-

Die geno- und ökotoxikologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich durch die Behandlung mit UV-Licht und Ozon keine Änderung der Eigenschaften, insb. keine Giftung, ergeben haben. Der Algentest ergab einen LID₂₀-Wert von 1, im Daphnientest wurde ein LID₂₀-Wert von 2 ermittelt. Somit zeigte sich schon in der niedrigsten Verdünnung der Probe keine relevante Toxizität. Im umu-Test, sowohl ohne als auch mit lebermetabolischer Komponente (+S9), ergaben sich in beiden Fällen D_L-Werte von 1,5, dem niedrigsten messbaren Wert. Die unverdünnte Probe hat somit kein genotoxisches Potential.

Alle diese Werte gleichen den Ergebnissen der unbehandelten Probe.

Die Behandlung mit UV-Licht und Ozon hat die Fäkalstreptokokken gänzlich aus der Probe entfernt (KBE 0), die KBE von *E.coli* bzw. coliformer Bakterien wurden auf ein Minimum reduziert (1.333 KBE/1.000 ml unbehandelte Probe auf 17 KBE/1000 ml behandelte Probe).

Die Clostridien konnten durch die Behandlung von 7.667 KBE/1.000 ml auf 300 KBE/1000 ml Probe reduziert werden (Bild 4-19).

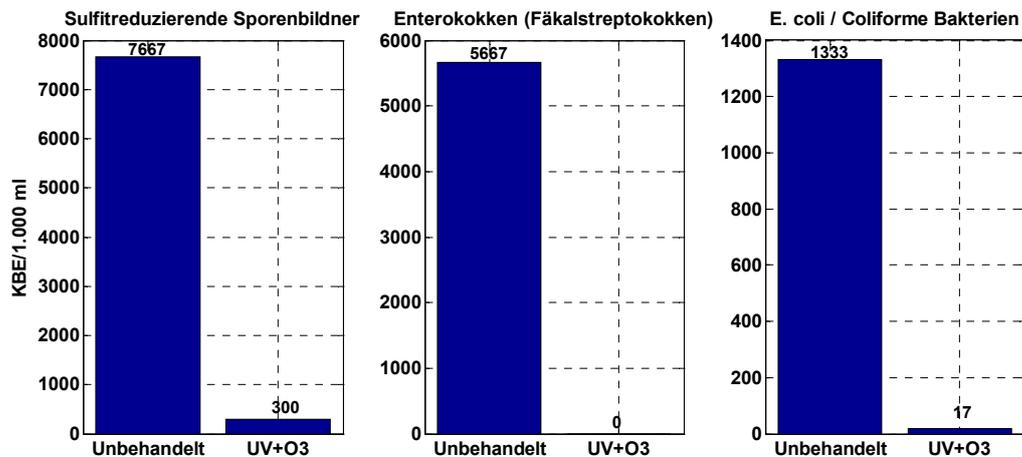


Bild 4-19: Versuchsergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen für eine UV-Bestrahlung (0,5 kJ/l) und Ozonierung (1 mg_{O3}/mg_{DOC0})

4.5 Ozonierung + Zugabe von Wasserstoffperoxid

4.5.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Laborversuche mit der Kombination aus einer Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid wurden ebenfalls in einem Batchreaktor durchgeführt (Bild 4-20). Dabei wurde zu Beginn eines Versuchs der Reaktor mit Abwasser des Ablaufs der Nachklärung der Kläranlage Essen-Süd befüllt und gerührt. Um eine gewünschte Wasserstoffperoxid-Konzentration einzustellen, wurde eine entsprechende Menge Wasserstoffperoxid zum zu behandelnden Wasser zugegeben. Daraufhin wurde Ozon eingeblasen und die Konzentrationen der Zu- und Abluft gemessen. Beim Erreichen einer gewünschten Zehrung wurde der Versuch gestoppt. Das Ozon wurde mittels stiller elektrischer Entladung aus Sauerstoff für medizinische Zwecke in einem wassergekühlten Ozongenerator (Fa. Sander) hergestellt.

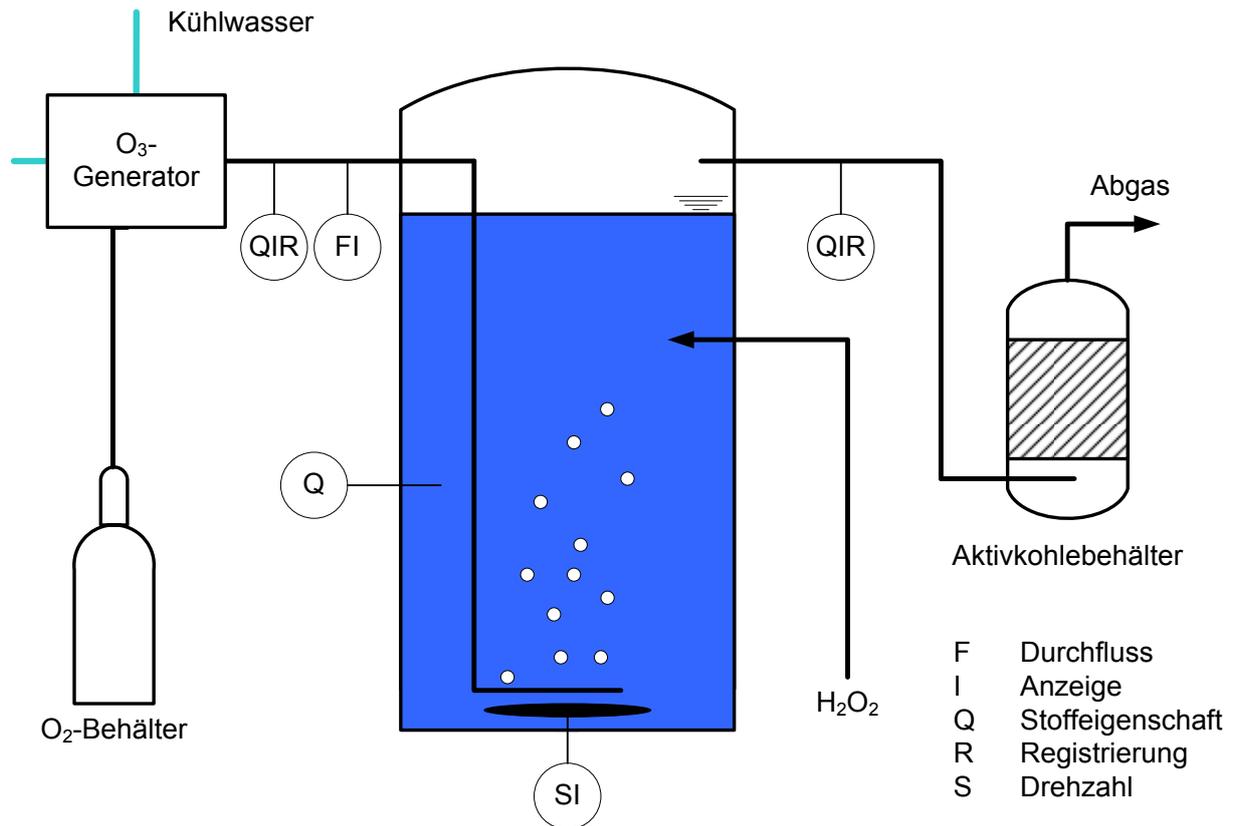


Bild 4-20: Laborreaktorsystem für Versuche mit einer Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid

Für die geno- und ökotoxikologischen Untersuchungen sowie für die Ermittlung der mikrobiellen Eigenschaften wurde unter gleichen Bedingungen Probenmaterial gewonnen und transportiert, wie unter 4.3.1 beschrieben. Die Versuchsbeschreibungen für die Testverfahren sind in Kapitel 3.3 beschrieben.

4.5.2 Ergebnisse

Die Versuche wurden mit spezifischen Ozonzehrungen von 0,3 bis 1,5 mg_{O_3}/mg_{DOC_0} durchgeführt, wobei Wasserstoffperoxid-Konzentrationen von 1 bis 10 $mg_{H_2O_2}/l$ eingestellt wurden. Der DOC blieb dabei über den gesamten untersuchten Wertebereich weitgehend konstant (Bild 4-21).

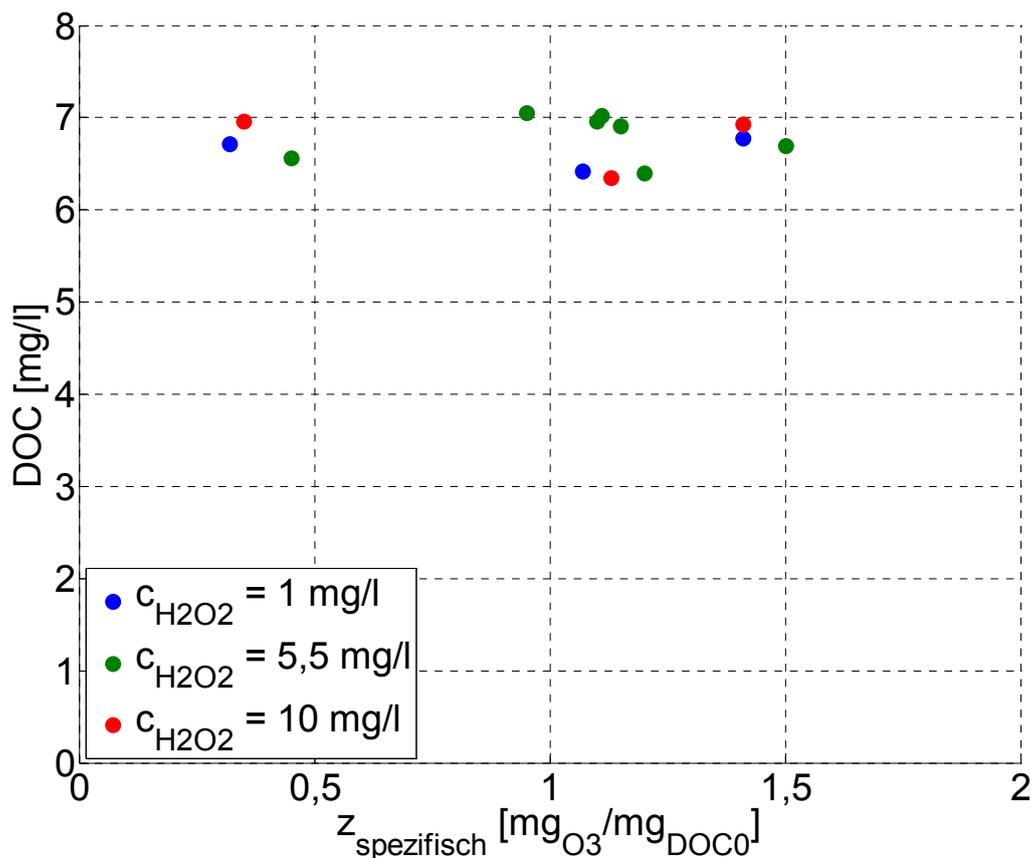


Bild 4-21: DOC-Konzentrationen von Wasser der Kläranlage Essen-Süd nach einer Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid ((DOC₀ = 6,5 mg/l)

Die erzielten Umsätze der untersuchten Pharmaka durch eine Dosierung von Ozon und Wasserstoffperoxid sind in Bild 4-22 dargestellt. Es sind jeweils für drei verschiedene Wasserstoffperoxid-Konzentrationen zwei verschiedene Ozon-Dosierungen dargestellt. Die Ozondosierung liegt zwischen 0,32 und 1,41 mg_{O₃}/mg_{DOC₀}, und die Wasserstoffperoxid-Konzentration liegt zwischen 1 und 10 mg_{H₂O₂}/l. Carbamazepin und Diclofenac werden durch jede Versuchseinstellung zu über 90 % umgesetzt. Die Umsätze von Metoprolol, Sulfamethoxazol und Iopamidol liegen zwischen 40 und über 90 % und zeigen ebenfalls auf, dass diese Stoffe gut umzusetzen sind. Der Umsatz von Amidotrizoesäure liegt zwischen 30 und 68 % und wird dadurch als mäßig bis gut eingestuft. Der Vergleich mit den Literaturwerten aus Tabelle 2-9 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den durch die Versuche erzielten Stoffumsätzen. So werden alle Pharmaka sehr gut umgesetzt, wobei nur für das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure ein mäßiger bis guter Umsatz erzielt wird. Für Metoprolol wurden keine Literaturangaben gefunden. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde ein Umsatz von 40 bis 99 % erzielt.

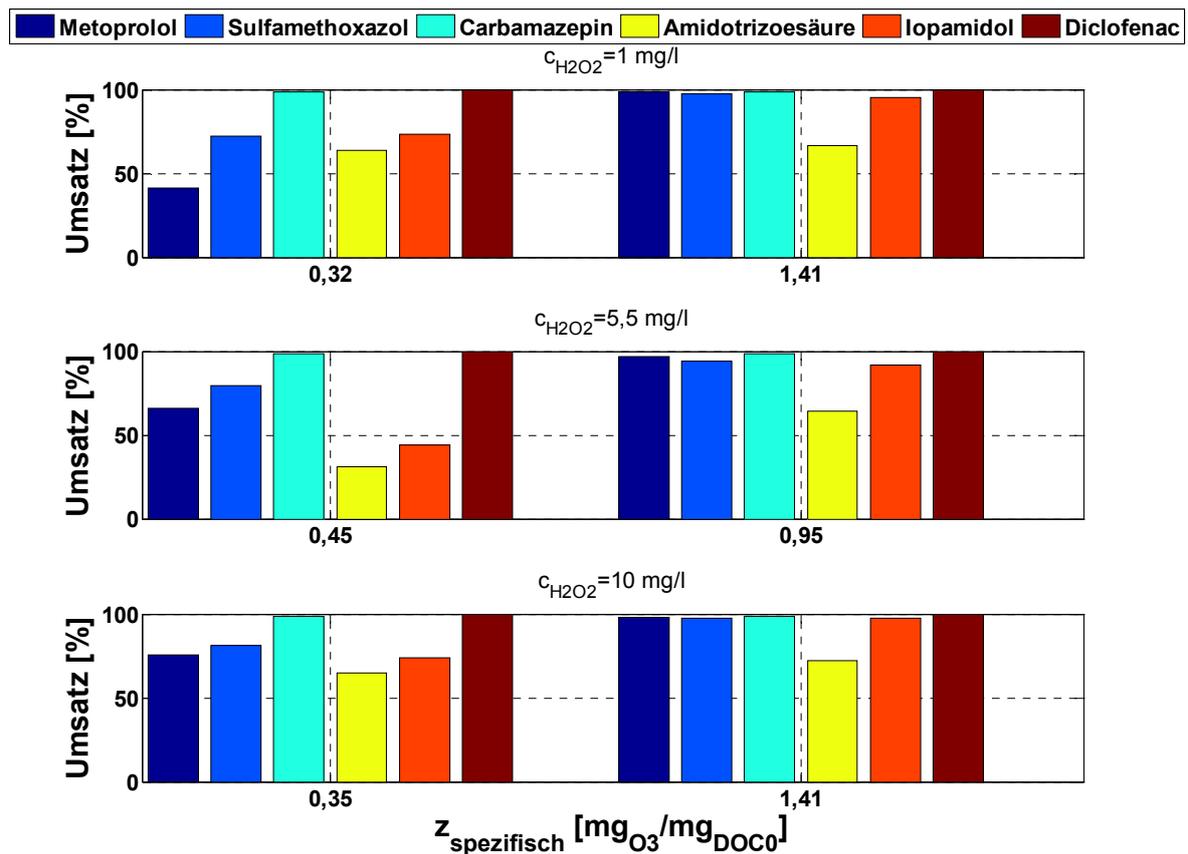


Bild 4-22: Umsätze von Pharmaka durch eine Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid.

