

Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt

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

Vergabenummer 08-058/1

Bezug: IV-7-042 600 001F

Schlussbericht Phase 1 „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

Gerichtet an das

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



vorgelegt am 30. Juni 2011,
in überarbeiteter Fassung am
21. September 2011

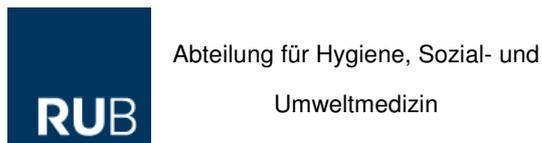
Essen, den 21. September 2011

Dr.-Ing. Thomas Grünebaum
(Projektleitung)

Projektteam



Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
und Umwelttechnik



Inhalt

	Seite
Kurzdarstellung	1
1. Einleitung	2
2. Ergebnisse des Anlagenscreenings	5
3. Beschreibung der Versuchsanlagen und Ergebnisdarstellung	12
3.1 KA Schwerte	12
3.1.1 Adsorptionsversuche	15
3.1.2 Absetzversuche	21
3.1.3 Dynamische Simulation	23
3.1.4 Großtechnische Untersuchungsergebnisse	32
3.2 KA Bad Sassendorf	50
3.2.1 Strömungssimulation	52
3.2.2 Großtechnische Untersuchungsergebnisse	68
3.2.3 Steuerung der Ozonzugabe	76
3.3 KA Duisburg-Vierlinden	80
3.3.1 Strömungssimulation	83
3.3.2 Großtechnische Untersuchungsergebnisse	90
3.3.3 Östrogenitätsmessung	91
3.3.4 Steuerung	95
4. Ausblick auf ausstehende Untersuchungen	96
4.1 KA Schwerte	96
4.2 KA Bad Sassendorf	98
4.3 KA Duisburg-Vierlinden	99
4.4 Anlagenübergreifend	102
5. Schlussbemerkungen	106
6. Literatur	107
7. Autorenverzeichnis	111
8. Anhang	112
Anhang 2.1 Kurzbeschreibungen der Analysenmethoden	112
Anhang 2.2: Ergebnisse des Intensivscreenings	133

III

Anhang 3.1.1:	Adsorptionsversuche	156
Anhang 3.1.3:	Dynamische Simulation	163
Anhang 3.1.4:	Großtechnische Untersuchungsergebnisse auf der KA Schwerte	178
Anhang 3.2.1:	Erstellung des Simulationsmodells	195
Anhang 3.2.2:	Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen auf der KA Bad Sassendorf	198

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
ADHS	Aufmerksamkeitsdefizit-/Hyperaktivitätsstörung	
AHTN	Tonalide (Moschusduftstoff)	
Arge	Arbeitsgemeinschaft	
ASM3	Activated Sludge Model No. 3	
AVT	Aachener Verfahrenstechnik der RWTH Aachen	
BB	Belebungsbecken	
BET	Brunauer, Emmett, Teller	
BioStoffV	Biostoffverordnung	
CFD	Computational Fluid Dynamics	
CO ₂	Kohlendioxid	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/l]
DNA	Desoxyribonukleinsäure	
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)	[mg/l]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.	
E	Einwohner	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	
EW	Einwohnerwerte	[E]
F	Flüssigphase	
G	Gasphase	
GenTSV	Gentechnik-Sicherheitsverordnung	
GV	Glühverlust	[%]
GVO	Gentechnisch veränderter Organismus	
HHCB	Galaxolide (Moschusduftstoff)	
IPK	Leibniz-Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung	
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen	
ISAH	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Leibniz Universität Hannover	
ISV	Schlammindex	[ml/g]
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.	
IWA	International Water Association	
K	Freundlich-Koeffizient	
KA	Kläranlage	
KBE	Koloniebildende Einheit	[n]
KL	Kooperationslabor Ruhrverband / Emschergenossenschaft & Lippeverband	
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	-
LC	Flüssigchromatographie (liquid chromatography)	
LOX	Liquid Oxygen	
LV	Lippeverband	
MID	Magnetisch-induktive Durchflussmessung	
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	

V

$m_{\text{PAK}}/m_{\text{belebter Schlamm}}$	Massenverhältnis Pulveraktivkohle zu belebtem Schlamm bei Laborversuchen und im großtechnischen Betrieb	
MS	Massenspektrometrie	
NDIR	nichtdispersiver Infrarot- Absorptionsanalysator	
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff	[mg/l]
NO _x -N	Nitrat- und Nitritstickstoff	[mg/l]
O ₃	Ozon	
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt	[g oTS/l]
PAC	Pulveraluminiumchlorid	
PAK	Pulveraktivkohle	
PFOA	Perfluorooctansäure (perfluoriertes Tensid)	
PFOS	Perfluorooctansulfonat (perfluoriertes Tensid)	
P _{ges.}	Gesamtphosphor	[mg/l]
Q _m	Mischwasserzufluss	[m ³ /h; l/s]
Q _t	Trockenwetterzufluss	[m ³ /h; l/s]
RKM	Röntgenkontrastmittel	
RLS	Rücklaufschlamm	
RNA	Ribonukleinsäure	
RV	Ruhrverband	
RW	Regenwetter	
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	[1/m]
T	Temperatur	[°C]
TCPPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Flammschutzmittel)	
TN _b	Gesamt gebundener Stickstoff	[mg/l]
TRBA	Technische Regeln für Biologische Arbeitsstoffe	
TS	Trockensubstanzgehalt in einer Schlammprobe	[gTS/l]
ÜSS	Überschussschlamm	
V	Volumenstrom	m ³ /h
VE	Versuchseinstellung	
VSV	Vergleichsschlammvolumen	[ml/l]
WBD	Wirtschaftsbetriebe Duisburg	
Z _{spez.}	Spezifische Ozonzehrung	[mg O ₃ / mg DOC]

Kurzdarstellung

Mit der hier dargestellten Phase 1 der Untersuchungen (Juli 2010 bis Juni 2011) konnten die weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination auf den Kläranlagen Bad Sassendorf (Ozonierung) und Schwerte (PAK-Dosierung) eingesetzt werden. Den großtechnischen Untersuchungen vorangestellt war ein Intensiv-Screening der Abläufe der drei Kläranlagen Bad Sassendorf, Schwerte und Duisburg-Vierlinden auf eine Vielzahl von Spurenstoffen und die gezielte Auswahl von Leitparametern. Zusätzlich wurden labortechnische Vorversuche zur PAK-Dosierung und zu den Eigenschaften des belebten Schlammes durchgeführt und die Anlagen modelltechnisch abgebildet (CFD und dynamische Simulation).

Der Betrieb der großtechnischen Versuchsanlagen auf den Kläranlagen Schwerte und Bad Sassendorf erbrachte bereits in der Phase 1 wertvolle praktische Erfahrungen und wissenschaftliche Erkenntnisse. Neben betrieblichen Hinweisen ergeben sich derzeit in der Gesamtbetrachtung insbesondere folgende Punkte:

Die Wirkung einer Dosierung sowohl von Ozon als auch von PAK in konventionell gereinigtes kommunales Abwasser ist stark stoffspezifisch aufgrund der jeweiligen Stoffeigenschaften. In der Öffentlichkeit oftmals diskutierte „Nullkonzentrationen“ sind allerdings nicht zu erwarten, zumal die Bestimmungsgrenzen der chemischen Analytik durch den wissenschaftlichen Fortschritt weiter abnehmen. Die Dosiermenge beim Ozon und bei PAK hat einen signifikanten Einfluss auf den Eliminationsgrad einiger Stoffe.

Die vielfältigen Mechanismen der stofflichen Umsetzung im System der konventionellen biologischen und der weitergehenden Behandlung werfen zahlreiche Fragen auf, die auch bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse beachtet werden müssen. So ist für einige Stoffe zu vermuten, dass neben einer Elimination auch eine zusätzliche Produktion über Metabolitenbildung beim Belebungsprozess auftritt, die die Bilanzierung und Interpretation der Ergebnisse maßgeblich erschwert. Entsprechende Untersuchungen mit finanzieller Unterstützung durch das MKULNV zur Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon (AZ IV-7-042 600 001J) laufen derzeit parallel zu den hier beschriebenen Arbeiten unter Projektleitung der IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH.

Modelle zur Beschreibung der Verfahren und Vorgänge (Strömungssimulation und dynamische Stoff-Modellierung) konnten aufgebaut und angewendet werden. Hieraus ergeben sich Hinweise auf die Gestaltung der Einmischeinrichtungen (Längenverhältnisse, Wassertiefen, Leiteinrichtungen etc) und für die Betriebsführung der Kläranlage (Rezirkulationswassermenge, Dosierung PAK, Rücklaufschlamm, Überschussschlammabzug, Sauerstoffkonzentration etc.). Die Modelle bedürfen der weiteren Kalibrierung, Verifizierung und Optimierung.

Labortechnische Voruntersuchungen bei der PAK-Dosierung im Rezirkulationsbetrieb erscheinen unerlässlich. Sie zeigen allerdings derzeit durchweg positive Auswirkungen auf den biologischen Prozess im Belebtschlammverfahren. In ähnlicher Tendenz hat sich dies für den großtechnischen Betrieb gezeigt.

Die Steuerung der Ozonierung erscheint derzeit noch nicht befriedigend. Eine SAK-gestützte Steuerung oder Regelung hat sich noch nicht als zielführend erwiesen. Nach derzeitigem Versuchsstand wird eine volumengesteuerte Dosierung mit fest eingestellten Dosiermengen ($\text{mg/O}_3/\text{l}$) bevorzugt.

Die Zusammenarbeit mit anderen Teilprojekten zum Thema Spurenstoffelimination im Auftrag des MKULNV (insbesondere TP10 – Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon) hat sich bislang als sehr konstruktiv und gewinnbringend erwiesen. Hier konnten Synergien bei der Bearbeitung und bei wichtigen Fragestellungen sowie der Interpretation von Ergebnissen genutzt werden.

Die zur Bewertung der Elimination von Spurenstoffen bei der kommunalen Abwasserbehandlung notwendigen weiterführenden Arbeiten sind als Phase 2 geplant.

1. Einleitung

Auf Grundlage des Angebots vom 25.9.2009 der seinerzeitigen Bietergemeinschaft als Vorläufer der „Arge Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (nachfolgend „Arge“) beauftragte das damalige Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV, heute Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen MKULNV) die Arge mit der Durchführung des Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“ im Rahmen des Themenschwerpunkts „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“. Dem Angebot der Arge lag die Ausschreibung des MUNLV mit Projektbeschreibungen zu insgesamt 10 Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum o.g. Themenschwerpunkt vom 1.12.2008 (Vergabe-Nr. 08/058.1) zugrunde. Die Bearbeitung wurde in einem Vertrag zwischen dem MUNLV und der Arge vom 26.5. bzw. 13.7.2010 mit Ergänzungen vom 23.8.2010 im Einzelnen geregelt (IV-7-042 600 001F). Die Arge hatte sich zur Durchführung des Vorhabens eigens gegründet. Zur Geschäftsführung der Arge wurde der Ruhrverband Essen bestimmt.

Das Vorhaben ist in 2 Phasen geteilt, die inhaltlich, formal und finanziell zu trennen waren. Phase 1 endet am 30.6.2011. Der vorgeliegende Schlussbericht umfasst die Arbeiten und Ergebnisse der Phase 1.

Die Möglichkeiten der Spurenstoffelimination bei der Abwasserbehandlung sind weiterhin Thema sowohl der Politik, der Umwelt- und Gesundheitsverwaltung als auch der Wissenschaft und Fachwelt. Hinzuweisen ist dabei aktuell z.B. auf die entsprechenden Beiträge zur 44. ESSENER TAGUNG im März 2011 (Pinnekamp, 2011), im Schwerpunktheft „Spurenstoffe - Risikobewertung“ der *Korrespondenz Abwasser Abfall* (KA, Heft 2/2010) der DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. sowie auf den Politischen Workshop der DWA zum Thema „Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf“ am 7. Februar 2011 in Berlin (Thaler, 2011). Auch auf der internationalen Ebene ist dieses Thema weiterhin stark präsent. So wird neben anderen Beiträgen zu diesem Thema bei der Konferenz zu Großen Kläranlagen der International Water Association (IWA) auch über die Versuchsanlage in Schwerte berichtet werden (11th IWA Specialised Conference on Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, 4. bis 8. September 2011, Budapest/Ungarn). Darüber hinaus ist auch der politische Entscheidungsprozess zur Verabschiedung der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OgewV) mit den flankierenden Diskussionen in der Fachwelt, in Lobbyverbänden und in der Verwaltung besonders hervorzuheben.

Für das Land Nordrhein-Westfalen und insbesondere das Einzugsgebiet der Ruhr und den Ballungsraum Ruhrgebiet mit einem hohen Anteil der Trinkwassergewinnung aus den Oberflächengewässern bei gleichzeitiger Nutzung dieser Gewässer als Abwasservorfluter in einer Region mit teilweise hoher Siedlungs- und Industriedichte sowie einer jahrhundertelangen Industriegeschichte stellt diese Diskussion eine besondere Herausforderung dar.

Mit den praxisnahen Untersuchungen der Phase 1 und 2 dieses Vorhabens soll die Basis für eine technische Entwicklung und Bewertung von Oxidationsverfahren mit Ozon und Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle als weitergehende Verfahren zur Spurenstoffelimination bei der kommunalen Abwasserbehandlung geschaffen werden. Für den möglichen zukünftigen Einsatz dieser Verfahren ist es wichtig, abgesicherte Erkenntnisse über deren Leistungsfähigkeit bei wechselnden Betriebsbedingungen zu besitzen, Bemessungs- und Betriebsregeln zu kennen und erprobt, deren Wirtschaftlichkeit optimiert und unter Beweis gestellt zu haben und nach Möglichkeit die Verfahren in den Kläranlagenprozess zu integrieren, ohne wesentliche, zusätzliche Bausubstanz zur Suspensaentnahme oder Metabolitenreduktion realisieren zu müssen.

Zielsetzung der hier dargestellten Arbeiten der Phase 1 waren dabei insbesondere:

- Etablierung von weitergehenden Verfahren der Spurenstoffelimination auf großtechnischen, kommunalen Kläranlagen als Ablaufozonierung und als Verfahren mit dynamischer Rezirkulation
- Durchführung eines Intensiv-Screenings der Abläufe der drei zu untersuchenden Kläranlagen als Grundlage für eine gezielte Auswahl von Leitparametern zur Beurteilung der Verfahrenstechniken bei verschiedenen Versuchseinstellungen einschließlich der Besonderheiten der Analytik, Probenahme, -aufbereitung und -logistik
- Durchführung von labortechnischen Vorversuchen zur PAK-Auswahl und -Dosierung und zu den Eigenschaften des belebten Schlammes bei Einsatz weitergehender Verfahren
- Entwicklung, Kalibrierung und Verifizierung von Modellen zur Strömungssimulation (CFD) und dynamischen Simulation der Prozesse der weitergehenden Verfahren bzw. der beeinflussten Prozesse der biologischen Abwasserbehandlung
- Identifikation von Einflussfaktoren auf die Eliminationsleistung von Spurenstoffen
- Entwicklung von Hinweisen für Bemessung, Planung, Bau und Betrieb (einschließlich Steuerung) der untersuchten Verfahren

- Zusammenarbeit mit anderen Teilprojekten des MKULNV im Rahmen der o. g. Ausschreibung, insbesondere zum Teilprojekt 10 des gleichen Themenschwerpunkts „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“.

Die laufenden Arbeiten zum Vorhaben wurden mit dem LANUV abgestimmt. Zur Durchführung des Vorhabens wurden regelmäßige Projektworkshops angesetzt, auf denen alle fachlichen Fragestellungen, der Stand der laufenden Arbeiten und die Planung zukünftiger Arbeiten sowie die formalen und organisatorischen Notwendigkeiten diskutiert und entschieden werden. Darüber hinaus erfolgte ein intensiver Austausch zwischen den Projektpartnern in Besprechungen und über E-Mail. Die Dokumentation wird im Wesentlichen über den an der RWTH Aachen eingerichteten BSCW-Server (<http://barentssee.lfi.rwth-aachen.de/bscw/bscw.cgi/204340>) durchgeführt.

Zentrale Elemente des Vorhabens sind die Untersuchungen auf den großtechnischen Versuchsanlagen Bad Sassendorf (Lippeverband), Schwerte (Ruhrverband) und Duisburg-Vierlinden (Wirtschaftsbetriebe Duisburg AöR), die mit entsprechenden Einrichtungen zur weitergehenden Elimination von Spurenstoffen ausgerüstet wurden. Die Verfügbarkeit der Anlagen Schwerte und Duisburg-Vierlinden war durch verschiedene Umstände (vergaberechtliche Schwierigkeiten, Ausführungsmängel, Gewährleistungsprobleme, etc.) verzögert.

Die Versuchsanlage in Schwerte wurde Anfang Oktober 2010 offiziell in Betrieb genommen. Die weitere betriebliche Einfahrphase gestaltete sich allerdings durch Anlagenmängel und unvorhersehbare technische Schwierigkeiten, die teilweise auch durch den innovativen Charakter der Anlage bedingt sind, als ausgesprochen schwierig. Erst im Dezember 2010 konnte ein stabiler Betriebszustand mit einer vollen Verfügbarkeit der Anlage für die Untersuchungszwecke erreicht werden.

Bei der Kläranlage Duisburg-Vierlinden hatten sich bereits die Beauftragung und der Vertragsabschluss mit der Arge aufgrund offener rechtlicher und formaler Fragen massiv verzögert. Hinzu kamen Verzögerungen beim Bau der großtechnischen Versuchsanlage. Insofern musste der Zeitplan für die laufende Phase 1 der Untersuchungen jeweils aktuell angepasst werden, um die Untersuchungsziele nicht zu gefährden und eine weitere Verzögerung zu vermeiden.

2. Ergebnisse des Anlagenscreenings

Zunächst ist auf allen drei Kläranlagen ein Intensivscreening durchgeführt worden. Ziel des Screenings war die Ermittlung von projektbezogenen Leitparametern, welche in den folgenden Versuchsphasen als Leitsubstanzen betrachtet werden können. Dazu war es erforderlich, über den Zeitraum von einer Woche mengenproportionale 24-Stunden Mischproben des jeweiligen Kläranlagenablaufs auf verschiedene Parameter zu untersuchen.

Da Spurenstoffe erwartungsgemäß in niedrigen Konzentrationen im Kläranlagenablauf vorhanden sind, war die Erfassung nur durch leistungsfähige Anreicherungs-, Trenn- und Analyseverfahren möglich, welche bei folgenden Projektpartnern (AG Analytik) bereits vorhanden waren:

- Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)
- Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA)
- Kooperationslabor Ruhrverband / Emschergenossenschaft & Lippeverband (KL)

Eine Aufteilung der chemischen Analytik erfolgte unter Berücksichtigung der Schwerpunkte und Kapazitäten der drei Laboratorien und ist in Tabelle 1 dargestellt. Auch sind doppelte Analysen einzelner Parameter zur Qualitätssicherung durchgeführt worden.

Tabelle 1: Untersuchungsumfang des Intensivscreenings und Festlegung der Analyselaboratorien

Parameter	KA Bad Sassendorf	KA Duisburg-Vierlinden	KA Schwerte
Arzneimittel (65)	ISA	IUTA	ISA
Endokrine Stoffe (7)	ISA	ISA	ISA
Flammschutzmittel (10)	KL	KL	KL
Moschusduftstoffe (11)	KL	KL	KL
Psychopharmaka (10)	IUTA	IUTA	IUTA
Röntgenkontrastmittel (7)	KL	KL	KL

Die Proben wurden zunächst mittels Festphasenextraktion (solid phase extraction) oder Flüssig-Flüssig-Extraktion (liquid-liquid extraction) angereichert. Die Auftrennung der einzelnen Analyten erfolgte mittels Flüssig- oder Gaschromatografie. In allen Fällen wurden die Substanzen mittels Massenspektrometrie quantifiziert.

Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Probenvorbereitungs- und Analysemethoden findet sich im Anhang 2.1.

Zusätzlich wurden während des Screenings weitere Spurenstoffe auf ihr Vorkommen im Kläranlagenablauf der drei zu untersuchenden Kläranlagen untersucht. Eine Auflistung dieser Substanzen ist in Tabelle 2 zu finden. Insgesamt konnten mit den bestehenden Analysemethoden 134 Parameter erfasst werden.

Tabelle 2: Zusätzlich untersuchte Substanzen während der Intensivscreeningphase

Parameter	KA Bad Sassendorf	KA Duisburg-Vierlinden	KA Schwerte
Biozide (1)	KL	KL	KL
Weichmacher (1)	KL	KL	KL
Benzotriazole (3)	ISA	IUTA	ISA
(Perfluorierte) Tenside (11)	KL	KL	KL
Komplexbildner (2)	ISA	ISA	ISA
Konservierungsstoffe und Desinfektionsmittel (6)	KL	KL	KL

Die Qualitätssicherung sowohl des Screenings als auch der folgenden Projektergebnisse wurde nicht außer Acht gelassen. So erfolgten ein Austausch und die Abstimmung der vorhandenen Analysemethoden. Auch interne Vergleichsuntersuchungen zwischen IUTA, ISA und KL sind im Rahmen des Intensivscreenings durchgeführt worden. IUTA und ISA nahmen erfolgreich an dem Ringversuch Sonder-LÜRV „Arzneimittelrückstände in Rohwasser, 09/2010“ teil. Das Kooperationslabor konnte aufgrund einer fehlenden Analysemethode für einen Parameter nicht am Ringversuch teilnehmen.

Zusätzlich ist auf Anfrage vom Auftraggeber die Analyse von Ritalinsäure ergänzt worden. Ritalinsäure ist ein Metabolit des Methylphenidats, einem Arzneistoff mit stimulierender Wirkung. Methylphenidat wird hauptsächlich zur Behandlung der Aufmerksamkeitsdefizit-/Hyperaktivitätsstörung (ADHS) eingesetzt. Die Integration von Ritalinsäure in die bestehenden Analysemethoden konnte von IUTA und ISA erfolgreich vorgenommen werden.

Ergebnisse des Intensivscreenings der einzelnen Kläranlagenabläufe

Zur besseren Darstellbarkeit sind die Einzelergebnisse der 134 Spurenstoffe und der Basisparameter im Anhang zu finden. In den folgenden Unterkapiteln sind nur Spurenstoffe mit hohen Konzentrationen im Ablauf der einzelnen Kläranlage dargestellt.

Ergebnisse des Screenings der KA Schwerte

Die größte beprobte Kläranlage war die KA Schwerte. Die KA Schwerte wurde im Jahr 2000 mit dem Verfahrensziel einer weitergehenden Nährstoffelimination für 50.000 E ausgebaut. Der Mischwasserzufluss beträgt maximal 640 l/s. Die gesamte Kläranlage ist zweistraßig

ausgebaut, wodurch sich im Rahmen dieses Projektes die Möglichkeit einer Referenzstraße ohne weiterreichende Abwasserreinigung ergibt.

Die KA Schwerte wurde in der Zeit vom 19.07. bis zum 25.07.2010 beprobt. Zu Veranschaulichungszwecken sind die Substanzen mit den höchsten Konzentrationen in zwei Diagrammen dargestellt. Zum einen finden sich Spurenstoffe mit Konzentrationen im oberen ng/l Bereich in Bild 1 und Spurenstoffe im Konzentrationsbereich von > 100 ng/l in Bild 2.

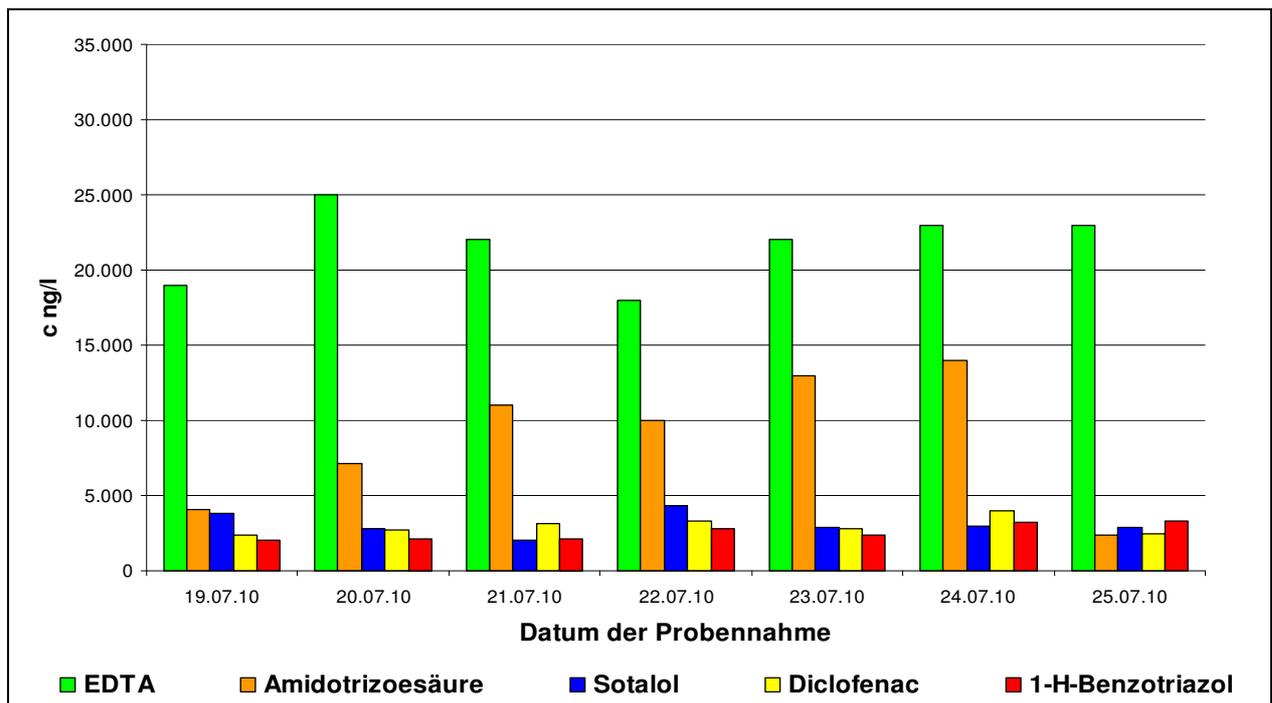


Bild 1: Spurenstoffkonzentrationen im oberen ng/L Bereich des Ablaufs der KA Schwerte

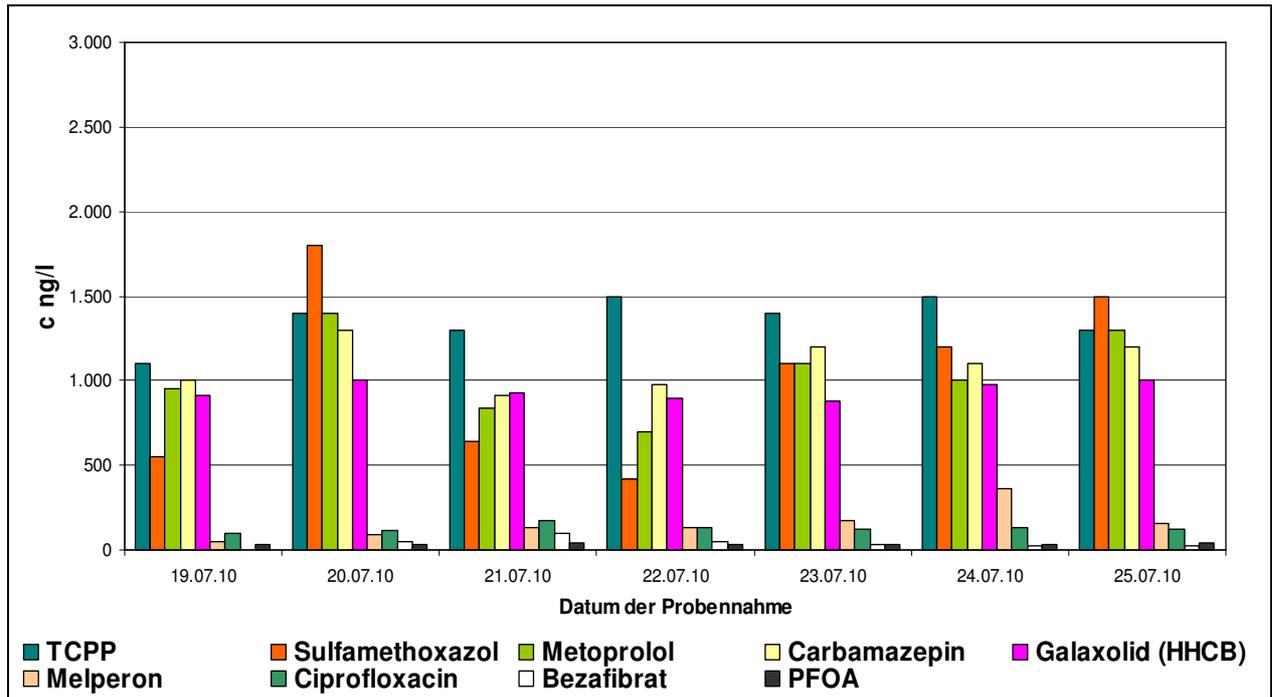


Bild 2: Spurenstoffkonzentrationen mit Konzentrationen > 100 ng/l im Ablauf der KA Schwerte

Die im Vorfeld der Untersuchungen erwarteten Substanzen mit den höchsten Konzentrationen konnten nahezu bestätigt werden. Lediglich der Lipidsenker Bezafibrat und die perfluorierten organischen Verbindungen konnten nicht in Konzentrationen > 100 ng/l im Ablauf der Kläranlage nachgewiesen werden.

Ergebnisse des Screenings der KA Bad Sassendorf

Die KA Bad Sassendorf behandelt das Abwasser von ca. 12.000 E. Aufgrund des Einzugsgebietes, in welchem sechs Kurkliniken vertreten sind, und des hohen Altersdurchschnitts der Bevölkerung ist eine höhere Belastung des Kläranlagenablaufs mit Arzneimitteln angenommen worden. Diese Annahmen konnten jedoch nur für einzelne Arzneimittel wie das Analgetikum Diclofenac bestätigt werden. Bild 3 zeigt die Spurenstoffe im höchsten Konzentrationsbereich des Ablaufs der KA Bad Sassendorf. Auch in den niedrigeren Konzentrationsbereichen konnten Spurenstoffe nachgewiesen werden. Auszüge dieser Stoffe sind in Bild 4 dargestellt.

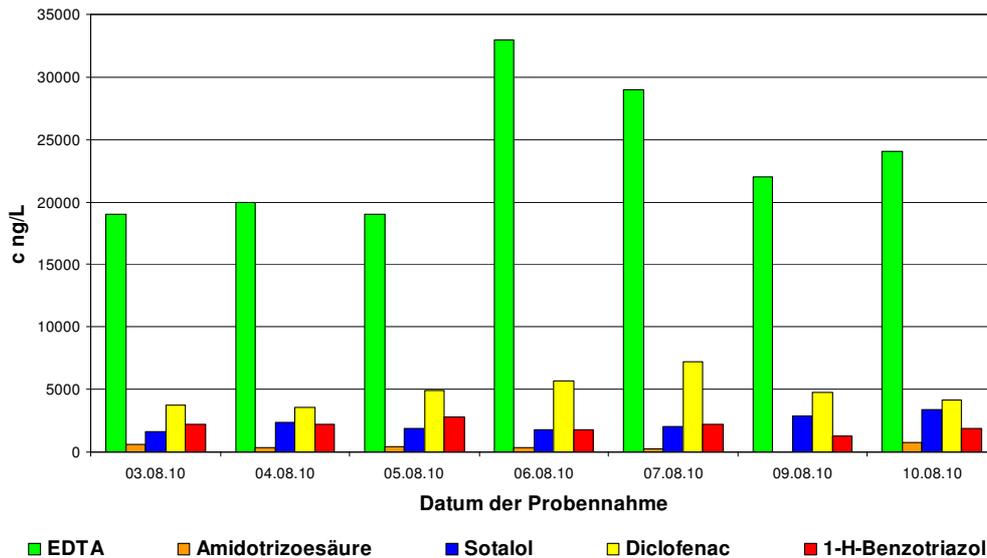


Bild 3: Spurenstoffkonzentrationen im oberen ng/L Bereich des Ablaufs der KA Bad Sassendorf

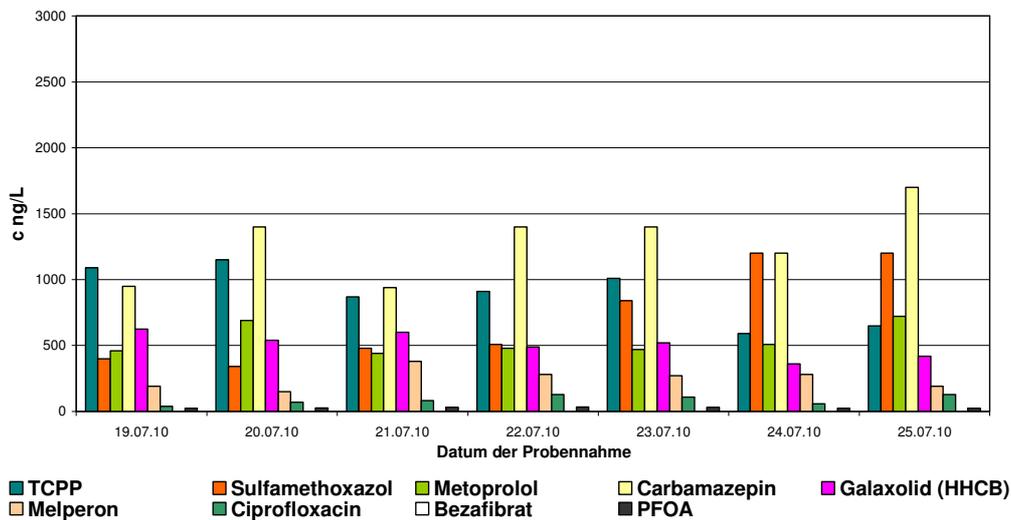


Bild 4: Spurenstoffkonzentration mit Konzentrationen > 100 ng/l im Ablauf der KA Bad Sassendorf

Ergebnisse des Screenings der KA Duisburg-Vierlinden

Die KA Duisburg-Vierlinden ist eine mechanisch-biologische Kläranlage, die für eine Belastung von ca. 30.000 E ausgelegt ist. Das Abwasser ist nahezu ohne industriell-gewerblichen Einfluss. Für fast alle Spurenstoffe konnten in Duisburg-Vierlinden geringere Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage ermittelt werden. Ausnahmen stellen das Antiepileptikum Carbamazepin und der Moschusduftstoff Galaxolide dar. Zum Vergleich mit den Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen Schwerte und Bad Sassendorf sind Bild 5 und Bild 6 angeführt.