Bild 4-23 stellt die erzielten Umsätze der in diesem Projekt untersuchten Industriechemikalien durch eine Behandlung mit Ozon und Wasserstoffperoxid dar. Für Benzotriazol, Bisphenol A und TCPD wurden für jede Versuchseinstellung Umsätze von über 50 % erzielt. Dabei wurden für Benzotriazol und Bisphenol A Umsätze von über 90 % erzielt. Für TCPD wurde ein maximaler Umsatz von 80 % bei 5,5 mg_{H2O2}/l und 0,45 mg_{O3}/mg_{DOC0} erreicht. Schlecht bis mäßig war EDTA umzusetzen. Allerdings ist zu beachten, dass teilweise wieder die Bestimmungsgrenze erreicht wurde, die Konzentration von EDTA also <1 µg/l war. Bei 0,32 mg_{O3}/mg_{DOC0} und 1 mg_{H2O2}/l konnte kein EDTA-Umsatz festgestellt werden. Im Gegensatz dazu wurde in der Literatur ein guter bis sehr guter Abbau von EDTA durch Ozon und Wasserstoffperoxid in Reinstwasser festgestellt (siehe Tabelle 2-9). Für Benzotriazol wurden keine Literaturwerte gefunden. Die Versuchsergebnisse für TCPD und Bisphenol A übertreffen die in der Literatur angegebenen Daten. So wird für TCPD ein mäßiger und für Bisphenol A ein guter Abbau angegeben. Die Versuchsergebnisse in Bild 4-23 zeigen, dass Bisphenol A gut bis sehr gut und TCPD gut umsetzbar war.

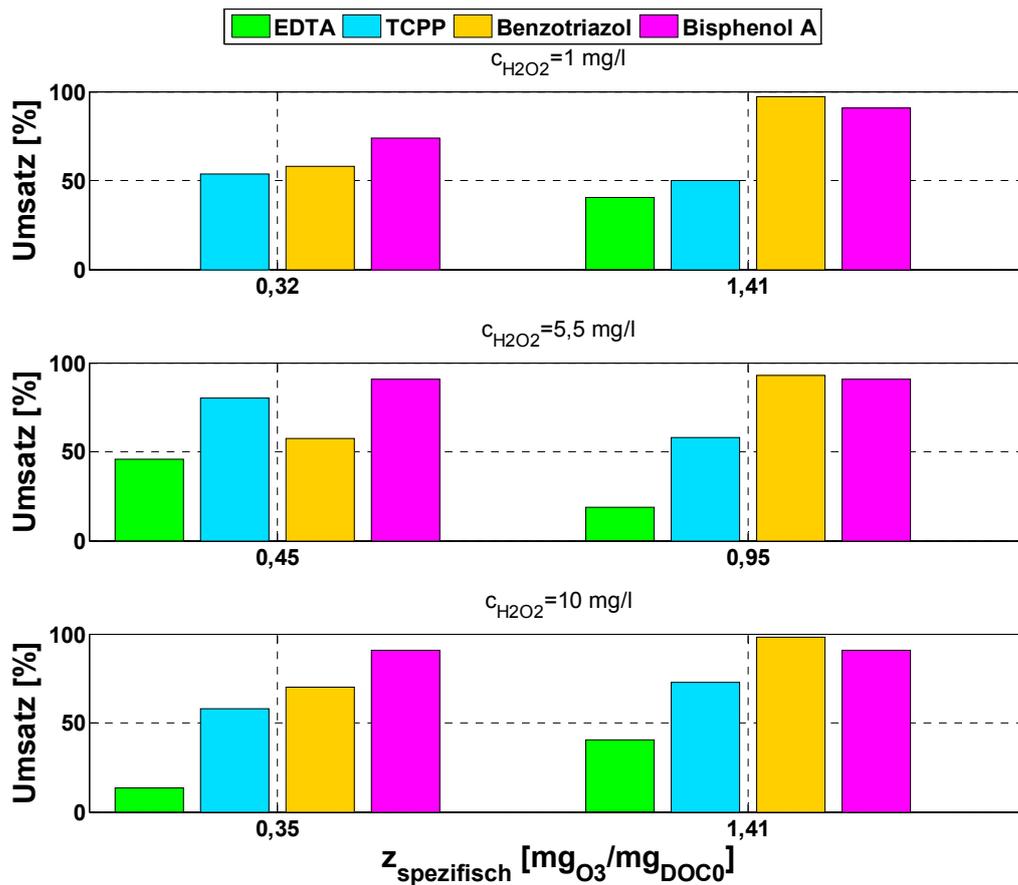


Bild 4-23: Umsätze von Industriechemikalien durch eine Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Die Bestimmungsgrenze für EDTA wurde bei 45 % Umsatz erreicht.

Zusätzliche Analysen wurden für die Stoffe Ritalin, Ritalinsäure und Bromat durchgeführt. Ritalin und Bromat konnten dabei in keiner Probe detektiert werden. Für Ritalinsäure wurden Umsätze von 90 % erreicht.

Auf Grundlage der erzielten Ergebnisse fand eine numerische Optimierung der einzusetzenden Oxidationsmittelmengen statt. Vorgabe für die Optimierung war eine Minimierung der Spurenstoffkonzentrationen bei möglichst geringer Oxidationsmittelmenge. Dabei wurde der Minimierung der Oxidationsmittelmenge eine stärkere Gewichtung zugeordnet, als der Minimierung der Spurenstoffkonzentrationen, um einen möglichst effizienten Einsatz an Oxidationsmitteln zu gewährleisten. Das Ergebnis der Optimierung ist in Bild 4-24 dargestellt. Demnach wird bei einem Einsatz von $0,72 \text{ mg}_{O_3}/\text{mg}_{DOC_0}$ und $8,35 \text{ mg}_{H_2O_2}/\text{l}$ ($0,13 \text{ kWh}/\text{m}^3$) das optimale Ergebnis erwartet.

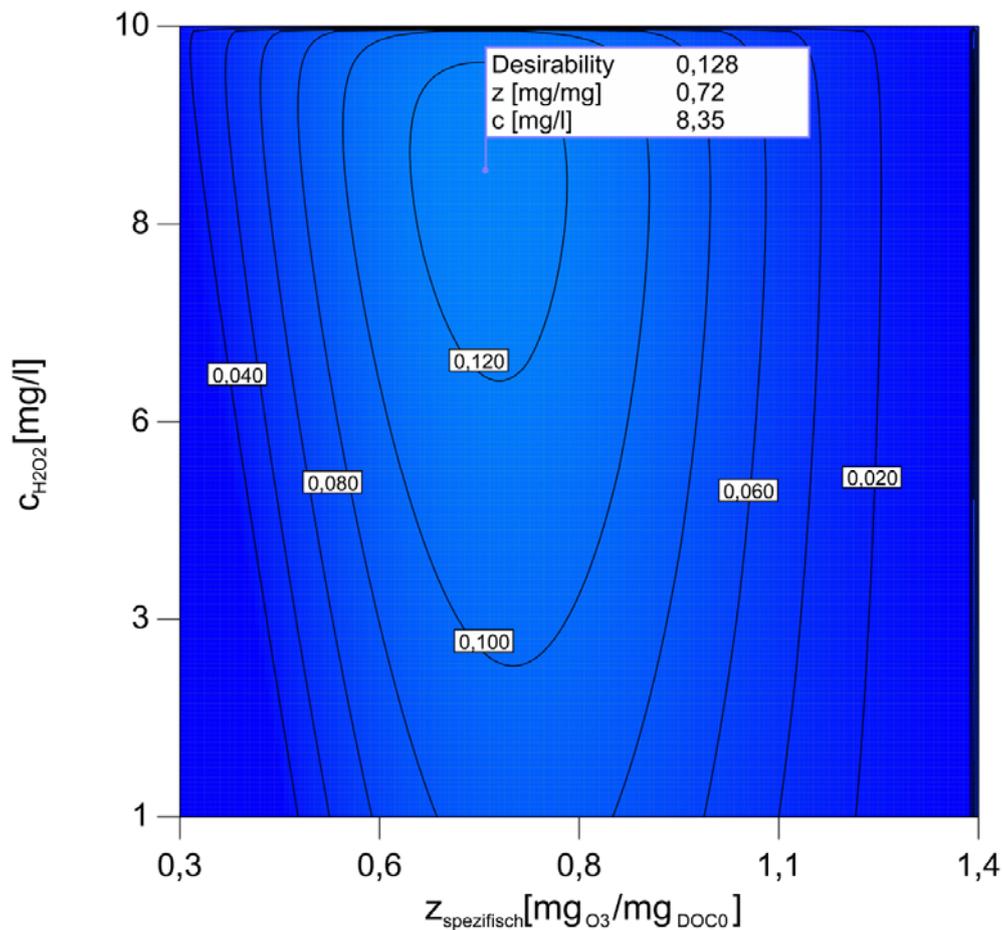


Bild 4-24: Ergebnis der Optimierung der Versuche mit einer Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid

Zur Überprüfung der ermittelten optimalen Dosierung wurden jeweils frische Proben des Ablaufs der Nachklärung bzw. des Schönungsteiches der Kläranlage Essen-Süd mit den ermittelten Dosiermengen behandelt (Tabelle 4-3). Die Werte für TCPD sind nicht dargestellt, da die Messungen widersprüchliche Resultate ergaben. Für EDTA konnten aufgrund zu geringer Konzentrationen im jeweiligen Abwasser keine Werte ermittelt werden. Es zeigt sich deutlich, dass mit den numerisch ermittelten Einstellungen ein weitgehender Umsatz der untersuchten Stoffe in beiden untersuchten Abwässern stattfand. Nur Amidotrizoesäure wurde mäßig umgesetzt. Damit bestätigen sich die vorher gezeigten Ergebnisse, wonach Amidotrizoesäure mit der Verfahrenskombination aus einer Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid nur unzureichend umzusetzen ist. Der um ca. ein Drittel höhere Umsatz von Amidotrizoesäure bei Verwendung von Abwasser des Schönungsteiches im Vergleich zum Abwasser der Nachklärung lässt auf einen positiven Effekt einer weitergehenden Vorreinigung schließen. Es ist vorgesehen, diesen Effekt in Phase 2 des Projektes näher zu untersuchen. Das Ergebnis der Optimierung kann unter Berücksichtigung des

unvollständigen Umsatzes von Amidotrizoesäure durch die Verfahrenskombination aus einer Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid insgesamt als erfolgreich gewertet werden.

Tabelle 4-7: Umsatz von Leitsubstanzen mit optimierten Dosiermengen durch eine Ozonierung (0,72 mg_{O3}/mg_{DOC0}) und Zugabe von Wasserstoffperoxid (8,35 mg_{H2O2}/l)

Gruppe		Leitsubstanz	Umsatz [%]	
			Ablauf Nachklärung	Ablauf Schöpfungsteich
Phar- maka	Antiepileptika	Carbamazepin	98	98
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	99	98
	Betablocker	Metoprolol	94	99
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	99	99
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	91	99
Diagnostika		Amidotrizoesäure	26	35
EDC		Bisphenol A	99	98

Die Energieverbräuche für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz mit Ozon und Wasserstoffperoxid sind in Tabelle 4-8 angegeben. Diese wurden auf Grundlage der Versuchsergebnisse numerisch ermittelt bzw. extrapoliert. Die Werte schwanken zwischen 0,03 kWh/m³ für Diclofenac und Carbamazepin und 0,33 kWh/m³ für EDTA. Der Median liegt bei 0,11 kWh/m³. Damit stimmt er gut mit dem aus der Literaturlauswertung ermittelten Median von 0,15 kWh/m³ überein. Die Versuchsergebnisse bestätigen, dass EDTA, TCPP und Amidotrizoesäure die am schwierigsten umzusetzenden der hier betrachteten Stoffe sind.

Tabelle 4-8: Energieverbräuche für einen 90 %-igen Spurenstoffumsatz durch eine Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Verwendete Daten: 11 kWh/kg_{O3} (USEPA, 1999), 10 kWh/kg_{H2O2} (Müller und Jekel, 2001).

Gruppe		Leitsubstanz	Dosis		EE/O [kWh/m ³]
			z _{spez} [mg _{O3} /mg _{DOC0}]	c _{H2O2} [mg/l]	
Phar- maka	Antiepileptika	Carbamazepin	0,28	1	0,03
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	0,28	1	0,03
	Betablocker	Metoprolol	0,79	5	0,11
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	0,74	5	0,10
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol	0,87	8,4	0,15
Diagnostika		Amidotrizoesäure	1,69	10	0,22
EDC		Bisphenol A	0,42	1	0,04
Phosphororganische Verbindung		TCPP	1,58	10	0,21
Komplexbildner		EDTA	3,22	10	0,33

Die geno- und ökotoxikologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Ozon keine Giftung ergeben hat. Der Algentest ergab einen LID₂₀-Wert von 1, im Daphnientest wurde ein LID₂₀-Wert von 2 ermittelt. Somit zeigte sich schon in der niedrigsten Verdünnung der Probe keine relevante Toxizität. Im umu-Test, sowohl ohne als auch mit lebermetabolischer Komponente (+S9), ergaben sich in beiden Fällen D_L-Werte von 1,5, dem niedrigsten messbaren Wert. Die unverdünnte Probe hat somit kein genotoxisches Potential.

Alle diese Werte gleichen den Ergebnissen der unbehandelten Probe.

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen sind in Bild 4-25 dargestellt. Auf der jeweils rechten Seite ist die ermittelte und auf 1000 ml Probe berechnete Summe der KBE im Vergleich zur unbehandelten Probe (links) dargestellt. Während für die sulfitreduzierenden, anaeroben Sporenbildner kaum eine Reduktion der KBE erzielt werden konnte, sind die Enterokokken und coliformen Keime durch die Behandlung deutlich in der Anzahl reduziert. Allerdings sind deutlich höhere mikrobiologische Belastungen nach einer Ozonierung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid vorhanden, als bei den UV-basierten Verfahren.

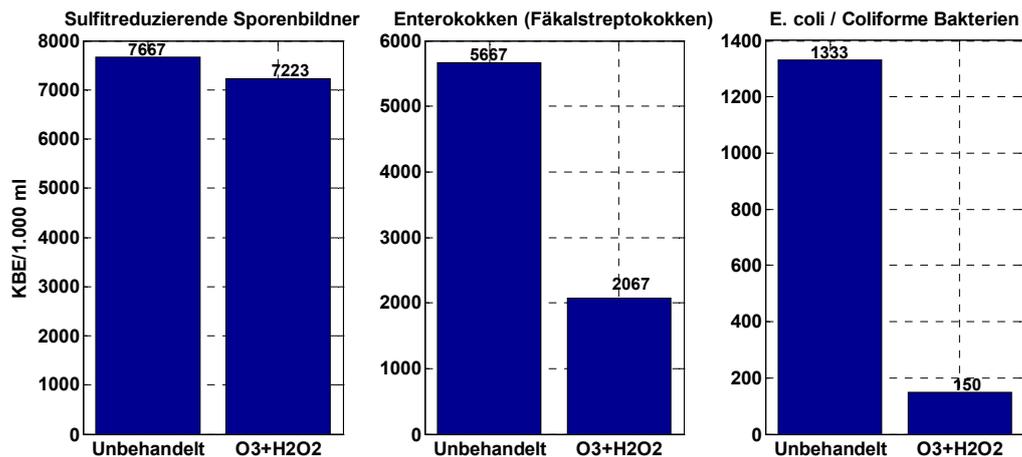


Bild 4-25: Versuchsergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen für eine Ozonierung (1 mg_{O3}/mg_{DOC0}) und Zugabe von Wasserstoffperoxid (5,5 mg/l)

4.6 Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der Photokatalyse üblicherweise die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik (L-H) genutzt. Die L-H-Kinetik stellt sowohl das bekannteste als auch wichtigste Modell in Bezug auf photokatalytische Reaktionen dar und gilt für Systeme, bei denen die Langmuir-Isotherme die Adsorption hinreichend genau widerspiegelt (AYALA, 2002, KUMAR et al., 2008). Da die Reaktionen auf der Oberfläche des Titandioxids (TiO₂) stattfinden, ergibt sich hierbei eine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Bedeckungsgrad der Reaktionspartner. Dieser Zusammenhang wird von der L-H-Kinetik erfasst und lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{L-H} \frac{K_L c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \quad (4-7)$$

mit:

R Reaktionsgeschwindigkeit [mol/(l·s)]

- k_{L-H} Reaktionskoeffizient der L-H-Kinetik [mol/(l·s)]
 K_L Langmuir-Konstante für die Adsorption an TiO_2 [l/mol]
 C_{eq} Gleichgewichtskonzentration [mol/l]

Da die L-H-Kinetik auf Adsorptionsphänomenen beruht, wird zur Ermittlung des Adsorption- K_L -Wertes die folgende Formel herangezogen (CUNNINGHAM et al., 1990, PARRA et al., 2002):

$$\frac{C_{eq}}{n_2^S} = \frac{N_A \sigma^0}{A_{SP} K_L} + \frac{N_A \sigma^0}{A_{SP}} C_{eq} \quad (4-8)$$

mit:

- C_{eq} Gleichgewichtskonzentration [mol/l]
 n_2^S Adsorbierte Moleküle pro Gramm TiO_2 [mol/g]
 A_{SP} TiO_2 -Oberfläche (hier: $A_{SP} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$) [m^2/g]
 K_L Langmuir-Konstante für die Adsorption an TiO_2 [l/mol]
 N_A Avogadrokonstante ($N_A = 6,02214179(30) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) [mol^{-1}]
 Σ^0 Mittlere Fläche eines Spurenstoffmoleküls auf der Oberflächen-Monoschicht eines TiO_2 -Moleküls [nm^2]

Für die photokatalytische Umsetzung organischer Stoffe hat sich Titandioxid in seiner Anatas-Modifikation als das aktivste Material herausgestellt (LINDNER, 1997). Als ein Grund dafür ist das hohe Oxidationspotential von Titandioxid zu nennen. Titandioxid kann mit UV-Strahlung ($E_{PH} \geq 3,26 \text{ eV}$) angeregt werden. Die Lichtadsorption an Titandioxid ist beim Einsatz von UV-C-Strahlung ($E_{PH} > 4,43 \text{ eV}$) etwa zehnmal höher als es bei UV-A-Strahlung der Fall ist.

Aufgrund der hohen Photoaktivität und Berücksichtigung des Preises fiel die Wahl eines geeigneten Photokatalysators auf das Fabrikat *Aeroxide® TiO_2 P 25* (Anatas-Rutil 75:25, Spezifische Oberfläche: $50 \text{ m}^2/\text{g}$, Mittlere Größe der Primärteilchen: 21 nm, Stampfdichte: ca. 130 g/l) von der Firma Evonik Industries (ehemalig Degussa). Die hervorragenden photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid P 25 wurden bereits in zahlreichen Studien bewiesen, in welchen sich dieser Stoff in Vergleich zu anderen Produkten als der leistungsstärkste herausgestellt hat (ACHILLEOS et al., 2009, HAPESHI et al. 2009, LOUFI et al., 2009).

Titandioxid wird erst wirksam ab einer Wellenlänge $< 389 \text{ nm}$ ($E_{PH} \geq 3,26 \text{ eV}$). Wellenlängen über diesen Wert haben keine photokatalytische Wirkung. Darum sind Mitteldruckstrahler mit ihrem weitgefächerten Wellenlängenspektrum für diesen Anwendungsfall weniger interessant, da dort ein Großteil der Wellenlängen und damit der eingesetzten Energie gar nicht

zur Photokatalyse beiträgt. Bei einem Niederdruckstrahler hingegen, der Wellenlängen im Bereich von 254 nm emittiert, kann die gesamte emittierte Strahlung für die Titandioxid-Aktivierung genutzt werden. Da darüber hinaus, wie bereits erwähnt, die UV-C Strahlen 10-fach wirksamer sind als diejenigen, die im UV-A Bereich emittiert werden, wurde entschieden für das Projekt einen Quecksilber-Niederdruckstrahler TNN 15/32 (Leistungsaufnahme: 15 W, Bestrahlungsstärke: 0,14 mW/cm²) der Firma Heraeus zu verwenden.

4.6.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Untersuchungen zum Verfahren von Titandioxid in Kombination mit UV-Bestrahlung für den Umsatz von Spurenschadstoffen im Wasser gestaltete sich in Form von:

- Transmissions- und Partikelgrößenmessungen
- Dunkeladsorptionsversuchen
- Batch-Experimenten
- Untersuchungen des Einflusses der organischen Matrix auf den Umsatz

Sämtliches Labormaterial wurde vor Gebrauch bzw. nach jedem Versuch einer umfassenden Reinigung unterzogen, um verbliebene organische Rückstände vollständig zu beseitigen.

Transmissions- und Partikelgrößenmessungen

Zur Abschätzung der Photoneneindringtiefe erfolgten Messungen zur Transmission, indem drei unterschiedliche Konzentrationen von Titandioxid und eine Reinstwasserprobe als Referenz gemessen wurden. Die 4 Proben wurden an die Firma UV-Consulting Peschl e.K. geschickt, um diese in einem Küvettentest mit einem Photometer auf Transmission bei einer Wellenlänge von 254 nm zu analysieren.

Die Partikelgrößenmessung wurde mit Hilfe eines Partikelgrößenanalysators (Coulter LS 230, Coulter Electronics) für die Konzentrationen von 10, 100 und 1000 mg_{TiO₂}/l in Reinstwasser durchgeführt.

Dunkeladsorptionsversuche

Zur Bestimmung der Adsorption der einzelnen Spurenstoffe an Titandioxid wurden Dunkeladsorptionsmessungen vorgenommen. Für jede Modellsubstanz wurden dabei jeweils zehn Fläschchen mit unterschiedlichen Konzentrationen (100–1.000 µg/l) an Spurenstoff und einer konstanten Konzentration von 50 mg_{TiO₂}/l angesetzt. Die Versuche wurden in Abwesenheit von Licht durchgeführt, indem die verwendeten Fläschchen vollständig mit Alufolie umwickelt wurden. Die mit der jeweiligen Modellsubstanz und dem Titandioxid versetzten Reinstwasserlösungen wurden auf einen Rütteltisch (KS 501 digital, IKA Labortechnik, Janke & Kunkel GmbH & CO. KG) befestigt und bei 160 U/min für 24 Stunden geschüttelt. Danach

wurden die Spurenstoff/Titandioxid-Lösungen einer Vakuumfiltration (Filterapparat nach Witt, Enghals, TH. Geyer) unterzogen, um die Titandioxid-Partikel zu entfernen. Als Filtermaterial kamen Glasfaserfilter (Glass microfibres filter 698, VWR, Ø 25 mm, Porengröße 0,7 µm) zum Einsatz. Die verbliebene Konzentration an Spurenstoff wurde anschließend der LC-MS-Analyse zugeführt. Bei den Versuchen wurde darauf geachtet, dass die Lösungen, wenn möglich, nicht in Kontakt mit Kunststoffen, wie z.B. den Probenfläschchen-Deckeln kamen, um eine ungewollte Spurenstoffadsorption an Kunststoff zu vermeiden. Das in den 100 ml-Fläschchen enthaltene Restvolumen der Proben wurde für pH-Wert-Messungen an einem Labor-pH-Meter (inoLab pH 730, WTW GmbH) verwendet.

Batch-Experimenten

Zur Bestimmung der Kinetik der photokatalytischen Umsetzung und zur Durchführung photochemischer Untersuchungen wurde ein Labor-UV-Reaktorsystem von der Firma UV-Consulting Peschl e.K. eingesetzt. Dieses besitzt einen Quecksilber-Niederdruckstrahler TNN 15/32. Zusätzlich wurde ins Reaktorgefäß Luft mit einem Volumenstrom von 14 l/h zugeführt. Das Reaktorvolumen wurde zur Vergleichmäßigung des Reaktorinhalts mit einem Magnetrührer gerührt.

Bild 4-26 gibt die Zusammenstellung und Positionierung der geschilderten Einzelteile im Versuchsaufbau wieder:

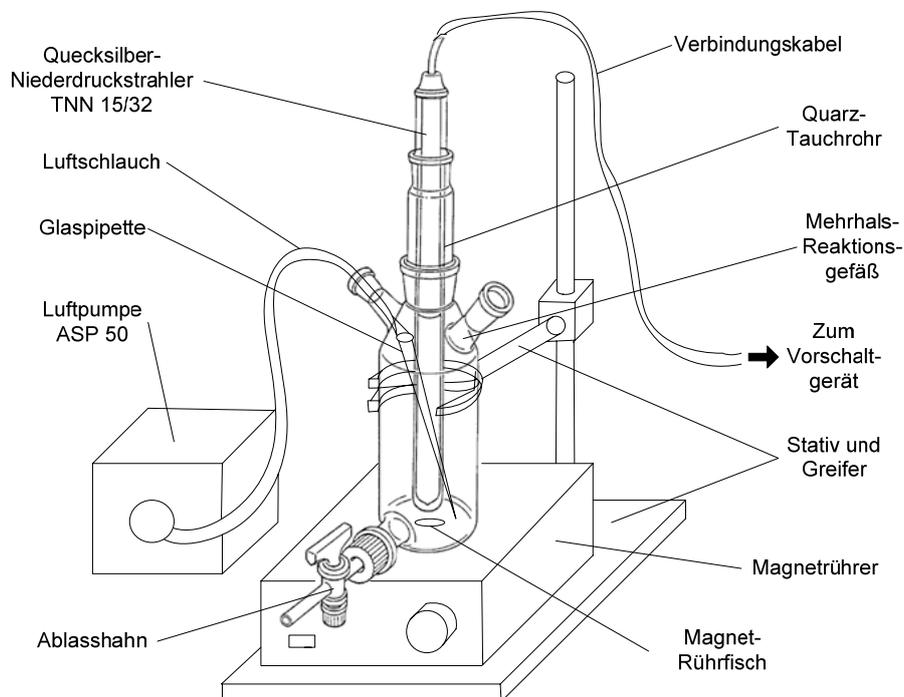


Bild 4-26: Versuchsaufbau des Laborreaktorsystems für Versuche mit UV-Bestrahlung und Zugabe von Titandioxid

Bei der Durchführung der Experimente wurde das Reaktionsgefäß mit Reinst-wasser bzw. Ablaufabwasser befüllt. Das pulverförmige Titandioxid (Aeroxide P25) wurde für die entsprechende Konzentration im Reaktionsvolumen direkt eingewogen und bei laufendem Magnetrührer in das Reaktionsgefäß geschüttet. Daraufhin wurde die Luftzufuhr eingeschaltet und die Durchmischung der Suspension vorgenommen. Nachdem sich das Titandioxid im Reaktionsvolumen gleichmäßig verteilt hatte, wurde der eingetauchte Quecksilber-Niederdruckstrahler für eine Vorwärmphase von 5 Minuten aktiviert. Daraufhin wurde eine entsprechende Menge an Spurenstoff dem Reaktionsgefäß zudosiert.

Innerhalb bestimmter Zeitabstände wurden Proben über den Ablasshahn entnommen, um die Kinetik des Versuchs experimentell ermitteln zu können. Das Probenahmeintervall wurde festgelegt auf 0-30-60-90-120-180-300 Sekunden bei einer Spurenstoffausgangskonzentration von 750 µg/l. Bevor die erhaltenen Proben gemessen wurden, mussten diese einer Vakuumfiltration über Glasfaserfilter unterzogen werden, um das Titandioxid zu entfernen. Die Filtration wurde in gleicher Weise wie bei den Dunkeladsorptions-versuchen durchgeführt.

Zur Untersuchung des ökotoxikologischen Potentials der Proben wurden Algenwachstumhemmtests, Daphnienimmobilisationstests und ein umu-Test durchgeführt. Die Versuchsdurchführung ist Kapitel 3.3 zu entnehmen.

4.6.2 Ergebnisse

Partikelgrößenmessungen

Die Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen werden in Bild 4-27 für die eingesetzten Titandioxid-Konzentrationen grafisch veranschaulicht.