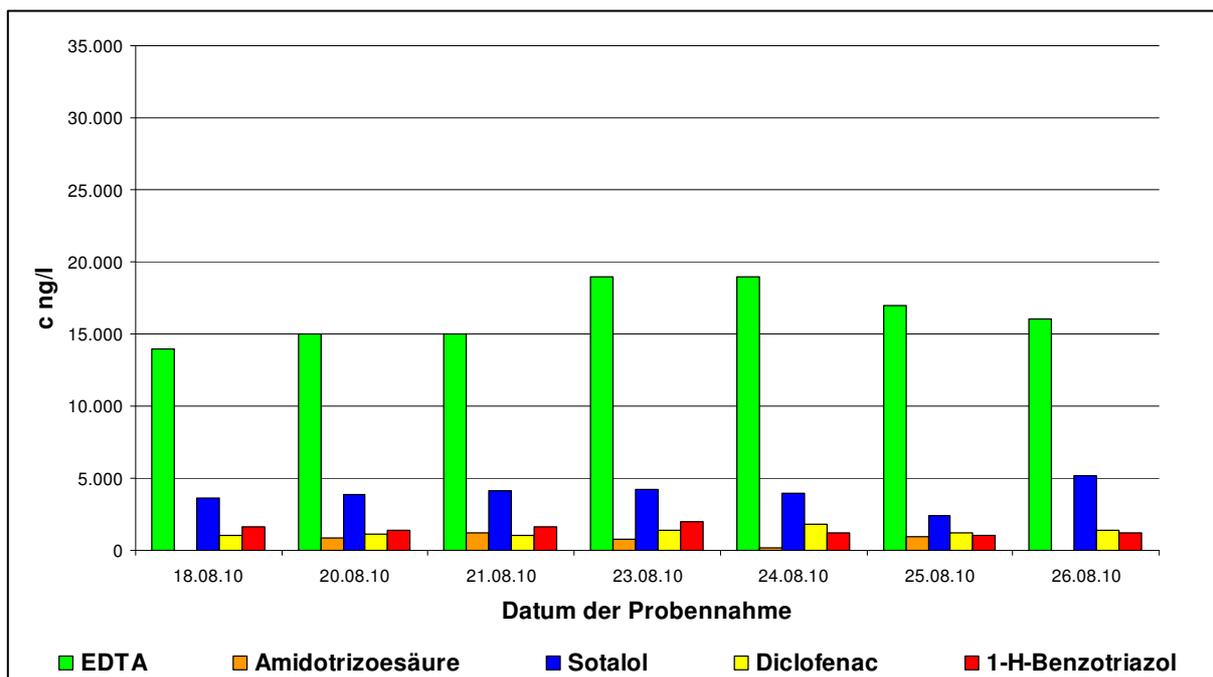


Bild 5: Spurenstoffkonzentrationen im oberen ng/l Bereich des Ablaufs der KA Duisburg-Vierlinden

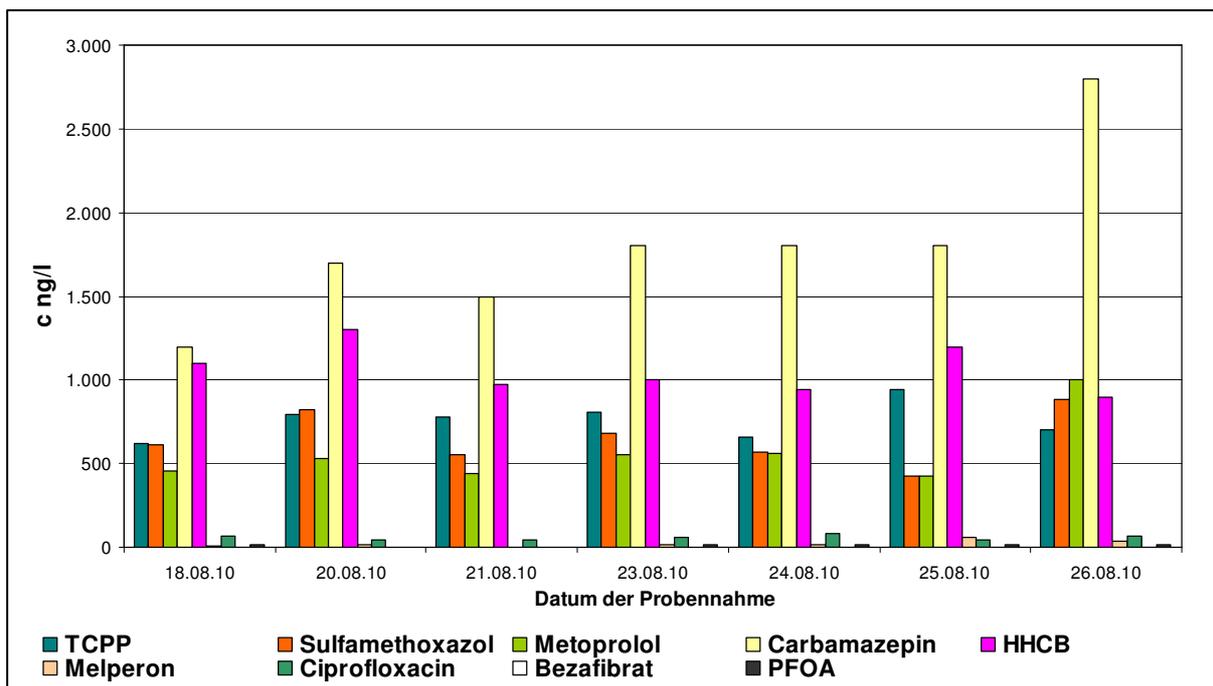


Bild 6: Spurenstoffkonzentrationen mit Konzentrationen > 100 ng/L im Ablauf der KA Duisburg-Vierlinden

Zusammenfassung der Ergebnisse des Screenings der drei Kläranlagen

Aus den in Anhang 2.2 nochmals ausführlich dargestellten Ergebnissen wurden in Abstimmung mit dem Auftraggeber Leitparameter ausgewählt. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenfassung der ausgewählten Leitparameter mit den jeweiligen Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen in ng/l.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Konzentrationen der Leitparameter der verschiedenen Kläranlagenabläufe in ng/l

Stoffgruppe	Leitparameter	Mittelwert Schwerte [ng/l]	Mittelwert Bad Sassendorf [ng/l]	Mittelwert DU-Vierlinden [ng/l]
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	8.800	450	800
Antibiotika	Ciprofloxazin, Sulfamethoxazol	130, 1.000	89, 710	61, 650
Antiepileptika	Carbamazepin	1.100	1.300	1.800
Antirheumatika	Diclofenac	3.000	4.900	1.300
Betablocker	Metoprolol	1.000	540	570
Lipidsenker	Bezafibrat	47	< 10	< 10
Endokrine Stoffe	Bisphenol A	97	k. A. (240*)	29
Moschusduftstoffe	Galaxolid (HHCB)	940	510	1.059
Flammschutzmittel	Tris(2-chlorisopropyl) phosphat	1.400	900	760
Perfluorierte org. Verbindungen	Perfluorooctansäure (PFOA)	35	27	14
Psychopharmaka	Melperon	160	250	26
Benzotriazole	1H-Benzotriazol	2.600	2.100	1.700

* Aufgrund eines Blindwertes bei der Probenahme, wurden hier der Mittelwert aus alten Messungen von KL aufgeführt

Stoffdatenblätter der einzelnen Leitparameter finden sich in Anhang 2.3.

3. Beschreibung der Versuchsanlagen und Ergebnisdarstellung

3.1 KA Schwerte

Die KA Schwerte des Ruhrverbandes wurde im Jahr 2000 mit dem Verfahrensziel einer weitergehenden Nährstoffelimination für eine Anschlussgröße von 50.000 E ausgebaut. Die Kläranlage ist auf einen Mischwasserzufluss von maximal 640 l/s ($Q_t = 320$ l/s) ausgelegt. Die mechanische Abwasserbehandlung der KA Schwerte besteht aus einem Filterstufenrechen (Spaltweite 6 mm), einem 2-straßigen Langsandfang und einer 1-straßigen Vorklärung mit einem Volumen von 450 m³. Die biologische Abwasserreinigung erfolgt nach dem Prinzip der vorgeschalteten Denitrifikation in zwei verfahrenstechnisch völlig trennbaren Belebungsbeckenstraßen mit einem Beckenvolumen von jeweils rund 7.800 m³. Die Phosphorelimination ist als chemische Simultanfällung mit Fe(III)Cl ausgeführt. Zur Kontrolle des Aufkommens von Fadenbildnern wird bedarfsweise temporär Polyaluminiumchlorid (PAC) dosiert. Die Belebungsbeckenstraßen bestehen jeweils aus kaskadierten Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken sowie einem runden, horizontal durchströmten Nachklärbecken mit einer Oberfläche von jeweils 963 m². Das biologisch gereinigte Abwasser wird in die Ruhr eingeleitet. Die stoffliche Belastung und die Reinigungsleistung der KA Schwerte für den Zeitraum vom 01.01.2009 bis 30.09.2010 (ohne PAK-Dosierung) sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Stoffliche Belastung und Reinigungsleistung der KA Schwerte für den Zeitraum vom 01.01.2009 bis zum 30.09.2010

	Trockenwettertage		alle Tage		
	Frachten [kg/d] 85%-Perzentil	Frachten [kg/d] Median	Frachten [kg/d] 85%-Perzentil	Frachten [kg/d] Median	Eliminationsgrad [%] Median
CSB _{hom.}	4.910	3.856	7.359	4.391	94%
CSB _{fil.}	1.471	1.206	2.000	1.350	
P _{ges.}	81	60	100	70	89%
NH ₄ -N	412	338,	451	368	
TN _b	611	519	806	570	85%

Durch die Errichtung der großtechnischen Versuchsanlage zur oxidativen und/oder adsorptiven Behandlung des biologisch gereinigten Abwassers können auf der KA Schwerte mehrere Versuchseinstellungen realisiert werden (s. Bild 7):

- Pulveraktivkohleadsorption im Ablauf der Nachklärung und Rückführung in den Zulauf der Nachklärung bzw. in den Zulauf der Belebungsstufe
- Ozonierung und Pulveraktivkohleadsorption im Ablauf der Nachklärung und Rückführung in den Zulauf der Nachklärung bzw. in den Zulauf der Belebungsstufe

- Ozonierung im Ablauf der Nachklärung und Rückführung in den Zulauf der Nachklärung bzw. in den Zulauf der Belebungsstufe
- Ozonierung im Ablauf der Nachklärung als nachgeschaltetes Verfahren

Im Rezirkulationsbetrieb wird der behandelte Teilstrom in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt und somit der Zulaufvolumenstrom der Versuchsanlage durch die hydraulische Kapazität der Nachklärung limitiert. In Abhängigkeit des Kläranlagenzulaufs gilt: $Q_{\text{zuPAK,max.}}(t) = 320 \text{ l/s} - 0,5 \cdot Q_{\text{zuKA}}(t)$. Dies bedeutet, dass die Nachklärung auf der Straße 2 infolge des Rezirkulationsbetriebs auch bei Trockenwetter konstant mit Mischwasserzufluss beschickt wird. Als nachgeschaltete Betriebsvariante kann eine Ozonierung zur Behandlung des Ablaufs der Nachklärung realisiert werden.

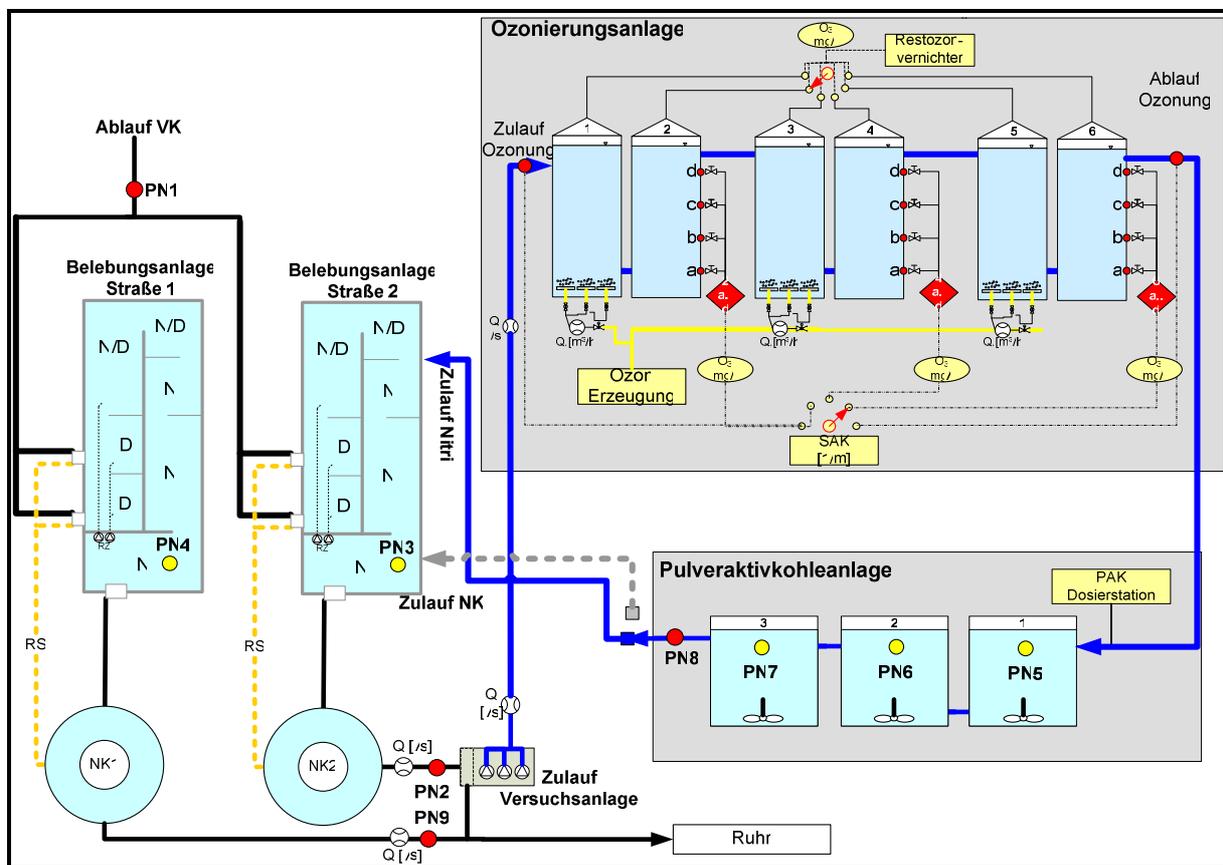


Bild 7: Fließschema der großtechnischen Versuchsanlage der KA Schwerte

Zur oxidativen Behandlung stehen sechs Reaktoren mit einem Reaktorvolumen von jeweils 32 m^3 , von denen drei Reaktoren mit Keramikbelüftern für den Ozoneintrag ausgestattet sind, zur Verfügung. Die Dimensionierung erfolgt so, dass eine Ozonkonzentration von 10 mg/l bei Trockenwetterzufluss erreicht werden kann. Die Verfahrensführung und Prozessregelung sind so flexibilisiert, dass die Aufenthaltszeit und der Ozoneintrag im Versuchsbetrieb über einen weiten Bereich variiert werden können. Für die adsorptive Behandlung

stehen drei Reaktionsbehälter mit einem Volumen von jeweils 150 m^3 zur Verfügung. Die Pulveraktivkohledosierung in den Abwasserstrom erfolgt im Zulauf der Adsorptionsstufe. Bei einer Bemessungsleistung im Rezirkulationsstrom von 250 l/s beträgt die Aufenthaltszeit in den drei Reaktionsbehältern 30 Minuten. Auch in der Adsorptionsstufe besteht im Rahmen der Untersuchungen die Möglichkeit, Aufenthaltszeit und Aktivkohledosierung in einem weiten Bereich zu variieren.

3.1.1 Adsorptionsversuche

Vorauswahl der Pulveraktivkohle

Zur Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften verschiedener Pulveraktivkohlesorten wurden durch den Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Aachener Verfahrenstechnik (AVT) Adsorptionsisothermen für folgende Parameter ermittelt: CSB, DOC, SAK₂₅₄, Bezafibrat, Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol, Iopromid, Benzotriazol und Sulfamethoxazol. Der Parameter Iopromid wurde zusätzlich ins Untersuchungsprogramm aufgenommen, um einen weiteren Vertreter der Röntgenkontrastmittel zu untersuchen. Die ebenfalls erfolgten Untersuchungen mit Amidotrizoesäure konnten aufgrund von Störungen in der Versuchsdurchführung nicht genutzt werden.

Die untersuchten Pulveraktivkohlen sind zusammen mit charakterisierenden Kenngrößen in Tabelle 5 aufgelistet. Die Preise liegen in einem Bereich von 1.150 €/t (ohne Anlieferung) bis 1.600 €/t (inklusive Anlieferung). Die genannten Preise stellen nur Richtwerte dar und variieren in Abhängigkeit von den tatsächlichen Abnahmemengen und Lieferbedingungen.

Tabelle 5: Untersuchte Pulveraktivkohlen

Produkt	Hersteller	Rohstoff	Körnung	BET-Oberfl.* [m ² /g]	Iodzahl [mg/g]	Preis [€/t]
AquaSorb 5000 PAC-F	Jacobi	Braunkohle	90% < 45 µm D50 = 15 µm	1.150	1.100	1.400
Carbopal AP	Donau Carbon	Braunkohle	70% < 40 µm	1.300	1.250	1.150
HKP1050	CSC	Holzkohle	98% < 90 µm D50 = 25 µm	> 1.050	> 1.050	1.600 – 2.000**
PAK C1000S	Carbo Tech	Steinkohle	85% < 100 µm	1.000	> 950	1.200
SAE super	Norit	Diverse, Torf u. a.	D50 = 15 µm	1.300	1.150	1.200

*Oberfläche der Aktivkohle bestimmt durch Gasadsorption von Stickstoff nach Brunauer, Emmet und Teller

**Preis inklusive Anlieferung

Um den Einfluss der organischen Abwasserinhaltsstoffe zu berücksichtigen, wurden die Versuche mit Wasser aus dem Ablauf der KA Schwerte durchgeführt. Sämtliche Versuche erfolgten mit identischem Rohwasser, das als homogenisierte Probe genommen und anschließend eingefroren worden war. Nach dem Auftauen wurden ausgefallene Flocken mit einem Glasfaserfilter abfiltriert und das Wasser auf 20°C temperiert. Bei der Versuchsdurchführung wurde das Rohwasser mit dem zu untersuchenden Spurenstoff versetzt, so-

dass sich eine Ausgangskonzentration von 250 µg/l ergab. Dies erlaubte die direkte Messung der Spurenstoffkonzentration mittels LC-MS ohne vorherige Aufkonzentrierung durch Festphasenextraktion. Es wurde immer nur ein einzelner Spurenstoff je Versuchsdurchgang untersucht. Das Rohwasser wurde in ein 50 ml-Zentrifugenglas gegeben, und die gewünschte Aktivkohlekonzentration durch Pipettieren einer Aktivkohlesuspension eingestellt. Das Gesamtvolumen betrug 30 ml. Das Ansetzen der Aktivkohlesuspension erfolgte mindestens 24 h vor Versuchsbeginn, um die Benetzung der Aktivkohleporen mit Wasser zu ermöglichen. Wie in Bild 8 zu sehen, wurden die gefüllten Zentrifugengläser mit Silikonstopfen verschlossen und auf einem Horizontalkreisschüttler für 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Ablauf der Kontaktzeit erfolgte die Abtrennung der Aktivkohle durch Filtration mit einem Filterapparat nach Witt. Als Filter wurden mit Reinstwasser und Probenflüssigkeit gespülte Glasfaserfilter (Glass microfibres filter 698, VWR, Ø 25 mm, Porengröße 0,7 µm) verwendet, um Adsorption der Spurenstoffe am Filtermaterial zu minimieren.



Bild 8: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen in Zentrifugengläsern auf einem Horizontalkreisschüttler

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Eliminationsleistung erwartungsgemäß einerseits von der zu adsorbierenden Substanz und andererseits von der verwendeten Aktivkohle abhängt. Die einzelnen Parameter lassen sich nach folgender Reihenfolge mit abnehmender Adsorbierbarkeit ordnen:

Metoprolol > Bezafibrat > Carbamazepin > Diclofenac > Iopromid > Benzotriazol > Sulfamethoxazol > SAK₂₅₄ > DOC > CSB

Diese Reihenfolge ergibt sich aus den in Anhang 3.1.1 dargestellten Auftragungen der Eliminationsraten in Abhängigkeit der PAK-Konzentration. Trotz unterschiedlicher Adsorptionseigenschaften der verschiedenen Pulveraktivkohlen ist diese Reihenfolge für die meisten Aktivkohlen zutreffend.

Zur Beurteilung der Adsorptionseigenschaften wurden außerdem die Messwerte als Freundlich-Isothermen ausgewertet (s. Formel). Kenngrößen für die Adsorptionseigenschaften sind hier der Freundlich-Koeffizient K , der die Beladung der Aktivkohle bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 angibt (Größe kann variieren). Je größer K ist, desto weniger Aktivkohle wird benötigt, um bei gleicher Ausgangskonzentration diese Gleichgewichtskonzentration zu erreichen. Der Freundlich-Exponent n ist ein Maß für die Affinität einer Substanz zu einer Aktivkohle. Je größer n ist, desto größer ist die Affinität und somit die Bindungskraft zwischen Adsorbens und Adsorpt. Eine große spezifische Oberfläche bewirkt einen hohen Wert für K während ein großer Porendurchmesser kleine Werte für n ergibt (FUKUHARA ET AL., 2006).

Freundlich Isotherme

$$q = K \cdot C_{eq}^n$$

q - Beladung des Sorbents (Masse Adsorpt bezogen auf Masse Adsorbens)

K - Freundlich-Koeffizient

C_{eq} - Konzentration des Sorbats in Lösung

n - Freundlich-Exponent

In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die Freundlich-Koeffizienten und -Exponenten für alle untersuchten Parameter und Aktivkohlen aufgelistet.

Tabelle 6: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für Bezafibrat, Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol, Iopromid und Benzotriazol

Aktivkohle	Bezafibrat		Diclofenac		Carbamazepin		Metoprolol		Iopromid		Benzotriazol	
	K	n	K	n	K	n	K	n	K	n	K	n
AquaSorb 5000 PAC-F	11.557	0,29	13.080	0,14	12.057	0,28	7.627	0,42	6.989	0,21	3.141	0,38
Carbopal AP	16.819	0,21	7.545	0,31	10.861	0,27	9.291	0,35	8.948	0,17	2.521	0,41
HKP1050	17.336	0,16	7.730	0,92	6.317	0,38	7.617	0,40	4.606	0,32	540	0,53
PAK C 1000 S	8.943	0,21	6.545	0,12	6.045	0,36	6.447	0,39	2.638	0,27	2.284	0,45
SAE super	9.676	0,24	9.122	0,37	5.713	0,30	7.031	0,31	4.544	0,18	1.942	0,44

Einheiten für Beladung und Konzentration: $\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/l}$

Tabelle 7: Koeffizienten (K) und Exponenten (n) der Freundlich-Isothermen der Pulveraktivkohlen für Sulfamethoxazol, SAK₂₅₄, Amidotrizesäure, DOC und CSB

Aktivkohle	Sulfamethoxazol		SAK ₂₅₄		DOC		CSB	
	K	n	K	n	K	n	K	n
AquaSorb 5000 PAC-F	937	0,81	111,3	0,74	7,2	2,20	4,82	1,73
Carbopal AP	1.408	0,41	142,6	0,65	40,7	1,25	0,68	2,99
HKP1050	380	0,50	6,9	2,05	4,5	2,54	0,18	3,24
PAK C 1000 S	988	0,42	17,2	1,08	5,6	1,71	0,13	3,22
SAE super	244	0,60	24,6	1,33	10,1	1,90	1,86	2,08

Einheiten für Beladung und Konzentration: Sulfamethoxazol $\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/l}$; SAK m^{-1}/g , m^{-1} ; DOC/CSB mg/g , mg/l

Die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit kann auch anhand der K-Werte festgelegt werden. Für die untersuchten organischen Spurenstoffe ergäbe sich somit eine etwas andere Reihenfolge als die oben genannte von Metoprolol zu Sulfamethoxazol. Die höchsten K-Werte wurden beispielsweise bei Bezafibrat statt Metoprolol gefunden. Die Reihenfolge der schlechter adsorbierbaren Substanzen Iopromid, Benzotriazol und Sulfamethoxazol wird jedoch bestätigt. Die höchsten K-Werte sind bei den beiden Braunkohle basierten Pulveraktivkohlen AquaSorb und Carbopal zu finden. Die n-Werte zeigen kein einheitliches Bild hinsichtlich einer Reihenfolge, die Rückschlüsse auf den Porendurchmesser der Aktivkohlen zuließen.

In Bild 9 sind die adsorptiven Eliminationsraten für die beiden Parameter Sulfamethoxazol und SAK₂₅₄ gegenübergestellt. Einerseits ist zu erkennen, dass Sulfamethoxazol in größerem Maße eliminiert wird als der SAK₂₅₄. Andererseits zeigt sich, dass die Leistungsfähigkeit der Aktivkohlen substanzabhängig ist. Eine Aktivkohle, die im Vergleich mit den anderen Aktivkohlen Sulfamethoxazol sehr gut adsorbiert, kann bei einem anderen Parameter wie dem SAK₂₅₄ deutlich schlechter abschneiden (orange Balken).

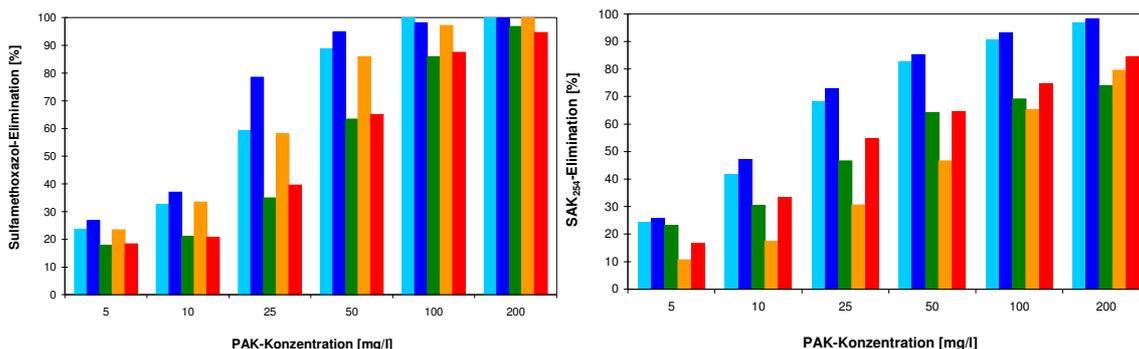


Bild 9: Eliminationsraten für Sulfamethoxazol (links) und SAK₂₅₄ (rechts) nach 24 h Kontaktzeit bei verschiedenen Pulveraktivkohlekonzentrationen mit Ablauf der KA Schwerte (DOC = 4,2 mg/l) (■ Jacobi-Aqua Sorb 5000 PAC-F, ■ Donau Carbon - Carbopal AP, ■ CarboTech - PAK C 1000 S, ■ CSC - HKP 1050, ■ Norit - SAE Super)

Allgemein ist zu beobachten, dass die Braunkohle basierten Aktivkohlen bei allen Parametern die besten Ergebnisse erzielen (Grafiken s. Anhang 3.1.1). Eine mögliche Erklärung hierfür ist der größere Anteil an Makroporen an der Porenstruktur dieser Aktivkohlen. In diesem Zusammenhang wird auf den Unterschied zwischen der inneren Oberfläche nach BET und der für die Adsorption der Spurenstoffe nutzbaren Oberfläche hingewiesen. Da die BET-Oberfläche mittels Adsorption von gasförmigem Stickstoff bestimmt wird, gibt sie nicht ausreichend Information, um Adsorptionsversuche zu ersetzen. Zudem unterscheiden sich die Molekülgrößen von Stickstoff und Spurenstoffen deutlich. Einschränkend muss erwähnt werden, dass die ermittelten Adsorptionseigenschaften spezifisch für die verwendete Abwassermatrix sind (Ablauf KA Schwerte). Inwiefern sich die Ergebnisse allgemein auf die Adsorptionsleistung bestimmter Aktivkohlearten in anderen Abwässern übertragen lassen, ist im Einzelfall zu prüfen.

Für die großtechnischen Versuche auf der KA Schwerte wurde die Pulveraktivkohle SAE Super von Norit gewählt. Obwohl die Pulveraktivkohlen Carbopal AP von Donau Carbon und Aqua Sorb 5000 PAC-F von Jacobi in den Adsorptionsversuchen höhere Eliminationsraten zeigten, fiel die Wahl auf diese Kohle, um die Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen herstellen zu können, die sich ebenfalls mit der Elimination von organischen Spurenstoffen in der kommunalen Abwassereinigung befasst haben (EAWAG, 2010; NOWOTNY ET AL., 2007).

Da für die Pulveraktivkohle Norit SAE Super aufgrund früherer Untersuchungen höhere adsorptive Eliminationsraten erwartet wurden, erfolgten Vergleichsmessungen zwischen dem verwendeten Aktivkohlemuster und zwei weiteren Mustern anderer Produktionschargen. Die untersuchten Spurenstoffe waren Metoprolol, Bezafibrat und Iopromid. Dabei zeigte sich, dass das Vergleichsmuster bessere Adsorptionseigenschaften

aufwies als das in den Versuchen verwendete Muster (s. Tabelle 8). Die Eliminationsleistungen dieser Vergleichsmuster waren ähnlich hoch wie die der Aktivkohlen von Donau Carbon und Jacobi (siehe Anhang 3.1.1.). Ob die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der verschiedenen Produktionschargen auf Änderungen im Herstellungsprozess oder unbeabsichtigte Beladung nach der Herstellung zurückzuführen ist, war nicht festzustellen.

Tabelle 8: Vergleich der adsorptiven Eliminationsraten für zwei Produktionschargen der Pulveraktivkohle Norit SAE Super bei einer AktivkohleKonzentration von 10 mg/l

	Bezafibrat	Metoprolol	Iopromid
Versuchscharge	88 %	87,2 %	50,8 %
Vergleichscharge	94 %	95,2 %	66,8 %

Ein weiterer Aspekt bei der Beurteilung der Adsorptionseigenschaften ist der Einfluss der Rohwasserzusammensetzung. Die in Bild 10 dargestellten Ergebnisse von Versuchen mit Kläranlagenablaufwasser der KA Bad Sassendorf vor und nach Ozonierung zeigen, dass die Eliminationsleistung vom Rohwasser abhängig ist. Die Reihenfolge der Kohlen wird jedoch im Vergleich zu den Versuchen mit Rohwasser der KA Schwerte nicht nennenswert beeinflusst. Gleichzeitig wird bestätigt, dass die Adsorptionsleistung der SAE Super-Vergleichschargen auf dem gleichen Niveau liegt wie das der beiden Braunkohle basierten Aktivkohlen. Da die Spurenstoffe vor den Adsorptionsversuchen zudosiert wurden, hatte die Ozonierung keinen Einfluss auf deren Ausgangskonzentration. Die unterschiedlichen Adsorptionsraten bei ozoniertem und nicht ozoniertem Abwasser sind also auf die Rohwasserzusammensetzung zurückzuführen. Diese bewirkt bei ozoniertem Abwasser eine verringerte konkurrierende Adsorption und somit eine höhere Adsorptionsrate. Eine Verringerung des Gesamt-DOC durch Mineralisierung ist hierfür nicht unbedingt notwendig. Eine Hydrophilisierung und somit Verringerung der Adsorbierbarkeit der Wasserinhaltsstoffe durch Oxidation ist ausreichend.

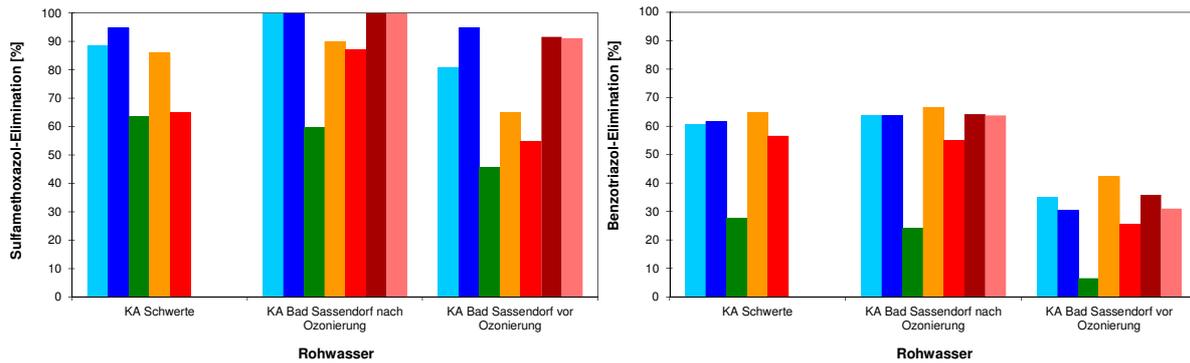


Bild 10: Eliminationsraten für Sulfamethoxazol (links, 50 mg PAK/l) und Benzotriazol (rechts, 10 mg PAK/l) nach 24 h Kontaktzeit mit drei verschiedenen Rohwässern (■ Jacobi - Aqua Sorb 5000 PAC-F, ■ Donau Carbon - Carbopal AP, ■ CarboTech - PAK C 1000 S, ■ CSC - HKP 1050, ■ Norit - SAE Super 1, ■ Norit – SAE Super 2, ■ Norit – SAE Super 3)

Die Versuche zur Beurteilung von Pulveraktivkohlen haben gezeigt, dass neben der inneren Oberfläche vor allem die Porengrößenverteilung von entscheidender Bedeutung für die Adsorptionsleistung in Wässern mit organischer Hintergrundbelastung aus Kläranlagen ist. Aktivkohlen mit einem größeren Anteil an Meso- und Makroporen sind hier in der Lage, höhere Eliminationsraten zu erzielen als Kohlen mit engeren Porengrößen und hohen inneren Oberflächen, wie sie in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden. Dies kann durch die Wahl des Rohstoffs für die Aktivkohle beeinflusst werden. Hier sind bestimmte Braunkohletypen besonders gut für diesen Zweck geeignet.

3.1.2 Absetzversuche

Um den Einfluss von Pulveraktivkohle auf die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes beurteilen zu können, wurden im Vorfeld der großtechnischen Versuche Absetzversuche durchgeführt. Neben den Untersuchungen mit belebtem Schlamm der KA Schwerte wurden auch belebte Schlämme der KA Aachen-Soers und der KA Bochum-Ölbachtal untersucht. Die Höhe der Zugabemenge an PAK wurde anhand des sich im großtechnischen Betrieb einstellenden Massenverhältnisses $m_{\text{PAK}}/m_{\text{belebter Schlamm}}$ in der biologischen Reinigungsstufe bestimmt. In Abhängigkeit der PAK-Dosierung (5 bis 20 mg/l) ergibt sich ein Massenverhältnis von 4 bis 24 %. Nach der Zugabe der PAK konnte eine Verbesserung des Schlammindex beobachtet werden. Für das Vergleichsschlammvolumen konnte eine Verbesserung zwischen dem Ansatz belebter Schlämme ohne und belebter Schlämme mit PAK-Zugabe beobachtet werden.

Bei den Absetzversuchen mit dem belebten Schlamm der KA Schwerte wurde im Überstandswasser der homogenisierte und filtrierte Chemische Sauerstoffbedarf (CSB)

analysiert. Die Analysen zeigen eine Abnahme der CSB-Konzentrationen in Abhängigkeit der PAK-Zugabemenge. Für den homogenisierten CSB konnte eine Konzentrationsabnahme im Mittel von 18 mg CSB_{hom.}/l ($m_{PAK}/m_{bS}=0$) auf 6 mg CSB_{hom.}/l ($m_{PAK}/m_{bS}=0,23$), für den gelösten CSB_{fil.} von 14 mg CSB/l auf 4 mg CSB_{fil.}/l erreicht werden (s. Bild 11) (LÜDEMANN, 2011).

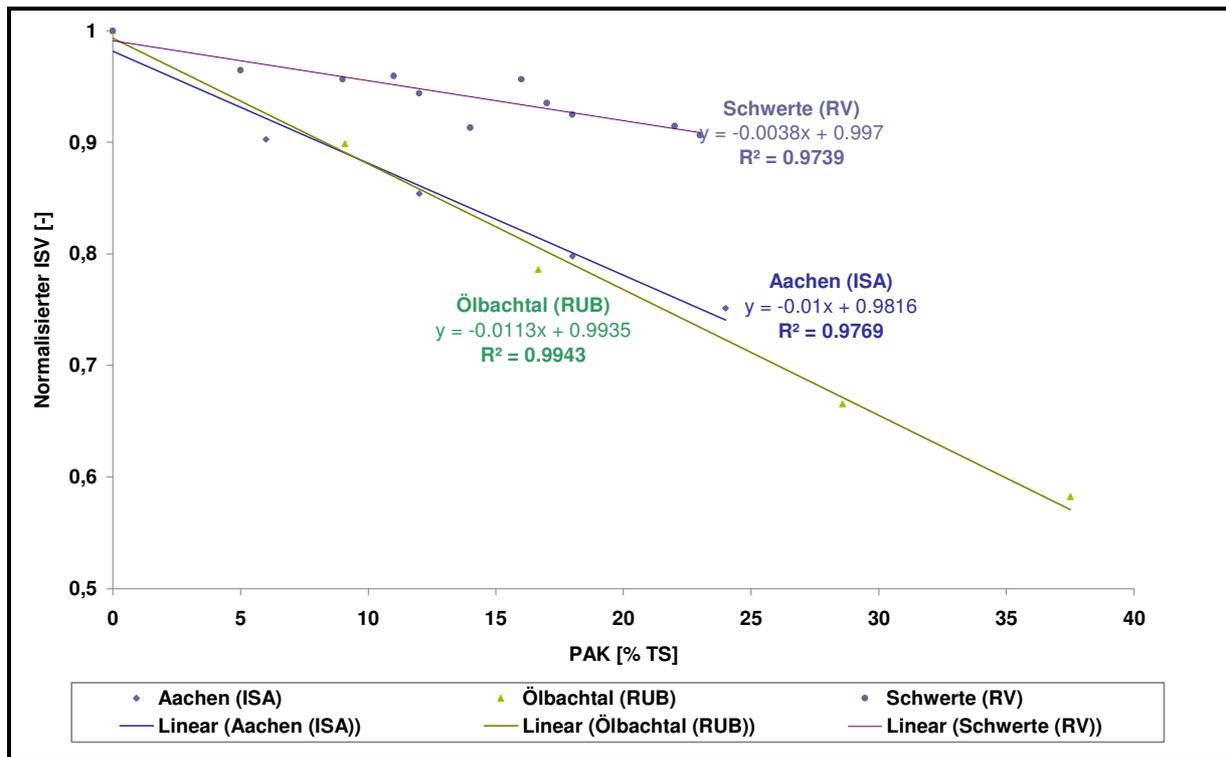


Bild 11: Veränderung des ISV in Abhängigkeit des PAK-Anteils im belebten Schlamm unterschiedlicher Kläranlagen

In Bild 11 sind die normalisierten Schlammindeces der belebten Schlämme der drei untersuchten Kläranlagen in Abhängigkeit der PAK-Zugabemenge dargestellt. Der deutlich abgeschwächte Steigungsverlauf des belebten Schlammes der KA Schwerte ist auf die deutlich niedrigeren Trockensubstanzgehalte der Nullproben zurückzuführen. So lagen die TS-Gehalte der Nullproben im Untersuchungszeitraum zwischen 3,1 und 3,7 g/l ($n=15$). Bei den Untersuchungen des belebten Schlammes der KA Aachen-Soers lagen die TS-Gehalte der Nullproben zwischen 3,1 und 5,3 g/l ($n=17$) und wiesen deutlich ausgeprägtere Schwankungen auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen des belebten Schlammes der KA Bochum-Ölbachtal basieren auf zwei Messreihen. Der TS-Gehalt der Nullprobe betrug 3 g/l.