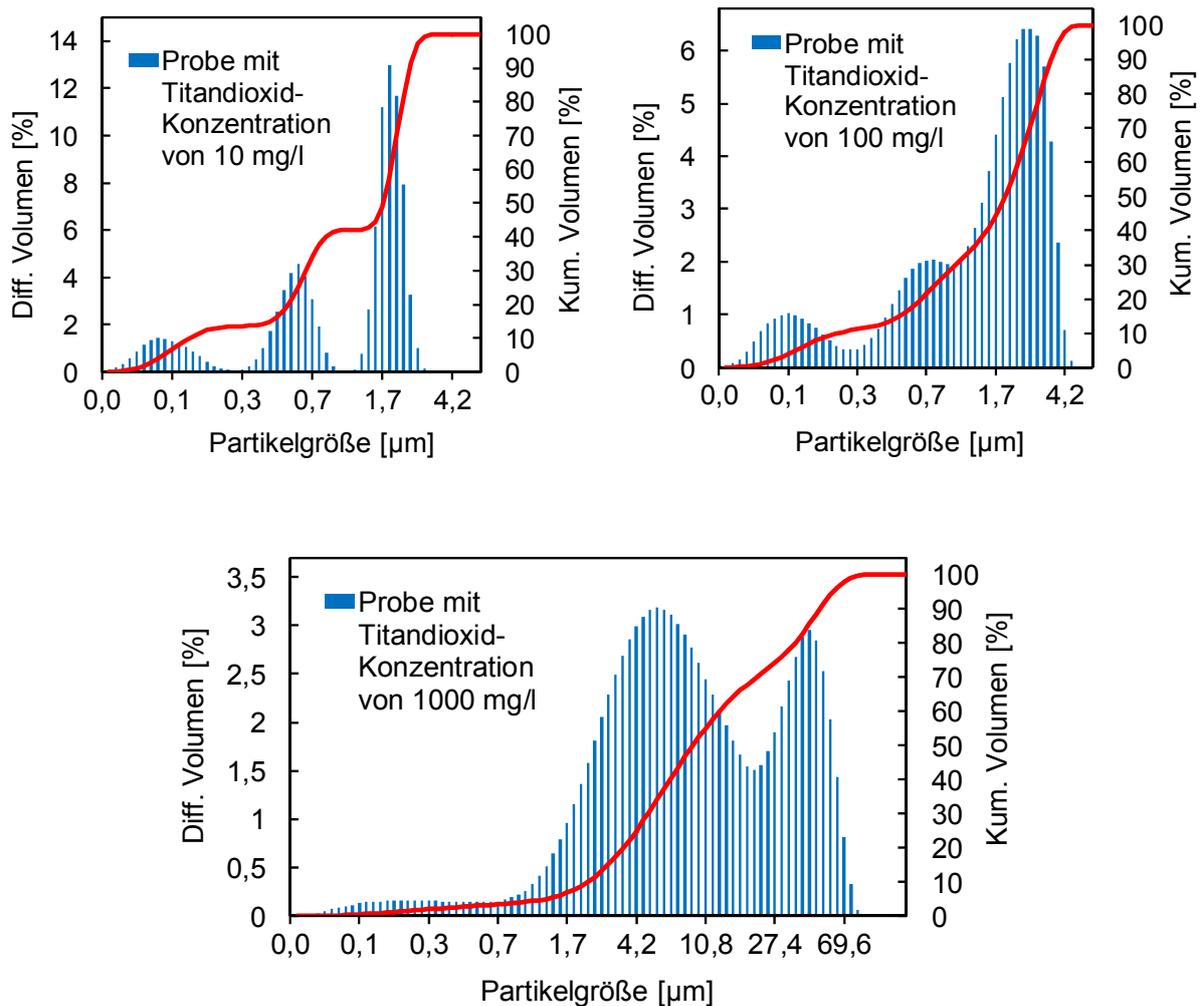


Bild 4-27: Partikelgrößenverteilung innerhalb verschiedener Titandioxid-Suspensionen für $c_{TiO_2} = 10 \text{ mg/l}$ (oben, links), $c_{TiO_2} = 100 \text{ mg/l}$ (oben, rechts), $c_{TiO_2} = 1.000 \text{ mg/l}$ (unten)

Die dargestellten Partikelgrößenverteilungen für die Titandioxidkonzentrationen von 10, 100 und 1000 $\text{mg}_{TiO_2}/\text{l}$ zeigen Agglomeratbildungen in unterschiedlich starker Ausprägung. So sind für eine Titandioxid-Konzentration von 10 $\text{mg}_{TiO_2}/\text{l}$ über 75 % der Partikelgrößen kleiner als 2 μm , wobei insbesondere in den Bereichen um 1,7 μm , um 0,5 μm und 0,1 μm Agglomerat-bildungen zu verzeichnen sind. Für eine Titandioxid-Konzentration von 100 $\text{mg}_{TiO_2}/\text{l}$ sind mehr als 55 % der Partikelgrößen kleiner als 2 μm . Der Partikelgrößenverlauf spiegelt in etwa den der Titandioxid-Konzentration von 10 $\text{mg}_{TiO_2}/\text{l}$ wieder, obwohl der Verlauf ein wenig gleichmäßiger erscheint. Besonders ausgeprägt ist die Agglomeratbildung im Bereich zwischen 2 und 3 μm . Die Ballungen bei 0,1 μm und 0,5 μm sind jedoch auch hier noch zu erkennen. Für eine Titandioxid-Konzentration von 1.000 $\text{mg}_{TiO_2}/\text{l}$ zeigt der Partikelgrößenverlauf eine größere Agglomeratbildung mit Partikelgrößen, die zu 90 % einen größeren Korndurchmesser als 2 μm aufweisen. Vor allem

in den Bereichen zwischen 2 und 10 µm und zwischen 27 und 65 µm sind wesentliche Ausprägungen festzustellen. Mit steigender Titandioxid-Konzentration kommt es also zur Bildung größerer Agglomerate in der Suspension, wobei allerdings zu erwähnen ist, dass auch dabei stets kleinste Partikel im Bereich zwischen 0,1 und 0,7 µm oder kleiner feststellbar waren. Eine Fraktion dieser Kleinstpartikel scheint trotz Agglomeratbildung bei jeder Titandioxid-Konzentration vorzuliegen. Bei der Betrachtung der Verteilungsbilder wird ersichtlich, dass in gereinigtem Abwasser eine Tendenz zu größeren Partikeln im Ballungsbereich zwischen 4 µm und 10 µm besteht (Bild 4-28).

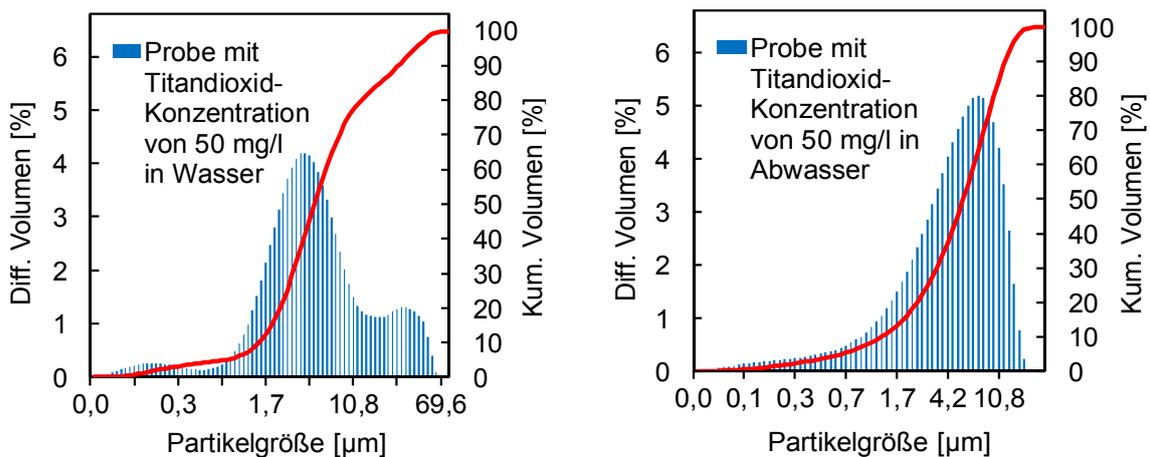


Bild 4-28: Vergleich der Partikelgrößenverteilung von 50 mg_{TiO2}/l in Reinstwasser (links) und gereinigtes Abwasser (rechts)

Die Messungen der Partikelgrößenverteilung haben sich als unreproduzierbar erwiesen. Sie sind allerdings bei der Betrachtung zur Auslegung eines Trennungsgapparats in der Kläranlage dennoch von Relevanz.

Transmissionsmessungen

Die Ergebnisse der Transmissionsmessungen für verschiedene Titandioxid-Konzentrationen in Reinstwasser für Strahlung der Wellenlänge 254 nm sind in Tabelle 4-9 dargestellt:

Tabelle 4-9: Transmission bei verschiedenen Titandioxid-Konzentrationen

Konzentration TiO₂	[mg/l]	0	10	100	1000
Transmission	[%]	97,6	59,9	0,3	0,3

Es ist erkennbar, dass die Transmission und damit die Photoneneindringtiefe mit steigender Titandioxid-Konzentration stark abnehmen. Bereits bei einer geringen Titandioxid-

Konzentration wird die Transmission im Vergleich zu Reinstwasser um ca. 40 % reduziert. Bei Konzentrationen von $100 \text{ mg}_{\text{TiO}_2}/\text{l}$ und höher liegt keine relevante Transmission mehr vor.

Dunkeladsorptionsversuche

Die Ergebnisse der Dunkeladsorptionsmessungen nach Langmuir werden in Bild 4-29 und Bild 4-30 dargestellt.

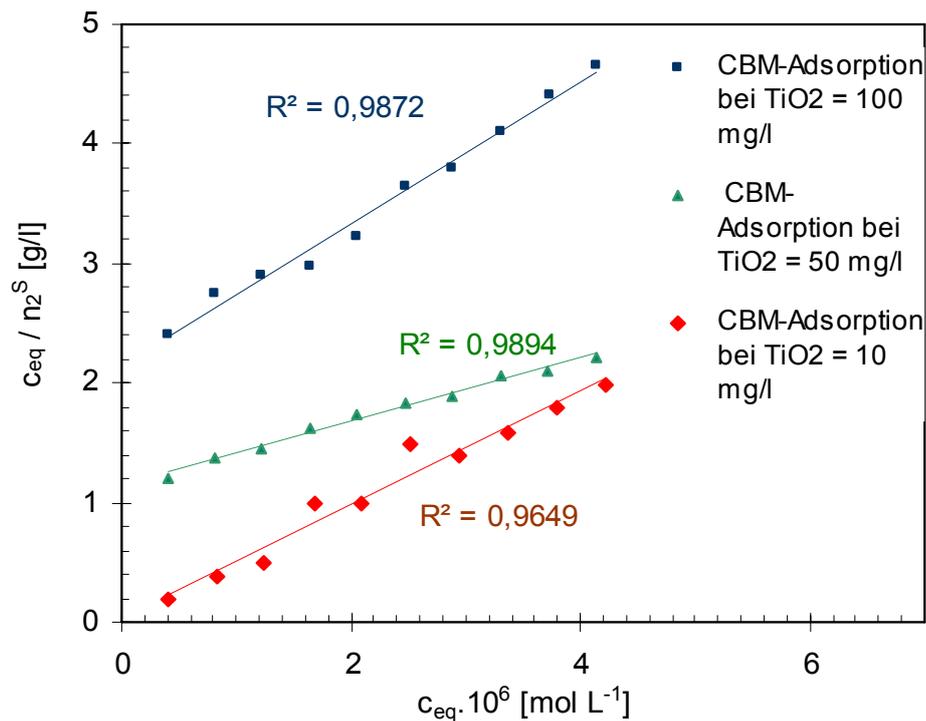


Bild 4-29: Carbamazepin (CBM)-Langmuir-Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Konzentrationen an Titandioxid

Die in Bild 4-29 veranschaulichten Adsorptionspunkte für die jeweilige Titandioxid-Konzentration weisen nur eine geringfügige Streuung um die resultierenden Adsorptionsisothermen auf, welche die Adsorption des Spurenstoffs Carbamazepin kennzeichnen. Es ist erkennbar, dass bei allen drei Titandioxid-Konzentrationen die CBM-Adsorptionsisothermen im Bereich zwischen $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ liegen. Die adsorbierten Moleküle pro Gramm Titandioxid und damit die eigentliche Adsorption werden über das Verhältnis $c_{\text{eq}}/n_2^{\text{S}}$ ausgedrückt, was bei den CBM-Adsorptionsisothermen in unterschiedlicher Ausprägung vorliegt und sich auch in der Steigung der jeweiligen Geraden widerspiegelt. Bei einer Titandioxid-Konzentration von $10 \text{ mg}_{\text{TiO}_2}/\text{l}$ liegt das Verhältnis $c_{\text{eq}}/n_2^{\text{S}}$ zwischen 0,2 und 2 g/l, wohingegen bei einer Titandioxid-Konzentration von 100 mg/l Werte zwischen 2,4 und 4,7 g/l erreicht werden. Bei einer Titandioxid-Konzentration von $50 \text{ mg}_{\text{TiO}_2}/\text{l}$

ergeben sich Werte zwischen 1,2 und 2,2 g/l. Die Adsorption des Carbamazepins an Titandioxid lag in allen Fällen unter 5 %.

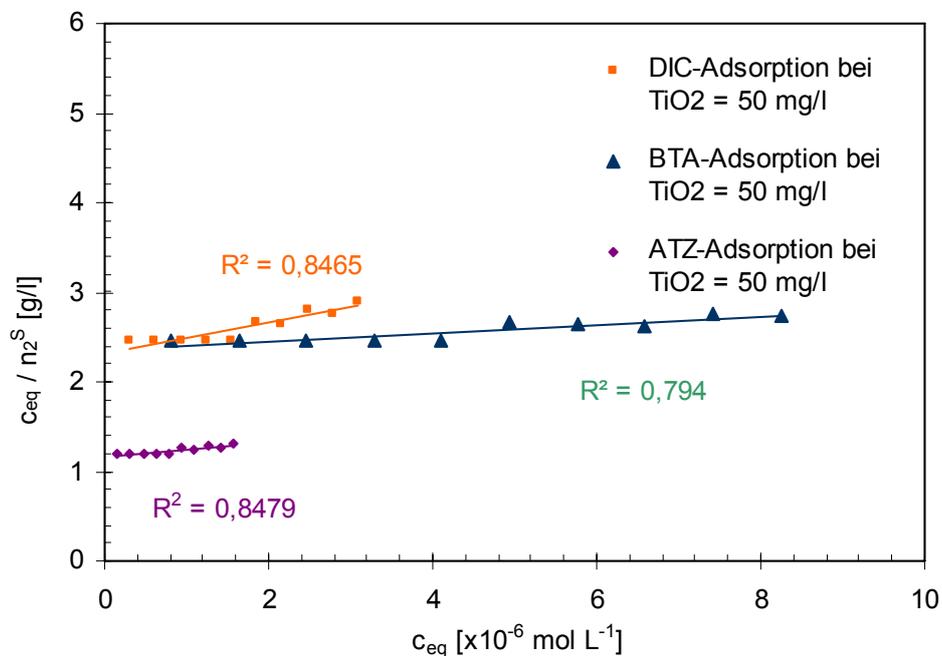


Bild 4-30: Langmuir-Adsorptionsisothermen von Diclofenac (DIC) und Amidotrizoesäure (ATZ) bei optimierter Konzentration an Titandioxid

In Bild 4-30 werden die ermittelten Adsorptionsisothermen für die weiteren untersuchten Spurenstoffe wiedergegeben, die sich bei einer konstanten Titandioxid-Konzentration von $50 \text{ mg}_{TiO_2}/l$ ergaben. Die Amidotrizoesäure (ATZ)-Adsorptionsisotherme liegt im Bereich zwischen $0,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, wobei das Verhältnis c_{eq}/n_2^S lediglich von 1,2 bis 1,3 g/l reicht. Die Adsorption des Spurenstoff Amidotrizoesäure an Titandioxid betrug in dieser Konstellation in allen Fällen rund 4 %. Die Diclofenac (DIC)-Adsorptionsisotherme besitzt Werte zwischen $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Das Verhältnis c_{eq}/n_2^S ergibt hierbei Werte zwischen 2,4 und 2,9 g/l. Die Adsorption des Spurenstoffs Diclofenac-Natrium an Titandioxid überschritt in keiner Probe den Wert von 2 %. Anders als bei ATZ und DIC erstreckt sich die BTA-Adsorptionsisotherme in einem vergleichsweise weitgefächerten Bereich zwischen $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ mit einem Verhältnis c_{eq}/n_2^S von 2,45 bis 2,76 g/l. Der Rückhalt durch Adsorption von Benzotriazol an Titandioxid lag in allen Proben um 2 %. Da der Rückhalt der untersuchten Spurenschadstoffe durch Adsorption an Titandioxid stets unter 5 % lag, kann eine Beteiligung der Adsorption bei der Reduzierung der Spurenstoffkonzentration in den Batch-Experimenten als vernachlässigbar eingestuft werden.

Batch-Experimente

Die Ergebnisse der Batch-Experimente und damit die Kinetiken der untersuchten Spurenstoffe werden in Bild 4-31 grafisch veranschaulicht. Zur Ermittlung einer optimalen Titandioxid-Konzentration wurden die kinetischen Abbauverläufe anhand des Spurenstoffs Carbamazepin in Reinstwasser untersucht, um den Einfluss auf die Abbaurrate festzustellen.

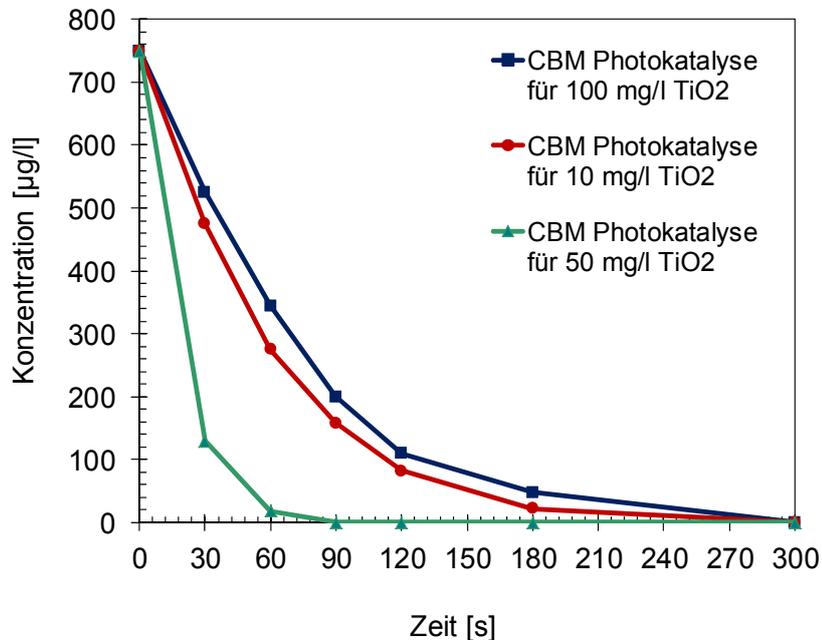


Bild 4-31: Kinetik der photokatalytischen Oxidation von Carbamazepin (CBM) für unterschiedliche Titandioxidkonzentrationen

In Bild 4-31 wird aufgezeigt, dass sich bei Änderung der Titandioxid-Konzentration ein unterschiedlicher Konzentrationsverlauf für den Spurenstoff Carbamazepin einstellt. So wird bei Titandioxid-Konzentrationen von 10 mg/l und 100 mg_{TiO₂}/l ein Umsatz über 90 % erst nach 180 Sekunden erreicht, wobei beide Kinetikkurven einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Bei einer Titandioxid-Konzentration von 50 mg_{TiO₂}/l kann hingegen bereits nach 60 Sekunden ein Umsatz von 97 % festgestellt werden. Die Kurve fällt im Vergleich zu den anderen wesentlich schneller ab.

Der Verlauf der Optimierungskurve in Bild 4-32 zeigt auf, dass die Spurenstoff-Elimination mit steigender Titandioxid-Konzentration erst zunimmt, dann zu einem Maximum gelangt und schließlich mit weiter steigender Titandioxid-Konzentration wieder abnimmt. Das geschilderte Verhalten wurde bei Wiederholung der zugehörigen Experimente bestätigt. Dieses Phänomen lässt sich folgendermaßen erklären: Im Bereich einer niedrigen Titandioxid-Konzentration nimmt die gesamte katalytische Oberfläche zu und dadurch wird auch der Umsatz schneller bis zu einer gewissen Konzentration bei der das Maximum erreicht wird.

Wenn die Konzentration jedoch weiter steigt, kommt es vermehrt zur Abschirmung der UV-Strahlung durch die Titandioxid-Partikel, wie schon anhand der Experimente zur Transmission eingehend erklärt wurde.

Aus diesem Grund wurden für die weiteren Untersuchungen $50 \text{ mg}_{\text{TiO}_2}/\text{l}$ als die optimale Titandioxid-Konzentration festgelegt.

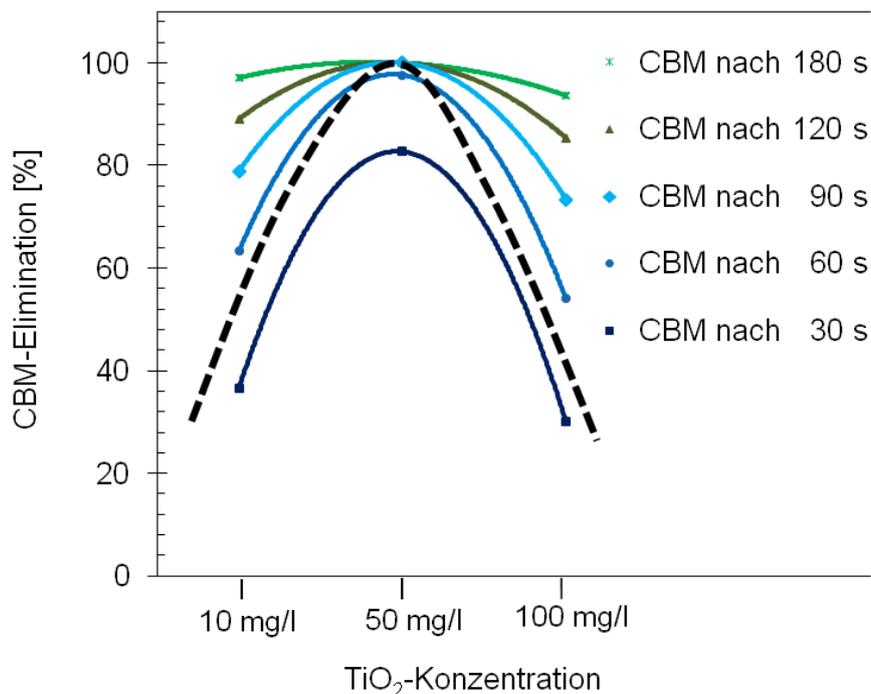


Bild 4-32: Darstellung der Optimierungskurve für verschiedene Titandioxidkonzentrationen

Die Spurenschadstoffe wurden innerhalb der photokatalytischen UV-Oxidation auf ihre Abbauperläufe hin untersucht, wobei die optimierte Titandioxidkonzentration von 50 mg/l verwendet wurde. Die Ergebnisse dieser Batch-Experimente werden in Bild 4-33 veranschaulicht.

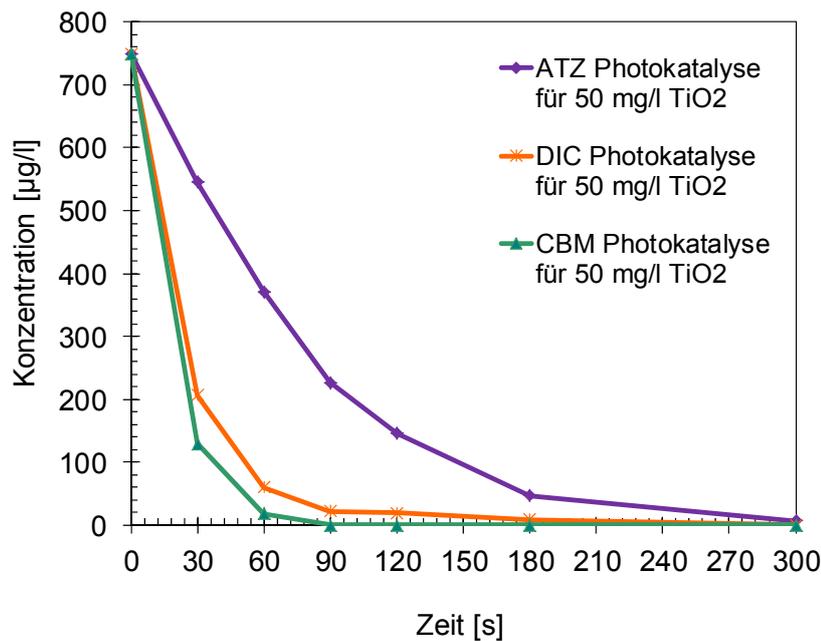


Bild 4-33: Kinetik der photokatalytischen Oxidation von Amidotrizoesäure (ATZ), Diclofenac (DIC) und Carbamazepin (CBM) bei optimierter Titandioxidkonzentration (50 mg/l)

Die in Bild 4-33 dargestellten Kurven verdeutlichen die Kinetiken der Spurenstoffe Amidotrizoesäure, Diclofenac-Natrium und Carbamazepin bei einer Titandioxidkonzentration von 50 mg_{TiO2}/l. Hierbei ergibt sich für ATZ ein deutlich verlangsamer Kinetikverlauf, bei dem erst nach 300 Sekunden ein 99 %-ger Umsatz feststellbar ist. Dagegen sind nach 60 Sekunden bei DIC etwa 92 % umgesetzt und bei CBM 97 %, was sich in schnell abfallenden Kurven äußert.

Dabei gilt es zu beachten, dass in dem LC-MS Gerät keine Zwischenprodukte nachgewiesen werden können, obwohl die Struktur der Ausgangssubstanz bei der Photokatalyse möglicherweise nur wenig verändert wurde. Aus diesem Grund kann mit den in Bild 4-33 dargestellten Verläufen keine Aussage zum Grad des Abbaus bzw. der Mineralisierung getroffen werden. Es kann lediglich nachgewiesen werden, dass aufgrund des Verfahrens die Konzentration der Originalsubstanz der verschiedenen Spurenstoffe nahezu vollständig verringert wird.

Die Auswertung der erhaltenen Werte aus den Dunkel-Adsorptionsversuchen und Batch-Abbauexperimenten erfolgte über die Berechnung der Adsorptionskonstanten K_L und k_{L-H} nach Formeln (4-7) und (4-8). Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 4-10 aufgelistet.

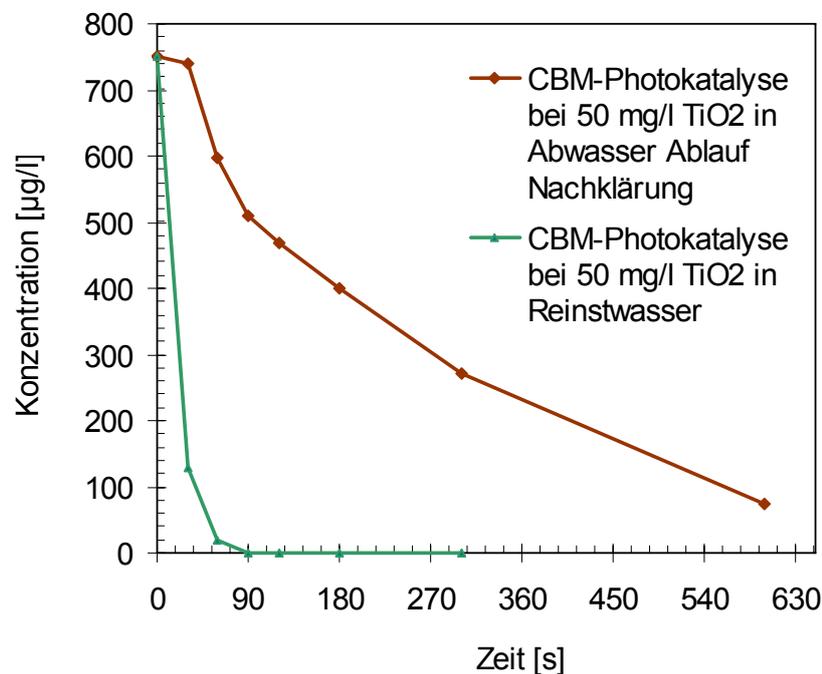
Tabelle 4-10: Aufstellung der Adsorptionskonstanten und Reaktionskoeffizienten

Spurenstoff	Konzentration Titandioxid C_{TiO_2} [mg/l]	Adsorptionskonstante K_L [l/mol]	Reaktionskoeffizient k_{L-H} [mol/(l·s)]
Carbamazepin (CBM)	10	$1,44 \cdot 10^7$	$8,93 \cdot 10^{-10}$
	50	$2,31 \cdot 10^5$	$1,19 \cdot 10^{-7}$
	100	$2,78 \cdot 10^5$	$3,91 \cdot 10^{-8}$
Amidotrizesäure (ATZ)	50	$6,74 \cdot 10^4$	$1,51 \cdot 10^{-7}$
Diclofenac-Natrium (DIC)	50	$6,91 \cdot 10^4$	$3,48 \cdot 10^{-7}$
Benzotriazol (BTA)	50	$1,95 \cdot 10^4$	$9,80 \cdot 10^{-7}$

Hieraus lässt sich ablesen, dass die ermittelten kinetischen Konstanten k_{L-H} für die Abbau-Experimente mit optimierter Titandioxid-Konzentration nach Berücksichtigung der Adsorption in derselben Größenordnung von 10^{-7} mol/(l·s) sind.