3.1.3 Dynamische Simulation

Für die Simulation des Rezirkulationsbetriebes bei Pulveraktivkohledosierung wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches als Basis das international etablierte Activated Sludge Model No. 3 der International Water Association (ASM3, GUJER ET AL. 1999) verwendet. Das im Vorhaben weiterentwickelte Modell beinhaltet die ASM3-Prozesse für Kohlenstoff- und Stickstoffabbau zusammen mit neuen Prozessen zur Beschreibung der PAK-Adsorption und der Ozonoxidation und wird im Folgenden mit ASM3pako3 bezeichnet. Für ein ganzheitliches Verständnis des Rezirkulationsbetriebes in Schwerte war neben der biochemischen Prozessmodellierung zusätzlich eine erweiterte Simulation des Schlammabsetzverhaltens im Nachklärbecken erforderlich. Als Basismodell zur Beschreibung des Schlammabsetzverhaltens in horizontal durchströmten, runden Nachklärbecken wurde das Modell von JANZEN (2010) verwendet. Das Simulationsmodell der Kläranlage Schwerte wurde in das Softwarepaket SIMBA 6.3 (IFAK, 2010) implementiert, das auf Basis der Plattform Matlab/Simulink arbeitet (MATHWORKS, 2011). Eine detaillierte Modellbeschreibung, die Auflistung der kalibrierten Parameter sowie weitere Simulationsergebnisse sind im Anhang 3.1.3 dargestellt.

Aufbau des Simulationsmodells

Modellierung von Adsorptions- und Desorptionsprozessen

Die Adsorption gelöster Abwasserinhaltsstoffe an Pulveraktivkohle (PAK) wurde als ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Konzentration eines Stoffes in dessen gelöster und sorbierter Form implementiert, wie schematisch in Bild 12 dargestellt ist. Als Stoffe, die sich an die PAK anlagern, wurden im Simulationsmodell ASM3pako3 ausschließlich die im Abwasser enthaltenden Spurenstoffe (beschränkt hier auf drei Referenzstoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol) und der DOC betrachtet. Dieses bedeutet, dass die Adsorption von Spurenstoffen nur in Konkurrenz zur Adsorption weiterer gelöster organischer Kohlenstoffe steht, die über den chemischen Parameter DOC summarisch erfasst werden. Trotz dieser Vereinfachung wiesen die simulierten Konzentrationsverläufe für den DOC und die ausgewählten Referenzspurenstoffe eine hohe Korrelation mit den gemessenen Werten auf. Das Verhältnis zwischen Adsorptions- und Desorptionskonstante von adsorbierbaren Stoffen C (g/m^3) entspricht dabei der Langmuir-Konstante K_{iL} (m^3/g), die maximale Beladung q_{\max} ($\text{g}_C/\text{g}_{\text{PAK}}$) der PAK wird aus dem Langmuir-Isotherm bestimmt (s. Anhang 3.1.3):

$$q = q_{\max} \cdot \frac{K_{iL} \cdot C}{1 + K_{iL} \cdot C}$$

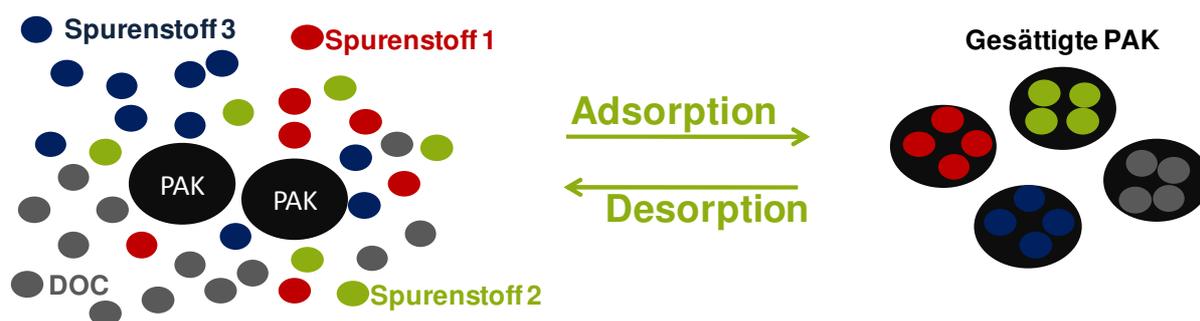


Bild 12: Adsorptions- und Desorptionsprozesse im entwickelten Simulationsmodell

Modellierung von Ozonoxidationsprozessen

Ozonoxidationsprozesse wurden im Modell für die drei Referenzspurenstoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol sowie für den gelösten inerten CSB berücksichtigt. Die Modellierung von Ozonreaktionsprozessen mit weiteren CSB-Stofffraktionen wäre grundsätzlich ebenfalls denkbar, wie zum Beispiel in FRIGON UND ISAZADEH (2011) beschrieben. Der gelöste CSB im Zulauf der Ozonreaktoren der KA Schwerte kann jedoch als ausschließlich inert angesehen werden, so dass auf eine weitere Detaillierung des Modells verzichtet wurde. Die implementierte Prozessmatrix für Ozonoxidation, Ozonzerfall und Ozondosierung ist im Anhang 3.1.3 dargestellt.

Modellierung des mikrobiologischen Abbaus von organischen Spurenstoffen

Neben der PAK-Adsorption und der Ozonoxidation werden organische Spurenstoffe durch mikrobiologische Prozesse eliminiert. Dieser dritte Eliminationsweg wurde anhand einer Co-Metabolismus-Funktion entsprechend dem Modell von SCHWARZENBACH ET AL. (2003) modelliert (s. Anhang 3.1.3). Durch diese Vorgehensweise konnte eine Kompatibilität mit bereits publizierten Modellen für den biologischen Abbau von Mikroverunreinigungen in Belebungsanlagen erreicht werden (JOSS ET AL. 2006 und PLÓSZ ET AL. 2010).

Modellierung des Schlammabsetzverhaltens

In der Literatur liegen verschiedene Nachklärbeckenmodellansätze vor, von denen der Ansatz nach TAKÁCS ET AL. (1991) häufig verwendet wird, um dynamische Berechnungen von TS-Ablaufwerten und TS-Konzentrationen in einzelnen Schichten des Nachklärbeckens sowohl bei Trockenwetter- als auch bei Mischwasserzufluss durchführen zu können. Das klassische 1-D-Modell von TAKÁCS ET AL. (1991) konnte in dieser Simulationsstudie jedoch nicht dahingehend kalibriert werden, dass die beobachtete Dynamik des Verlaufs der Schlammбетhöhe der Nachklärung und des Feststoffabtriebs der Straße 2 im Modell angemessen abgebildet wurde. Signifikant bessere Simulationsergebnisse konnten durch die Integration des Nachklärbeckenmodells von JANZEN (2010) in das ASM3pako3 erzielt werden. Gegenüber dem Modellansatz von TAKÁCS ET AL. (1991) werden hier die

einer Kläranlage zu simulieren. Um eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und Betriebsparametern zu erzielen und die biochemischen Parameter hinsichtlich ihrer Sensitivität und Unsicherheit abzuschätzen, wurden insgesamt mehrere hundert Simulationsdurchläufe durchgeführt. Das biologische Modell besteht dabei aus über 20 Differentialgleichungen und enthält ca. 60 biokinetische Parameter. Im Folgenden wird ein Ausschnitt der Simulationsergebnisse wiedergegeben. Ein Ausschnitt weiterer Simulationsergebnisse befindet sich im Anhang 3.1.3.

Simulationsergebnisse: Eliminationsleistung der Straße 2 im Rezirkulationsbetrieb

Für die Kalibrierung und Validierung des Modells wurden Betriebsdaten des Zeitraums Oktober 2009 bis April 2011 eingesetzt. Zusammenfassend zeigte sich, dass das Modell in der Lage ist, sowohl die Stickstoff- und Kohlenstoffabbauprozesse als auch Feststoffkonzentrationen und Spurenstoffeliminationsleistungen erfolgreich abzubilden. Eine hohe Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Ablaufkonzentrationen wurde z. B. erzielt für den homogenisierten und filtrierten CSB, für den Gesamt-Stickstoff (TNb) sowie für den Nitrat- und Ammoniumstickstoff. Bild 14 zeigt repräsentativ Simulationsergebnisse für die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung beider Straßen über einen Zeitraum von 40 Tagen. Innerhalb dieses Zeitraumes erfolgte für die Straße 2 ein Anstieg des PAK-Anteils im Belebtschlamm von 3,4 % TS auf bis zu 8,5 % TS bezogen auf die Trockensubstanz. Auf Grund des erhöhten PAK-Anteils im Belebtschlamm der Straße 2 und gleich bleibendem absoluten TS-Gehalt in den Nitrifikationsbecken beider Straßen ist der Biomasseanteil in Straße 2 niedriger im Vergleich zur Straße 1. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen der Straße 2 liegen jedoch in der gleichen Größenordnung bzw. leicht unterhalb der Straße 1 (ausgewählter Zeitraum in Bild 14: 0,87 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ für Straße 1 und 0,55 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ für Straße 2). Im Simulationsmodell ergab sich nach Modellkalibrierung eine 15 % höhere Wachstumsrate der autotrophen Biomasse in Straße 2 für den Rezirkulationsbetrieb mit PAK-Dosierung. Qualitativ bestätigt wird dieses Ergebnis durch die Bestimmung der Nitrifikationsleistung unterschiedlicher Schlammproben beider Straßen (Kapitel 3.1.4).

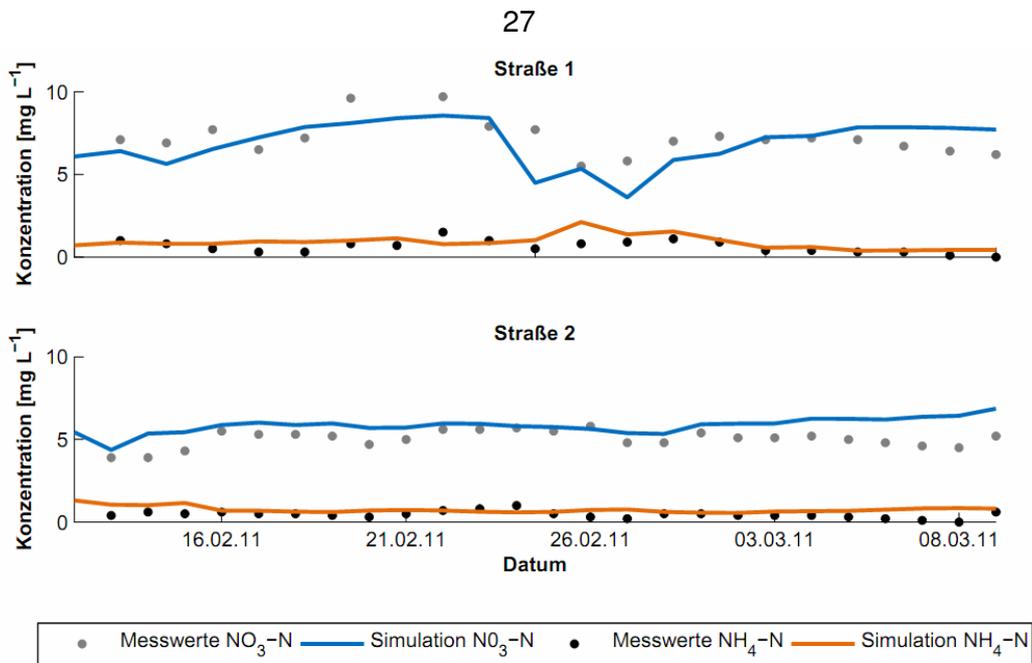


Bild 14: Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen für Nitrat- und Ammoniumstickstoff im Ablauf der Nachklärung (oben: Straße 1, unten: Straße 2)

Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und Simulationsrechnungen ergab sich für die Feststoffbilanz beider Straßen. Die modellierten Schlammspiegelhöhen der Nachklärbecken sind in Bild 15 dargestellt und zeigen, dass in Folge der geringeren hydraulischen Beschickung der Nachklärung der Straße 1 der Schlammspiegel hier im Durchschnitt 35 % der mittleren Schlammspiegelhöhe der Straße 2 beträgt. Innerhalb der dargestellten Simulationsperiode lagen die mittleren simulierten TS-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung bei 0,9 mg/l für Straße 1 und 1,0 mg/l für Straße 2. Demgegenüber zeigten die Messwerte eine durchschnittliche TS-Konzentration von 2,1 mg/l für Straße 1 und 2,3 mg/l für Straße 2. Im Simulationsmodell wurden die TS-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung der Straße 2 u. a. durch eine Erhöhung der Schlammsinkgeschwindigkeit in Abhängigkeit des PAK-Anteils abgebildet, z. B. 5 % höhere Sinkgeschwindigkeit bei 20 % PAK-Anteil am Belebtschlamm. TS-Konzentrationen in den Belebungsbecken sowie im Rücklaufschlammstrom konnten im Modell ebenfalls abgebildet werden und sind im Anhang 3.1.3 dargestellt.

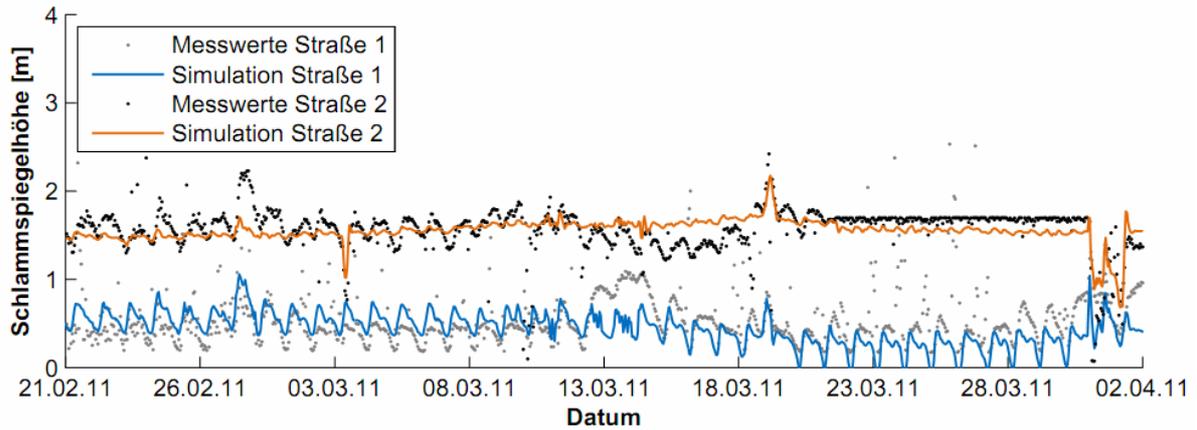


Bild 15: Simulationsergebnisse für die Abbildung der Schlamm Spiegelhöhen in den Nachklärbecken beider Straßen

Messwerte für organische Spurenstoffe wurden anhand von 24h-Mischproben bestimmt. Um einen dynamischen Tagesgang einzelner Spurenstoffe (zeitliche Auflösung im Simulationsmodell betrug 1 Stunde) zu generieren, wurde die einmal täglich gemessene Iopamidol-Zulaufmenge in vier Einzelimpulse entsprechend dem Vorgehen nach ORT ET AL. (2005) überführt. Die zeitliche Variation der Diclofenac- und Sulfamethoxazol-Zulaufmengen wurden analog der zeitlichen Variation eines Urintagesgangs (in der Literatur beschrieben z.B. in LANGERGRABER, 2007) berechnet. Simulationsergebnisse zur zeitlichen Dynamik der Diclofenacelimination bei PAK-Dosierung von 5 bis 15 mg/l sind in Bild 16 dargestellt. Für die Berechnung der Ablaufkonzentrationen organischer Spurenstoffe wurde nur der gelöste Anteil verwendet, d. h. ohne an die PAK adsorbierte Spurenstoffmenge. Simulationsrechnungen für einen ausgedehnten Zeitraum mit mehreren Regenereignissen zeigten beispielsweise, dass im Ablauf eine durchschnittliche mit Diclofenac beladene tägliche PAK-Fracht von 0,12 g/d zu finden ist. Mit dieser werden laut Simulationsmodell gleichzeitig 0,025 g/d Diclofenac aus dem System ausgetragen.

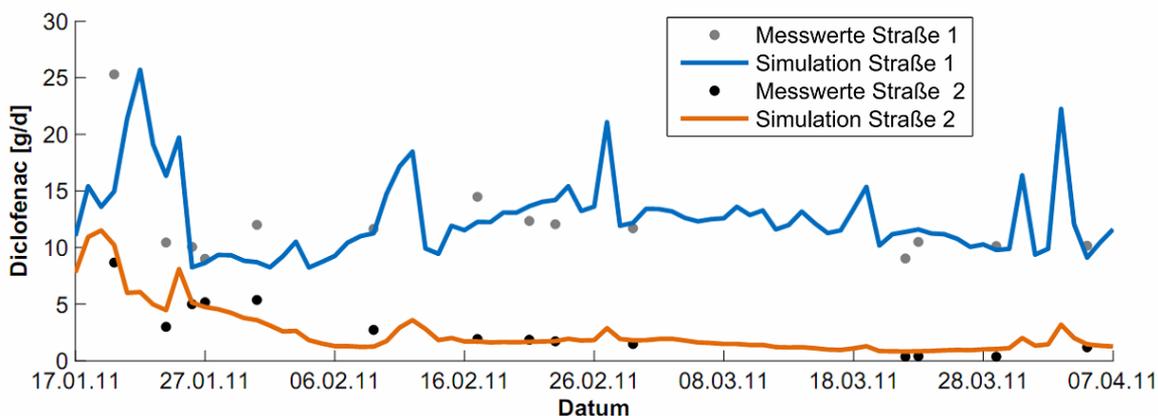


Bild 16: Vergleich zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen für Diclofenac-Frachten im Ablauf der Nachklärung. Frachtermittlung für Straße 2 nach Rezirkulationspumpe zur PAK-Anlage

Simulationsergebnisse: Steuerung des Rücklaufschlammvolumenstroms der Straße 2 im Rezirkulationsbetrieb

Der Feststoffgehalt im Belebungsbecken und die Schlammeyndickung in der Nachklärung bedingen einander und hängen vom Rücklaufschlammvolumenstrom ab. Eine zusätzliche Beeinflussung des Feststoffregimes der Straße 2 ergibt sich durch den Rezirkulationsstrom vom Ablauf der Nachklärung zu den PAK-Behältern. Das Simulationsmodell wurde daher verwendet, um den Effekt dieses Rezirkulationsstroms auf die Betriebsleistung zu untersuchen. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Simulation der Schlammrezirkulation während Starkregenereignissen, da hier der Zufluss zu den PAK-Behältern niedriger geregelt wird.

Bild 17 zeigt den Verlauf einzelner Volumenströme sowie die Feststoffkonzentrationen im Deni- und Nitrifikationsbecken der Straße 2 für Trockenwetter- und Regenwetterzufluss für den Zeitraum 9. bis 16. Februar 2011. Für diesen Zeitraum enthielt der Gesamtzufluss zur Kläranlage (Bild 17 oben, schwarze Linie) drei Peaks über 600 l/s, infolge dessen der Rezirkulationsstrom zu den PAK-Behältern (Bild 17 oben, grüne Linie) auf null geregelt wurde. Der Rücklaufschlammvolumenstrom (Bild 17 oben, orange Linie) wurde dabei konstant proportional zur aktuellen Zuflussrate der Nachklärung gesetzt. Zu Beginn der dargestellten Periode am 9. Februar 2011 betrug z. B. der mittlere Zufluss zur Straße 2 der Kläranlage 81 l/s und der Rücklaufschlammvolumenstrom lag bei 127 l/s. Dieses hohe Verhältnis von 1,57 führt gemäß den Simulationsrechnungen zu einem TS-Gehalt im Denitrifikationsbecken (Bild 17 unten, rote Linie) von 5 g/l (Messwerte nicht vorhanden). Demgegenüber wurden zum gleichen Zeitpunkt TS-Gehalte im Nitrifikationsbecken (Bild 17 unten, lila Linie) von 3,6 g/l berechnet.

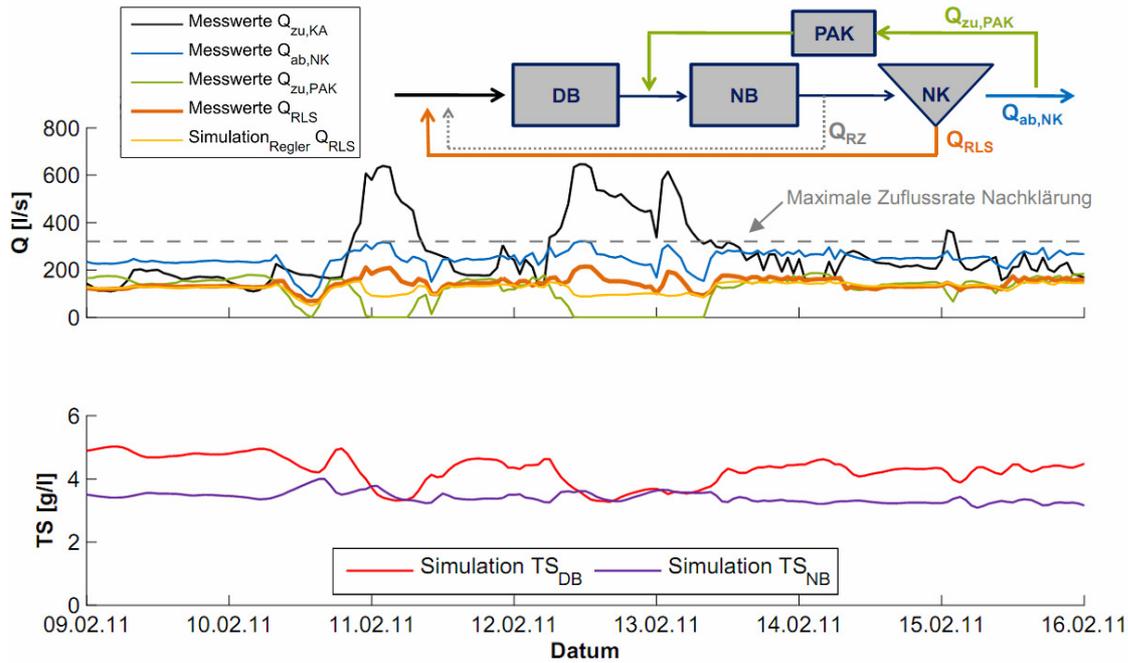


Bild 17: Oben: Schematische Darstellung des Rezirkulationsbetriebes und qualitativer Verlauf einzelner Volumenströme. Unten: TS-Konzentrationen im Deni- und Nitrifikationsbecken

Nachdem der PAK-Rezirkulationsstrom auf null geregelt wurde, gleichen sich die TS-Konzentrationen im Deni- und Nitrifikationsbecken unmittelbar an. Der Verlauf der simulierten und gemessenen Schlammspiegelhöhe in Bild 18 zeigt, dass das Herunterregeln des PAK-Rezirkulationsstroms infolge eines Regenereignisses am 10./11. Februar 2011 einen unmittelbaren Anstieg der Schlammspiegelhöhe zur Folge hat. Die Simulationsrechnungen weisen gleichzeitig einen deutlichen Peak der Feststoffablaufkonzentrationen über 20 mg/l infolge der Erhöhung des Schlammspiegels auf. Der gleiche qualitative Effekt stellte sich für das Regenereignis vom 12. bis zum 14. Februar 2011 ein.

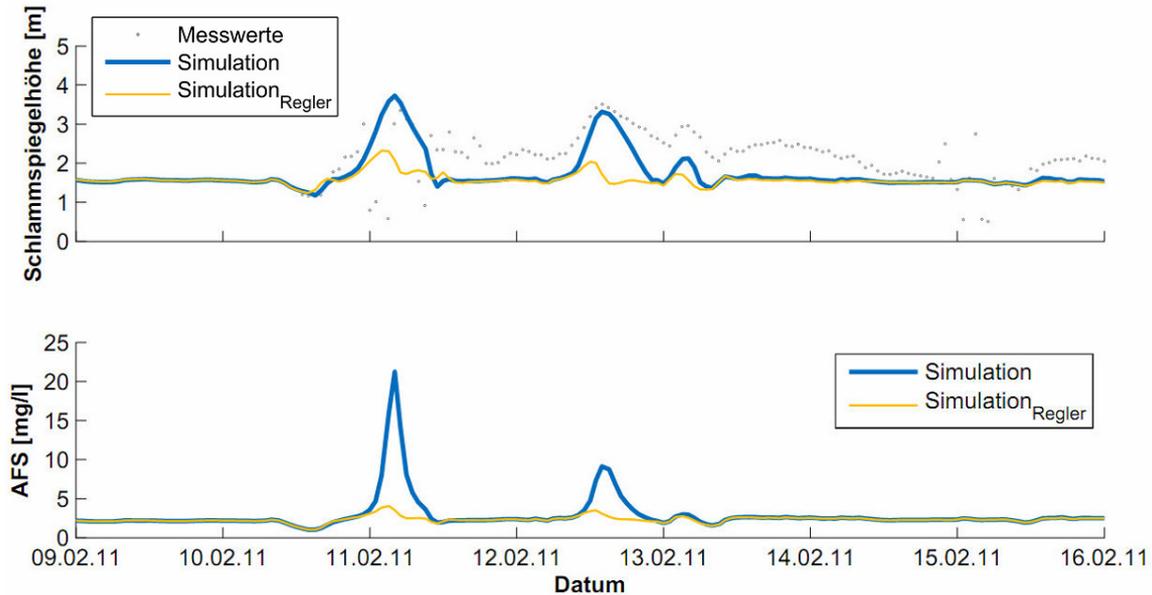


Bild 18: Simulierte Schlammspiegelhöhe und Feststoffablaufkonzentrationen

Anhand des Simulationsmodells wurden verschiedene Strategien getestet, den Rücklaufschlammvolumenstrom zu steuern. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Minimierung des Feststoffabtriebes wurden erzielt, indem die Rate des Rücklaufschlammvolumenstroms reduziert wird, wenn der Zufluss zum Belebungsbecken einen festgelegten kritischen Grenzwert überschreitet. Die Höhe des Rücklaufschlammvolumenstroms kann dabei nach folgender Gleichung geregelt werden,

$$Q_{RLS} = Q_{zu,NK} \cdot RV_{zu,NK} \cdot \min\left(1, \frac{Q_{zu,BB,krit}}{Q_{zu,BB}}\right),$$

wobei Q_{RLS} der Rücklaufschlammvolumenstrom [l/s], $Q_{zu,NK}$ der Zufluss zur Nachklärung [l/s], $RV_{zu,NK}$ das Verhältnis zwischen Q_{RLS} und $Q_{zu,NK}$ beim Rezirkulationsbetrieb [-], $Q_{zu,BB}$ der Zufluss zur Belebungsstraße 2 [l/s] und $Q_{zu,BB,krit}$ der definierte kritische Grenzwert des Zuflusses zum Belebungsbecken [l/s] ist.

Bild 17 und Bild 18 (jeweils gelbe Linie) zeigen die Simulationsergebnisse mit implementierter Regelung des Rücklaufschlammvolumenstroms entsprechend obiger Gleichung. Der kritische Grenzwert des Zuflusses zum Belebungsbecken wurde auf 200 l/s gesetzt. Deutlich ist zu erkennen, dass sich die Erhebung des Schlammspiegels infolge der zwei Regenereignisse weniger stark ausprägt. Zudem können erhöhte Feststoffablaufkonzentrationen für beide Zeiträume vermieden werden.

3.1.4 Großtechnische Untersuchungsergebnisse

Untersuchungen zur Pulveraktivkohleadsorption im Rezirkulationsbetrieb auf der KA Schwerte

Der Versuchsbetrieb auf der kommunalen KA Schwerte zur Entfernung von Arzneimittelrückständen mittels Pulveraktivkohleadsorption wurde mit der Inbetriebnahme der Versuchsanlage im Oktober 2010 aufgenommen. Das Fließschema der großtechnischen Versuchsanlage zur adsorptiven Behandlung und die berücksichtigten Probenahmepunkte (PN) im Rahmen der Untersuchungen zur Pulveraktivkohleadsorption im Rezirkulationsbetrieb sind in Bild 7 dargestellt.

Ein Teilstrom des Ablaufs der Nachklärung 2 wird als Rezirkulationsstrom der Adsorptionsstufe zugeführt. Die Beschickung der Versuchsanlage kann sowohl statisch ($Q_{\text{zuPAK}} = \text{konst.}$) als auch dynamisch ($Q_{\text{zuPAK}} = \text{variabel}$) erfolgen. Die Separation der Pulveraktivkohle erfolgt durch Rückführung des Teilstroms in die biologische Reinigungsstufe (Zulauf Nitrifikationszone der Straße 2) und gemeinsame Sedimentation mit dem belebten Schlamm in der Nachklärung.

Durch das Vorhandensein zweier baugleicher Belebungsstraßen mit getrennten Schlammkreisläufen ist es möglich, die Elimination der Leitsubstanzen und die Auswirkung der Rückführung der PAK-Suspension auf die biologische Reinigungsstufe vergleichend mit einer konventionellen Anlage im Parallelbetrieb zu beurteilen. Nachfolgend sind die betrachteten Untersuchungsaspekte und ihre jeweiligen Beurteilungsgrößen aufgeführt:

- Stoffentnahme Leitsubstanzen: frachtbezogene Elimination
- Feststoffabtrieb NK2: Schlammspiegelhöhe, Trübung
- Nitrifikations-/Denitrifikationsleistung: spezifische Umsatzraten
- Einfluss auf die Schlammbiozönose: mikroskopisches Bild, ISV
- Ablaufqualität: S_wV-Parameter, Konzentration der Leitsubstanzen, mikrobiologische Parameter

Vor der Inbetriebnahme der großtechnischen Versuchsanlage wurde zur Ermittlung des Grundzustands belebter Schlamm aus den beiden Belebungsstraßen entnommen und im Labor die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung der beiden Schlammproben bestimmt (Verfahrensbeschreibung s. Anhang 3.1.4) Die durchschnittliche maximale Nitrifikationsleistung des Grundzustands ist in Tabelle 39 des Anhangs 3.1.4 dargestellt. Der belebte Schlamm der Straße 2 zeigte mit 4,6 mg N/(g oTS·h) eine um 18 % höhere Nitrifikationsleistung als der Referenzschlamm der Straße 1. Hinsichtlich der Denitrifikation ist der belebte Schlamm der Straße 2 deutlich leistungsfähiger (43 %) als der Referenzschlamm aus

der Straße 1 (Anhang 3.1.4). Die möglichen Ursachen für die Leistungsunterschiede könnten in den Betriebsbedingungen der beiden Straßen liegen. Die Prüfung der Betriebsdaten ergab, dass die beiden Straßen in Bezug auf die Schlammbelastung, O₂-Versorgung und Milieubedingungen weitgehend identisch betrieben werden. Als Unterschied konnte festgestellt werden, dass die TS-Konzentration und das Schlammalter der beiden Straßen differieren. Diese Differenzen liegen im Überschussschlammabzugsregime begründet. Die Differenz der TS-Gehalte lag zum Zeitpunkt der Untersuchung infolge des Rezirkulationsbetriebs bei 1,5 g/l. Für den zurückliegenden Zeitraum betrug die Differenz der beiden TS-Konzentrationen im Mittel rund 0,5 g/l (Zeitraum 01.01.2010 bis zum 30.09.2010) (s. Bild 74 des Anhangs 3.1.4). Die abweichenden Nitrifikations- und Denitrifikationsleistungen konnten durch weitere Messungen reproduziert werden. Das mikroskopische Bild beider Schlämme ergab hingegen keinen signifikanten Unterschied (Bild 78 des Anhangs 3.1.4) und dokumentiert in beiden Fällen eine offenen Flockenstruktur, die viele Ciliaten aufweist und die von fädigen Bakterien durchzogen ist. Die bestehende unterschiedliche Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung beider Straßen im Grundzustand erschwert den zukünftigen Abgleich der Leistungsfähigkeit beider Straßen unter Berücksichtigung des PAK-Einflusses in Straße 2. Der Leistungsvergleich beider Straßen bezieht sich darum im weiteren Verlauf der Untersuchungen schwerpunktmäßig auf eine mögliche Parallelverschiebung der Umsatzleistungen beider Straßen. Dadurch soll vermieden werden, dass charakteristische Schwankungen der Betriebsparameter als falsch-positive bzw. falsch-negative Effekte des Rezirkulationsbetriebs fehlinterpretiert werden.

Die Untersuchungen zur adsorptiven Stoffentnahme mittels Pulveraktivkohlezugabe lassen sich in fünf Phasen mit unterschiedlichen Versuchseinstellungen gliedern:

Inbetriebnahme-Phase vom 01.10.2010 bis 31.12.2010

- Versuchseinstellung 1 vom 01.01.2011 bis 02.02.2011
- Versuchseinstellung 2 vom 03.02.2011 bis 28.02.2011
- Versuchseinstellung 3 vom 01.03.2011 bis 08.04.2011
- Versuchseinstellung 4 vom 09.04.2011 bis 12.05.2011

Inbetriebnahme-Phase (statischer Rezirkulationsbetrieb)

Während der Inbetriebnahme-Phase erfolgte die Beschickung der Versuchsanlage mit konstanten Volumenströmen in Höhe von 30 bis 100 l/s, die PAK-Dosierung der "Norit SAE Super" betrug zwischen 5 und 30 mg PAK/l. Um im Rahmen der Inbetriebnahme eine erste Einschätzung der Stoffentnahme vornehmen zu können, wurden Sulfamethoxazol, Iopamidol, Diclofenac und der organische Summenparameter DOC analysiert. Zur Berücksichtigung des Einflusses der Rezirkulation erfolgten die Beurteilung anhand der frachtbezogenen Elimination für die jeweilige Straße und ein Vergleich der beiden Straßen untereinander.

Durch mehrere Betriebsstörungen (Defekt der PAK-Dosierung, Ausfall eines RLS-Pumpwerks, Außerbetriebnahmen wegen Korrosion, Druckschwankungen im Betriebswasser) wiesen die einzelnen Versuchseinstellungen der Inbetriebnahme-Phase unterschiedlich lange Untersuchungszeiträume und Unterbrechungen auf. Da sich innerhalb der Inbetriebnahme-Phase noch kein konstantes Massenverhältnis der PAK in Bezug auf den belebten Schlamm der Belebungsstraße 2 etablieren konnte, werden lediglich die Ergebnisse zur Elimination der Adsorptionsstufe (Zulauf PAK-Behälter 1 = Ablauf Nachklärung im Vergleich zu Ablauf PAK-Behälter 3) aufgeführt (s. Bild 78, Anhang 3.1.4), wobei aufgrund der geringen hydraulischen Beschickung und der daraus resultierenden hohen Kontaktzeit innerhalb der Adsorptionsstufe eine Gegenüberstellung mit den Ergebnissen des dynamischen Rezirkulationsbetriebs vorsichtig zu interpretieren ist.