Untersuchungen zum Einfluss der organischen Matrix auf den Umsatz

Die Ergebnisse zum Einfluss der organischen Matrix von "gespiktem" Abwasser werden anhand von CBM in Bild 4-34 geschildert. Es kann festgehalten werden, dass ein Einfluss durch die organische Matrix im Abwasser vorliegt, der substanzspezifisch eine unterschiedlich starke Hemmung der Abbaugeschwindigkeit hervorruft, was im Fall von CBM eine ermittelte sechs- bis siebenfache Verlangsamung der Reaktionen zur Folge hat.

**Bild 4-34: Einfluss der org. Matrix auf die Photokatalyse von CBM**

Die Konzentrationsverläufe in Bild 4-35 und Bild 4-36 stellen sich für Carbamazepin und Amidotrizesäure in Bezug auf Photokatalyse und Photolyse unterschiedlich dar. Hierbei

werden in allen Fällen nach 60 Sekunden über 90 % der Spurenstoffe abgebaut. Der Unterschied zwischen Photolyse und Photokatalyse ist dabei marginal. Dem gegenüber ist der Unterschied beider Verfahren bei Amidotrizoessäure sehr groß: Während die Photolyse schon nach 90 Sekunden einen 98 %-igen Umsatz bewirkt, benötigt die Photokatalyse 300 Sekunden für einen 99 %-igen Umsatz.

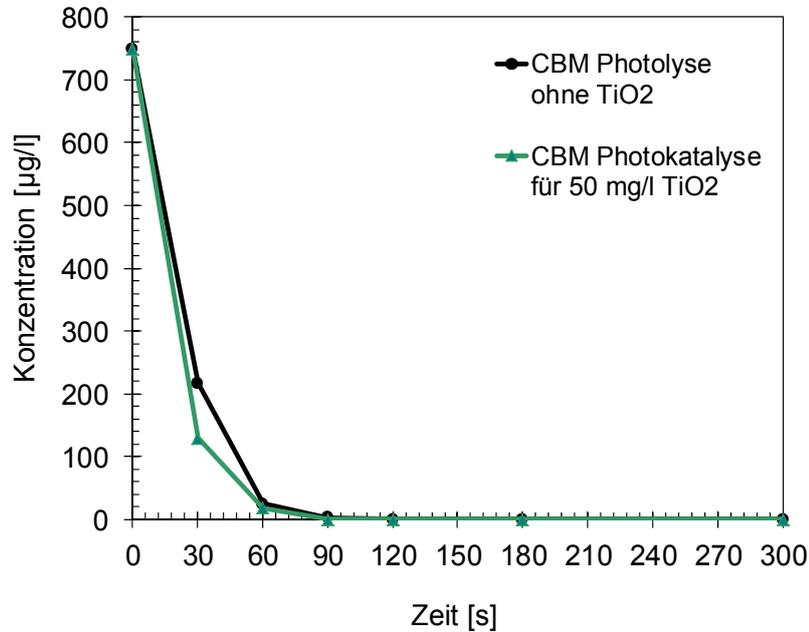


Bild 4-35: Kinetikvergleich von Photokatalyse und Photolyse für Carbamazepin (CBM) bei optimierter Titandioxidkonzentration

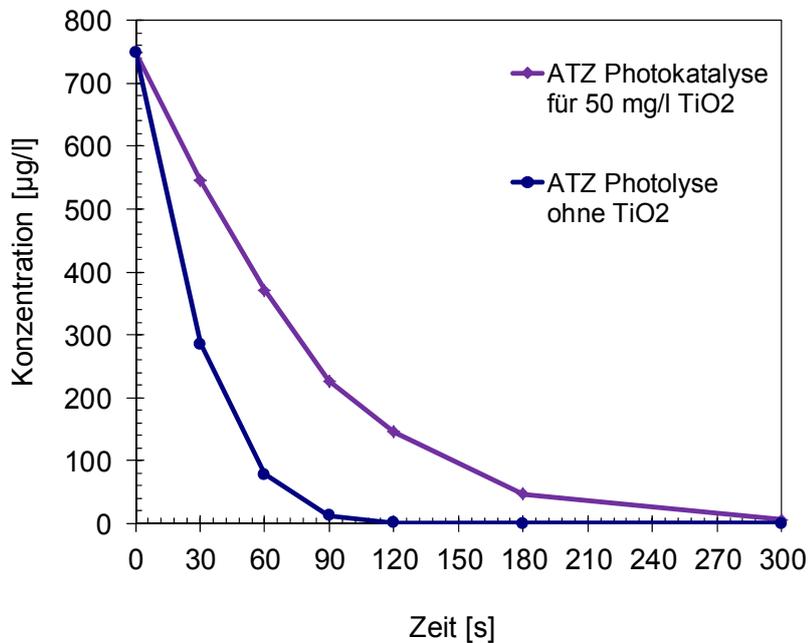


Bild 4-36: Kinetikvergleich von Photokatalyse und Photolyse für Amidotrizoessäure (ATZ) bei optimierter Titandioxidkonzentration

Für die SPE-basierten Batch-Experimente wurden Reaktionsvolumina von je 0,7 Liter an „ungespiktem“ Ablaufabwasser für eine Bestrahlungszeit von 5 und 10 Minuten photokatalytisch behandelt. Es wurden keine Spurenstoffe zusätzlich zugesetzt. Vielmehr wurde das Ablaufabwasser mit seiner bestehenden Hintergrundbelastung einer Untersuchung unterzogen. Um die zu erwartende Unterschreitung der LC-MS-Nachweisgrenze zu vermeiden, wurden Aufkonzentrierungen mittels SPE-Verfahren durchgeführt. Um den Leistungseintrag des bei der Photokatalyse verwendeten 15 W Niederdruckstrahlers zu erfassen, wurden die Werte 6,4 kJ/l (5 Minuten Bestrahlung) und 12,9 kJ/l (10 Minuten Bestrahlung) rechnerisch ermittelt. In Bild 4-37 werden die Ergebnisse der SPE-Versuche dargestellt.

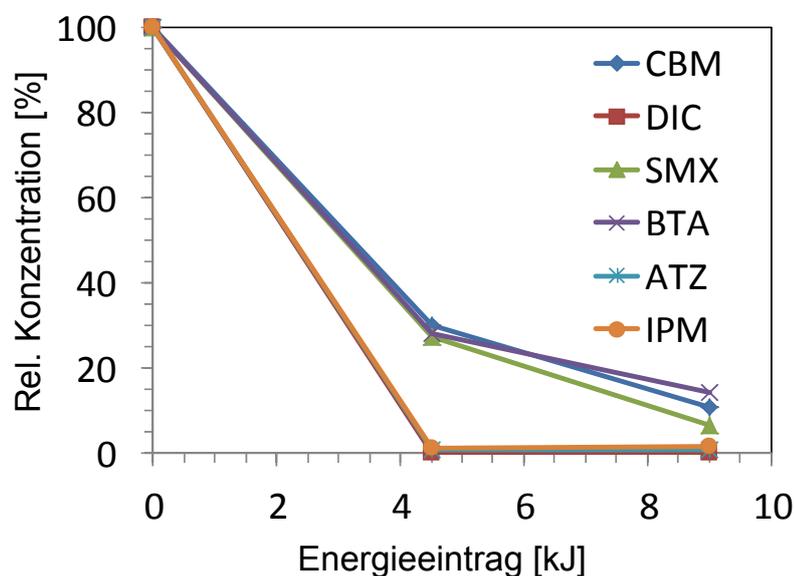


Bild 4-37: Kinetik der SPE-basierten Photokatalyse verschiedener Spurenstoffe in ungespiktem Ablaufabwasser bei optimierter Titandioxidkonzentration (50 mg/l)

Aufgrund des Einflusses der organischen Matrix wird für DIC, ATZ und IPM nach 5 Minuten ein 99 %-iger Umsatz festgestellt und CBM, SMX und BTA s nach 10 Minuten Photokatalyse nur um ca. 70 % reduziert werden.

Das Ausmaß der Spurenstoffelimination lässt sich nicht allein an der Reduzierung der Spurenschadstoffkonzentration einer Substanz ausmachen, sondern vielmehr an der Eigenschaft, einen umweltschädigenden Stoff in einen für die Umwelt unbedenklichen Stoff umzuwandeln. Hierzu müsste eine Betrachtung von Zwischen- und Endprodukten des Behandlungsverfahrens mit einbezogen werden. Allerdings ist die Bestimmung der möglichen Modifikationsformen der Zwischenprodukte sehr aufwändig ist und konnte nicht im Rahmen dieses Projekts bearbeitet werden. Um dennoch Aussagen über die

Umweltrelevanz der entstehenden Zwischen- bzw. Endprodukte aus der Photokatalyse treffen zu können, wurden Messungen zur Toxizität als alternatives Betrachtungskriterium für die Abwasserbehandlung vorgenommen.

Als Maß für die Toxizität dient dabei der LID_{20} -Wert, der für verschiedene Proben vom Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen ermittelt wurde. Der für die Untersuchung von Abwasser maßgebliche LID_{20} -Wert ist definiert als die erste Verdünnungsstufe im Test, die eine Hemmung durch das Abwasser kleiner 20 % aufweist. Die Bestimmung der Proben erfolgt im sogenannten Algen- und Daphnientest durch duale Verdünnungsstufen (1:2; 1:4 usw.), woraus sich der LID_{20} -Wert ergibt. Je höher der LID_{20} -Wert, umso toxischer die Probe.

Die Ergebnisse des Algen- und Daphnientests für CBM und ATZ nach der Behandlung mit Photokatalyse wird zusammen mit den Ergebnissen für den jeweiligen Ausgangsstoff in Reinstwasser in Tabelle 4-11 aufgeführt.

Tabelle 4-11: Ermittelte LID_{20} -Werte aus Algen- und Daphnientests bei einer Zudosierung von 750 $\mu\text{g/l}$ Spurenstoff in Reinstwasser

Untersuchte Probe	Algentest LID_{20}	Daphnientest LID_{20}
CBM-Feed	8	2
CBM-Photokatalyse	1	2
CBM-Photolyse	1	2
ATZ-Feed	1	2
ATZ-Photokatalyse	1	4
ATZ-Photolyse	1	8

Hieraus wird ersichtlich, dass Carbamazepin mit einem LID_{20} -Wert von 8 beim Algentest ein toxisches Potential aufweist. Die Photokatalyse ermöglicht die Reduzierung auf einen Wert von 1, was darauf hinweist, dass das toxische Potential von CBM abgebaut wurde. Im Daphnientest zeigte sich CBM in allen Proben mit einem Wert von 2 als „nicht toxisch“. Die Untersuchung von Amidotrizoesäure ergab, dass sämtliche Proben im Algentest mit einem LID_{20} -Wert von 1 nicht toxisch sind. Allerdings wurde beim Daphnientest eine Steigerung der Toxizität festgestellt. Die Photokatalyse bewirkt hierbei eine Steigerung von 2 auf 4, was bei ATZ auf eine unzureichende Elimination hinweist. Verglichen mit der Photolyse, bei der dieser den Wert 8 annimmt, kann die Aussage getroffen werden, dass die in Vergleich gezogenen Verfahren unterschiedliche Abbaumechanismen mit unterschiedlichen Endprodukten darstellen.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Photokatalyse in den gewählten Verfahrensparametern für ATZ unzureichend ist und in Hinblick auf die Umweltverträglichkeit sogar eine Verschlimmerung herbeiführen kann. Eine angestrebte Mineralisierung durch das Verfahren ist demnach in Abhängigkeit von der getesteten Zeit, Strahlungsintensität und Konzentration von Titandioxid auszuschließen. Möglicherweise könnte eine Verlängerung

der Bestrahlungszeit einen weitergehenden Umsatz von ATZ bewerkstelligen und damit umweltverträglichere Produkte zur Folge haben. Hierfür wären weitere Untersuchungen erforderlich.

5 Auslegung der halbtechnischen Versuche anhand von Laborversuchen

Anhand der erarbeiteten Ergebnisse kann die Pilotanlage grundlegend dimensioniert werden. Es werden dabei die folgenden Kombinationen vorgesehen:

- UV-Bestrahlung mit Zugabe von Wasserstoffperoxid,
- UV-Bestrahlung mit Ozonierung und
- Ozonierung mit Zugabe von Wasserstoffperoxid

Die kurzweilige UV-Bestrahlung und die UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid bleiben unberücksichtigt, da aufgezeigt wurde, dass für diese Techniken ein noch zu großer Forschungsbedarf vor einer technischen Umsetzung besteht.

Der prinzipielle Aufbau einer entsprechenden Pilotanlage ist in Bild 5-1 skizziert. Das zu behandelnde Abwasser (500 – 1.000 l/h) soll dem Ablauf einer Nachklärung entnommen werden, wobei eine Beprobung vorgesehen werden muss. Um Abwässer unterschiedlicher Qualitäten beurteilen zu können, soll optional eine Vorbehandlung (z. B. ein Sandfilter oder ein Schönungsteich) vor die AOP-Pilotanlage geschaltet werden können.

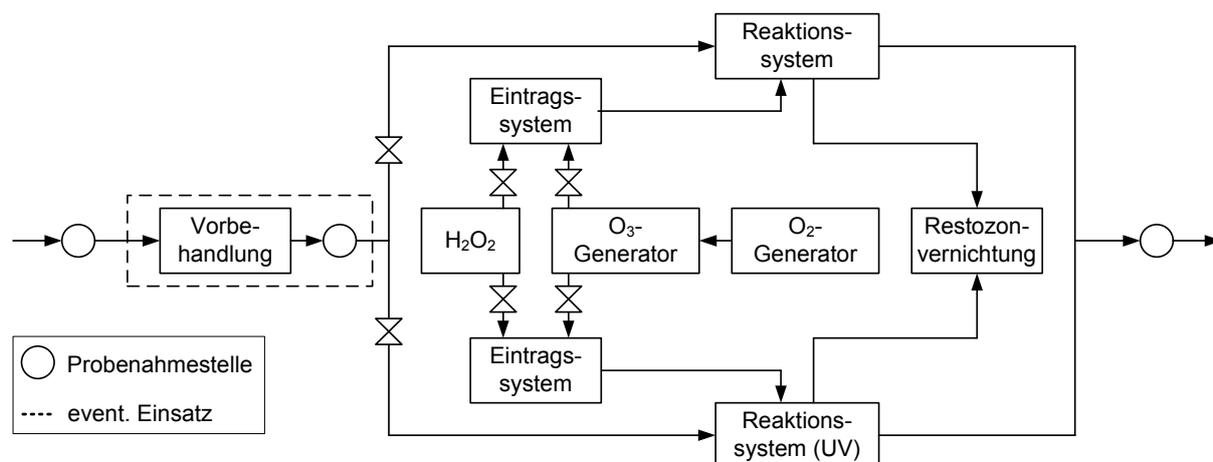


Bild 5-1: Konzept der AOP-Pilotanlage

Es muss ein Reaktionssystem für die Ozonierung und ein Reaktionssystem für UV-Bestrahlung vorgesehen werden. Dabei muss Ozon auch in das Reaktionssystem für UV dosierbar sein. Wasserstoffperoxid muss ebenfalls in beide Reaktionssysteme zu dosieren sein.

Für das Wasserstoffperoxid müssen Lagertanks mit entsprechenden Dosierpumpen installiert werden, mit denen Konzentration von 1 - 100 mg/l dosierbar sein sollen. Hierdurch kann der sich in den Laborversuchen als relevant erwiesene Konzentrationsbereich abgedeckt werden. Darüber hinaus bleibt Spielraum für weitere Optimierungen bzw.

Anpassungen an den Durchflussbetrieb. Um eine ausreichende Durchmischung zu erhalten, kann ein statischer Mischer eingesetzt werden. Entsprechend müssen die Dosierpumpen auf bis zu $1,7 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{min}$ ausgelegt sein.

Das Ozon kann aufgrund des Maßstabs der angestrebten Pilotversuche vor Ort aus Luftsauerstoff erzeugt werden. Somit muss kein Sauerstofftank incl. evtl. anzulegenden Fundaments berücksichtigt werden. Bei der Ozonerzeugung aus Umgebungsluft muss die Umgebungsluft in einem Kompressor gereinigt und unter Druck gesetzt werden. Mittels pressure swing adsorption (PSA) kann anschließend Sauerstoff aus der Luft gefiltert werden, welcher dann zur Ozonerzeugung genutzt wird. Es sollen Ozondosierungen von $1 - 10 \text{ mg/l}$ einstellbar sein. Daher muss der Ozongenerator bei den entsprechenden Durchflüssen bis zu $10 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{h}$ produzieren können. Das Ozon kann mittels Diffusoren oder mittels eines Injektorsystems in Kontakt mit dem zu behandelndem Wasser gebracht werden. Aufgrund des im Gas verbleibenden Restgehalts an Ozon muss des Weiteren eine Restozonvernichtung installiert werden. Zur Bestimmung der Ozonzehrung müssen die Ozonkonzentrationen und -ströme im Zu- und Abgas gemessen werden. Um Bilanzierungen vornehmen zu können, muss zusätzlich die Ozonkonzentration in der wässrigen Phase gemessen werden.

Die Bestrahlung im UV-Reaktionssystem kann entweder durch die Bestrahlungsstärke oder die Bestrahlungszeit eingestellt werden. Die Laborversuche haben gezeigt, dass eine Bestrahlung von unter 20.000 J/m^2 bei entsprechender Wasserstoffperoxid- bzw. Ozondosierung einen ausreichenden Umsatz der meisten betrachteten Stoffe zur Folge hatte. Wichtig ist daher, dass die Bestrahlung messtechnisch erfasst wird.

Hinter den Reaktoren muss die Installation von Probenehmern vorgesehen werden, um den Spurenstoffumsatz durch die jeweiligen Prozesse bestimmen zu können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die UV-Bestrahlung wird in kommunalen Kläranlagen großtechnisch zur Desinfektion eingesetzt. Diese führt zu einer effektiven Reduzierung der mikrobiologischen Belastung in den Abläufen dieser Anlagen. Allerdings ist die zur Desinfektion eingesetzte UV-Bestrahlung unzureichend für einen hohen Umsatz von organischen Substanzen. Die UV-Bestrahlung kann durch eine Ozonierung oder die Zugabe von Wasserstoffperoxid erweitert werden, um einen effektiven Stoffumsatz zu erzielen. Hierbei entstehen hochreaktive Hydroxylradikale, die nahezu jegliches organisches Material umsetzen. Zu den Verfahren, bei denen Hydroxylradikale gebildet werden (advanced oxidation processes, AOPs) zählt ebenfalls die Ozonierung mit Zugabe von Wasserstoffperoxid. Es ist allerdings zu beachten, dass ungeachtet der zugesetzten Oxidationsmittel in jedem Fall höhere UV-Bestrahlungen für einen Stoffumsatz als für eine Desinfektion benötigt werden.

Im Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung findet derzeit noch keine großtechnische Anwendung von AOPs statt. Es konnten daher nur Literaturdaten für Labor- und Pilotversuche ausgewertet werden. Für die in diesem Projekt betrachteten Leitsubstanzen wurde durch die Literaturobwertung eine in der Regel gute bis sehr gute Umsetzbarkeit durch Verfahren festgestellt, bei denen zwei der Verfahren UV-Bestrahlung, Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid kombiniert werden. Diese Angaben konnten durch die eigenen Laborversuche mit Abwasser der Kläranlage Essen-Süd in einem Batchreaktor bestätigt werden (Tabelle 6-1). Insbesondere für Pharmaka wurde eine gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den in der Literatur gefundenen Werten und eine in der Regel sehr gute Umsetzbarkeit durch AOPs festgestellt. Geringe Abweichungen ergaben sich für Diagnostika, welche sich in den Laboruntersuchungen teilweise als besser umsetzbar erwiesen, als es die Literaturdaten vorgaben. Tendenziell waren die Pharmaka und Diagnostika in den durchgeführten Laborversuchen leichter durch AOPs umzusetzen als die betrachteten Industriechemikalien. Zu beachten ist hierbei, dass die untersuchten Diagnostika aufgrund ihrer photolabilen Kohlenstoff-Iod-Bindungen ausschließlich durch eine UV-Bestrahlung effektiv umgesetzt werden. Eine abschließende Bewertung für den Umsatz von EDTA kann aufgrund der geringen EDTA-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage Essen-Süd nicht getroffen werden. In der Literatur vorhandene Datenlücken konnten für die Stoffe Metoprolol, Benzotriazol und TCPD geschlossen werden. Zusätzlich wurde die Umsetzung von Ritalinsäure untersucht, wobei durch alle Verfahren Umsätze von über 90 % erzielt wurden. Ritalin wurde zu keinem Zeitpunkt im behandelten Wasser detektiert.

Tabelle 6-1: Umsetzbarkeit der Leitsubstanzen durch AOPs mit UV-Bestrahlung, Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid. Energieverbräuche für Versuchsdurchführung bei optimierten Bedingungen: UV+H₂O₂: 0,64 kWh/m³, UV+O₃: 0,5 kWh/m³, O₃+H₂O₂: 0,13 kWh/m³ (Einstufung -: <10 %, ○: 10-50 %, +: 50-90 %, ++: >90%)

Gruppe		Leitsubstanz	UV+H ₂ O ₂	UV+O ₃	O ₃ +H ₂ O ₂
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin	++	++	++
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac	++	++	++
	Betablocker	Metoprolol	++	++	++
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	++	++	++
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	++	+	++	
Diagnostika	Amidotrizoessäure	++	++	○	
EDC	Bisphenol A	++	++	++	
Phosphororganische Verbindung	TCPP	+	+	+	
Komplexbildner	EDTA	+	+	+	

Durch die Behandlung mit einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid bzw. einer Ozonierung zeigte sich keine Zunahme der Öko- und Genotoxizität der Proben in den verwendeten Testsystemen. Die mikrobiologischen Untersuchungen der behandelten Probe ergaben eine Reduktion der Keimzahlen auf weniger als 5 % im Vergleich zur unbehandelten Probe (Nullprobe). Bei einer Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid wurden die Keimzahlen für coliforme Bakterien und Fäkalstreptokokken zwar ebenfalls auf 35 bzw. 11 % reduziert, die der Clostridien waren jedoch fast unverändert. Eine Giftung zeigte sich nicht.

Die Bildung von Bromat wurde zu keinem Zeitpunkt festgestellt. In Phase 2 ist daher geplant, den Ablauf der Kläranlage auf seine Bromidhaltigkeit hin zu untersuchen, um das Bildungspotential von Bromat herausarbeiten zu können. Stichprobenartig werden bei den Verfahren mit einer Ozonierung weiterhin Bromatanalysen stattfinden. Es bleibt festzuhalten, dass die Behandlung mit einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid als risikoärmer hinsichtlich der Bildung von toxischen Nebenprodukten angesehen werden kann als Verfahren mit einer Ozonierung.

Für den Energiebedarf eines 90 %-igen Stoffumsatzes, der durch die Electric Energy per Order (EE/O) repräsentiert wird, wurde für die AOPs, die aus Kombinationen von UV-Bestrahlung, Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid bestehen, folgende Abstufung nach vorheriger numerischer Optimierung festgestellt: $EE/O_{UV+H_2O_2} > EE/O_{UV+O_3} > EE/O_{O_3+H_2O_2}$. Dieses entspricht den in der Literatur gefundenen Daten. Dabei muss festgehalten werden, dass die Prozessführung in den Batchversuchen für das Verfahren mit einer UV-Bestrahlung in Kombination mit einer Ozonierung relativ ungünstig gewesen ist, da die gleichzeitige Anwendung einer UV-Bestrahlung und einer Ozonierung zu einem starken Ozonabbau in der Gasphase führt (MÜLLER und JEKEL, 2001). Da der EE/O-Wert für eine UV-Bestrahlung in Kombination mit einer Ozonierung im

Bereich der in der Literatur gefundenen Werte liegt, ist durch ein Hintereinanderschalten der Verfahrensschritte Ozonierung und UV-Bestrahlung mit einer weiteren Energieeinsparung zu rechnen. Dieser Effekt wurde von MÜLLER und JEKEL (2001) festgestellt und soll in Phase 2 dieses Projektes ausgenutzt werden. Das Verfahren mit dem geringsten elektrischen Energiebedarf war die Kombination aus einer Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid mit einem EE/O-Wert von $0,1 \text{ kWh/m}^3$. Dieser Wert liegt im Bereich der Werte für den Energiebedarf einer UV-Bestrahlung zur Desinfektion (HÜBNER, 2011). Besonders vielversprechend bezüglich der Phase 2 wirkt sich dabei aus, dass die Literaturwerte sowohl für die Batch-, als auch für die Durchflussversuche im selben Bereich liegen. Dies deutet, wie auch bei der Kombination aus einer UV-Bestrahlung und einer Ozonierung, auf eine gute Übertragbarkeit des Prozesses vom Labor in die Pilottechnik hin. Generell konnten durch die Optimierung die Energieeinträge gesenkt werden. Es kann somit mit einem hohen Optimierungspotential und einem erfolgreichen Scale-up der Verfahren, bei denen zwei der Verfahren UV-Bestrahlung, Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid kombiniert werden, für Phase 2 gerechnet werden.

Untersuchungen für die Anwendung einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid finden ebenfalls größtenteils im Labormaßstab statt. Hier zeigte sich, dass eine Vielzahl von Stoffen mit einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid umgesetzt werden können. Die Effizienz der Photokatalyse wird dabei durch die effektive Bestrahlung der Halbleiteroberfläche bestimmt. In den Laboruntersuchungen wurde herausgefunden, dass hohe Titandioxid-Konzentrationen die spezifische photokatalytische Oberfläche über die Bildung von Agglomeraten negativ beeinflussen. Darüber hinaus bewirken höhere Titandioxid-Konzentrationen eine Beeinträchtigung der Transmission der UV-Strahlen. Die Kinetikmessungen in Reinstwasser ergaben, dass Pharmaka schneller als Diagnostika umgesetzt werden. Allerdings liegen die kinetischen Konstanten nach Berücksichtigung der Adsorption in der gleichen Größenordnung. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Photolyse allein einen schnelleren Abbau als die Photokatalyse zur Folge hatte. Hiermit kann allerdings noch nicht bewiesen werden, dass die Photolyse auch zur Mineralisation der Spurenstoffe führt. Der schnellere Verlauf der Abbaukurve durch die Photolyse kann durch den Abschirmungseffekt erklärt werden. Die Laborversuche mit Abwasser der Kläranlage Essen-Süd haben gezeigt, dass das Verfahren der photokatalytischen Oxidation durch die organische Matrix des Abwassers beeinflusst wird, so dass eine Verlängerung der Reaktionszeiten zu beobachten ist. Das Ausmaß der Beeinflussung hängt jedoch von der Struktur des jeweiligen Spurenstoffs ab. Indem die Störstoffe des Abwassers die für die Abbaureaktionen notwendige UV-Strahlung teilweise abschirmen oder absorbieren (Filtereffekt), kann ein vergleichsweise schnell zu eliminierender Spurenstoff wie Carbamazepin in seiner Abbaurate stark gehemmt werden,

während ein eigentlich schwer abzubauenender Spurenstoff wie Amidotrizoesäure nahezu unbeeinflusst bleibt.

Bei den ökotoxikologischen Untersuchungen vor und nach der Photokatalyse ergab sich, dass Carbamazepin beim Algentest mit einem LID_{20} -Wert von 8 ein toxisches Potential aufweist, welches aber mit Hilfe der Photokatalyse beseitigt wird. Anders verhält es sich hingegen mit Amidotrizoesäure, die keine Toxizität aufweist und durch die UV-Oxidation Zwischenprodukte bildet, die im Daphnientest toxisch sind. Dabei entstehen bei der Photokatalyse mit einem LID_{20} -Wert von 4 mäßig toxische Produkte. Die Giftung kann aber auch durch das Titandioxid selber hervorgerufen worden sein (DABRUNZ et al. 2011, HUND-RINKE und SIMON, 2006). Dieses müsste in Weiteren Versuchen geklärt werden.

Für eine Pilotierung ist eine effektive weitere Trennstufe, z. B. eine Membranfiltration oder eine Fixierung der Titandioxid-Partikel, nötig. Die Untersuchung einer weiteren Trennstufe war kein Bestandteil der Laboruntersuchungen. Des Weiteren ergaben sich, wie oben geschildert, bei den Laborversuchen offene Fragestellungen. Diese betreffen sowohl das Zusammenspiel von Photolyse und Photokatalyse, als auch die Bewertung der Toxizität. Vor diesem Hintergrund sind vor einer effektiven Anwendung in größerem Maßstab zunächst weitere Laborversuche notwendig. Für Phase 2 des Projektes soll eine Pilotanwendung einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid daher nicht berücksichtigt werden.