Nach mehrwöchigem, stabilen Versuchsbetrieb wurde im Januar 2011 auf die Betriebsweise der dynamischen Rezirkulation umgestellt. In Abhängigkeit der gewählten PAK-Dosiermenge ergeben sich für die einzelnen Versuchseinstellungen ($c_{\text{PAK}} = 5$ bis 20 mg/l) unterschiedliche Massenanteile der PAK in Bezug auf den belebten Schlamm der Straße 2. Zur Erreichung eines konstanten Massenanteils ist in Abhängigkeit der Zulaufwassermenge der Adsorptionsstufe, der gewählten PAK-Dosierung und des Überschussschlamm-Abzugs ein Zeitraum von zwei bis vier Wochen erforderlich, um für diese Versuchseinstellungen gezielt Untersuchungen anzusetzen. Die Entwicklung des PAK-Massenanteils und die Zuordnung zu den einzelnen Untersuchungsphasen über den gesamten Untersuchungszeitraum ist in Bild 19 dargestellt. Neben dem aus Betriebsdaten ermittelten $m_{\text{PAK}}/m_{\text{BS}}$ -Verhältnis, wurde der PAK-Anteil des belebten Schlammes der Straße 2 im Labor bestimmt.

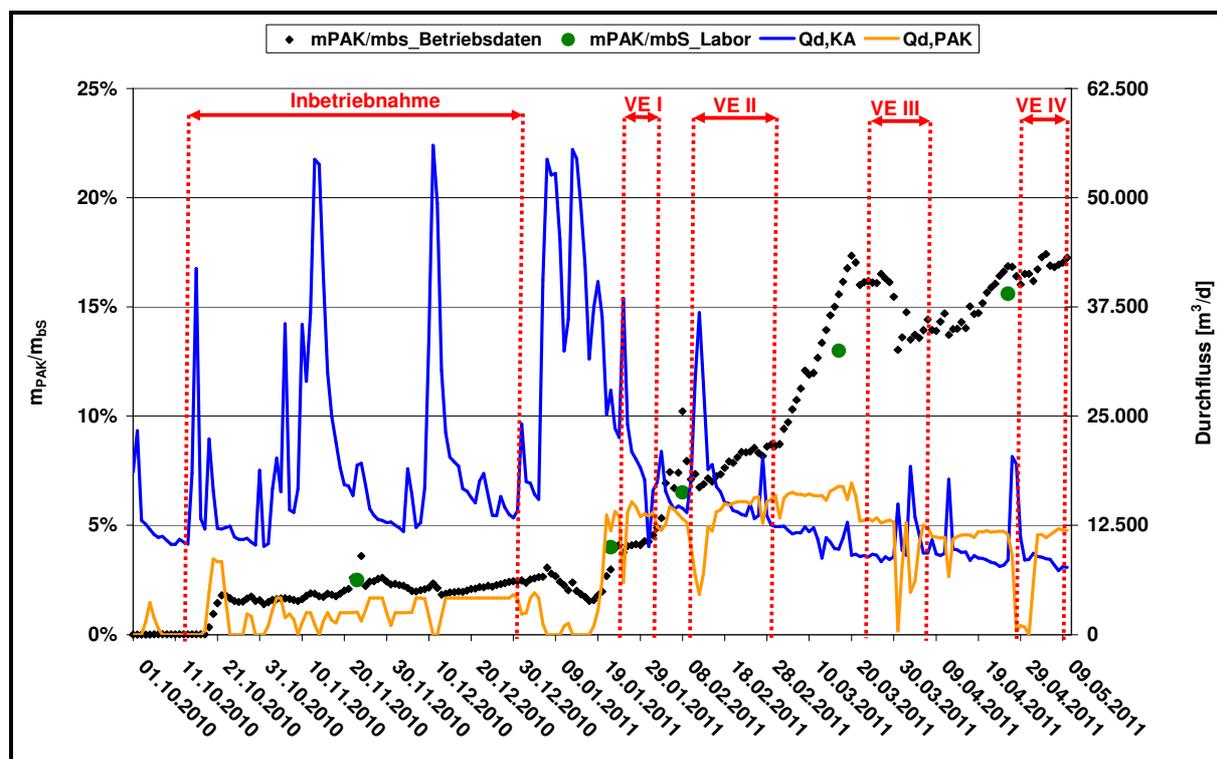


Bild 19: Entwicklung des Massenanteils m_{PAK}/m_{BS} in der Belebungsstraße 2 und Zuordnung der einzelnen Versuchseinstellungen zur Pulveraktivkohleadsorption im Rezirkulationsbetrieb für den Zeitraum vom 01.10.2010 bis 10.05.2011

Versuchseinstellung 1 (dynamischer Rezirkulationsbetrieb, $c_{PAK} = 5 \text{ mg/l}$)

Nach Erreichung eines stabilen Betriebszustands mit einem Massenanteil m_{PAK}/m_{BS} in Höhe von 3 bis 5 % wurden im Zeitraum vom 24.01.2011 bis zum 01.02.2011 24h-mengenproportionale Mischproben genommen und analysiert. Die tägliche Abwassermenge innerhalb des Probenahme-Zeitraums lag zwischen 10.067 und 38.473 m^3/d . Aufgrund der Witterungsverhältnisse (Schneefall und -schmelze) lag der mittlere Trockenwetterabfluss bei 18.857 m^3/d . Im Zuge der dem Zufluss proportionalen PAK-Dosierung wurde in Abhängigkeit der hydraulischen Belastung ein täglicher Massenstrom an „frischer“ Pulveraktivkohle von 37 bis 258 kg PAK/d in die Belebungsstraße 2 eingebracht, im Durchschnitt lag der täglich dosierte PAK-Massenstrom bei 108 kg/d. In der biologischen Reinigungsstufe befand sich in diesem Zeitraum eine PAK-Masse von rund 1.620 kg PAK.

Durch eine Dosierung von 5 mg PAK/l konnte eine Reduzierung der Ablaufkonzentrationen der Leitsubstanzen der Straße 2 im Vergleich zur Referenzstraße erreicht werden. Beispielsweise lagen die Ablaufkonzentrationen der Straße 2 für Carbamazepin unterhalb von 175 ng/l, wohingegen der Vergleich der Zulaufkonzentrationen mit den Ablaufkonzentrationen der Referenzstraße keine Konzentrationsabnahme aufweist (Mittelwert: Zulauf KA: 363 ng/l; Ablauf Straße 1: 345 ng/l). Die Ablaufkonzentration des Antibiotikums Sulfamethoxazol der Belebungsstraße 2 lag nur am ersten Untersuchungstag unterhalb von 200 ng/l, an den übrigen Untersuchungstagen lagen die Ablaufkonzentrationen in einem Bereich von

335 bis 590 ng/l. Für die als mäßig bzw. schlecht adsorbierbar geltenden Röntgenkontrastmittel Iopamidol bzw. Amidotrizoesäure erfolgte keine Elimination, die über dem analytischen Messunsicherheitsbereich liegt. Die Konzentrationen der beiden Röntgenkontrastmittel im Zu- und Ablauf der Adsorptionsstufe sind nahezu gleich hoch. Die gemessenen Konzentrationen der betrachteten Leitparameter an den berücksichtigten Probenahmestellen für die Versuchseinstellung 1 sind in Bild 79 und Bild 80 des Anhangs 3.1.4 dargestellt.

Die Beurteilung der Versuchseinstellung 1 hinsichtlich der Leitsubstanzelimination erfolgt auf Basis der ermittelten Zu- und Ablaufrachten. Die mittleren frachtbezogenen Eliminationsgrade (50 %-Perzentil) der Belebungsstraße 1, Belebungsstraße 2 und der Adsorptionsstufe sowie die minimal und maximal erreichten Eliminationsgrade sind in Bild 20 dargestellt. Für Iopamidol und Amidotrizoesäure wurde für die Belebungsstraße 2 eine im Vergleich zur Referenzstraße um 29 % bzw. 24 % rechnerisch höhere mittlere Elimination festgestellt.

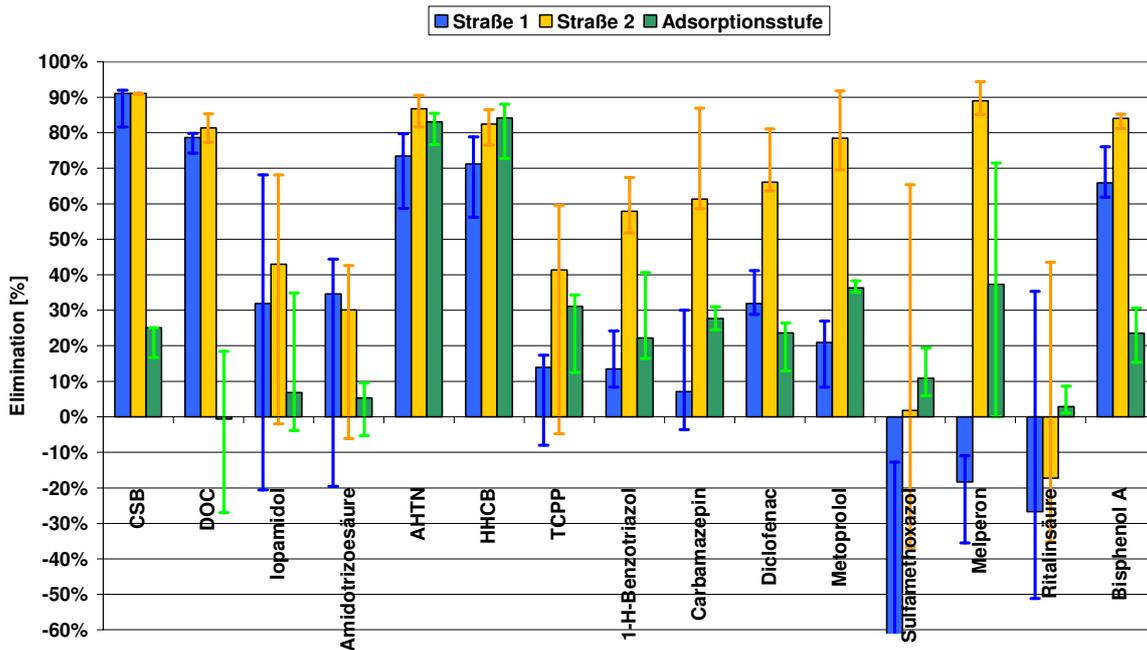


Bild 20: Mittlere frachtbezogene Elimination (Median) der Versuchseinstellung 1 ($C_{PAK} = 5 \text{ mg/l}$; dynamischer Rezirkulationsbetrieb) sowie Angabe der maximalen und minimalen frachtbezogenen Elimination ($n = 4$)

Bei der Stoffgruppe der Pharmazeutika wies die Straße 2 für die Stoffe Carbamazepin und Metoprolol eine um jeweils 67 % höhere Elimination als die Referenzstraße auf. Für die Stoffe Diclofenac und Ritalinsäure konnte für die Straße 2 eine um rund 45 % höhere mittlere Elimination im Vergleich zur Straße 1 festgestellt werden. Bei der Betrachtung des Stoffes Sulfamethoxazol wurden höhere Ablaufrachten im Vergleich zu den Zulaufkrachten

beobachtet. Eine Ursache hierfür kann die von Göbel et al. (2005) beobachtete Zurückbildung von Sulfamethoxazol durch Hydrolyse der Metaboliten innerhalb der biologischen Reinigungsstufe darstellen. Aufgrund der Tatsache der Umwandlungsprozesse in der biologischen Reinigungsstufe - insbesondere innerhalb der Referenzstraße - kommt es zu negativen Eliminationen, die bei der vergleichenden Eliminationsbetrachtung der Straße 1 und Straße 2 zu Abweichungen von über 100 % führen. So wurde für Straße 2 im Vergleich zu Straße 1 eine um rund 114 % höhere Elimination für den Stoff Sulfamethoxazol festgestellt (s. Bild 20).

Versuchseinstellung 2 (dynamischer Rezirkulationsbetrieb, $c_{PAK} = 10 \text{ mg/l}$)

Zur Erreichung eines PAK-Massenanteils von m_{PAK}/m_{BS} von rund 6 % erfolgte in der Zeit vom 02.02. bis 08.02.2011 eine Initialdosierung von 20 mg PAK/l. Die Probenahmeperiode dieser Versuchseinstellung erfolgte im Zeitraum 09.02. bis 02.03.2011. Die tägliche Abwassermenge innerhalb des Untersuchungszeitraums lag in einem Bereich von 12.363 bis 36.829 m³/d, der durchschnittliche Trockenwetterzufluss betrug 14.545 m³/d. Es wurden durchschnittlich 156 kg PAK/d (127 - 168 kg PAK/d) zudosiert. Aufgrund von Niederschlagsereignissen erfolgte in der Zeit vom 11.02. bis zum 14.02. eine verminderte Zugabe von PAK, die für diesen Zeitraum lediglich rund 70 kg PAK/d betrug. Die Masse an PAK, die in dieser Zeit bereits in der Belebungsstraße 2 vorhanden war, betrug ca. 2.730 kg.

Im Vergleich zur Versuchseinstellung 1 wurde innerhalb der Versuchseinstellung 2 für die berücksichtigten Pharmaka eine weitere Konzentrationsabsenkung erreicht. Für Carbamazepin lagen die Ablaufkonzentrationen der Belebungsstraße 2 in einem Bereich von 47 bis 126 ng/l. Für die Referenzstraße konnte im Vergleich zum Zulauf keine nennenswerte Elimination für Carbamazepin festgestellt werden. Im Ablauf der Adsorptionsstufe lagen die Carbamazepinkonzentrationen ab dem zweiten Untersuchungstag unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG <10 ng/l). Für die Stoffe Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol wurden signifikant niedrigere Ablaufkonzentrationen der Belebungsstraße 2 im Vergleich zu den Zulaufkonzentrationen bzw. den Ablaufkonzentrationen der Referenzstraße festgestellt. Für die Ritalinsäure zeigt der Vergleich der Ablaufkonzentrationen der Belebungsstraße 2 und der Referenzstraße keinen wesentlichen Unterschied auf. Auch die Ablaufkonzentrationen der Adsorptionsstufe sind für die Ritalinsäure nur unwesentlich niedriger als die der anderen Probenahmestellen (s. Bild 81, Anhang 3.1.4). Die Ablaufkonzentrationen des Röntgenkontrastmittels Iopamidol der Belebungsstraße 2 sind durchweg geringer als die der Referenzstraße. Bezogen auf die jeweilige Zulaufkonzentration wurde für den Stoff Iopamidol nur eine geringe Konzentrationsabsenkung durch die Zugabe von Pulveraktivkohle erreicht. Die

Konzentrationen der Amidotrizoesäure lagen für alle Probenahmestellen auf gleichem Konzentrationsniveau (s. Bild 82, Anhang 3.1.4).

Die Elimination innerhalb der Adsorptionsstufe für den Stoff Amidotrizoesäure konnte bei einer PAK-Dosierung von 10 mg/l (VE 2) im Vergleich zur geringeren PAK-Dosierung ($C_{PAK} = 5 \text{ mg/l}$) erhöht werden. Für VE 1 lag die Elimination in einem Bereich von 1 bis 10 % (Median: 5 %), bei VE 2 zwischen 11 und 24 % (Median 15 %).

Die mittlere frachtbezogene Elimination der untersuchten Leitparameter für die VE 2 sind in Bild 21 dargestellt. Innerhalb dieser Versuchseinstellung konnten die frachtbezogenen Eliminationsgrade der Belebungsstraße 2 gegenüber der VE 1 deutlich erhöht werden. Bei den mit * gekennzeichneten Stoffen lagen die Konzentrationen an den Probenahmestellen „Ab-lauf PAK“ für mindestens einen Untersuchungstag unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze. Dies hat zur Folge, dass angegebene Eliminationsgrade für die Adsorptionsstufe höher ausfallen als rechnerisch ermittelt.

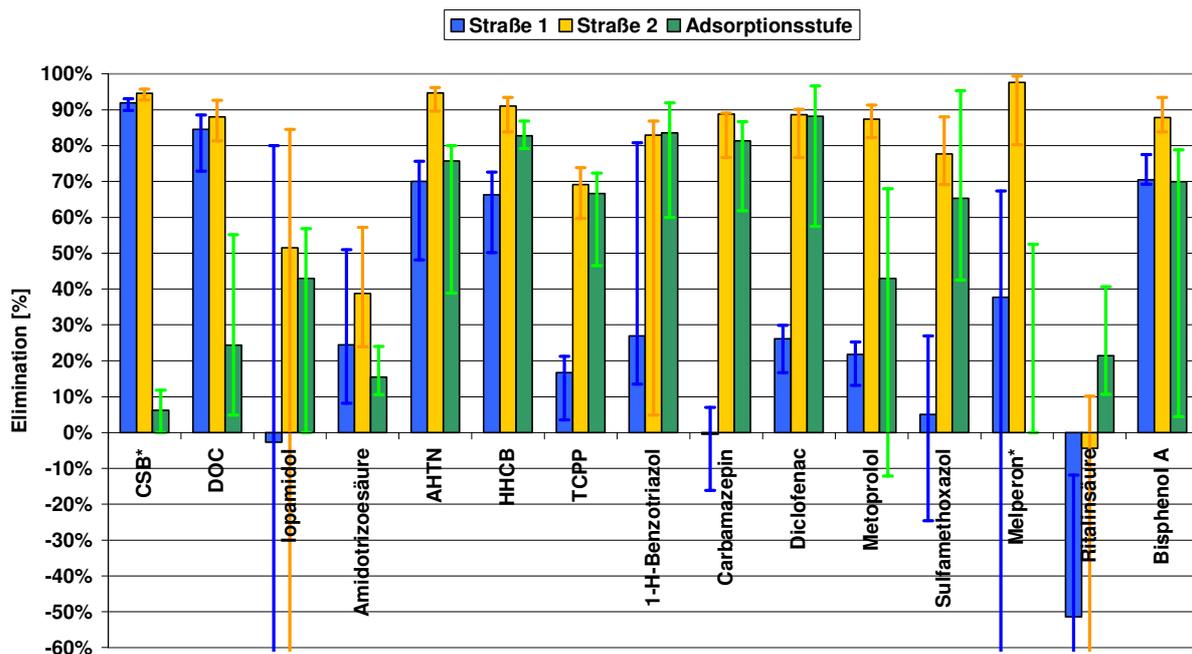


Bild 21: Mittlere frachtbezogene Elimination (Median) der Versuchseinstellung 2 ($C_{PAK} = 10 \text{ mg/l}$; dynamischer Rezirkulationsbetrieb) sowie Angabe der maximalen und minimalen frachtbezogenen Elimination ($n = 5$)

Im Vergleich zur VE 1 konnten innerhalb der VE 2 für die untersuchten Pharmazeutika, bis auf den Wirkstoff Sulfamethoxazol und den Metabolit Ritalinsäure, die frachtbezogenen Eliminationsgrade der Belebungsstraße auf über 80 % gesteigert werden. Für die beiden Röntgenkontrastmittel konnten die Eliminationsgrade um knapp 10 %-Punkte erhöht werden.

Im Vergleich zu den Pharmazeutika liegen diese aber in deutlich niedrigeren Konzentrationen vor. Für Iopamidol betrug die frachtbezogene mittlere Elimination ca. 50 %, für die Amidotrizoesäure betrug die mittlere frachtbezogene Elimination ca. 40 %.

Versuchseinstellung 3 (dynamischer Rezirkulationsbetrieb, $c_{PAK} = 15 \text{ mg/l}$)

Im Zeitraum vom 03.03. bis zum 20.03.2011 erfolgte eine Initialdosierung in Höhe von 20 mg PAK/l bis ein PAK-Massenanteil von ca. 12 % erreicht wurde. Vom 22.03. bis zum 06.04.2011 fanden vier Probenahmen statt. Die hydraulische Belastung der Kläranlage im Zeitraum der Probenahme lag im Bereich von 8.357 bis 19.248 m³/d, wobei an den jeweiligen Untersuchungstagen die Abwassermenge unterhalb von 11.000 m³/d lag und dieser Untersuchungszeitraum sich somit, im Vergleich zu den beiden vorherigen, durch deutlich geringere Trockenwetterzuflüsse auszeichnet (10.000 m³/d). Der täglich zudosierte PAK-Massenstrom lag zwischen 128 und 213 kg/d. (im Mittel 196 kg/d). Bei dieser Versuchseinstellung betrug die PAK-Masse in der biologischen Stufe der Straße 2 ca. 5.560 kg.

Für die Stoffgruppe der Pharmazeutika konnten innerhalb dieser Versuchseinstellung, bis auf den letzten Probenahmetag (05./06.04.2011), für die Belebungsstraße 2 Ablaufkonzentrationen von < 100 ng/l erreicht werden. Die erhöhten Ablaufkonzentrationen der Belebungsstraße 2 am 05./06.04.2011 sind wahrscheinlich auf den verminderten PAK Massenstrom infolge von Mischwasserzufluss für einen Zeitraum von 4,5 Stunden zurückzuführen. Durch die Unterbrechung des Rezirkulationsbetriebs wurden rund 50 kg PAK weniger dosiert. Die Stoffkonzentrationen der Pharmazeutika lagen im Ablauf der Adsorptionsstufe nahe an bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze in Höhe von 10 ng/l (Ausnahme 05./06.04.). Im Vergleich zu den Ablaufkonzentrationen der Referenzstraße konnte innerhalb der Versuchseinstellung 3 eine erhebliche Stoffentnahme für die Pharmazeutika erreicht werden (s. Bild 83, Anhang 3.1.4).

Auch in dieser Versuchseinstellung konnte keine merkliche Konzentrationsabnahme für den Stoff Amidotrizoesäure erreicht werden. Die Ablaufkonzentrationen der Belebungsstraße 2 lagen weiterhin auf dem Niveau der Referenzstraße bzw. des Kläranlagenzulaufs. Im Ablauf der Adsorptionsstufe lagen Konzentrationen von größer 1.000 ng/l an allen Untersuchungstagen vor. Die Iopamidolkonzentrationen im Ablauf der Belebungsstraße 2 lagen zwischen 640 und 2.200 ng/l, die der Referenzstraße zwischen 1.500 und 9.400 ng/l (s. Bild 84, Anhang 3.1.4).

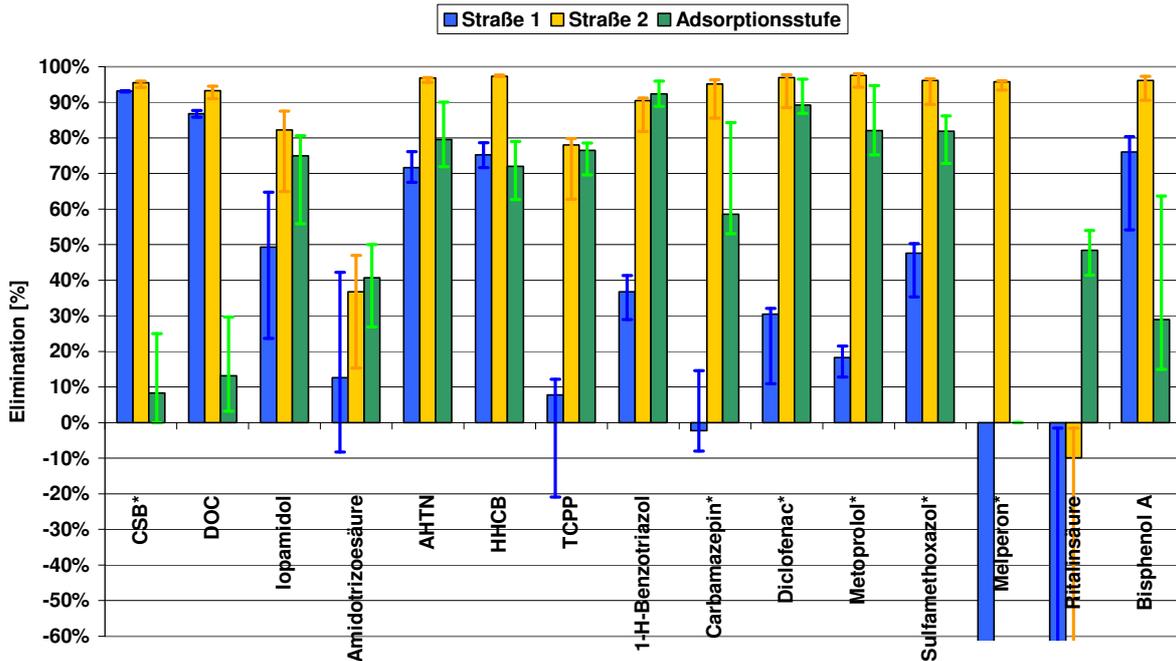


Bild 22: Mittlere frachtbezogene Elimination (Median) der Versuchseinstellung 3 ($c_{PAK} = 15 \text{ mg/l}$; dynamischer Rezirkulationsbetrieb) sowie Angabe der maximalen und minimalen frachtbezogenen Elimination ($n = 4$)

Die in dieser Versuchseinstellung erreichten mittleren Eliminationsgrade (50 %-Perzentil) für die Leitparameter sind in Bild 22 dargestellt. Bis auf die Stoffe Iopamidol (> 80 %) Amidotrizoesäure (> 30 %), TCP (> 70 %) und Ritalinsäure lagen für alle anderen Stoffe die mittleren Eliminationsgrade oberhalb von 90 %.

Versuchseinstellung 4 (dynamischer Rezirkulationsbetrieb, $c_{PAK} \approx 20 \text{ mg/l}$)

Nach Erreichung des stabilen Betriebszustands mit einem Massenanteil m_{PAK}/m_{BS} von etwa 16 % (Initialphase vom 08.04. bis zum 02.05.) erfolgten im Zeitraum 04.05.2011 bis 11.05.2011 die Untersuchungen zur analytischen Beurteilung der VE. Innerhalb der Untersuchungsphase lagen Trockenwetterbedingungen (durchschnittlicher Trockenwetterzufluss: $7.890 \text{ m}^3/\text{d}$) vor. Die tägliche Abwassermenge lag zwischen 7.339 und $8.867 \text{ m}^3/\text{d}$. Aufgrund des hieraus resultierenden hohen Rezirkulationsvolumenstroms betrug der durchschnittliche zudosierte PAK-Massenstrom 239 kg/d . Die maximale Dosiermenge betrug 248 kg/d , die minimale 228 kg/d . In der Belebungsstraße 2 befand sich in diesem Zeitraum eine PAK-Masse von rund 6.200 kg PAK .

Im Vergleich zu den Untersuchungen des dynamischen Rezirkulationsbetriebs mit einer PAK-Dosierung von 15 mg/l (VE 3), konnte für die Stoffgruppe der Pharmazeutika durch eine Dosierung von 20 mg/l keine nennenswerte Steigerung der Stoffentnahme für die Belebungsstraße 2 erreicht werden, da diese bereits in der VE 3 auf sehr hohem Leistungs-

niveau gelegen haben. Die Ablaufkonzentration des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure der Belebungsstraße 2 lag im Median um 41 % geringer als die Konzentrationen der Referenzstraße. Bei der Versuchseinstellung 3 wurden Ablaufkonzentrationen der Belebungsstraße 2 ermittelt, die im Median um 22 % niedriger waren als die der Referenzstraße; d. h. bei diesen Stoff konnte eine signifikante Leistungssteigerung durch höhere PAK-Dosierungen erzielt werden (s. Bild 85 und Bild 86, Anhang 3.1.4).

Die mittleren frachtbezogenen Eliminationen der untersuchten Leitparameter für die VE 4 sind in Bild 23 dargestellt. Im Vergleich zu VE 3 konnten für die Pharmazeutika die Eliminationsgrade der Adsorptionsstufe weiter erhöht werden. Eine weitere Erhöhung der mittleren frachtbezogenen Elimination für die Belebungsstraße 2 liegt dagegen nicht vor.

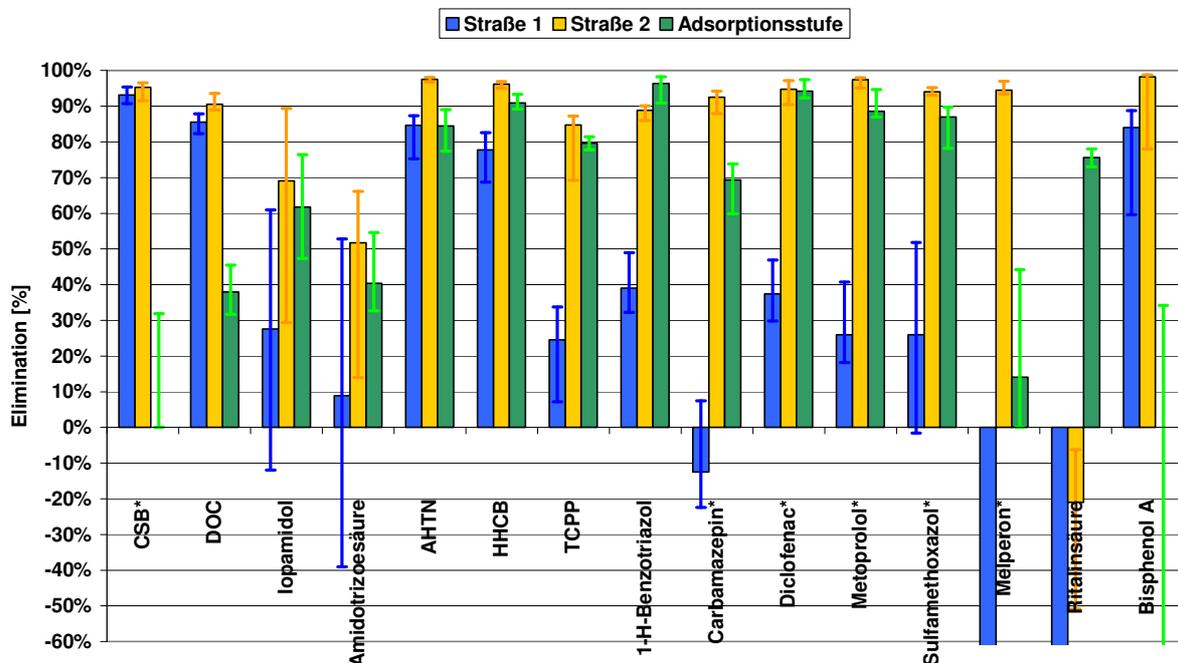


Bild 23: Mittlere frachtbezogene Elimination (Median) der Versuchseinstellung 4 ($C_{PAK} = 20 \text{ mg/l}$; dynamischer Rezirkulationsbetrieb) sowie Angabe der maximalen und minimalen frachtbezogenen Elimination ($n = 4$)

Im nachfolgenden Bild 24 sind zusammenfassend für alle Versuchseinstellungen die ermittelten mittleren, frachtbezogenen Eliminationsgrade dargestellt. Der Vergleich der erzielten Eliminationsgrade zeigt, dass für die Pharmazeutika die höchste Steigerung der Eliminationsgrade zwischen den VE 1 ($C_{PAK} = 5 \text{ mg/l}$) und VE 2 ($C_{PAK} = 10 \text{ mg/l}$) vorliegt. Die Steigerung lag zwischen 9 % (Metoprolol und Melperon) und 27 % (Carbamazepin). Für die beiden Diagnostika Iopamidol und Amidotrizoesäure konnte rechnerisch eine um 9 % höhere Elimination bei der VE 2 im Vergleich zur VE 1 erzielt werden. Innerhalb der VE 3 ($C_{PAK} = 15 \text{ mg/l}$) wurde für die Pharmazeutika eine Steigerung im Vergleich zur VE 2 ermittelt,

die in einem Bereich von 6 % (Carbamazepin) bis 19 % (Sulfamethoxazol) lag. Für Iopamidol konnte die Elimination um rund 30 % erhöht werden, für die Amidotrizoesäure wurde keine Zunahme beobachtet bzw. lag eine rechnerische Abnahme der Elimination um 2 % vor. Die VE 4 ($C_{PAK} = 20 \text{ mg/l}$) führte für keinen der im Bild 24 aufgeführten Stoffe zur Steigerung der Elimination. Die durchschnittlichen Eliminationsgrade sowie die Standardabweichungen der einzelnen Versuchseinstellungen sind in Tabelle 44 des Anhangs 3.1.4 ergänzend aufgeführt.

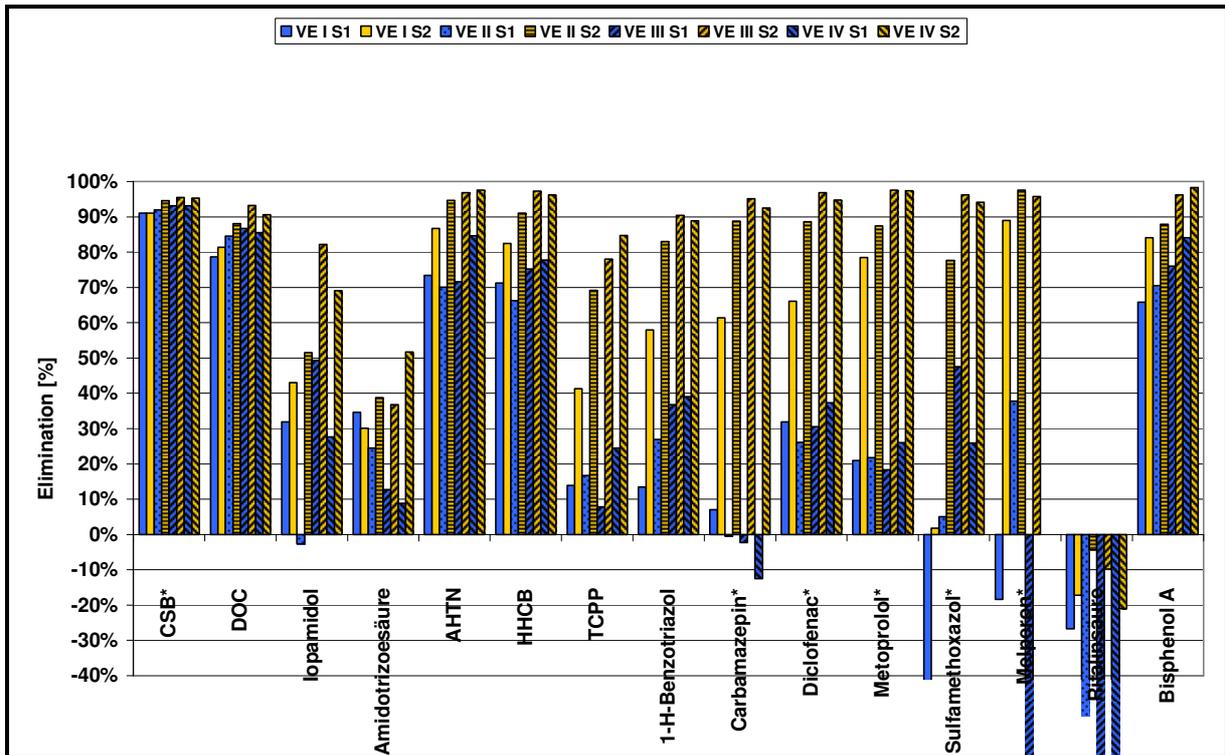


Bild 24: Zusammenfassende Darstellung der mittleren frachtbezogene Elimination (Median) der Versuchseinstellung 1 bis 4 im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Auf Basis der Einzelergebnisse der vier Versuchseinstellungen zur PAK-Adsorption im Rezirkulationsbetrieb wurde in Tabelle 9 eine stoffspezifische Kategorisierung der frachtbezogenen Elimination vorgenommen. Als weitere Beurteilungsgröße ist die mittlere frachtbezogene Elimination der Referenzstraße aufgeführt. Erwartungsgemäß liegt die frachtbezogene Elimination für einen Großteil der untersuchten Stoffe für die Referenzstraße in der Kategorie 1 ($\eta \leq 30 \%$). Lediglich für den Summenparameter DOC sowie für die organischen Spurenstoffe Bisphenol A und die beiden Moschusduftstoffe AHTN und HHCB konnte für die Referenzstraße eine Zuordnung in die Kategorie 3 ($50 \% < \eta \leq 90 \%$) vorgenommen werden.

Tabelle 9: Stoffspezifische Kategorisierung der frachtbezogenen Elimination der Referenzstraße und der Straße 2 für die VE 1 bis 4

Fracht- bezogene Elimination	Referenzstraße 1	VE 1 $C_{PAK} = 5 \text{ mg/l}$	VE 2 $C_{PAK} = 10 \text{ mg/l}$	VE 3 $C_{PAK} = 15 \text{ mg/l}$	VE 4 $C_{PAK} = 20 \text{ mg/l}$
Kategorie 1 $\eta \leq 30\%$	Iopamidol, Amidotrizoesäure, TCPP, 1-H-Benzotriazol, Carbamazepin, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Melperon, Ritalinsäure	Amidotrizoesäure, Sulfamethoxazol, Ritalinsäure	Ritalinsäure	Ritalinsäure	Ritalinsäure
Kategorie 2 $30\% < \eta \leq 50\%$	Diclofenac	Iopamidol, TCPP	Amidotrizoesäure	Amidotrizoesäure	
Kategorie 3 $50\% < \eta \leq 90\%$	DOC, AHTN, HCCP, Bisphenol A	DOC, 1-H-Benzotriazol, AHTN, HCCP, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Melperon, Bisphenol A	DOC, Iopamidol, TCPP, 1-H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Metoprolol, Bisphenol A	Iopamidol, TCPP	Amidotrizoesäure Iopamidol, TCPP
Kategorie 4 $\eta > 90\%$	CSB	CSB	CSB, AHTN, HCCP, Melperon	CSB, DOC, AHTN, HHCP, 1-H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Metoprolol, Melperon, Bisphenol A	CSB, DOC, AHTN, HHCP, 1-H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Metoprolol, Melperon, Bisphenol A

Durch die zuflussproportionale Dosierung von 5 mg PAK/l erfolgt für die meisten Pharmazeutika eine Verschiebung von der Kategorie 1 bzw. Kategorie 2 (Diclofenac) in die Kategorie 3. Für das Pharmazeutikum Sulfamethoxazol konnte keine Erhöhung der Elimination festgestellt werden. Eine signifikante Steigerung der Elimination des Stoffes Sulfamethoxazol wurde erst bei einer PAK-Dosierung von 10 mg/l festgestellt. Innerhalb dieser Versuchseinstellung (VE 2) liegt die frachtbezogene Elimination für alle Pharmazeutika in der Kategorie 3 bzw. für den Stoff Melperon in der Kategorie 4. Bei der VE 3 ($C_{PAK} = 15 \text{ mg/l}$) konnte für alle Pharmazeutika eine frachtbezogene Elimination von größer 90 % ermittelt werden. Für die Diagnostika Amidotrizoesäure bzw. Iopamidol erfolgt für die VE 3 eine Einordnung in die Kategorie 2 für die Amidotrizoesäure bzw. in die Kategorie 3 für Iopamidol. Durch die Steigerung der PAK-Zugabemenge auf 20 mg/l konnte für die Amidotrizoesäure eine Eliminationsteigerung festgestellt werden und dementsprechend eine Eingruppierung in die Kategorie 3 vorgenommen werden. Für den

Metabolit Ritalinsäure konnte, unabhängig von der PAK-Zugabemenge, keine Höherstufung innerhalb der Kategorisierung vorgenommen werden (s. Tabelle 44). Der Vergleich der vier untersuchten Versuchseinstellungen bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit zur Stoffentnahme zeigt, dass durch eine Zugabe von 15 mg PAK/l alle untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffe um über 90 % aus der wässrigen Phase entfernt werden konnten. Lediglich für den Metabolit Ritalinsäure, die Diagnostika Iopamidol und Amidotrizoesäure sowie das Flammschutzmittel TCPP wurden Eliminationsgrade kleiner 90 % festgestellt. Eine abschließende und vollumfängliche Bewertung zur optimalen PAK-Dosiermenge, unter Einbeziehung ökonomischer und betrieblicher Aspekte, erfolgt in der zweiten Projektphase.

Im Zuge des Vorhabens wurde aufgrund der Umwandlungsprozesse von Sulfamethoxazol in der biologischen Reinigungsstufe für die letzten drei Untersuchungstage der VE 4 auch dessen Hauptmetabolit Acetylsulfamethoxazol mit analysiert, um dessen Abbau in der Referenzstraße beurteilen zu können. Das Ergebnis der Frachtermittlung ist in Tabelle 45 des Anhangs 2 aufgeführt. Unter Berücksichtigung des Hauptmetabolits ergibt sich demnach eine Elimination für die Referenzstraße von 69 %. Für die Belebungsstraße 2 liegt der Eliminationsgrad bei 96 % und somit nur um 2 %-Punkte höher als der Eliminationsgrad der VE 4 ohne Berücksichtigung des Metaboliten. Für den Stoff Ritalin wurde aufgrund seiner untergeordneten Bedeutung auf diese Vorgehensweise verzichtet. Die Konzentration von Ritalin im Kläranlagenzulauf lag unterhalb der Bestimmungsgrenze, die des Metaboliten Ritalinsäure lediglich bei 60 ng/l (Median).

Betriebliche Auswirkungen der Pulveraktivkohledosierung im Rezirkulationsbetrieb

Die Rückführung des adsorptiv behandelten Teilstroms in die biologische Reinigungsstufe hat mehrere Auswirkungen auf betriebliche Aspekte des Kläranlagenbetriebs. Diese resultieren im Wesentlichen aus der veränderten hydraulischen Belastung der Versuchstraße in Folge des Rezirkulationsbetriebs. So ist aufgrund der Verdünnung durch die Rückführung von biologisch gereinigtem Abwasser in die biologische Reinigungsstufe der Trockensubstanzgehalt der Straße 2 bei Trockenwetterbedingungen deutlich geringer als der von Straße 1. Infolge einsetzenden Mischwasserzuflusses und der damit einhergehenden Beendigung bzw. Reduzierung des Rezirkulationsbetriebs kommt es zum kurzzeitigen Anstieg des Trockensubstanzgehalts in der Straße 2, wohingegen in der Referenzstraße aufgrund der hydraulischen Belastung der Trockensubstanzgehalt erwartungsgemäß abfällt (s. Bild 87, Anhang 3.1.4). Dies hat unter anderem zur Folge, dass die Schlammvolumenbeschickung der Nachklärung 2 zunächst einen weiteren Anstieg (infolge der TS-Erhöhung) verzeichnet, anschließend abfällt und sich bei länger anhaltendem Mischwasserzufluss dem Niveau der Schlammvolumenbeschickung der Nachklärung 1 annähert. Abweichend von der normalen Betriebsweise ist der kurzzeitige Anstieg der Schlammvolumen-

beschickung im Rezirkulationsbetrieb (Nachklärung 2) nicht einer hydraulischen Belastungsspitze zuzuordnen, sondern die Folge des kurzzeitigen Anstiegs der Feststoffbelastung (s. Bild 88 Anhang 3.1.4). Zur Verminderung des sprunghaften Anstiegs der Schlammvolumenbeschickung infolge der TS-Erhöhung könnte proportional zur Abnahme des Beschickungsvolumenstroms der Versuchsanlage eine Reduzierung des Rücklaufschlammvolumenstroms vorgenommen werden. Dadurch kann der Wegfall der Verdünnungseffekte des Rezirkulationsbetriebs kompensiert werden. Zur Beurteilung dieser Maßnahme kann das entwickelte Simulationsmodell (Abschnitt 3.1.3) herangezogen werden.

Die konstante maximale hydraulische Belastung der Nachklärung 2 hat Auswirkungen auf den Rücklaufschlammvolumenstrom, die Schlammspiegelhöhe und den erreichbaren Eindickungsgrad. Auswertungen von Betriebsdaten zeigen, dass durch die Verbesserung der Schlammabsetzbarkeit (ISV) - trotz geringerer Eindickzeit und erhöhter hydraulischer Belastung - ein höherer mittlerer Feststoffgehalt im Rücklaufschlamm der Nachklärung der Rezirkulationsstraße im Vergleich zur Nachklärung der Referenzstraße erreicht werden kann ($TS_{RLS, BB1} = 8,4 \text{ g/l}$; $TS_{RLS, BB2} = 9,7 \text{ g/l}$).

Ab dem 10.02.2011 standen neben der Trübungsmessung des Gesamtablaufs der KA Schwerte auch Trübungsmessungen von den Abläufen der Nachklärbecken 1 und 2 zur Verfügung. Bei Trockenwetterbedingungen wurden im Ablauf der Nachklärung 2 geringere Trübungswerte für die Tagesmittel und den täglichen Spitzenwert im Vergleich zur Nachklärung 1 gemessen. Im Zuge des eintretenden Mischwasserzuflusses kommt es in der Straße 2 im relativen Vergleich zur Referenzstraße zum stärkeren Anstieg der Trübungsablaufwerte. Dieser Sachverhalt ist exemplarisch für die Zeit vom 19.02. bis 01.03. in Bild 89 des Anhangs 3.1.4 dargestellt.

Ab dem 22.03. steigen die Trübungswerte der Nachklärung 2 von 4 TE/F bis zum 30.03. schrittweise auf 8 TE/F, unabhängig von der hydraulischen Belastung (durchgehend Trockenwetterbedingungen) an. Nach dem Rückgang der Niederschlagsereignisse (Zeit vom 30.03. bis 03.04.) lagen die Trübungswerte ab den 07.04. wieder unterhalb bzw. auf dem gleichen Niveau der Trübungswerte der Referenzstraße. Der Anstieg der Trübungswerte der Nachklärung 2 in der Zeit vom 30.03. bis 03.04. führte nicht zu einem Anstieg der Trübungswerte des Gesamtablaufs (s. Bild 90, Anhang 3.1.4).

Auch der Vergleich der Trübungswerte des Gesamtkläranlagenablaufs der Phase mit PAK-Dosierung (I: 01.12.2010 bis 30.04.2011) mit dem Vorjahreszeitraum (II: 01.12.2009 bis 30.04.2010) weist für den Zeitraum mit PAK-Dosierung bei Trockenwetterbedingungen deutlich verbesserte Trübungsablaufwerte auf als die des Referenzzeitraums. Für die Trockenwettertage lag das 85 %-Perzentil der Trübungsablaufwerte des Zeitraums mit PAK-

Dosierung bei 4 TE/F (n=83), im Vergleichszeitraum bei 8 TE/F (n=81). Unter Berücksichtigung der Tage, an denen keine Trockenwetterbedingungen herrschten, näherten sich die Trübungswerte des Gesamtkläranlagenablaufs der beiden Zeiträume an. Das 85 %-Perzentil der Trübungsablaufwerte für den Zeitraum mit PAK-Dosierung betrug 13 TE/F (n=62), für den Vergleichszeitraum lag dieser Wert bei 15 TE/F (n=68) (s. Bild 91, Anhang 3.1.4).

Der Vergleich der AFS-Ablaufkonzentrationen der Referenzstraße mit denen der Belebungsstraße 2 zeigt, dass bei Trockenwetterbedingungen die Belebungsstraße 2 keine signifikant höheren AFS-Ablaufwerte aufweist. Lediglich innerhalb der Anfangsphase der Untersuchungen und bei erhöhter hydraulischer Belastung wies die Belebungsstraße 2 höhere AFS-Ablaufkonzentrationen als die Referenzstraße auf. Die höchsten Konzentrationsunterschiede konnten am 01.02.2011 festgestellt werden. Hier betrug die AFS-Konzentration der Referenzstraße 2 mg/l, wohingegen die Ablaufkonzentration der Belebungsstraße 2 8 mg/l betrug (s. Bild 25).

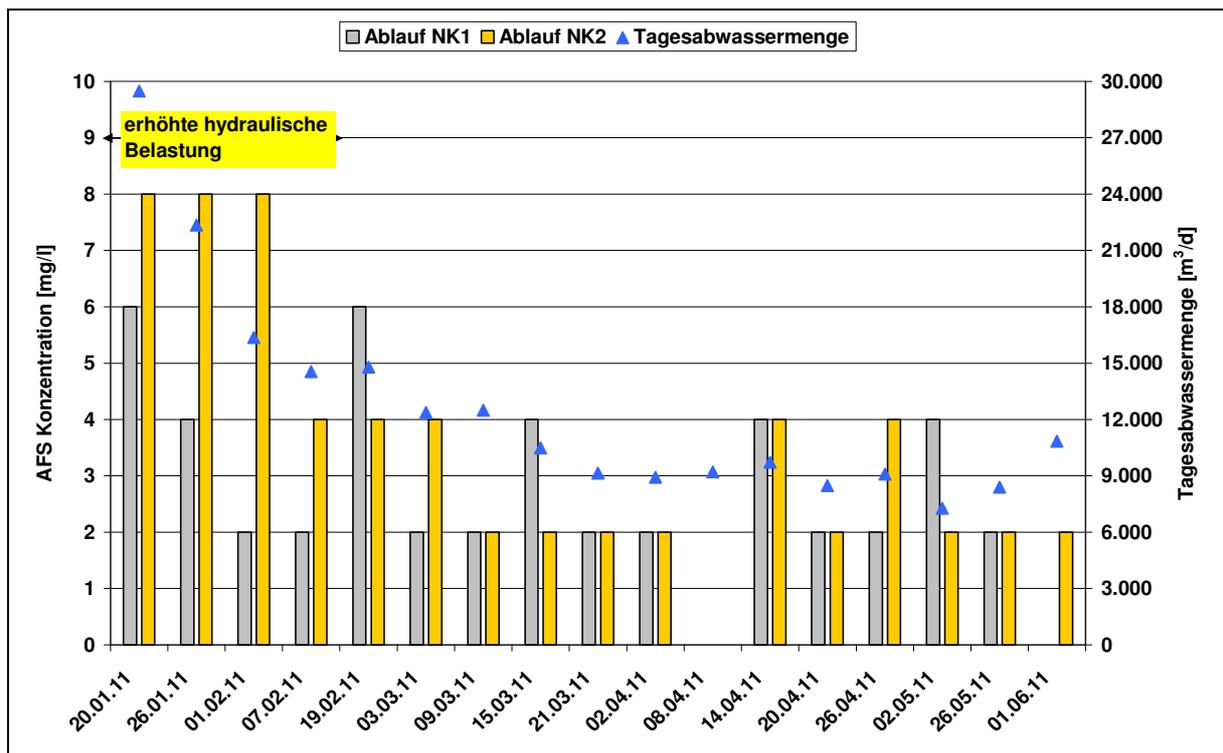


Bild 25: AFS-Ablaufkonzentrationen (24h-mengenproportionale MP) der Referenz- und der Belebungsstraße 2 unter Berücksichtigung der hydraulischen Belastung der KA Schwerte für den Zeitraum 20.01.2011 bis 01.06.2011

Auswirkungen der Pulveraktivkohledosierung im Rezirkulationsbetrieb auf die biologische Reinigungsleistung und die Ablaufwerte und die Biozönose des belebten Schlamm

Auf Basis der ersten Auswertungen konnte auch auf eine verbesserte Stickstoffelimination ($\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_x\text{-N}$) für die Straße 2 geschlossen werden. Ausgehend hiervon wurden für alle Versuchseinstellungen des dynamischen Rezirkulationsbetriebs für ausgewählte Trockenwetter- und Niederschlagsperioden die emittierten Ammonium- und Nitratstickstofffrachten ermittelt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 46 des Anhangs 2, die zugehörigen Ganglinien in Bild 92 bis Bild 95 dargestellt. Infolge der Pulveraktivkohledosierung weist die Belebungsstraße 2 im Vergleich zur Referenzstraße bei Trockenwetterzufluss und bei Mischwasserzufluss geringere Ammoniumstickstofffrachten und Nitratstickstofffrachten auf.

Bei Trockenwetterbedingungen konnte eine Reduzierung der Ammoniumspitzenkonzentration sowie der Nitrat-/Nitritspitzenkonzentration infolge der PAK-Dosierung für die Belebungsstraße 2 festgestellt werden. Aufgrund der verkürzten hydraulischen Aufenthaltszeit innerhalb des Nitrifikationsbereichs des Belebungsbeckens 2 traten die Spitzen im Vergleich zur Referenzstraße früher auf. Das Verhältnis der beiden Ammoniumstickstoffspitzenkonzentrationen ($c_{\text{NH}_4\text{-N, BB2, max.}}/c_{\text{NH}_4\text{-N, BB1, max.}}$) lag für die Trockenwetterperioden in einem Bereich von 0,3 bis 0,9. Für den Nitratstickstoff ergaben sich Konzentrationsverhältnisse $c_{\text{NO}_3\text{-N, BB2, max.}}/c_{\text{NO}_3\text{-N, BB1, max.}}$ von 0,6 bis 1,0. Die emittierten Ammoniumstickstofffrachten bzw. Nitratstickstofffrachten der Belebungsstraße 2 lagen 14 bis 86 % bzw. 11 bis 48 % unterhalb der Frachten der Referenzstraße.

Bei Mischwasserzufluss kommt es zum zeitgleichen Auftreten der Spitzenkonzentration, wobei die Spitzenkonzentration der Straße 2 deutlich unter dem Niveau der Straße 1 lag. Es sind deutlich geringere Ammoniumablauffrachten der Belebungsstraße 2 im Vergleich zur Referenzstraße zu verzeichnen. Die Ammonium-Ablauffrachten der Straße 2 konnten um 63 bis 76 % im Vergleich zur Referenzstraße gesenkt werden. Das Verhältnis der jeweiligen Spitzenkonzentrationen $c_{\text{NH}_4\text{-N, BB2, max.}}/c_{\text{NH}_4\text{-N, BB1, max.}}$ lag in einem Bereich von 0,4 bis 0,6 bzw. $c_{\text{NO}_3\text{-N, BB2, max.}}/c_{\text{NO}_3\text{-N, BB1, max.}}$ von 0,8 bis 1,1. Für den Nitratstickstoff konnte lediglich für das erste Niederschlagsereignis (25.01. bis 26.01.2011) eine niedrigere Ablauffracht der Belebungsstraße 2 festgestellt werden. Bei den andern beiden Ereignissen lagen die Nitrat-Ablauffrachten der Straße 2 um 7 bis 27 % über denen der Referenzstraße.

Ab dem 03.12.2010 wurden die Abläufe der beiden Nachklärungen neben dem Gesamtkläranlagenablauf separat in die SÜWV-Analytik aufgenommen. Die Auswertung der Daten zeigt, dass die Straße 2 neben einer verbesserten Stickstoffelimination auch eine höhere Kohlenstoffelimination aufweist. Die verbesserte Kohlenstoffelimination gilt für den parti-

kulären und gelösten CSB. Die ermittelten Eliminationsgrade der beiden Straßen (Median) sowie die Gesamtzulauf- und die jeweiligen Ablauffrachten (85 %-Perzentil) sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Zu- und Ablauffrachten der KA Schwerte in der Zeit vom 03.12.2010 bis 30.04.2011 und die Reinigungsleistung der Straße 1 und Straße 2

	$B_{d,CSBhom}$	$B_{d,CSBfil.}$	B_{d,NH_4-N}	$B_{d,TNb}$	$CSB_{hom.}$	$CSB_{fil.}$	NH_4-N
	[kg/d] (85%-Perzentil) n=22				Eliminationsgrad [%]		
Zulauf	7.087	2.055	447	690			
Straße 1	313	248	21	110	89,7	76,3	99,7
Straße 2	298	190	10	84	99,4	98,1	99,9

Um die unmittelbaren Auswirkungen der Pulveraktivkohlezugabe auf die Biozönose des belebten Schlammes zu beurteilen, erfolgten in der Zeit vom 28.09.2010 bis zum 10.05.2011 mikroskopische Untersuchungen sowie die Aufnahme der spezifischen Sauerstoffverbrauchs- und Nitrifikationsraten der belebten Schlämme der Straße 1 und 2. Die belebten Schlämme beider Straßen wiesen untereinander keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Anzahl fadenförmig wachsender Bakterien, der Flockenstruktur und der Besiedlung mit ein- und mehrzelligen Organismen auf. Eine Verödung der Biozönose (verstärkte Abnahme von mehrzelligen Organismen) des belebten Schlammes der Straße 2 konnte nicht festgestellt werden. Zum Zeitpunkt der höchsten PAK-Dosierung im dynamischen Betrieb war der Schlamm makroskopisch durch den Einsatz der Pulveraktivkohle stark schwarz gefärbt, was im mikroskopischen Bild aufgrund des flächigen Auftrags eines einzelnen Tropfens nicht deutlich wurde (Bild 77 des Anhangs 3.1.4). Mikroskopisch waren Einschlüsse feinsten PAK-Partikel in den Flocken zu erkennen; größere PAK-Partikel waren am Flockenrand über fädige Bakterien angeheftet sowie in die Flocke eingebaut oder trieben vereinzelt in der Wasserphase. In den dichteren Zentren der Flocken waren viele feinste PAK-Partikel in allen fokussierbaren Ebenen eingebaut. Der belebte Schlamm der Straße 2 wies viele Ciliaten und korkenzieherförmige Bakterien auf. Die offene Flockenstruktur war von fädigen Bakterien durchzogen und zusammen gehalten. Die Flockenstruktur der Schlammprobe der Referenzstraße glich in der mikroskopischen Struktur der aus Straße 2: Offene Flockenstruktur mit vielen Ciliaten und korkenzieherförmigen Bakterien. Die lockere Flockenstruktur war ebenfalls von fädigen Bakterien durchzogen. Die fädigen Organismen beider Schlammproben, deren Abundanz häufig jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist, verursachen möglicherweise die schlechteren Absetzeigenschaften der beiden Schlämme zum Zeitpunkt der höchsten PAK-Dosierung im dynamischen Betrieb (Versuchseinstellung 4) im Vergleich zum Grundzustand. Der Schlammindex, ein Maß für die Absetzeigenschaften des Schlammes, betrug für die Referenzstraße 130 ml

Schlammvolumen nach 30minütigem Absetzen pro g TS und 106 ml/g TS für die Straße 2 (Tabelle 41 des Anhangs 3.1.4). Ab einem Schlammindex >100 ml/g TS spricht man von mäßigen Absetzeigenschaften des Schlammes. Im Vergleich dazu betrug im Grundzustand der Schlammindex der Referenzstraße 113 ml/g TS bzw. 92 ml/g TS der Straße 2 (Tabelle 37 des Anhangs 3.1.4). Da der Schlammindex bzw. das Vorkommen von fädigen Organismen bei beiden Straßen simultan leicht angestiegen ist, liegt die Ursache für die schlechteren Absetzeigenschaften der Schlämme gegenüber dem Grundzustand nicht im Rezirkulationsbetrieb der dosierten Pulveraktivkohle sondern in der natürlichen Schwankung der Abundanz dieser Organismen in beiden Straßen. Insgesamt konnten über den achtmonatigen Untersuchungszeitraum keine relevanten Unterschiede in der Schlammcharakteristik und bei der Schlammbesiedlung zwischen den beiden Belebungsstraßen beobachtet werden.

Auch die Laboruntersuchungen zur heterotrophen und autotrophen Stoffwechsellistung der belebten Schlämme der Belebungsstraßen 1 und 2 zeigen keinen hemmenden Einfluss der Pulveraktivkohlezugabe. Lediglich am ersten Untersuchungstag (24.11.2010) konnte ein deutlicher Unterschied bei der Sauerstoffverbrauchsrate festgestellt werden. Zur Prüfung der autotrophen und heterotrophen Stickstoffumsatzleistung wurden die belebten Schlämme aus den beiden Belebungsstraßen zum Zeitpunkt der höchsten PAK-Dosierung von 20 mg/L (Versuchseinstellung 4) entnommen und zwar als der Zustand einer konstanten Konzentration der Pulveraktivkohle im Belebungsbecken der Straße 2 erreicht worden war. Der belebte Schlamm der Straße 2 zeigte mit 3,8 mg N/(g oTS·h) eine um 8 % höhere Nitrifikationsleistung als der Referenzschlamm der Straße 1 (Tabelle 42, Anhang 3.1.4). Hinsichtlich der Denitrifikation ist der belebte Schlamm der Straße 2 um 6 % leistungsfähiger als der Referenzschlamm aus der Straße 1 (Tabelle 43, Anhang 3.1.4). Da die Unterschiede im Bereich der Messungenauigkeit liegen, kann die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung der beiden Straßen unter Laborbedingungen als gleich angesehen werden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Pulveraktivkohle in der Belebungsstraße 2 keinen messbaren und damit quantifizierbaren Einfluss auf die Umsatzleistung des belebten Schlammes hat.

3.2 KA Bad Sassendorf

Die KA Bad Sassendorf besitzt eine Ausbaugröße von 13.000 E. Das Einzugsgebiet der Kläranlage (die Gemeinde Bad Sassendorf) hat bei ca. 12.000 Einwohner und 1.200 Betten in 6 Klinken einen sehr hohen Anteil an Klinikabwasser. Das Durchschnittsalter liegt signifikant über dem Landesdurchschnitt; aufgrund des demografischen Wandels wird eine ähnliche Altersstruktur im übrigen NRW erst in 30 bis 40 Jahren erwartet. Dies führt gegebenenfalls zu einer Erhöhung der Arzneimittelkonzentration im Abwasser. Das Abwasser im Zulauf der KA Bad Sassendorf ist kommunal geprägt und weitgehend frei von industriellen Einflüssen.

Die Ozonierung in Bad Sassendorf wurde im Ablauf der Kläranlage zwischen Nachklärung und Schönungsteich errichtet und ist auf eine Wassermenge von $300 \text{ m}^3/\text{h}$ (entspricht dem Trockenwetterzufluss) ausgelegt. Auf eine Auslegung auf den Spitzenzufluss der Kläranlage wurde im Hinblick auf den Pilotstatus der Anlage verzichtet, zumal von einer Verdünnung des Abwassers bei hoher hydraulischer Belastung auszugehen ist. In Bild 26 ist das Verfahrensschema der KA Bad Sassendorf und der Ablaufozonierung dargestellt.

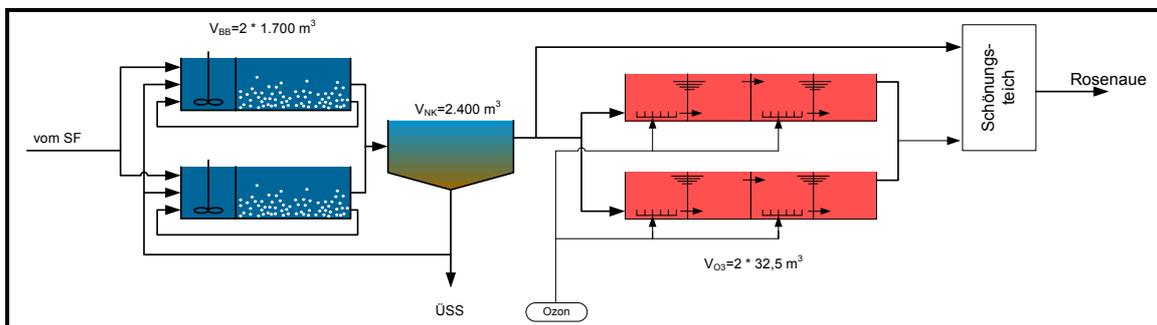


Bild 26: Verfahrensschema der KA Bad Sassendorf

Das zu behandelnde Abwasser wird zunächst in einen abgedeckten Mischbehälter geleitet, in dem sich durch entsprechende Gestaltung des Reaktors eine Pfropfenströmung ausbildet. Das Becken ist zweistraßig konstruiert und besitzt ein Gesamtvolumen von 65 m^3 . Die Aufenthaltszeit des Abwassers im Mischbecken beträgt etwa 13 Minuten bei der Auslegungswassermenge von $300 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Wassermenge wird durch ein MID erfasst und durch einen Schieber automatisch geregelt. Die überschüssige Wassermenge wird über eine Wehrschwelle direkt zum Kläranlagenablauf geleitet. Durch Sollwertvorgabe für die Wassermenge sowie durch Umfahren einer der beiden Straßen kann die Reaktionszeit im Becken in weiten Grenzen variiert werden. Eine hydraulische Beaufschlagung des Beckens mit bis zu $650 \text{ m}^3/\text{h}$ ist möglich. Aufgrund der hydraulisch günstigen Verhältnisse vor Ort

muss das Wasser nicht gepumpt werden, die gesamte Anlage wird im freien Gefälle durchflossen.

Der Eintrag des Ozons erfolgt durch Keramik-Diffusoren an der Beckensohle. Die Gas-mengen der einzelnen Stränge des Eintragungssystems können weitgehend unabhängig voneinander eingestellt werden. Der Ozongenerator ist für Dosierungen zwischen 5 und 20 mg O₃/l ausgelegt. Nach der Ozonbehandlung wird das Abwasser dem vorhandenen Nachbehandlungsteich zugeführt, hier können ggf. die im Ablauf der Ozonierung enthaltenen Restprodukte weiter biologisch abgebaut werden.

3.2.1 Strömungssimulation

Im Arbeitspaket Strömungssimulationen des Projekts wird ein Simulationsmodell erstellt, welches sowohl die Hydrodynamik des Zwei-Phasen-Systems für ein Wasser/(Sauerstoff/Ozon)-Gemisch als auch den Stoffübergang für beide Gase sowie die Kinetik des Ozons mit den organischen Wasserinhaltsstoffen abbildet. Die Berechnung der Strömung im Reaktor erfolgt mit Hilfe eines kommerziellen Programms der numerischen Strömungsmechanik (CFD, Computational Fluid Dynamics), welches um ein bei der TU Dortmund entwickeltes Modul mit den Gleichungen für den O_3 -Stoffübergang und der Reaktionskinetik zwischen O_3 und den Mikro-Spurenstoffen erweitert wird.

Geometrien

Beim Reaktor in Bad Sassendorf handelt es sich um einen zweistraßig ausgelegten Schlaufenreaktor, dessen zwei Straßen über ein Zulaufbauwerk gespeist werden und in ein gemeinsames Ablaufbauwerk entwässern. Die keramischen Tellerdiffusoren in den Reaktorstraßen sind spiegelsymmetrisch zueinander angeordnet. Um eine Wasserspiegelhöhe und die sich damit ergebende Reaktorhöhe zu berechnen, werden mit dem im unteren Bild 27 dargestellten Geometrien Simulationen zur Bestimmung dieser Höhe durchgeführt.

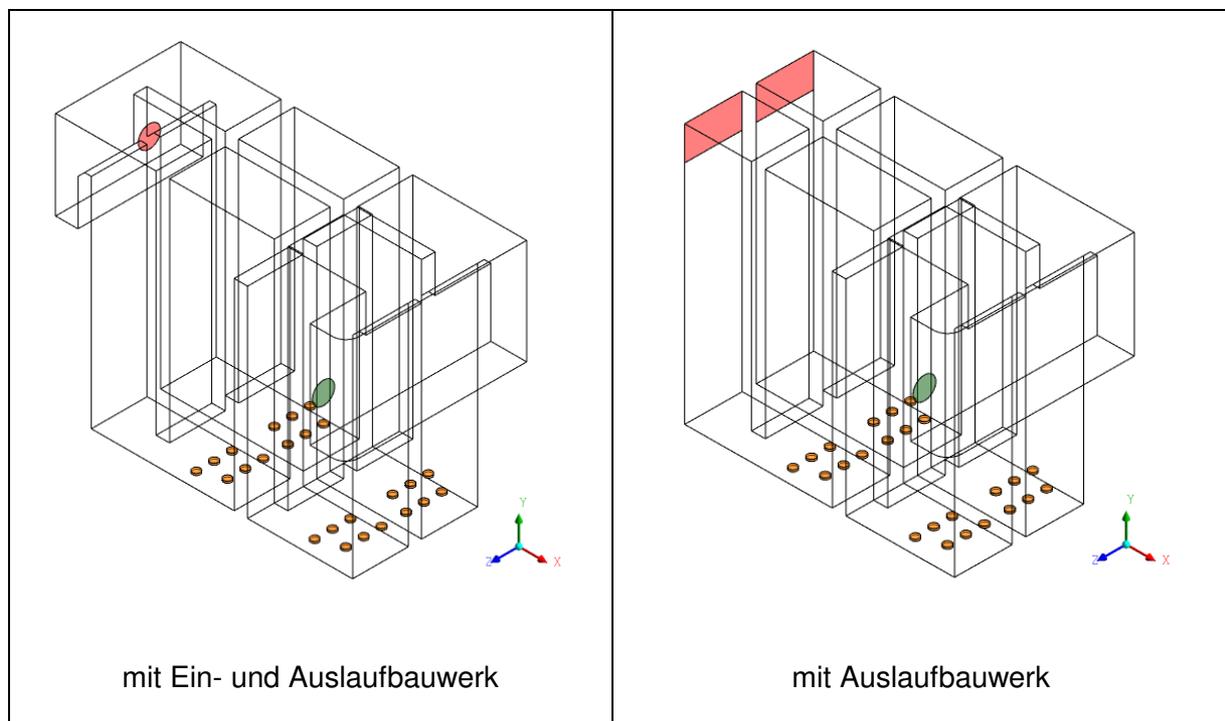


Bild 27: Geometrie des Ozonreaktors der KA Bad Sassendorf

Die grüne, runde Öffnung bezeichnet hierbei den Zulauf des geklärten Abwassers in das Einlaufbauwerk. Die rot markierte Fläche kennzeichnet den Ablauf im linken Bild aus dem

Auslaufbauwerk bzw. im rechten Bild aus den beiden Reaktorstraßen. Die Diffusoren sind orange markiert.

Um bei einer für die mathematische Prozessbeschreibung ausreichenden Gitterelemente-Zahl den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wird bei den späteren Simulationen, welche den Stoffübergang und die Kinetik abbilden, nur noch eine Strasse berücksichtigt. Diese ist im folgenden Bild 28 dargestellt.

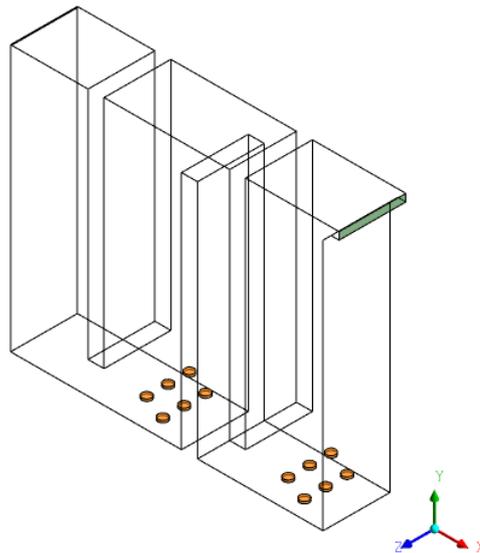


Bild 28: Geometrie des Ozonreaktors einstraßig der KA Bad Sassendorf

Dies ist auf Grund der gleichen Betriebsweise und der gemessenen Prozessdaten möglich. Die eintretenden Ströme von Flüssig- und Gasphase werden zu diesem Zweck halbiert und dienen als Eingangsparameter für die Simulationen.

Wasserspiegelhöhe

Zur simulativen Ermittlung der Wasserspiegelhöhe werden bei unterschiedlichen Volumenströmen der Flüssigphase die Stände im Reaktor verglichen (s. Tabelle 11).

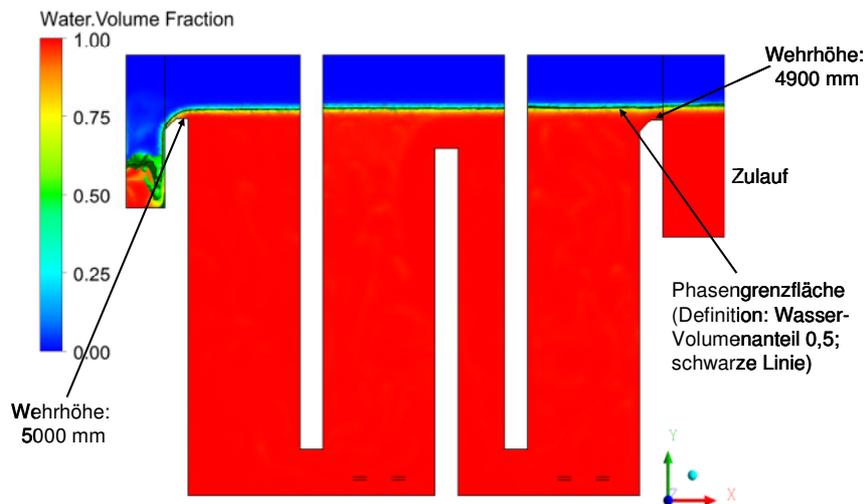


Bild 29: Wasserspiegelhöhe der KA Bad Sassendorf

Hierzu wird bei der Auswertung der Simulation an der Phasengrenze bei einem Volumenanteil der Flüssigphase von 0,5 die Höhe ermittelt. Diese sind für die einzelnen Kompartimente, Ein- und Auslaufbauwerk in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Wasserspiegelhöhen bei unterschiedlichen Volumenströmen

Volumenstrom Flüssig-/Gasphase [m ³ /h]	Einlauf 1. Kompartiment [mm]	2. Kompartiment 3. Kompartiment [mm]	4. Kompartiment Auslauf [mm]
Simulation mit Ein-/Auslaufbauwerk			
650 / 0	5059	5047	5035
Simulation mit Einlaufbauwerk			
650 / 0	5100	5090	5080
400 / 0	5062	5058	5052
300 / 0	5052	5044	5039
650 / 48	5135	5110	5085
berechnete Daten des Planungsbüros			
650	5230	5130	5120

Es ist zu erkennen, dass selbst bei der maximalen hydraulischen Belastung von 650 m³/h und einem eintretenden Gasvolumenstrom von 48 m³/h die berechneten Daten des Planungsbüros nicht erzielt werden. Bezogen auf einen Wasserstand von > 5 m im Reaktor sind die Abweichungen aber gering. Für die weiteren einstraßigen Simulationen mit Stoffübergang und Reaktionskinetik wird daher eine Höhe von 5,050 m für Einlauf & 1. Kompartiment, 5,040 m für 2. & 3. Kompartiment und 5,025 m für 4. Kompartiment & Auslauf festgelegt.

Kinetik der Hintergrundmatrix und der Spurenstoffe

Zur Beschreibung der Reaktionskinetik des gelösten Ozons mit den organischen Wasserinhaltsstoffen und den Spurenstoffen werden jeweils die direkten Reaktionen des Ozons als Reaktionswege im Simulationsmodell berücksichtigt (s. Bild 30). Um dies für die organischen Wasserinhaltsstoffe zu ermöglichen, werden diese durch ein Gemisch von drei fiktiven Komponenten approximiert. Diese fiktiven Komponenten stehen jeweils für eine Gruppe von Stoffen, die mit einer ähnlichen Geschwindigkeit mit Ozon reagieren.

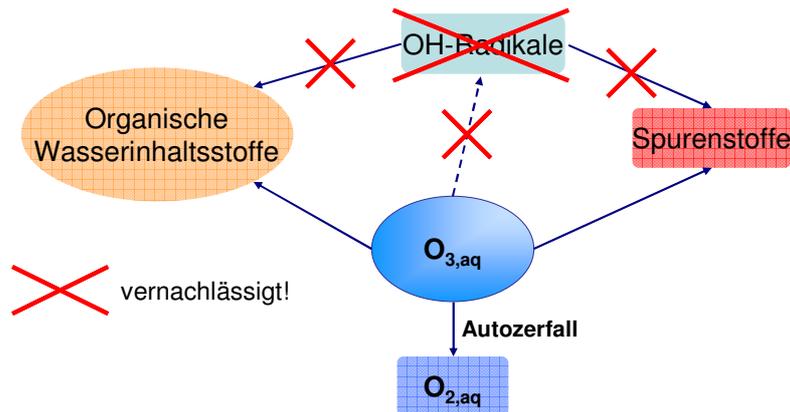


Bild 30: Modellierte Reaktionswege des Ozons

Mit Hilfe einer zyklischen Anpassungsrechnung wird durch Variation der Reaktionsparameter (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Startkonzentrationen der fiktiven Komponenten) die zeitliche Lösung der Differentialgleichungen, die sich aus der Kinetik des Ozons mit den fiktiven Komponenten ergibt, dem experimentellen Kurvenverlauf der Ozonzehrung angenähert [NÖTHE ET AL. (2009), (2010)].

In Bild 31 sind die experimentellen Werte eines Ozonzehrungsversuches, erhoben im Rahmen des Untersuchungs- und Forschungsvorhabens MKULNV EA-10 „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“, für den Kläranlagenablauf der KA Bad Sassendorf vom 19.10.2010 mit deren Anpassungskurve dargestellt.

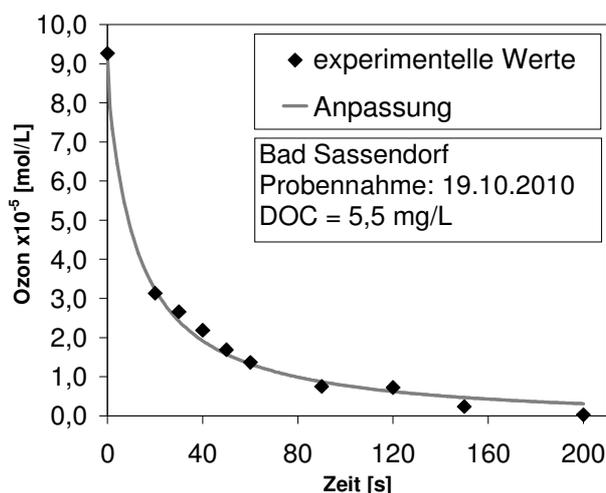


Bild 31: Gemessene und berechnete Ozonzehrungskurve von geklärtem Abwasser

Die sich daraus ergebenden Werte der Reaktionsparameter sind in Tabelle 12 dargestellt. Diese dienen in den nächsten Simulationen als Eingangsdaten zur Berechnung der Ozonzehrung durch die organischen Standard-Abwasserinhaltsstoffe und bilden damit die Konkurrenzreaktionen zwischen den Spurenstoffen und den anderen im geklärten Abwasser befindlichen organischen Wasserinhaltsstoffen ab.

Tabelle 12: Ermittelte Reaktionsparameter der Anpassungsrechnung

Matrix	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [l/(mol s)]	Startkonzentrationen [mol/l]
Matrix A	67.156	$7,6216 \cdot 10^{-6}$
Matrix B	1.371	$3,0110 \cdot 10^{-6}$
Matrix C	849	$8,7505 \cdot 10^{-6}$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der ausgewählten Spurenstoffe werden der Literatur entnommen und sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Spurenstoffe mit Ozon

Spurenstoff	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [l/(mol s)]	Quelle
Diclofenac	680.000	SEIN ET AL. (2008)
Metoprolol	2.000	BENNER ET AL. (2008)
Amidotrizoesäure	1	BAUS ET AL. (2004)

Zur Kalibrierung des Simulationsmodells werden Versuchsdaten gewählt, die den Normallastfall in der KA Bad Sassendorf widerspiegeln. Diese liegen bei einem

Prozesswasserstrom von 300 m³/h, was einem Eingangsvolumenstrom für das einstraßige Simulationsmodell von 150 m³/h entspricht.

Für die grafische Auswertung der Simulationen werden die Ergebnisse auf der Beckenhalbierenden (= Ebene Z = 525 mm) in Fließrichtung dargestellt. Ebenfalls wird für die Abbildung des Ozonprofils-gelöst eine Draufsicht auf den Reaktor bei etwa halber Beckenhöhe (= Ebene Y = 525 mm) gewählt.

Tabelle 14: Eingangsdaten der Simulationen

Messwerte Bad Sassendorf	Einheit	04.11.10	16.11.10	20.10.10	11.11.10
Volumenstrom Flüssigphase	[m ³ /h]	153,85	155,6	203	140,5
Temperatur	[°C]			20	
DOC	[mg/l]	5,0	4,6	5,5	5,7
Spurenstoff 1 (Diclofenac)	[ng/l]	3.962	1.805	2.244	1.439
Spurenstoff 2 (Metoprolol)	[ng/l]	1.010	1.127	1.419	718
Spurenstoff 3 (Amidotrizoesäure)	[ng/l]	610	< 200	630	410
Volumenstrom Gasphase	[m ³ /h]	5,4	5,35	5,45	5,35
Anzahl der Diffusoren	[-]		6 (3 / 3); je Ø = 0,178 m		
Konzentration Ozon im Gas	[g/Nm ³]	46,3	116,7	54,8	103,2
Blasendurchmesser	[m]		0,002 (monodispers)		
applizierbare Ozon-Dosis	[mg/l]	1,63	4,01	1,47	3,93

Im Weiteren sind die Ergebnisse für die Simulationen der Eingangsdaten (s. Tabelle 14) vom 04.11.2010 und 16.11.2010 dargestellt. Die höchsten Geschwindigkeiten innerhalb des Reaktors treten hierbei im ersten Kompartiment auf. In diesem wird der komplette Volumenstrom an Gas in den Reaktor geben, da bei gleichzeitiger Zugabe im dritten Kompartiment vermehrt gelöstes Ozon im Ablauf detektiert wurde und daher diese nur noch im ersten Kompartiment erfolgt. Der Messbereich des Sensors für gelöstes Ozon im Ablauf der Ozonreaktors der KA Bad Sassendorf liegt hierbei zwischen 5 ppb (parts per billion) und 50 ppm (parts per million).

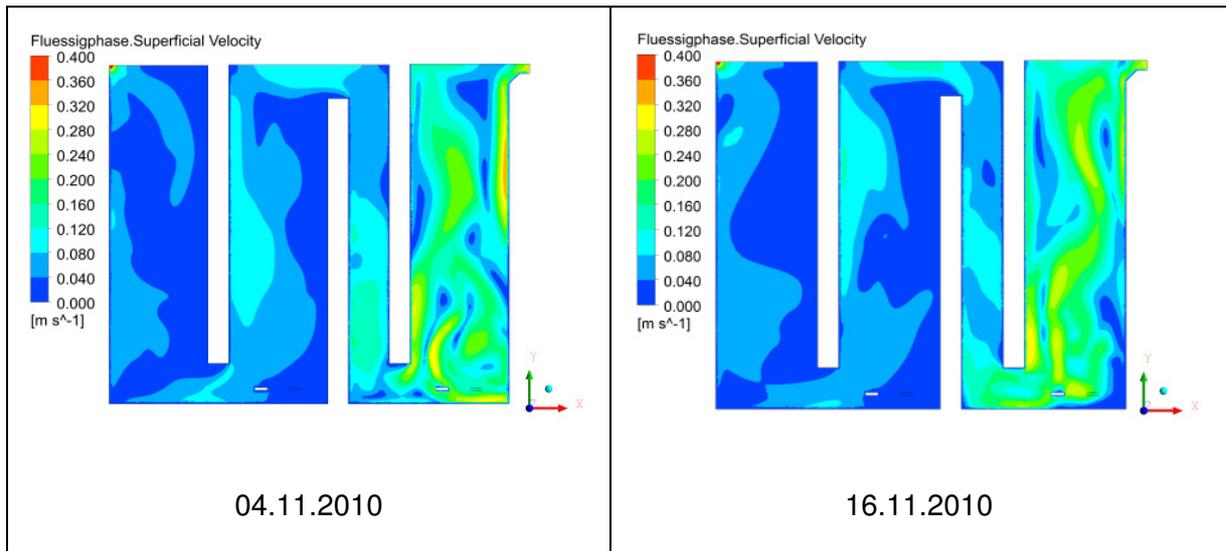


Bild 32: Geschwindigkeits-Kontur der KA Bad Sassendorf (Ebene Z = 525 mm)

Durch die Zugabe des Gases ergibt sich eine Zirkulationsströmung im ersten Kompartiment, die je nach Menge des Gases mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Dieses soll in Bild 33 verdeutlicht werden.

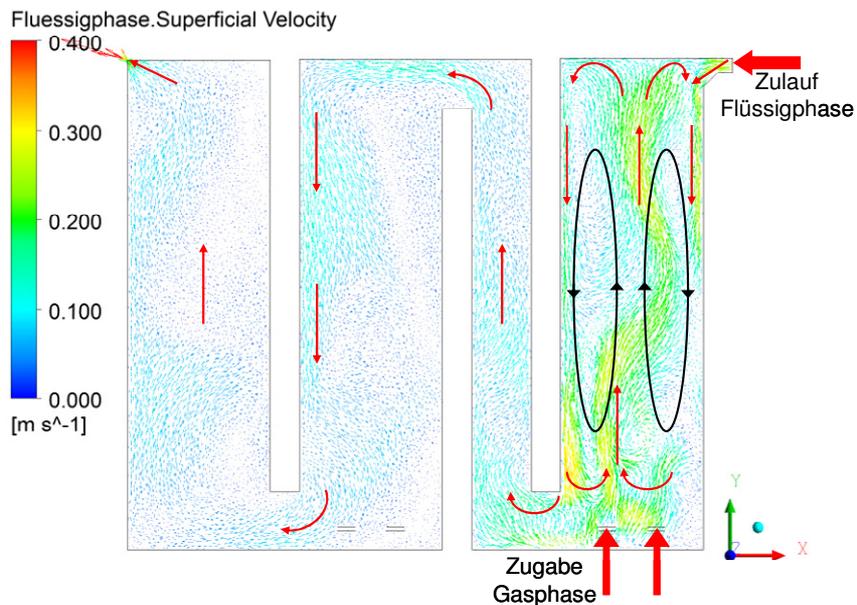


Bild 33: Geschwindigkeits-Vektoren der KA Bad Sassendorf (Ebene Z = 525 mm); vom 16.11.2010

Infolge des Eintrags werden durch die aufsteigenden Gasblasen Flüssigkeitselemente in der Mitte des Kompartiments mitgerissen, die an den Wänden wieder zum Reaktorboden fließen.

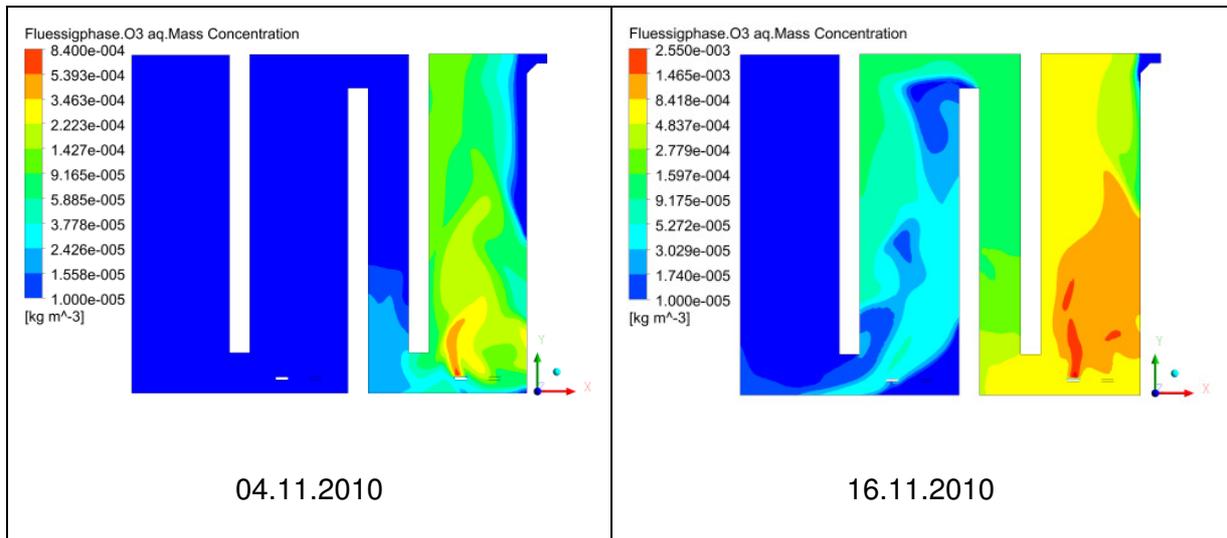


Bild 34: Ozonprofil gelöst der KA Bad Sassendorf (Ebene Z = 525 mm)

In Bild 34 wird deutlich, dass durch den Eintrag einer höheren Konzentration (am 16.11.2010) das Ozon erst am Ende des dritten Kompartiments gezehrt ist (also $\lesssim 10 \mu\text{g/l}$). Der Einlauf der Flüssigphase ist in beiden Fällen durch den blau gefärbten Bereich zu erkennen. Dieser fällt bei der geringen Eintragskonzentration am 4.11.2010 größer aus und zeigt dadurch, dass das eintretende Wasser durch eine Wandströmung in das erste Kompartiment gelangt.

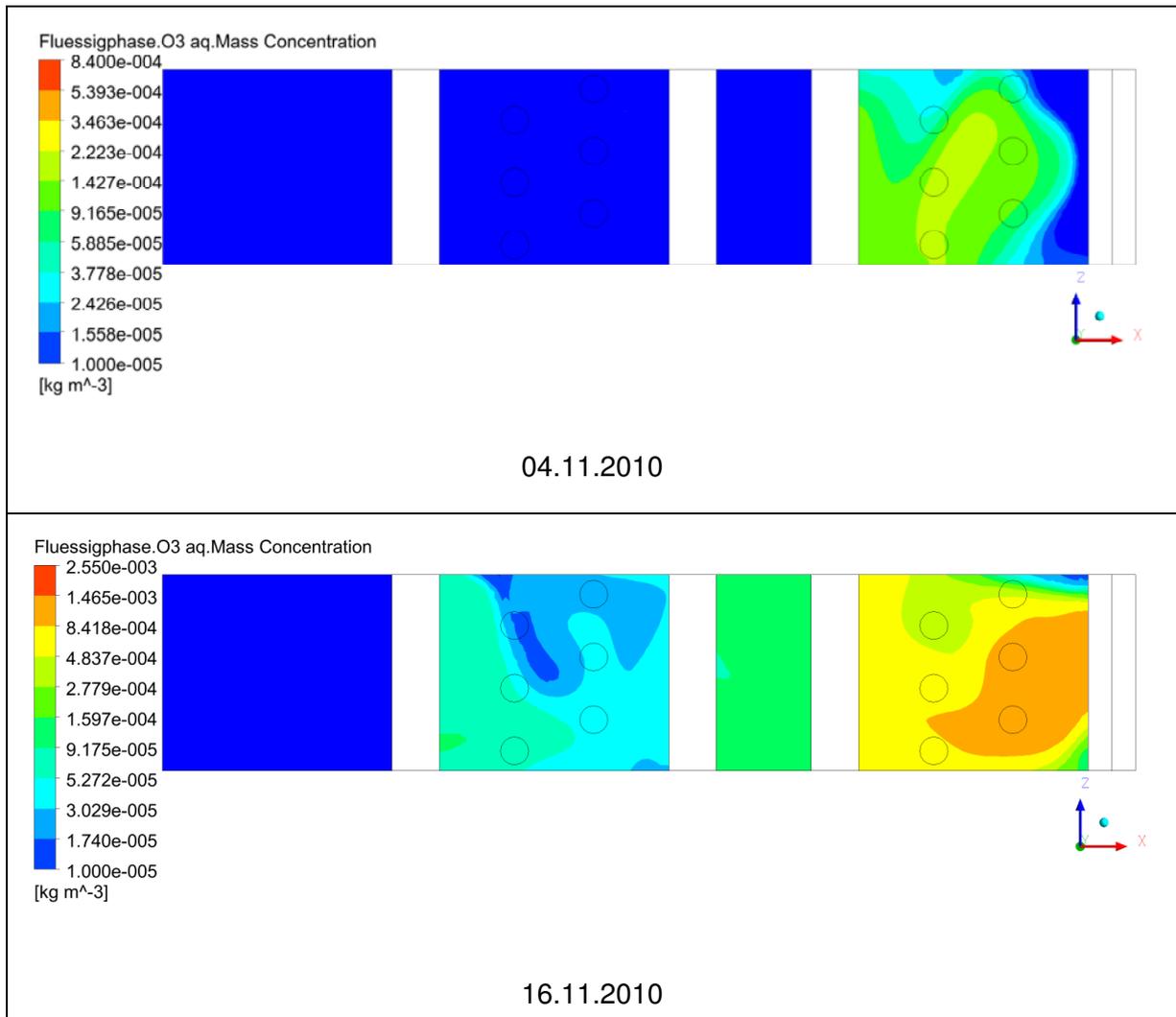


Bild 35: Ozonprofil gelöst der KA Bad Sassendorf (Ebene Y = 2500 mm)

Diese Einlaufströmung bestätigt ebenfalls die Draufsicht auf den Reaktor in einer Höhe von 2,5 m in Bild 35. Es zeigt sich, dass diese Wandströmung (erkennbar durch den blauen Bereich am rechten Rand, da der zulaufende Flüssigkeitsstrom noch nicht mit Ozon beladen ist) in der Simulation der Eingangsdaten vom 04.11.2010 über die gesamte Reaktorbreite verläuft.

Bei Betrachtung der Ozonkonzentration der Gasphase über die Reaktorhöhe ist ersichtlich, dass der Stofftransport des Ozons von der Gas- in die Flüssigphase durch die in das Simulationsmodell implementierte Korrelation sehr schnell verläuft und nach etwa einem Drittel der Reaktorhöhe abgeschlossen ist. Dennoch sind Restkonzentrationen von Ozon im austretenden Gasstrom messbar, was Bild 36 ebenfalls bestätigt.

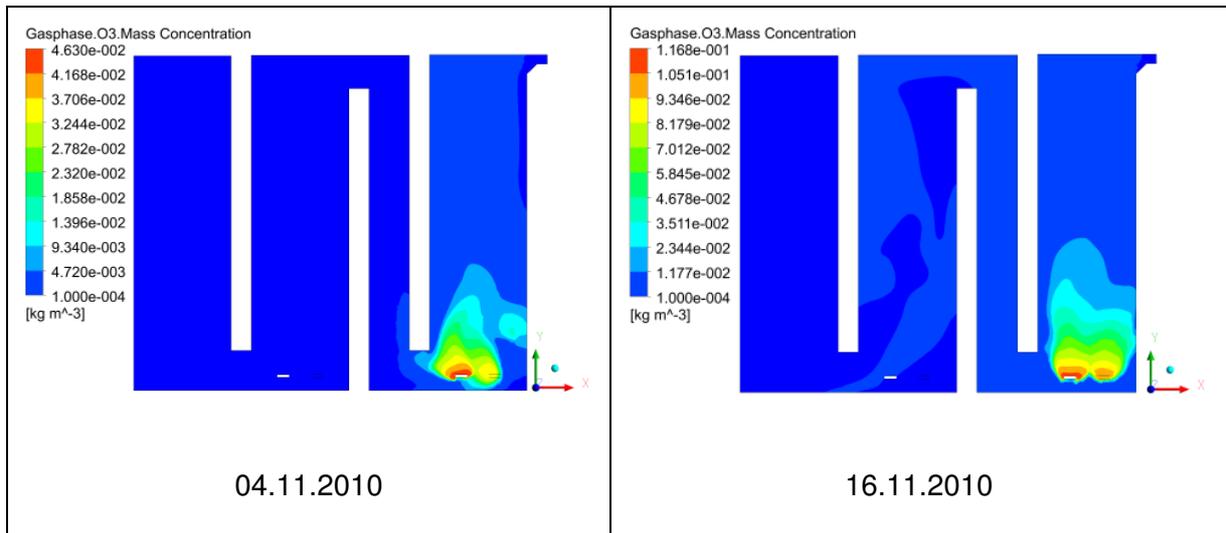


Bild 36: Ozonprofil Gasphase der KA Bad Sassendorf (Ebene Z = 525 mm)

Bei der Betrachtung der Elimination der Spurenstoffe zeigt sich, dass beim Zulauf der Flüssigphase in den Reaktor Diclofenac direkt mit dem gelösten Ozon reagiert. Da, wie bereits in Bild 35 und Bild 36 gezeigt, es bei der geringeren Eintragskonzentration zu einer Wandströmung ohne gelöstes Ozon kommt, findet in dieser Region für das Diclofenac kaum eine Elimination statt. Hingegen erfolgt die Elimination bei der höheren Konzentration direkt nach dem Zulauf in den Reaktor (s. Bild 37).

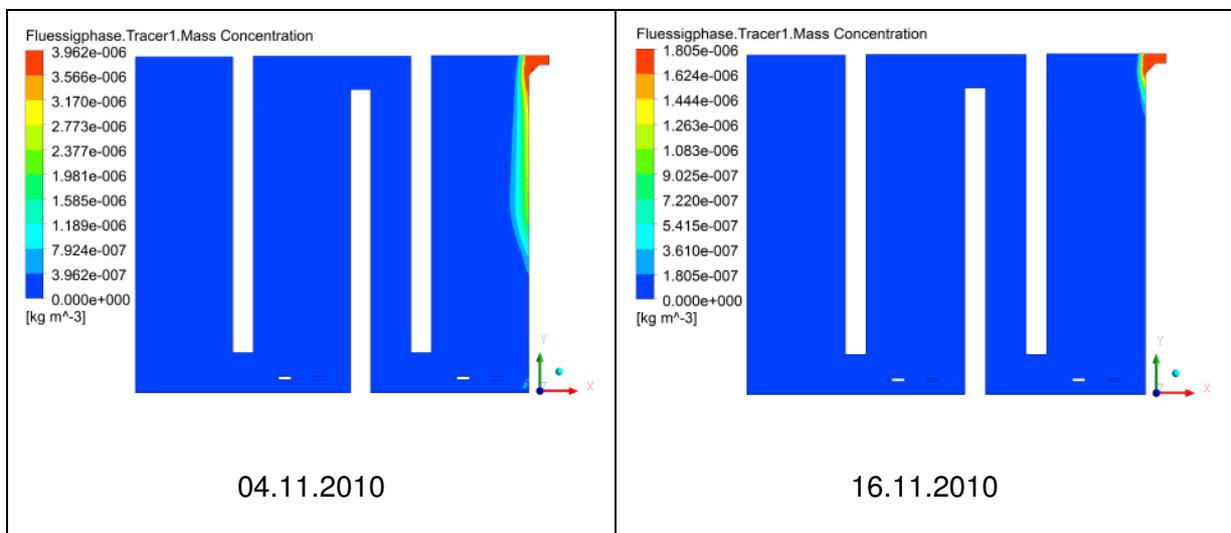


Bild 37: Diclofenac Konzentration der KA Bad Sassendorf (Ebene Z = 525 mm)

Bei Metoprolol handelt es sich um einen mit Ozon mittelschnell reagierenden Stoff. Daher wird dieser nicht wie Diclofenac direkt beim Eintritt in den Reaktor eliminiert, sondern über mehrere Kompartimente. Bei den Eingangsdaten vom 04.11.2010 mit dem gezielt niedrig dosierten Ozoneintrag findet der Abbau nur im ersten Kompartiment statt. Dies ist bei einem Rückblick auf Bild 34 nicht anders zu erwarten, da nur im ersten Kompartiment gelöstes Ozon für die Reaktion zur Verfügung steht. Hingegen findet bei den Eingangsdaten vom

16.11.2010 eine fast vollständige Elimination statt (s. Tabelle 15), da noch in den weiteren Kompartimenten gelöstes Ozon für die Elimination von Metoprolol vorhanden ist.

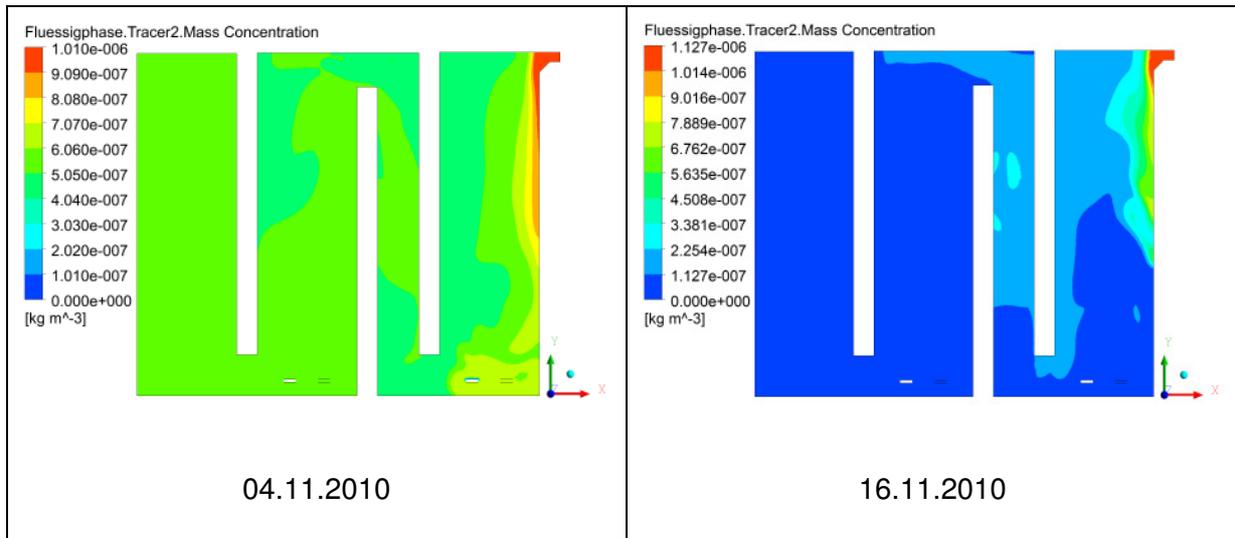


Bild 38: Metoprolol Konzentration der KA Bad Sassendorf (Ebene Z = 525 mm)

Wie zu erwarten, wird das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure in der Simulation nicht eliminiert. Die Anfangskonzentration von 610 bzw. 200 ng/l wird, wie Bild 39 zeigt, nicht über die Kompartimente des Reaktors geringer. Selbst im ersten Kompartiment, wo der Ozon-eintrag stattfindet, ist kein Abbau zu erkennen. Da das Simulationsmodell nur den direkten Reaktionsweg des Ozons abbildet, aber die Elimination von Röntgenkontrastmittel quasi nur über den indirekten, d. h. über die Hydroxyl-Radikale, erfolgt, kann die Simulation die Mess-ergebnisse nicht abbilden.

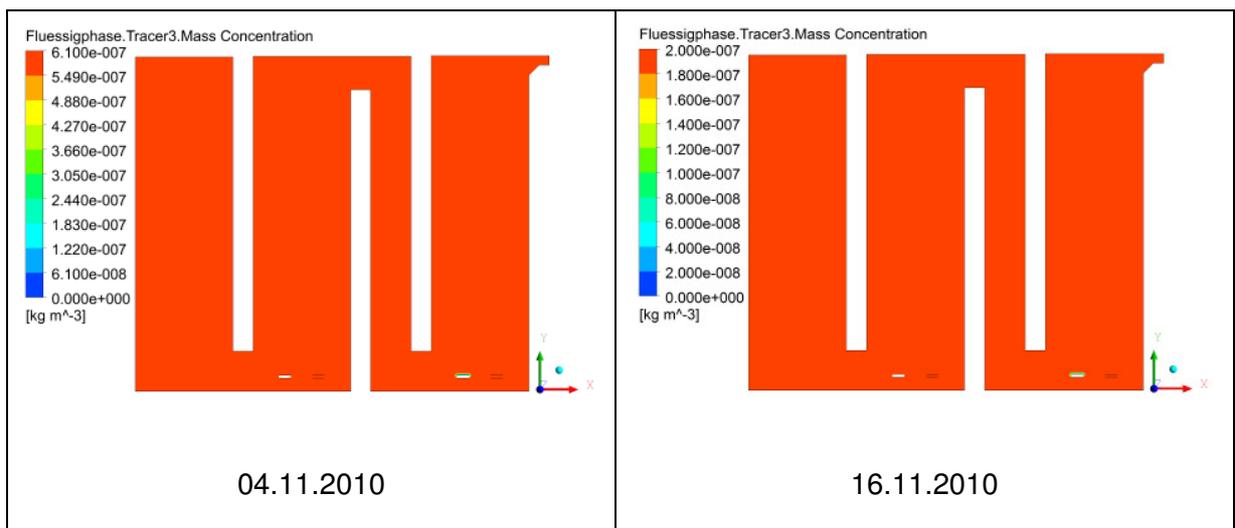


Bild 39: Amidotrizoesäure Konzentration der KA Bad Sassendorf (Ebene Z = 525 mm)

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse von Simulation und Messwerten ist in Tabelle 15 wiedergegeben. Beim Vergleich „Ozonkonzentrationen im austretenden Gasstrom/Offgas“

wird deutlich, dass das Simulationsmodell den Stoffübergang des Ozons von der Gas- in die Flüssigphase überschätzt. Die in der Simulation ermittelten Werte des austretenden gelösten Ozons liegen unterhalb der Messgrenze des in Bad Sassendorf betriebenen Ozon-Analysators und stimmen daher mit den Messwerten aus den Versuchen überein. Die in den Simulationen ermittelten Eliminationsraten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den mengenproportionalen 24-Stunden Mischproben aus den Versuchen.

Tabelle 15: Vergleich der Mess- mit den Simulationsergebnissen I der KA Bad Sassendorf

Ergebnisse	Einheit	Simulation 04.11.10	Messwerte 04.11.10	Simulation 16.11.10	Messwerte 16.11.10
Volumenstrom Flüssigphase	[m ³ /h]	153,85	153,85	155,6	155,6
Volumenstrom Gasphase	[m ³ /h]	5,4	5,4	5,35	5,35
Phasenanteil Flüssigphase	[-]	0,9989	-	0,9989	-
Konzentration Ozon im Gas	[g/m ³]	46,4	46,3	116,9	116,7
Konzentration Ozon im Offgas	[g/m ³]	0,06	0,2	0,38	1,1
Konzentration Ozon Ablauf	[mg/l]	2,1·10 ⁻⁶	0,0	0,004	0,0
verbrauchtes Ozon	[mg/l]	1,63	1,62	4,00	3,97
DOC	[mg/l]	5,5	5,0	5,5	4,6
Z _{spez}	[mg/mg]	0,30	0,32	0,73	0,86
Spurenstoff 1 (Diclofenac)	[%], [ng/l]	100 / 2	93 / 297	100 / 0	87 / 228
Spurenstoff 2 (Metoprolol)	[%], [ng/l]	48 / 529	60 / 405	96 / 47	94 / 72
Spurenstoff 3 (Amidotrizoesäure)	[%], [ng/l]	0,1 / 610	25 / 460	0,4 / 199	- / < 200

Bei einem weiteren Vergleich von Simulation und Messwerten (s. Tabelle 16) für den 11.11.2010 zeigt sich, dass die Zehrung durch die fiktiven Komponenten, die das Zehrungsverhalten der organischen Wasserinhaltsstoffe beschreiben sollen, zu hoch ist und es dadurch zu einer viel geringeren gelösten Ozonkonzentration im Ablauf kommt, obwohl die Reaktionsparameteranpassung für einen DOC = 5,5 mg/l ermittelt wurde und die Eingangsdaten einen DOC = 5,7 mg/l aufweisen. Die Zusammensetzung eines kommunal geklärten Abwassers und damit deren Ozonzehrungsverhalten sollten bei einem fast gleichen DOC eigentlich nahezu identisch sein. Hierzu müssten jedoch für genauere Aussagen Tagesganglinien mit Mischproben einer geringeren Stundenspanne für die Leit-substanzen aufgenommen werden. Ebenso entsteht bei einem Vergleich der Messdaten vom 16.11 und 11.11 die Frage, wieso bei einer applizierten Ozondosis von 4 mg/l bei fast gleicher Verweilzeit im Reaktor die Messdaten am 16.11 mit geringerem DOC kein Ozon-gelöst im Ablauf aufweisen, wohl aber die Messdaten am 11.11 mit einem höheren DOC.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Simulationsmodell die Messwerte gut wieder-gibt, wobei natürlich die Einflüsse, die ein Messwert auf einen anderen besitzt (wie z. B. die

Ozonkonzentration im Offgas auf die verbrauchte Ozonmenge), berücksichtigt werden müssen. Ebenso sind hier die Messungenauigkeit der Messgeräte und der Vergleich von mengenproportionalen 24-Stunden Mischproben mit einer stationären Simulation mit festen Eingangsdatensätzen zu nennen.

Tabelle 16: Vergleich der Mess- mit den Simulationsergebnissen II der KA Bad Sassendorf

Ergebnisse	Einheit	Simulation 20.10.10	Messwerte 20.10.10	Simulation 11.11.10	Messwerte 11.11.10
Volumenstrom Flüssigphase	[m ³ /h]	203	203	140,5	140,5
Volumenstrom Gasphase	[m ³ /h]	5,45	5,45	5,35	5,35
Phasenanteil Flüssigphase	[-]	0,9988	-	0,9987	-
Konzentration Ozon im Gas	[g/m ³]	54,9	54,8	103,2	103,2
Konzentration Ozon im Offgas	[g/m ³]	0,03	0,3	0,36	2,4
Konzentration Ozon Ablauf	[mg/l]	4·10 ⁻⁶	0,0	0,002	0,2
verbrauchtes Ozon	[mg/l]	1,47	1,46	3,91	3,64
DOC	[mg/l]	5,5	5,5	5,5	5,7
Z _{spez}	[mg/mg]	0,27	0,27	0,71	0,64
Spurenstoff 1 (Diclofenac)	[%], [ng/l]	99 / 12	91 / 202	100 / 0	87 / 183
Spurenstoff 2 (Metoprolol)	[%], [ng/l]	44 / 799	22 / 1.101	93 / 49	82 / 129
Spurenstoff 3 (Amidotrizoesäure)	[%], [ng/l]	0,0 / 630	-17 / 740	0,3 / 409	-10 / 450

Parameterstudie Blasengröße

In der Literatur wird eine Blasengröße bzw. Blasengrößenverteilung mit einem mittleren Durchmesser von 2 - 5 mm genannt [LANGLAIS ET AL. 1991, ZHANG 2006]. Um den Einfluss der Blasengröße auf die Stoffaustauschfläche und damit auf den Stoffübergang zu ermitteln, wurden mehrere Simulationen mit unterschiedlichen monodispersen Blasengrößen bei sonst gleichen Eingangsdaten gestartet.

Tabelle 17: Ergebnisse der Simulationsstudie zur Blasengröße der KA Bad Sassendorf

Ergebnisse	Einheit	04.11.10	2,5 mm	3 mm	4 mm	5 mm
Volumenstrom Flüssigphase	[m ³ /h]	153,85	153,85	153,85	153,85	153,85
Volumenstrom Gasphase	[m ³ /h]	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
Phasenanteil Flüssigphase	[-]	-	0,9989	0,9992	0,9992	0,9991
Konzentration Ozon im Gas	[g/m ³]	46,3	46,4	46,4	46,4	46,4
Konzentration Ozon im Offgas	[g/m ³]	0,2	0,19	0,37	0,91	1,53
Konzentration Ozon Ablauf	[mg/l]	0,0	1,8·10 ⁻⁶	1,3·10 ⁻⁶	1,3·10 ⁻⁶	5,8·10 ⁻⁷
verbrauchtes Ozon	[mg/l]	1,62	1,62	1,62	1,60	1,57
DOC	[mg/l]	5,0	5,5	5,5	5,5	5,5
Z _{spez}	[mg/mg]	0,32	0,29	0,29	0,29	0,29
Spurenstoff 1 (Diclofenac)	[%]	93	100	100	100	100
Spurenstoff 2 (Metoprolol)	[%]	60	49	47	44	40
Spurenstoff 3 (Amidotrizoesäure)	[%]	25	0,1	0,1	0,1	0,0

Es zeigt sich, dass sich mit steigendem Blasendurchmesser die Konzentration an Ozon im austretenden Gasstrom erhöht. Dennoch ist die Auswirkung auf die im Reaktor gezehrte Ozonmenge (verbrauchtes Ozon) eher gering. Da die Zehrung auf Basis der implementierten Hintergrundmatrix in der Simulation immer identisch ist, sinkt natürlich die austretende Konzentration an gelöstem Ozon mit steigendem Blasendurchmesser, weil die letztgenannte Einflussgröße mit einer geringeren Stoffaustauschfläche und damit einem niedrigeren O₃-Stoffübergang einhergeht. Ein Einfluss für den mit Ozon schnell reagierenden Spurenstoff besteht nicht, jedoch stellt sich für den mittelschnell reagierenden Spurenstoff eine geringere Eliminationsrate mit steigendem Blasendurchmesser ein.

Simulierte Verweilzeitverteilung der KA Bad Sassendorf

Zur Bestimmung der Charakteristik des Reaktors sind Simulationen zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung durchgeführt worden. Hierbei wurden auf einem stationären Strömungsfeld transiente CFD-Simulationen mit einem Tracer berechnet. Bei dem Tracer handelt es sich um eine skalare Größe, die mit Hilfe des Volumenstroms der Flüssigphase durch den Reaktor transportiert wird und so eine Verweilzeitverteilung des Reaktors liefert. Damit die Kurven bei unterschiedlichen Volumenströmen verglichen werden können, ist die Fläche unter der Kurve normiert worden. Bei einem Volumenstrom von 300 m³/h zeigt sich, dass die Verteilung zwar insgesamt einen engen Verlauf hat, aber die

- minimale Verweilzeit im Reaktor nur ca. 145 s ($\hat{=}$ Tracer-Konz. = 0,0000),
- wahrscheinliche Verweilzeit im Reaktor ca. 257 s ($\hat{=}$ Max. der Verteilung),
- mittlere Verweilzeit 414 s,

- hydrodynamische Verweilzeit 382 s.

beträgt. Die Verteilung beim halbierten Volumenstrom ist nicht nur flacher und breiter, sondern die

- minimale Verweilzeit beträgt etwa 263 s (Δ Tracer-Konz. = 0,0000),
- wahrscheinliche Verweilzeit beträgt ca. 531 s (Δ Max. der Verteilung),
- mittlere Verweilzeit beträgt 820 s,
- hydrodynamische Verweilzeit beträgt 764 s.

Ingesamt zeigt sich, dass bei höheren Volumenströmen die Volumenelemente des Wassers zwar gleichmäßiger mit Ozon in Kontakt kommen; es wird aber aus den Messergebnissen ersichtlich, dass bei dem ermittelten Spektrum eine hydrodynamische Verweilzeit im Reaktor von 382 s bei höheren Ozondosen nicht ausreichend ist: Bei einem Durchsatz von 300 m³/h müsste z. B. über weitere Strömungsschikanen (Leitbleche) bewirkt werden, die minimale Verweilzeit der hydrodynamischen anzugleichen.

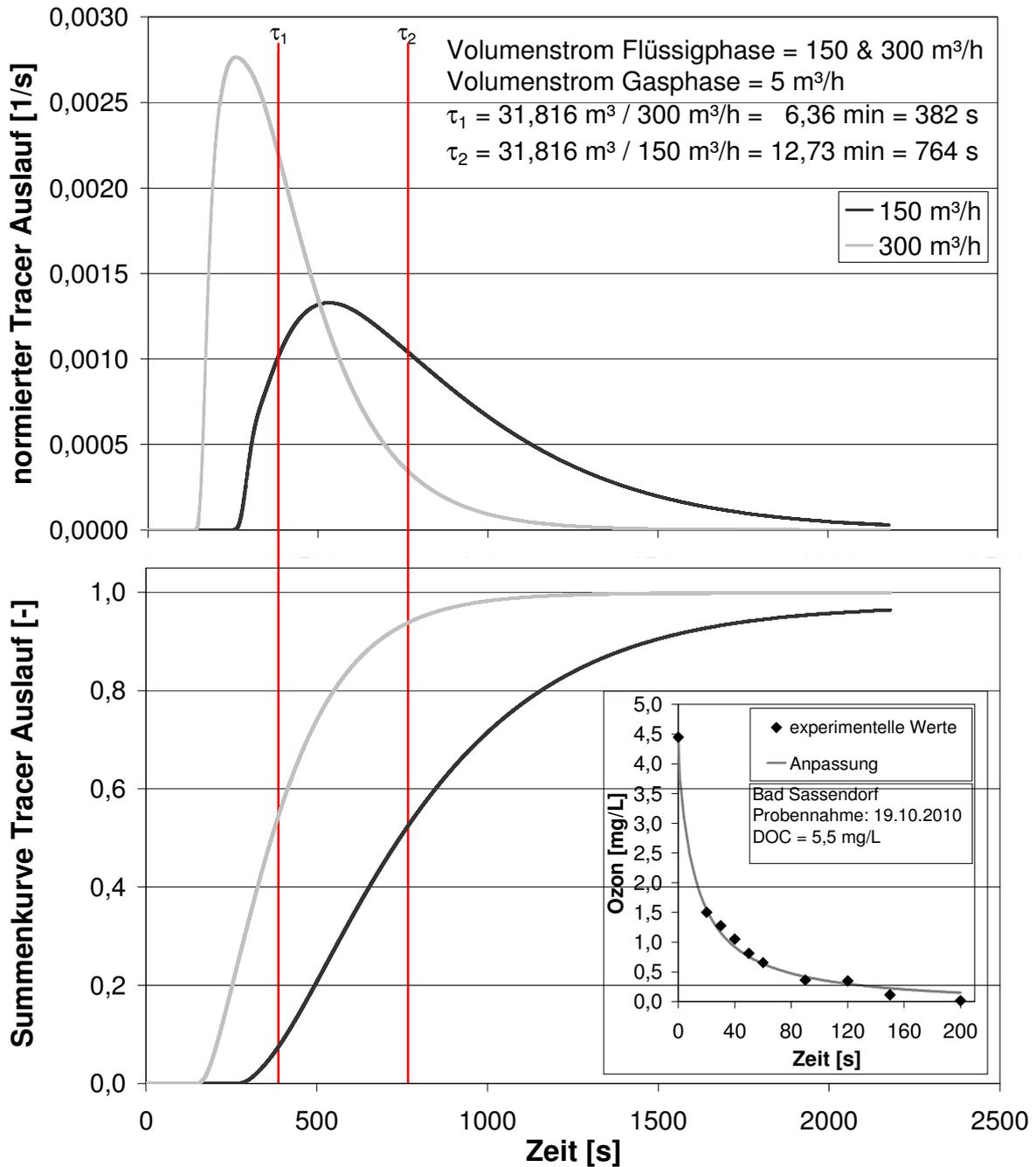


Bild 40: Verweilzeitverteilung der KA Bad Sassendorf

In Bild 40 sind der Auslauf des normierten Tracers und die Summenkurve des Tracers gegen die Zeit dargestellt. Um Rückschlüsse auf die Ozonzehrung zu einem bestimmten Zeitpunkt zuzulassen, wurde Bild 31 als Bild in Bild hinzugefügt. Es wird dabei deutlich, dass die minimale Verweilzeit im Reaktor von nur 145 s bei einem Volumenstrom von 300 m³/h und einer applizierten Ozonmenge von ca. 4,5 mg/l nicht ausreicht, um einen ozonfreien Ablauf zu gewährleisten. Hier kann durch die Volumenelemente der Flüssigphase, die sich nur kurz im Reaktor befinden, aber mit Ozon angereicht werden, ein Austrag von gelöstem Ozon erfolgen.

3.2.2 Großtechnische Untersuchungsergebnisse

Während der ersten Untersuchungsphase wurde die angepasste Beprobung der Ozonanlage eingerichtet. Hierbei wurde den Anforderungen an die sensitive Spurenstoffanalytik Rechnung getragen. Durch den vorlaufenden Betrieb der Ozonanlage durch den Lippeverband in Eigenregie konnten zu Projektbeginn weitgehend stabile Prozessbedingungen sichergestellt werden. Der Lippeverband hatte bereits eine erste Standardeinstellung der Ozonanlage entwickelt, welche Basis für die weiteren Untersuchungen in der Phase 1 bildete. Aufgrund dieser Erfahrungen konnten die vorgeschlagenen Versuchseinstellungen des Projektantrages präzisiert werden. Dies betraf insbesondere die Wahl der applizierten Ozondosen, die im Projektantrag deutlich zu hoch abgeschätzt wurde. Im Detail waren für die KA Bad Sassendorf laut Projektantrag Versuchsreihen mit variablen O_3 -Dosen zwischen 5 und 15 mg O_3/l bzw. mit $z_{spez.}$ zwischen 0,5 und 1,5 mg O_3/mg DOC vorgesehen.

Das Intensivmonitoring der drei Kläranlagenabläufe wurde ergänzt um die Ermittlung der DOC-Tagesgänge (2h-Mittelwerte über einen Zeitraum von 1 Woche). Ausgehend von diesen Voruntersuchungen zur Charakterisierung des Kläranlagenablaufes konnten relevante Lastfälle (z. B. Mischwasserabfluss, Trockenwetterabfluss, Tagesgang, etc.) sowie sinnvolle Versuchseinstellungen definiert werden:

1. Mengenproportionale Zugabe (2 mg O_3/l)
2. SAK-basierte Zugabe (2 mg O_3/l) (Anmerkung: die in Bad Sassendorf eingesetzte SAK-Sonde misst den SAK-Wert bei einer Messwellenlänge von 254 nm)
3. Mengenproportionale Zugabe (5 mg O_3/l)
4. SAK-basierte Zugabe (5 mg O_3/l) (Anmerkung: Dieser Versuch musste aufgrund des Ausfalls der SAK-Sonde abgebrochen werden. Es ist vorgesehen, diese Versuchseinstellung in Phase 2 zu wiederholen)
5. Mengenproportionale Zugabe von 7 mg O_3/l bei gleichzeitiger Drosselung des Zulaufes auf 150 m³/h (Anmerkung: Durch die Drosselung des Zulaufs auf 50 % der Auslegungsmenge wird die Aufenthaltszeit auf 26 Minuten erhöht. Ziel war es, höhere Ozondosierungen zu realisieren, ohne kritische Werte für Ozon im Ablauf zu erhalten.)
6. SAK-basierte Zugabe (7 mg O_3/l) (Anmerkung: Es ist vorgesehen, diese Versuchseinstellung in Phase 2 durchzuführen)

Hintergrund der Versuchseinstellungen war zum einen die applizierte Ozondosis, die aus Versuchsgründen möglichst hoch gewählt werden sollte, und zum anderen sollte der Einfluss eines bedarfsgerechten Ozoneintrages bewertet werden.

Für jede Versuchseinstellung wurde eine Mindestversuchsdauer von einer Woche vereinbart. Die Intensiv-Probenahmen während der Versuchsdurchführung wurden auf Trockenwettertage beschränkt und der Einfluss von Regenwetterbedingungen wurde durch zusätzliche Probenahmen bei Versuchseinstellung 3 (5 mg O₃/l, mengenproportional) untersucht.

Um Aufenthaltszeiten abzuschätzen, ab denen kein gelöstes Ozon bei unterschiedlichen Dosiermengen im Abfluss der Anlage mehr vorhanden ist, wurde O₃-gelöst im Ablauf über die Aufenthaltszeit ausgewertet. Es zeigte sich, dass bei einer Dosierung von 5 mg O₃/l ab einer Aufenthaltszeit von ca. 30 Minuten kein O₃ mehr im Ablauf nachgewiesen werden kann (vgl. Bild 42). Bei einer Zugabe von lediglich 2 mg O₃/l konnte schon nach ca. 15 Minuten Aufenthaltszeit kein O₃ mehr im Ablauf nachgewiesen werden (vgl. Bild 41). Um diese Zusammenhänge weitergehend zu untersuchen, wurde die applizierte Ozondosis auf 7 mg O₃/l heraufgesetzt. Um trotz dieser hohen Ozondosis kritische Ozonwerte (0,4 mg O₃/l) im Ablauf der Ozonanlage zu vermeiden, wurde bei dieser Einstellung die Aufenthaltszeit durch Drosselung des Zuflusses zur Ozonanlage (150 m³/h) auf 26 Minuten erhöht. Des Weiteren wurde die Messung des Ozongehaltes im Ablauf der Anlage verfeinert. Bei dieser Versuchseinstellung war fast kontinuierlich Ozon im Ablauf vorhanden, es konnte daher auch keine Aufenthaltszeit definiert werden, ab der ein vollständiges Abreagieren des Ozons im Reaktorbecken stattfindet (s. Bild 43).

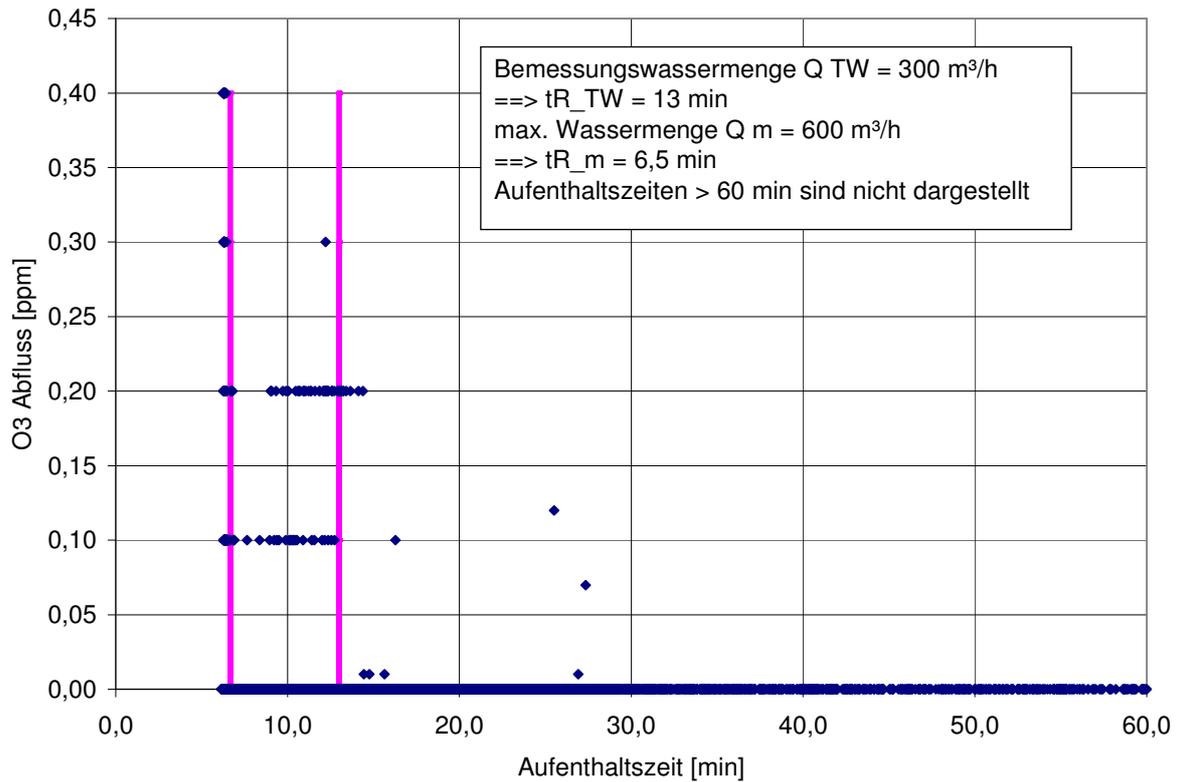


Bild 41: Rest- O_3 gelöst im Ablauf der Ozonierung für O_3 -Zugabe $2 \text{ g}/\text{m}^3$

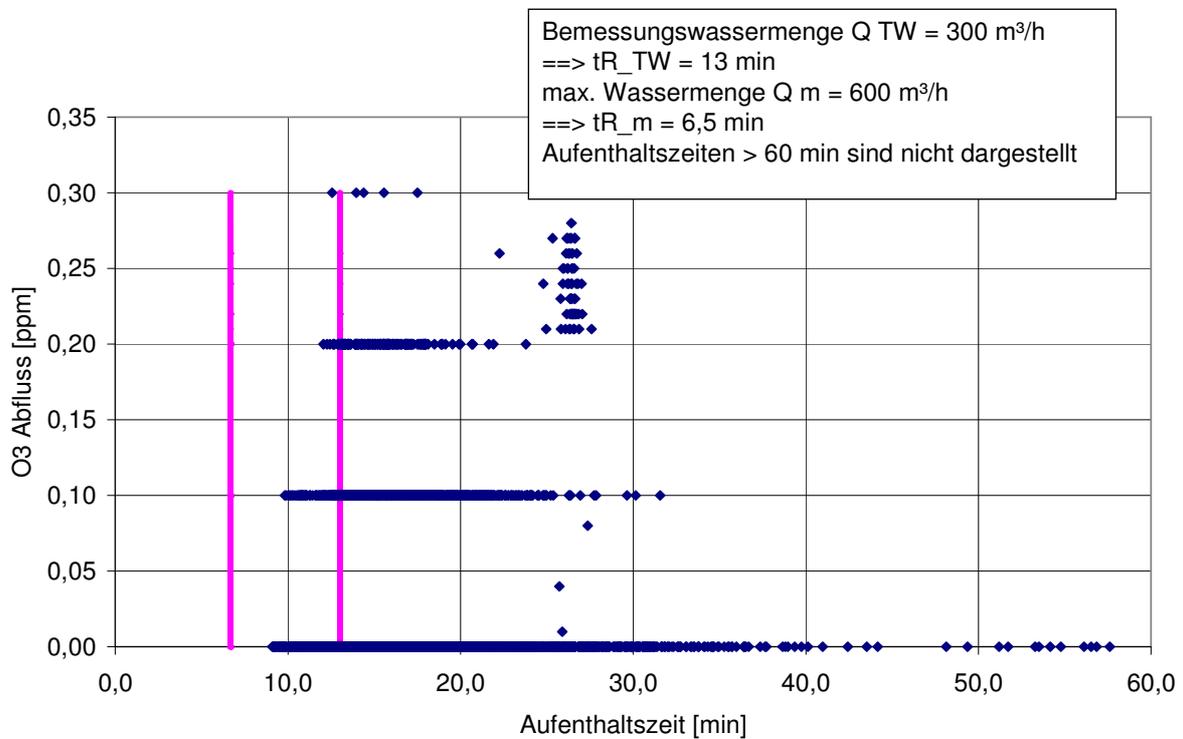


Bild 42: Rest- O_3 gelöst im Ablauf der Ozonierung für O_3 -Zugabe $5 \text{ g}/\text{m}^3$

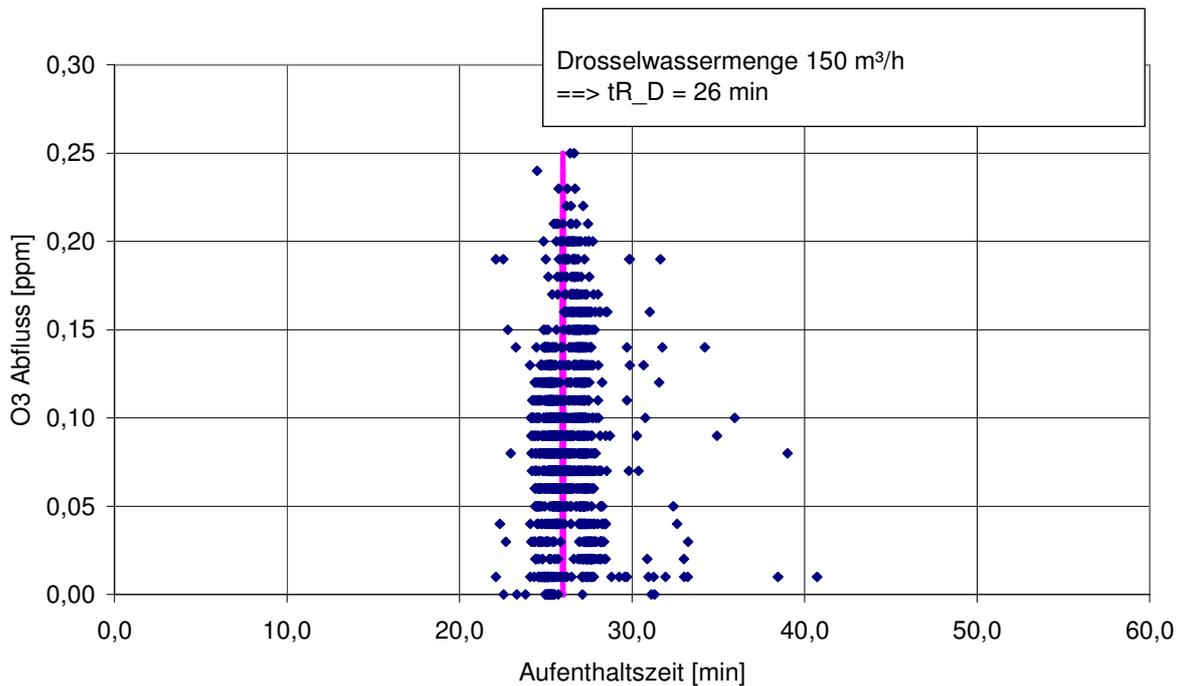


Bild 43: Rest-O₃ gelöst im Ablauf der Ozonierung für O₃-Zugabe 7 g/m³

Ergebnisse der Spurenstoffuntersuchungen:

Für den Sollwert von 2 mg O₃/l wurden während der Probenahmen Konzentrationsschwankungen von 1,5 bis 2,4 mg O₃/l festgestellt. Aufgrund von DOC-Tageswerten wurde bei diesen Versuchen ein $z_{\text{spez.}}$ zwischen 0,26 und 0,48 mg O₃/mg DOC berechnet.

Für Carbamazepin und Diclofenac können schon bei Zugabe von 2 mg O₃/l Abbauraten von rund 90 % erzielt werden. Für Stoffe mit einer deutlich längeren Reaktionszeit, wie z. B. Metoprolol, ergeben sich geringere Abbauraten von ca. 30 %. Genauere Werte für die Abbauraten der untersuchten Spurenstoffe lassen sich aus Bild 44 ablesen. Zur Effizienz bezüglich der Spurenstoffelimination in Abhängigkeit von der Ozoneintragsstrategie (mengenproportional vs. SAK-basiert) lassen sich noch keine eindeutigen Aussagen machen.

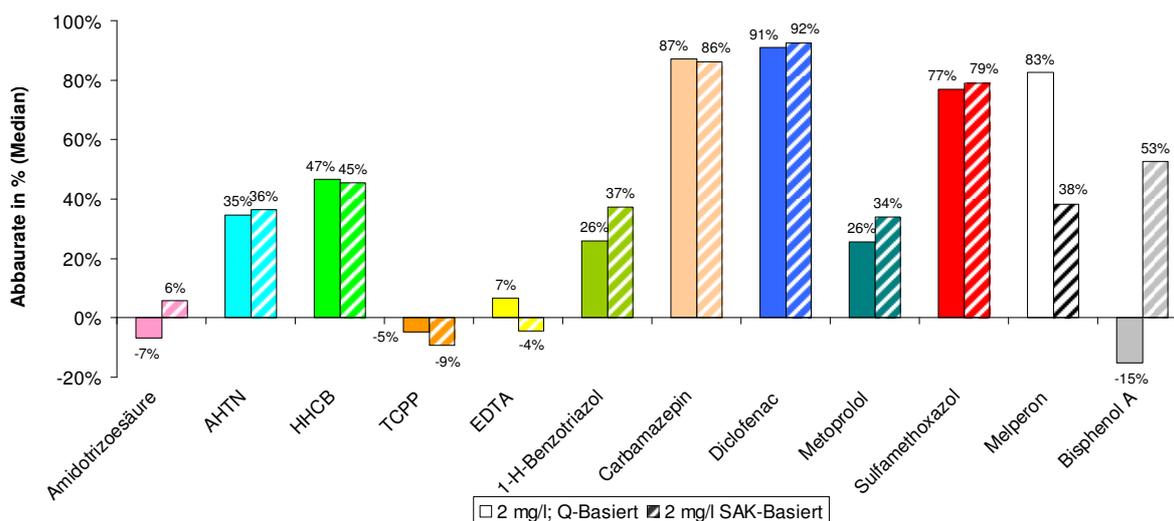


Bild 44: Abbaureate der untersuchten Spurenstoffe bei Zugabe von 2 mg O₃/l, Steuerung: mengenproportional und SAK-basiert

Für den Sollwert von 5 mg O₃/l wurden Konzentrationsschwankungen von 2,1 bis 5,3 mg O₃/l festgestellt. Aufgrund von DOC-Tageswerten wurde bei diesen Versuchen ein Z_{spez.} zwischen 0,44 und 1,20 g O₃/g DOC berechnet.

Für die abflussgesteuerte Zugabe von 5 mg O₃/l konnten für Carbamazepin und Diclofenac noch einmal leicht verbesserte Eliminationsraten (um 95 %) erzielt werden. Für die langsam reagierenden Stoffe fiel diese Verbesserung wesentlich deutlicher aus, so konnte nun auch Metoprolol um ca. 95 % reduziert werden. Des Weiteren wurde während der Versuchsreihe mit 5 mg O₃/l zusätzlich noch Ritalinsäure mit untersucht. Hierfür ergab sich eine Reduzierungsleistung von ca. 70 %. Genauere Werte für die Abbaureaten aller untersuchten Spurenstoffe bei einer applizierten Ozondosis von 5 mg O₃/l lassen sich aus Bild 45 und den im Anhang aufgeführten Einzelergebnissen entnehmen.

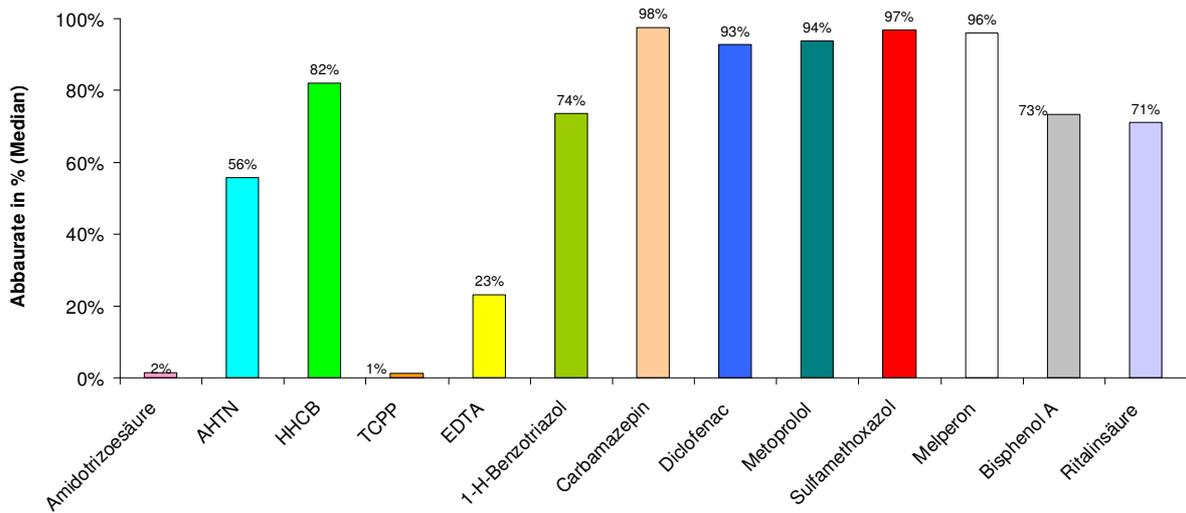


Bild 45: Abbaureate der untersuchten Spurenstoffe bei Zugabe von 5 mg O₃/l, Steuerung mengenproportional

Weiterhin wurde der Zusammenhang zwischen der Zugabefracht Ozon [kg/d] und der abgebauten Fracht ausgewählter Spurenstoffe [g/d] genauer untersucht (s. Bild 46). In weiteren Bildern (Diclofenac: Bild 47, Metoprolol: Bild 48, Sulfamethoxazol: Bild 49) ist der Zusammenhang zwischen der Abbaureate der entsprechenden Stoffe prozentual bezogen auf die Zulaufkonzentration bzw. der erreichten Ablaufkonzentrationen in ng/l und dem Ozonverbrauch in g/m³ dargestellt.

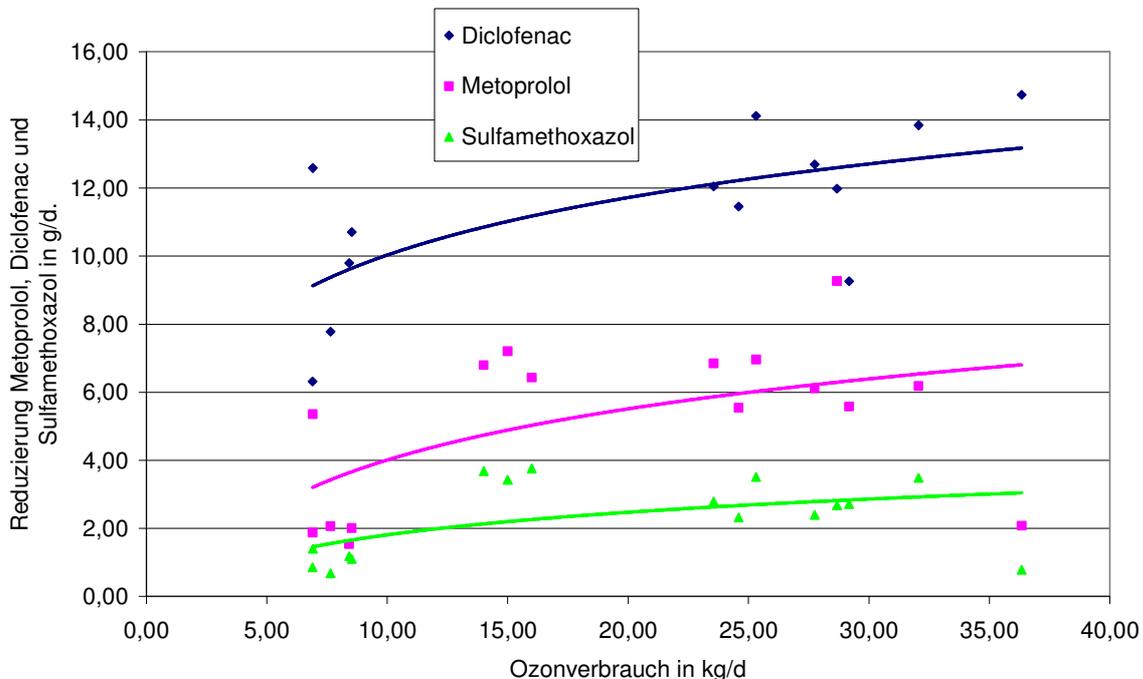


Bild 46: Reduzierung ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit von der täglich umgesetzten O₃-Fracht

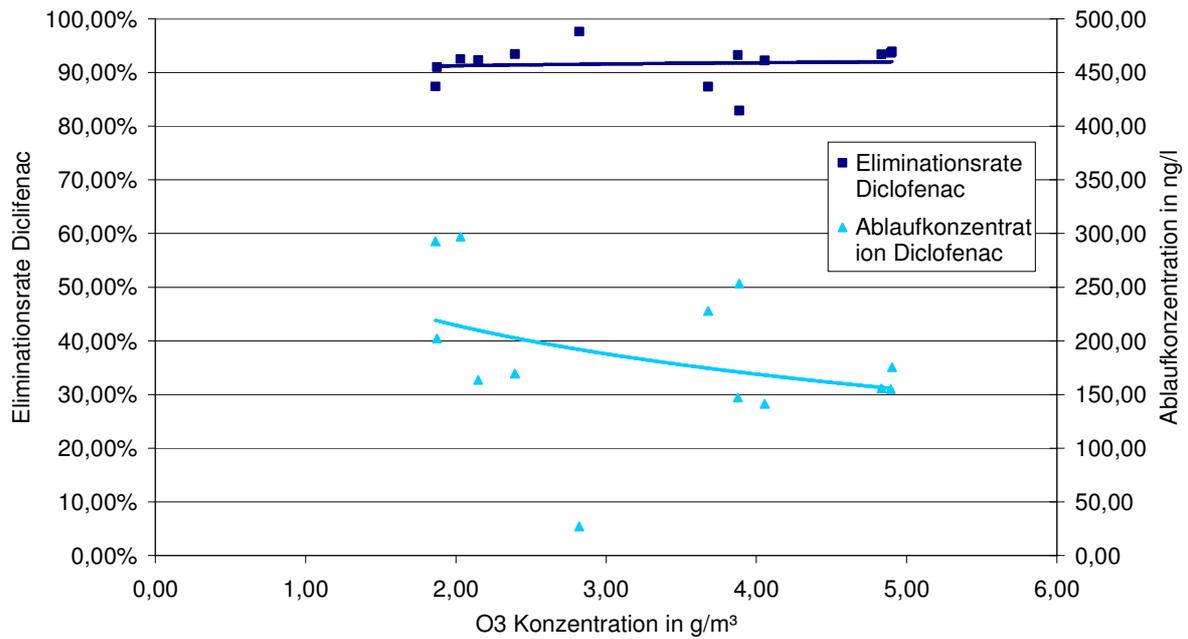


Bild 47: Reduzierung und Ablaufkonzentration Diclofenac in Abhängigkeit von der umgesetzten O₃-Konzentration

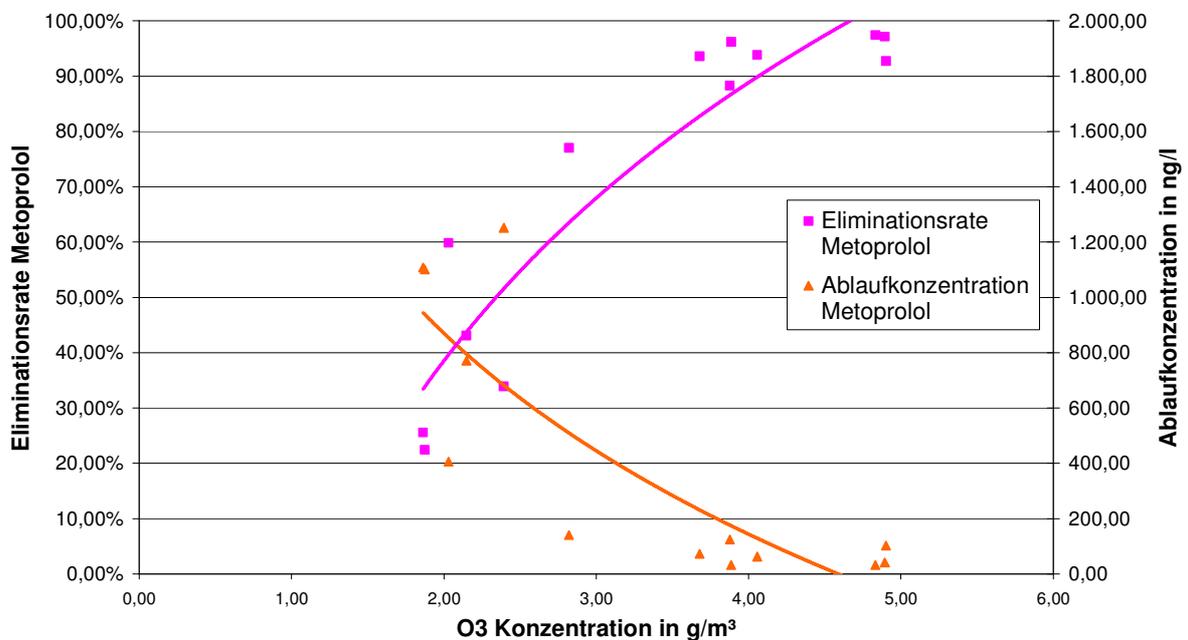


Bild 48: Reduzierung und Ablaufkonzentration Metoprolol in Abhängigkeit von der umgesetzten O₃-Konzentration

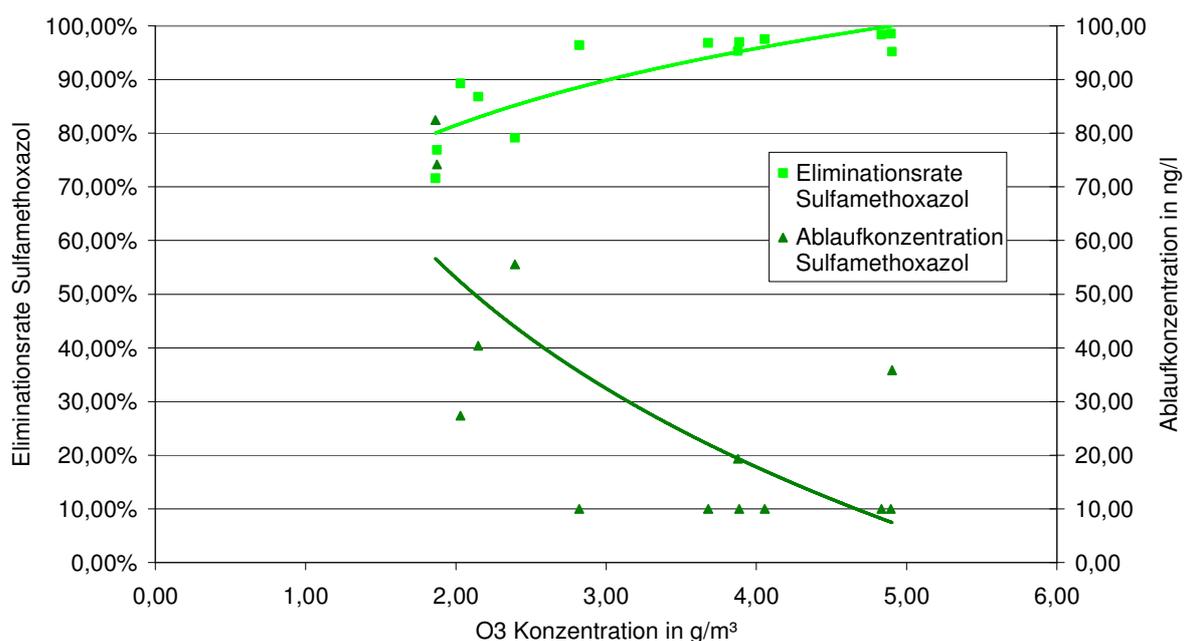


Bild 49: Reduzierung und Ablaufkonzentration Sulfamethoxazol in Abhängigkeit von der umgesetzten O₃-Konzentration

Wie erwartet zeigt sich die qualitative und quantitative Abhängigkeit einer höheren O₃-Dosisierung und einer höheren Eliminationsleistung für die betrachteten Spurenstoffe Metoprolol und Sulfamethoxazol.

Für Diclofenac ist dieser Zusammenhang sehr unbestimmt, aufgrund der guten Abbauraten von Diclofenac auch schon bei geringen O₃-Konzentrationen überwiegen hier vermutlich andere Einflüsse.

Im Anhang 3.2.2 finden sich weitere Auswertungen zum Einfluss der Ozonierung auf die Spurenstoffkonzentrationen.

Die für Ozondosisierungen $\geq 3 \text{ g/m}^3$ in den Versuchen erreichten Ablaufkonzentrationen schwanken für Diclofenac zwischen etwa 140 – 250 ng/l (der Median lag bei etwa 170 ng/l) und für Metoprolol zwischen ca. 30 – 130 ng/l (der Median lag bei etwa 70 ng/l). Für Sulfamethoxazol lagen die entsprechenden Werte unter 40 ng/l, die Mehrzahl der Werte (und somit auch der Median) waren $< 10 \text{ ng/l}$ (Bestimmungsgrenze). Die Mediane für Ozonverbräuche $< 3 \text{ g/m}^3$ und $\geq 3 \text{ g/m}^3$ sind in Tabelle 18 dargestellt.

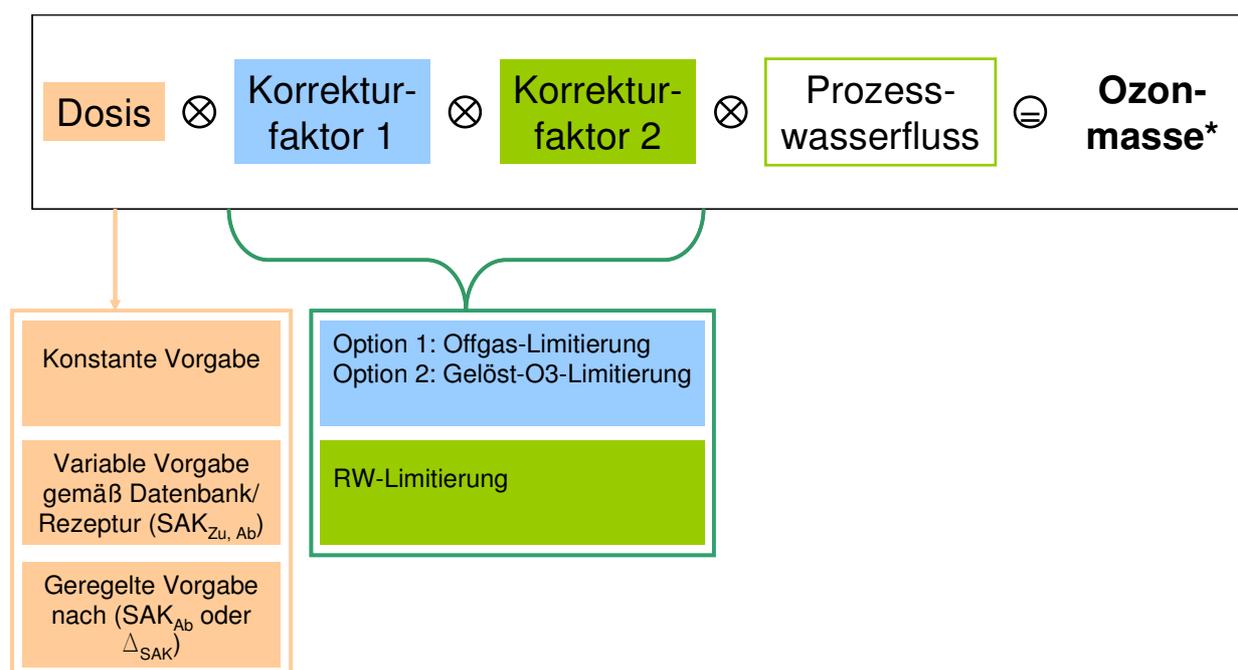
Tabelle 18: Mediane der Ablaufkonzentrationen ausgewählter Spurenstoffe bei Ozonkonzentrationen < 3 g/m³ und ≥ 3 g/m³

	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol
umgesetzte O ₃ Konzentration [g/m ³]	202 ng/l	1.101 ng/l	56 ng/l
	168 ng/l	68 ng/l	10 ng/l

Als generelle Richtgröße für eine Stoffbewertung im Rohwasser der Trinkwasseraufbereitung gelten jeweils 100 ng/l für diese Stoffe. Für Sulfamethoxazol konnte dieser Wert auch schon bei den geringeren Ozonkonzentrationen unterschritten werden, für Metoprolol waren höhere Ozonkonzentrationen erforderlich, und auch dann gelang die Unterschreitung von 100 ng/l in der Ablaufkonzentration nicht in jedem Versuch. Für Diclofenac konnte der Wert bei den bisherigen Versuchen meist nicht unterschritten werden.

3.2.3 Steuerung der Ozonzugabe

Das Regelungskonzept der Ozonanlage Bad Sassendorf ist in Bild 50 angegeben.



* Entspricht der zugegebenen Ozonmasse bzw. bei Bezug auf Q: der **applizierten Ozondosis**

Bild 50: Regelungskonzept "Dosis-Berechnung"

Über die zwei Korrekturfaktoren ist bereits eine bedarfsorientierte Regelungskomponente unter Standardbedingungen implementiert. Dies ist aufgrund der erhöhten Sicherheitsanforderungen an Offgas- und Ablaufwerte von Ozonanlagen unumgänglich. Als Konsequenz

ergibt sich für den Versuchsbetrieb eine nicht zu verhindernde Abweichung der Solldosis von der tatsächlich applizierten Ozondosis. In der Regel wird in Bad Sassendorf die Solldosis nicht vollständig erreicht, da der Ozoneintrag infolge unzureichender Zehrung nach unten korrigiert wird. Dieses Verhalten wird für die untersuchten Versuchseinstellungen näher erläutert.

Bei höherer Ozondosierung als 5 mg O₃/l näherte sich die Ozonkonzentration im Ablauf der Ozonanlage dem voreingestellten Grenzwert von 0,4 mg O₃/l. Sobald die Ablaufkonzentration diesen Wert überschreitet, werden die O₃-Zugabe, und damit der Sollwert der O₃-Konzentration, durch die Anlage aus Sicherheitsgründen automatisch heruntergeregelt. Bei den Abwasserverhältnissen in Bad Sassendorf können höhere Ozondosen zu einem Austrag von gelöstem Ozon mit dem Ablauf führen, was im Hinblick auf die Arbeitssicherheit und die Biozönose des Nachbehandlungsteiches unbedingt zu vermeiden war. Um höhere Ozondosen als 5 mg O₃/l ohne schädliche Ozonmengen im Ablauf der Ozonierung realisieren zu können, wurde bei Versuchseinstellung 5 (7 mg O₃/l) der Zulauf zur Ozonierung auf 150 m³/h gedrosselt, was eine Erhöhung der Aufenthaltszeit auf 26 Minuten zur Folge hat. Zudem wurden, mit dem Ziel geringer O₃-Konzentrationen im Offgas und im Ablauf der Ozonierung, Versuche mit 2 mg O₃/l durchgeführt. Dabei kann ein sehr stabiler und sicherer Dauerbetrieb der Ozonanlage gewährleistet werden. Die im Projektantrag vorgesehenen Untersuchungen bei höheren Ozondosen (10 und 15 mg O₃/l), die aus den genannten Gründen nicht realisiert werden konnten, wurden somit durch Untersuchungen bei Ozondosierungen von 2 und 7 mg O₃/l in vollem Umfang ersetzt.

Bei den Versuchen in Bad Sassendorf wurde eine Steuerung der Ozonzugabe nach $z_{\text{spez.}}$ mit einer mengenproportionalen O₃-Dosierung verglichen.

Da für den DOC nur Tageswerte gemessen werden, sollte die Steuerung nach $z_{\text{spez.}}$ alternativ über eine SAK-Sonde im Zulauf der Ozonierung erfolgen. Vorteil einer SAK-basierten Ozoneintragsstrategie ist, dass der SAK-Wert im Gegensatz zum DOC-Wert eine messbare Veränderung in Folge der Ozonierung erfährt. Hintergrund ist, dass durch die Ozonierung ausgelöste Transformationsprozesse organischer Kohlenstoffverbindung in der Regel einen erheblichen Einfluss auf die Trübung eines Mediums (in diesem Fall behandelten Abwassers) haben, sich jedoch der Gesamtgehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff hierdurch nicht zwangsläufig relevant ändert. Für den SAK-Wert erwartete man eine Korrelation zum DOC. Eine Untersuchung dieser Annahme ergab einen quantitativen Zusammenhang zwischen SAK-Wert und DOC (s. Bild 51).

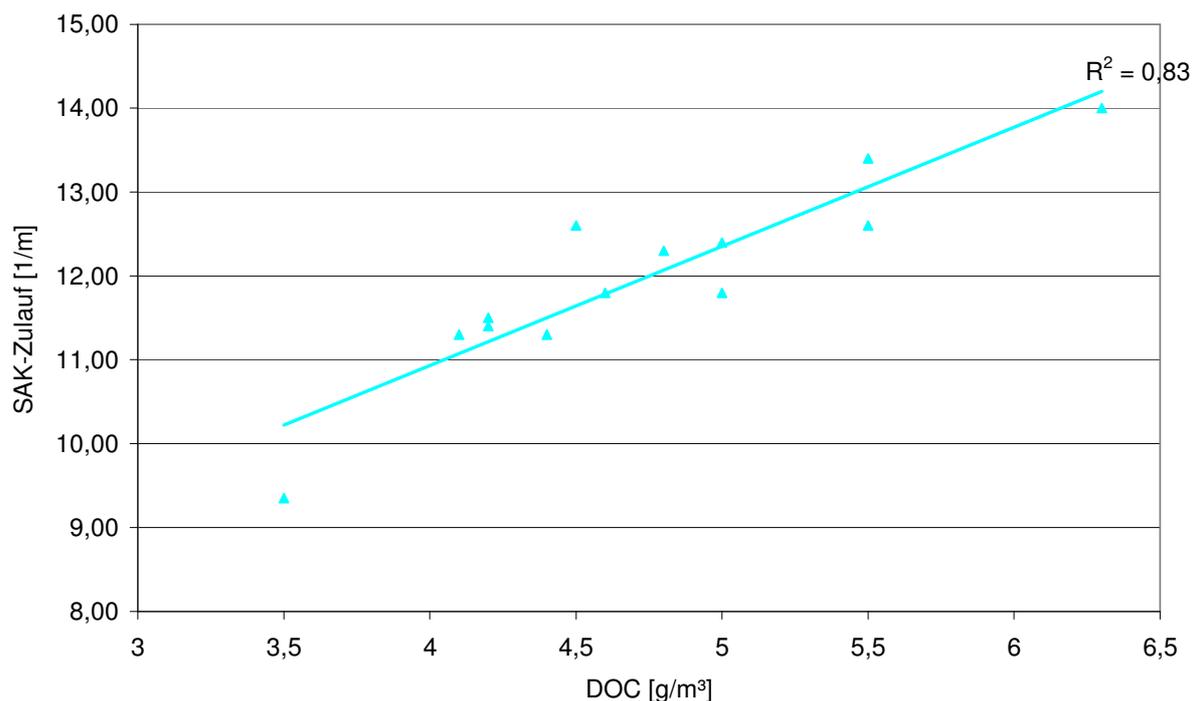


Bild 51: Korrelation zwischen DOC (Laborwert aus 24-h-Mischprobe) und SAK-Wert (zur 24-h-Mischprobe korrespondierender Mittelwert) im Zulauf der Ozonanlage

Die SAK-Messung in Bad Sassendorf war während der Versuchseinstellungen mit Unsicherheiten behaftet.

Die versuchstechnische Bewertung weiterer Ozoneintragsstrategien, z. B. in Abhängigkeit der „SAK-Differenz“, erfolgt in Phase 2. Hierfür sind zuverlässige SAK-Messungen unerlässlich. Um die Messfehler der Sonden für künftige Versuche möglichst gering zu halten, sind aufwendigere Kalibrierungsmaßnahmen vorgesehen, dies stellt die Basis für weitere SAK-basierte Regelungsstrategien dar.

Für die bislang untersuchten Ozoneintragsstrategien:

- Versuchseinstellung 1: Mengenproportionale Zugabe (2 mg O₃/l) und
- Versuchseinstellung 2: SAK-basierte Zugabe (2 mg O₃/l)

konnte noch keine signifikante Verbesserung des Spurenstoffabbaus bei SAK-gesteuerter O₃-Dosierung gegenüber einer zuflussgesteuerten Zugabe festgestellt werden (s. Bild 44). Auch werden für eindeutige Empfehlungen zur Steuerungsstrategie noch weitere Analysen benötigt.

Es wurden Versuche mit mengenproportionaler O₃-Zugabe von 5 mg/l durchgeführt (Versuchseinstellung 3), hier stehen die Versuche mit vergleichbaren Ozonkonzentrationen bei SAK-basierter Ozoneintragsstrategie (Versuchseinstellung 4) noch aus. Zudem wurden in Versuchseinstellung 5 mengenproportional 7 mg O₃/l zugegeben, bei dieser Einstellung erfolgten Untersuchungen mit reduziertem Parameterumfang.

3.3 KA Duisburg-Vierlinden

Die KA Duisburg-Vierlinden ist eine mechanisch-biologische Kläranlage, die für eine Belastung von ca. 30.000 E ausgelegt ist.

Ein Einlaufhebewerk fördert das ankommende Abwasser aus dem Kanalnetz in die Kläranlage. Nach der mechanischen Reinigungsstufe bestehend aus Rechenanlage, belüftetem Fett- und Sandfang sowie Vorklärung, wird das Abwasser in die biologische Stufe geführt. Die biologische Stufe, ausgeführt als vorgeschaltete Denitrifikation, besteht aus einer zweistufigen Denitrifikation und vierstufigen Nitrifikation. Die Feststoffseparation erfolgt in zwei Nachklärbecken. Der Überschussschlamm wird in den Zulauf zur Vorklärung gefördert und gemeinsam mit dem Primärschlamm sedimentiert. Der abgesetzte Rohschlamm (Überschuss- und Primärschlamm) wird aus den Trichtern der Vorklärung in zwei Voreindicker gepumpt. Anschließend wird der Rohschlamm in den Faulbehälter (Volumen 1.500 m³) gefördert und anaerob stabilisiert. Danach wird der Faulschlamm in zwei Nacheindickern (Volumen je 110 m³) zwischengespeichert und in einer Zentrifuge maschinell entwässert und entsorgt. Das bei der Schlammbehandlung anfallende Trübwasser und Zentrat wird kontrolliert in den Abwasserbehandlungsprozess zurückgeführt. Das anfallende Faulgas wird energetisch verwertet.

Die Ozonanlage, bestehend aus zwei Straßen, einer Injektorstraße und einer Diffusorstraße, wurde im Ablauf der Nachklärung errichtet. In der Diffusorstraße wird das Ozon mittels Keramikdiffusoren in das zu behandelnde Wasser eingetragen, in der Injektorstraße wird es in den Zulauf zum Reaktorbecken mittels Pumpe und Injektor eingemischt. Eine zusätzliche biologische Nachbehandlung ist in der Injektorstraße in Form eines Wirbelbettreaktors vorgesehen. Über eine Bypass-Steuerung kann die Ozonanlage dem bestehenden Abwasserreinigungsprozess hinzu- bzw. aus diesem herausgeschaltet werden.

Die bauliche Ausbildung der Diffusorstraße unterscheidet sich von der im Antrag vorgesehenen Gestaltung. Die im Rahmen der Bauphase unternommenen Simulationen zum Strömungsverhalten durch die Grontmij GmbH und die Simulation zur Kinetik der organischen Wasserinhaltsstoffe für Carbamazepin und Metoprolol durch die Technische Universität Dortmund haben ergeben, dass eine Einteilung des Reaktionsbeckens in der Diffusorstraße durch Trennwände in Reaktions- und Entspannungseinheiten nicht erforderlich ist (s. Bild 52). Die ursprünglich vorgesehenen Beckenumbauten werden nicht vorgenommen und damit ist das Reaktionsvolumen nicht variierbar. Sollte der Anlagenbetrieb zeigen, dass die durch die Simulation prognostizierten Ergebnisse sich nicht erreichen lassen, werden Trennwände im Becken nachgerüstet und im weiteren Verlauf des Projektes untersucht.

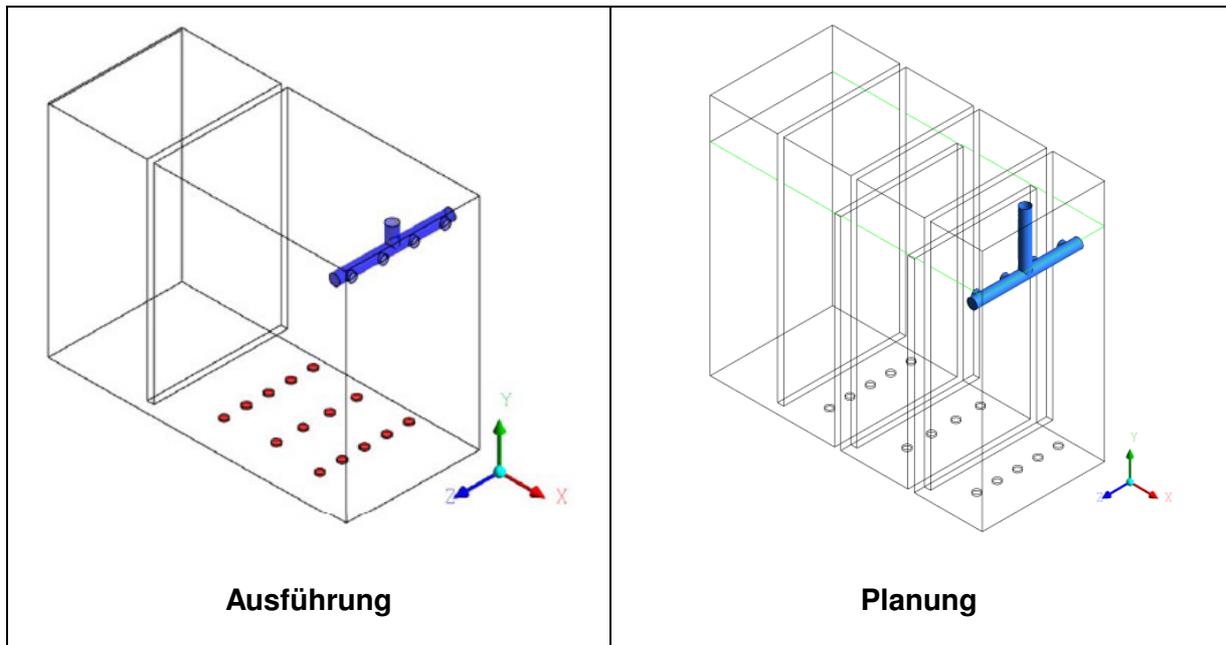


Bild 52: Umgesetzte und ursprünglich vorgesehene Beckengeometrie und Aufteilung der Belüfter
(Quelle: Grontmij)

Auslegung und Beschreibung der Komponenten der Ozonanlage

Die Ozonanlage wurde wie folgt ausgelegt:

Ozonanlage $Q_{\max, \text{Ozon}} = Q_t = 400 \text{ m}^3/\text{h}$ (entspricht dem Trockenwetterzufluss), d. h. je Straße $200 \text{ m}^3/\text{h}$.

Die Größe der Ozonreaktorbecken wurde so bemessen, dass sich bei Trockenwetterzufluss ($400 \text{ m}^3/\text{h}$) eine Aufenthaltszeit von 0,5 Stunden ergibt. Daraus resultiert ein Nettovolumen von 100 m^3 je Straße. Die Wassertiefe beträgt 5,00 m

Der Auslegung der Ozonanlage sind DOC-Werte von 4 - 8 mg DOC/l zu Grunde gelegt. Das spezifische Verhältnis z (g Ozon zu g DOC) ist variierbar zwischen 0,4 und 1,2.

Jede der beiden Straßen verfügt über eine Ozonerzeugungsanlage. Die Erzeugung des Ozons erfolgt über Reinsauerstoff, der über einen Reinsauerstofftank mit nachgeschaltetem Verdampfer zur Verfügung gestellt wird. In Bild 53 ist das Verfahrenschema der KA Duisburg-Vierlinden und der Ablaufozonierung dargestellt.

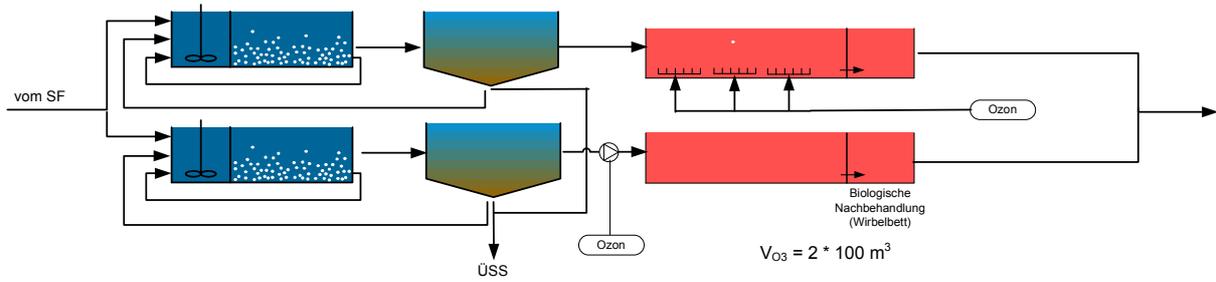


Bild 53: Fließschema der KA Duisburg-Vierlinden

Die Regelung der Ozonmengen erfolgt über die Zuflusswassermenge in die jeweilige Straße und alternativ über den DOC-Wert des Abwassers im Zulauf zur Anlage. Weitere Regelungsmöglichkeiten bestehen über das Restozon im Offgas und im Ablauf der Ozonanlage.

3.3.1 Strömungssimulation

In diesem Kapitel werden erste vorläufige Ergebnisse zu dem Strömungssimulationen der KA Duisburg-Vierlinden gezeigt. Da experimentelle Daten des Ozonreaktors und damit Eingangsdaten für die Simulationen bislang fehlen, wurden aus den Daten des Intensivmonitorings die Mittelwerte für den Volumenstrom der Flüssigphase und die Konzentrationen der Spurenstoffe entnommen (s. Tabelle 19). Auf Grundlage des in Kapitel 3.2.1 erstellten Simulationsmodells und des Ozonzehrungsverhaltens der organischen Wasserinhaltsstoffe der KA Bad Sassendorf wurden erste Simulationen für die KA Duisburg-Vierlinden durchgeführt, die im Weiteren in Phase II des Forschungsvorhabens an experimentellen Daten zu kalibrieren und verifizieren sind.

Geometrien

In Duisburg-Vierlinden handelt es sich um einen zweistraßig ausgelegten Reaktor, dessen Straßen unterschiedliche Eintragungssysteme für die Gasphase aufweisen. Eine Straße verfügt über die klassischen keramischen Tellerdiffusoren, die andere über die Technik der Injektorpumpe. Die beiden Straßen sind in Bild 54 dargestellt.

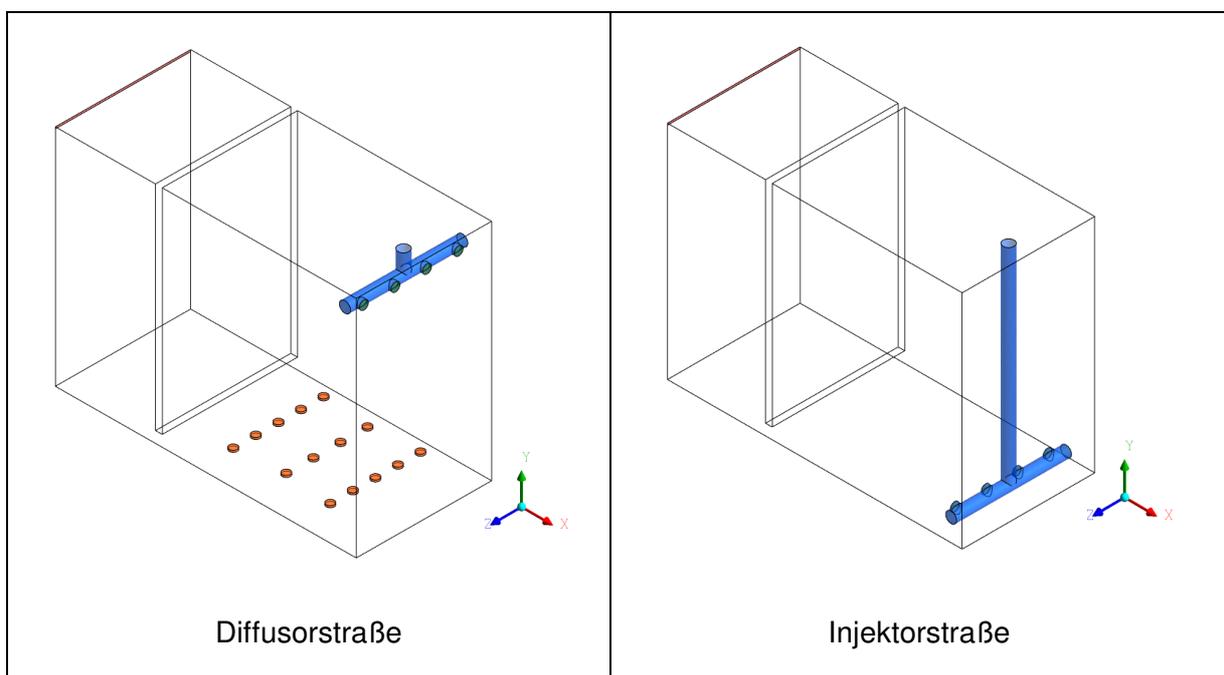


Bild 54: Geometrie des Ozonreaktors der KA Duisburg-Vierlinden

Das Eintragungssystem ist hierbei blau markiert. Über vier runde Öffnungen ($\varnothing = 0,2 \text{ m}$) gelangt in der Diffusorstraße die Flüssigphase und in der Injektorstraße die Flüssigphase zusammen mit dem (Sauerstoff/Ozon)-Gemisch in das Becken, wobei in der Injektorstraße das Ein-

tragssystem sich oberhalb des Beckenbodens befindet. Über eine Überlaufkante fließt in beiden Straßen die behandelte Flüssigphase aus dem Reaktor.

Erste Simulationen der KA Duisburg-Vierlinden

Für das Verfahren mittels Injektorpumpe wurde für die ersten Simulationen angenommen, dass die Flüssigphase und das Gasgemisch erst nach den Auslässen des Eintragungssystems in Kontakt treten. Da aber bereits in der Zuleitung zum Reaktionsbecken das Gasgemisch mit Hilfe des Injektors in das Prozesswasser appliziert wird und es dadurch bereits dort zu Stoffübergang und Reaktionen kommt, muss geprüft werden, ob die getroffene Annahme hierfür geeignet ist. Dies gilt es in weiteren Simulationen zu untersuchen und mittels Messwerten zu kalibrieren.

Tabelle 19: Eingangsdaten der Simulation KA Duisburg-Vierlinden

Messwerte Duisburg-Vierlinden	Einheit	Diffusor	Injektor
Volumenstrom Flüssigphase	[m ³ /h]		85
Temperatur	[°C]		20
DOC	[mg/l]	5,5 (Ozonzehrungsverhalten der KA Bad Sassendorf)	
Spurenstoff 1 (Diclofenac)	[ng/l]		1271
Spurenstoff 2 (Metoprolol)	[ng/l]		567
Spurenstoff 3 (Amidotrizoesäure)	[ng/l]		796
Volumenstrom Gasphase	[m ³ /h]		5
Anzahl der Diffusoren	[-]	14 (5/4/5); je Ø = 0,178 m	-
Konzentration Ozon im Gas	[g/Nm ³]		41,0
Blasendurchmesser	[m]	0,002 (monodispers)	0,0005 (monodispers)
applizierbare Ozon-Dosis	[mg/l]	2,41 ($Z_{\text{spez}} = 0,4 \text{ mg/mg}$)	

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Simulationen der Eingangsdaten aus Tabelle 19 für die Diffusor- und Injektorstraße dargestellt. Durch die aufsteigenden Gasblasen treten bei der Diffusorstraße über den Diffusoren und bei der Injektorstraße beim Eintritt des Zwei-Phasen-Gemisches die höchsten Geschwindigkeiten in den Reaktoren auf. Beide Straßen verfügen über jeweils nur ein unterströmtes Wehr, wodurch sich ein begastetes und ein unbegastetes Kompartiment ergeben.

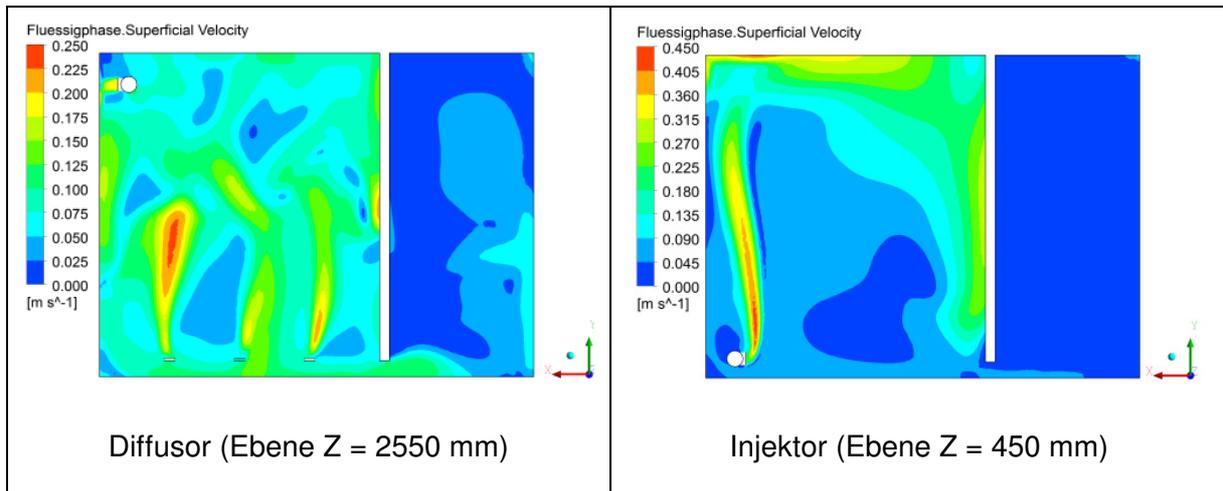


Bild 55: Geschwindigkeits-Kontur der KA Duisburg-Vierlinden

Durch den dreisträngigen Diffusoreintrag der Gasphase bilden sich mehrere Zirkulationsströmungen aus. Hingegen entsteht in der Injektorstraße bei einem Volumenstrom von 85 m³/h nur eine große Strömungswalze.

Bei den Ozonprofilen in Bild 56 zeigt sich, dass sich bei der Diffusorstraße das gelöste Ozon hauptsächlich oberhalb der Diffusoren befindet. Hingegen breitet sich durch die aufsteigenden Gasblasen und der dadurch mitgerissenen Flüssigphase in der Injektorstraße das Ozonprofil hauptsächlich im oberen Teil des Beckens aus.

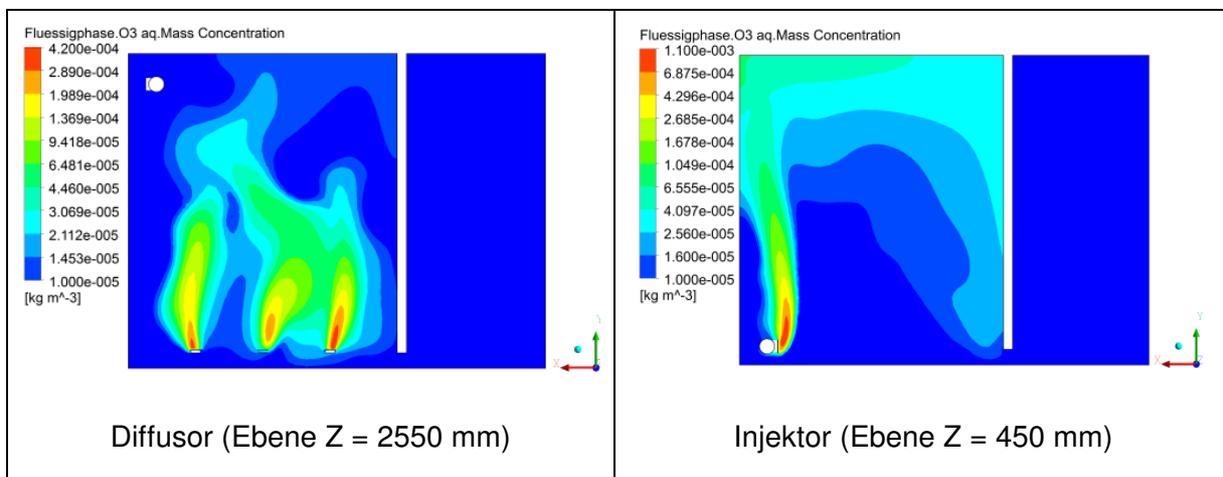


Bild 56: Ozonprofil gelöst der KA Duisburg-Vierlinden

Die Beckendraufsicht in einer Höhe von 2,5 m bestätigt, dass sich in der Diffusorstraße das Ozonprofil über dem Eintragungssystem der Gasphase ausbildet und schon weitestgehend auf halber Reaktorhöhe abgebaut ist. In der Injektorstraße breitet sich das Ozonprofil mit der Strömungswalze im Reaktor aus und ist an der Unterkante des unterströmten Wehres durch die organischen Wasserinhaltsstoffe aufgezehrt. Dadurch sind bei der Draufsicht auf den

Reaktor im ersten Kompartiment rechts und links Bereiche mit gelöstem Ozon vorhanden, die sich über die gesamte Beckenbreite erstrecken.