Eine Behandlung von Abwasser mit kurzwelliger UV-Bestrahlung wurde bisher nur in Laborversuchen durchgeführt. Dabei wurde die generelle Umsetzbarkeit von organischen Stoffen belegt. Auch die eigenen Untersuchungen zeigen, dass Diagnostika und EDTA zu über 90 % umgesetzt werden konnten. Nachteilig ist der relativ hohe Energieverbrauch. Das hohe Potential dieser Technologie wird dadurch verdeutlicht, dass sich Stoffe, die sich in den Untersuchungen mit anderen AOPs teilweise als sehr stabil herausgestellt haben durch eine kurzwellige Bestrahlung sehr gut umsetzen ließen. Allerdings bedarf es aufgrund des relativ hohen Energiebedarfs noch weiterer technologischer Verbesserungen. Hierdurch würden sich für die kurzwellige UV-Bestrahlung viele Einsatzmöglichkeiten ergeben. Vorteilhaft ist hierbei, dass im Gegensatz zu anderen AOPs, die aus Verfahrenskombinationen bestehen, ein einzelnes Verfahren zur Anwendung kommt. Mit einer energetisch günstigen Anwendungsmöglichkeit in Phase 2 des Projektes ist aber nicht zu rechnen.

Hinsichtlich Phase 2 ergibt sich demnach, dass nach vorliegenden Erkenntnissen eine Pilotierung für die Verfahren

- Zugabe von Wasserstoffperoxid + UV-Bestrahlung
- Ozonierung + UV-Bestrahlung
- Ozonierung + Zugabe von Wasserstoffperoxid

vielversprechende Erkenntnisse bezüglich einer großtechnischen Anwendung liefert.

7 Literaturverzeichnis

ACHILLEOS, A.; HAPESHI, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. (2009): Factors affecting diclofenac decomposition in Water by UV-A/TiO₂ photocatalysis, Xenowac 2009, International conference on xenobiotics in the urban water cycle, Cyprus

AYALA, R. P. (2002): Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht. Dissertation D83, Technische Universität Berlin

BAHR, C.; ERNST, M.; JEKEL, M. (2007): Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion (PILOTOX). Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Band 5.

BAUS, C.; SONA, M.; BRAUCH, H.-J. (2007): Ozonation and combined ozone/H₂O₂, UV/ozone and UV/H₂O₂ for treatment of fuel oxygenates MTBE, ETBE, TAME and DIPE from water – a comparison of removal efficiencies. *Water Science and Technology* 55 (12): 307-311.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. (2007): Study of wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis, *Catalysis Today* 129, 231-239

BELTRAN; F. J.; AGUINACO, A.; GARCIA-ARAYA, J. F.; OROPESA, A. (2008): Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research* 42 (14): 3799-3808.

BLETTERRIE, U.; KREUZINGER, N. (2010): Klein AOP - Anpassung und Optimierung des AOP Verfahrens für die Trinkwasserversorgung kleiner Versorgungseinheiten. Abschlussbericht des österreichischen Lebensministeriums (A700067).

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. (2001): Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Pure Appl. Chem.* 73(4): 627-637.

BRAUN, A. M.; PINTORI, I. G.; POPP, H.-P.; WAKAHATA, Y.; WÖRNER, M. (2004): Technical development of UV-C- and VUV-photochemically induced oxidative degradation processes. *Water Science and Technology* 49(4): 235-240

CALZA, P.; SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C.; DIMOU, A.; PELIZZETTI, E.; ALBANIS, T. (2009): Photocatalytic degradation study of the pharmaceutical agent diclofenac using titanium dioxide suspensions, Xenowac 2009, International conference on xenobiotics in the urban water cycle, Cyprus

CANONICA, S.; MEUNIER, L.; VON GUNTEN, U. (2008): Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* 42(1-2): 121-128.

CHIDAMBARA, C. B.; QUEN, H. L. (2005): Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. *Chemical Engineering Science* 60 (19): 5305-5311.

CUNNINGHAM, J.; AL-SAYYED, G. (1990): Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation, Part 1. – Substituted Benzoic Acids: Discrepancies with Dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 86(23), 3935-3941

DABRUNZ, A.; DUESTER, L.; PRASSE, C.; SEITZ, F.; ROSENFELD, R.; SCHILDE, C.; SCHAUMANN, G. E.; SCHULZ, R. (2011): Biological Surface Coating and Molting Inhibition as Mechanisms of TiO₂ Nanoparticle Toxicity in *Daphnia magna*, *PLoS ONE* 6(5): e20112. doi:10.1371/journal.pone.0020112.

DERRINGER, G.; SUICH, R. (1980): Simultaneous optimization of several response variables, *Journal of Quality Technology* 12(4), 214-219.

DOLL, T. E.; FRIMMEL, F. H. (2005): „Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents”, *Water Research* 39 (2-3) S. 403-411.

DWA (2009): Wirtschaftsdaten der Abwasserbeseitigung. Ergebnisse einer gemeinsamen Umfrage der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) und des Deutschen Städtetages sowie des Deutschen Städte- und Gemeindebundes, Hennef.

ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M. (2007): “Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents” *Journal of Hazardous Materials* 149 (3) S. 631-642.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. Fr. (2007a): LC-MS and -MS MS for the Follow-Up of the Elimination of Persistent Pharmaceuticals During Wastewater Treatment Applying Biological Wastewater Treatment and Advanced Oxidation. Vortrag anlässlich des "23rd Montreux Symposium on LC/MS/MS"; 08.-10.11.2006, Montreux (Switzerland), veröffentlicht in: *J. Chromatogr. A*, 1160, 34-43: doi:10.1016/j.chroma.2007.05.075.

GONG, J.; LIU, Y.; SUN, X. (2008): O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Research* 42 (4-5): 1238-1244.

HABERKERN, B.; MAIER, W.; SCHNEIDER, U. (2008): Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen. Bundesministeriums für Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht, Förderkennzeichen (UFOPLAN) 205 26 307.

HAPESHI, E.; ACHILLEOS, A.; MICHAEL, C.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. (2009): Photocatalytic degradation of ofloxacin and atenolol in aqueous TiO₂ suspensions, Xenowac 2009, International conference on xenobiotics in the urban water cycle, Cyprus.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. (1995): Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev. (95) 69-96.

HUA, L.; FLANDERS, P. M.; MILLER, P. L.; STRAHTMANN, T. J. (2007) "Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis" Water Research 41 (12) 2612-2626.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G.-Y.; VON GUNTEN, U. (2003): Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. Environmental Science and Technology 37 (5): 1016-1024

HÜBNER, M. (2011): Betriebskosten UV Anlage KA Monschau und Kalterherberg 2008. WVER, Persönliche Mitteilung.

HUND-RINKE, K.; SIMON, M. (2006): Ecotoxic Effect of Photocatalytic Active Nanoparticles (TiO₂) on Algae and Daphnids, Environmental Science and Pollution Research, 13 (4) 225-232

JAEGER, C. D.; BARD, A. (1979): Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the decomposition of water at titanium dioxide particulate systems. J. Phys. Chem. (83) 3146-3152

KOSJEK, T.; ANDERSEN, H. R.; KOMPARE, B.; LEDIN, A.; HEATH, E. (2009): Fate of carbamazepine during water treatment, Xenowac 2009, International conference on xenobiotics in the urban water cycle, Cyprus

KRUIHOF, J. C.; KAMP, P.; BELOSEVIC, M.; STEFAN, M. (2005): UV/H₂O₂ Retrofit of PWN's Water Treatment Plant Andijk for Primary Disinfection and Organic Contaminant Control. Water Intelligence Online, 4(4):53-65

KRUIHOF, J. C.; KAMP, P. C.; MARTIJN, B. J. (2007): UV/H₂O₂ Treatment: A Practical Solution for Organic Contaminant Control and Primary Disinfection. Ozone: Science and Engineering, 29 (4), 273-280.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. (2004): Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 76 (12): 2105–2146

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. (2008): Langmuir-Hinshelwood kinetics – A theoretical study, Catalysis communications 9, 82-84

LAU, T. K.; CHU, W.; GRAHAM, N. (2007): Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O₃ and O₃/UV. *Water Science and Technology* 55 (12): 275–280.

LESTER, Y.; AVISAR, D.; MAMANE, H. (2010a): Photodegradation of the antibiotic sulphamethoxazole in water with UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Environmental Technology* 31(2): 175-183.

LESTER, Y.; AVISAR, D.; MAMANE, H. (2010b): Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ advanced oxidation process. IWA World Water Congress and Exhibition. 19–24 September 2010 Montréal, Canada.

LINDEN, K. G.; DARBY, J. L. (1997): Estimating effective germicidal dose from medium pressure uv lamps. *Journal of Environmental Engineering* 123: 1142-1149.

LINDNER, M. (1997): Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur des Photokatalysators, Dissertation, Universität Hannover.

LOUFI, N. A.; ALATRACHE, A.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. (2009): Tylosin abatement in water by photocatalytic process, Xenowac 2009, International conference on xenobiotics in the urban water cycle, Cyprus.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J., GERNJAK, W. (2009): Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59.

MARTIJN, B. J.; VAN DER VEER, B. J.; KRUIHOF, J. C. (2007): Byproduct Formation in Ozone and UV-based Processes as a Critical Factor in Process Selection. *Water Practice*, 1 (3), 1-14.

MATTHEWS, R. W. (1984): Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *Chem. Soc. Faraday Trans. I.* (80) 457-471.

METZ, D. H.; REYNOLDS, K.; MEYER, M.; DIONYSIOU, D. D. (2011): The effect of UV/H₂O₂ treatment on biofilm formation potential. *Water Research* 45: 497-508.

MILLS, A.; LE HUNTE, S. (1997): An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology. A. Chemistry* (108) 1-35

MILLS, A.; LEE, S. K. (2004): Semiconductor photocatalysis, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, 1843390175.

MÜLLER, J.-P; JEKEL, M. (2001): Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I). *Water Science and Technology* 44(5): 303-309.

MÜLLER, K.; BLEISTEINER, S.; PIRCHNER, A.; GNIRß, R.; HÜBNER, M. (2009): Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser. KA-Abwasser, Abfall 56(6): 593-599.

OPPENLÄNDER, T.; BAUM, G. (1994): Ein modularer Excimer-Durchflußreaktor zur Reinigung belasteter Abwässer durch Vakuum-UV/UV-Doppelbestrahlung ohne Oxidationsmittelzusatz. Chem.-Ing.-Tech. 66(11): 1523-1527.

OPPENLÄNDER, T.; GLIESE, S. (2000): Mineralization of organic micropollutants (homologous alcohols and phenols) in water by vacuum-UV-oxidation (H₂O-VUV) with an incoherent xenon-excimer lamp at 172 nm. Chemosphere 40: 15-21.

OPPENLÄNDER, T.; WALDDÖRFER, C.; BURGBACHER, J.; KIERMEIER, M.; LACHNER, K.; WEINSCHROTT, H. (2005): Improved vacuum-UV (VUV)-initiated photomineralization of organic compounds in water with a xenon excimer flow-through photoreactor (Xe₂ lamp, 172 nm) containing an axially centered ceramic oxygenator. Chemosphere 60: 302-309.

OPPENLÄNDER, T. (2007): Mercury-free sources of VUV/UV radiation: application of modern excimer lamps (excilamps) for water and air treatment. J. Environ. Eng. Sci. 6: 253-264.

PARRA, S.; OLIVERO, J.; PULGARIN, C. (2002): Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, Applied catalysis B: Environmental 36, 75-85.

PETER, A. (2008): Organische Spurenstoffe eliminieren. In: Eawag News 65d September 2008.

PEREIRA, V. J.; LINDEN, K. G.; WEINBERG, H. S. (2007): Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. Water Research 41(19): 4413-4423.

Richtlinie 2006/7/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG. ABI. L64/37-51 vom 4. März 2006

RIED, A.; WIELAND, A.; MIELCKE, J.; ROHRING, D. (2010): Advanced oxidation processes – comparison of different treatment scenarios based on processes combining ozone, uv and hydrogen peroxide. IWA World Water Congress and Exhibition. 19–24 September 2010 Montréal, Canada.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN, J. A.; MEZCUA, M.; HERNANDO, M. D.; LETÓN, P.; GARCÍA-CALVO, E.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. (2008): Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralisation by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. Water Research 42(14): 3719-3728.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. (2004): Degradation of endocrine disrupting chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol and Estradiol during UV photolysis and advanced oxidation process. *Environmental Science and Technology* 38 (20): 5476-5483.

ROSENFELDT, E. J.; CANONICA, S.; LINDEN, K. G.; VON GUNTEN, U. (2006): Comparison of ozone, low pressure UV + H₂O₂ and medium pressure UV + H₂O₂ for OH radical production in a batch system. *Water Research* 40 (20) 3695-3704.

SCHRÖDER, H. Fr.; JOSÉ, H. J.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; PINNEKAMP, J. (2010a): Biological wastewater treatment followed by physicochemical treatment for the removal of fluorinated surfactants. *Water Science and Technology* 61(12): 3208-3215.

SCHRÖDER, H. Fr.; GEBHARDT, W.; HAYASHI, D.; CHITTKA, U.; PINNEKAMP, J. (2010b): Die Elimination perfluorierter Tenside (PFT) bei der Abwasserreinigung unter Einsatz weitergehender physikalisch-chemischer Verfahren. *Korrespondenz Abwasser* 57(4): 350-356.

SONA, M.; BAUS, C.; BRAUCH, H.-J. (2006): UV Irradiation versus combined UV/hydrogen peroxide and UV/ozone treatment for the removal of persistent organic pollutants from water. *Proceedings of the International Conference of the International Ozone Association, Wasser Berlin, 2006.*

STOWA (2009): Verkenning actief-kooladsorptie en geavanceerde oxidatietechnieken - Nageschakelde zuiveringstechnieken op de awzi Leiden zuid-west, rapport nr. 33

TERNES, T. A., STUBER, J., HERRMANN, N., McDOWELL, D., RIED, A., KAMPMANN, M., TEISER, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research* 37 (8) pp. 1976-82

TERNES, T. A.; JANEX-HABIBI, M.-L.; KNACKER, T.; KREUZINGER, N.; SIEGRIST, H. (2004): Assessment of Technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse (POSEIDON). Final Report

USEPA (1999): EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants, Tabelle 3-3, S. 2-15.

VIDAL, A.; DÍAZ, A. I.; EL HRAIKI, A.; ROMERO, M.; MUGURUZA, I.; SENHAJI, F.; GONZÁIEZ, J. (1999): Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies, *Catalysis Today* 54, 283-290

WEDECO (2009): www.wedeco.com am 10.09.2009

WERDERITSCH, M. (2010): Full scale advanced oxidation treatment plant for groundwater. *Water Practice and Technology* 5(2).

WURSTER, B. (2007): UV-aktivierte Oxidation - Inaktivierung von Arzneistoffen in Pharmaindustrie und Kläranlage. Wasser, Luft und Boden 51(3/4): 15-17.

ZIMMERMANN, K. (1993): Photochemische und analytische Untersuchungen zum Verhalten einiger chlorierter Phenole in wässriger Lösung - Ein Beitrag zur Vernichtung von Schadstoffen in Wässern. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf.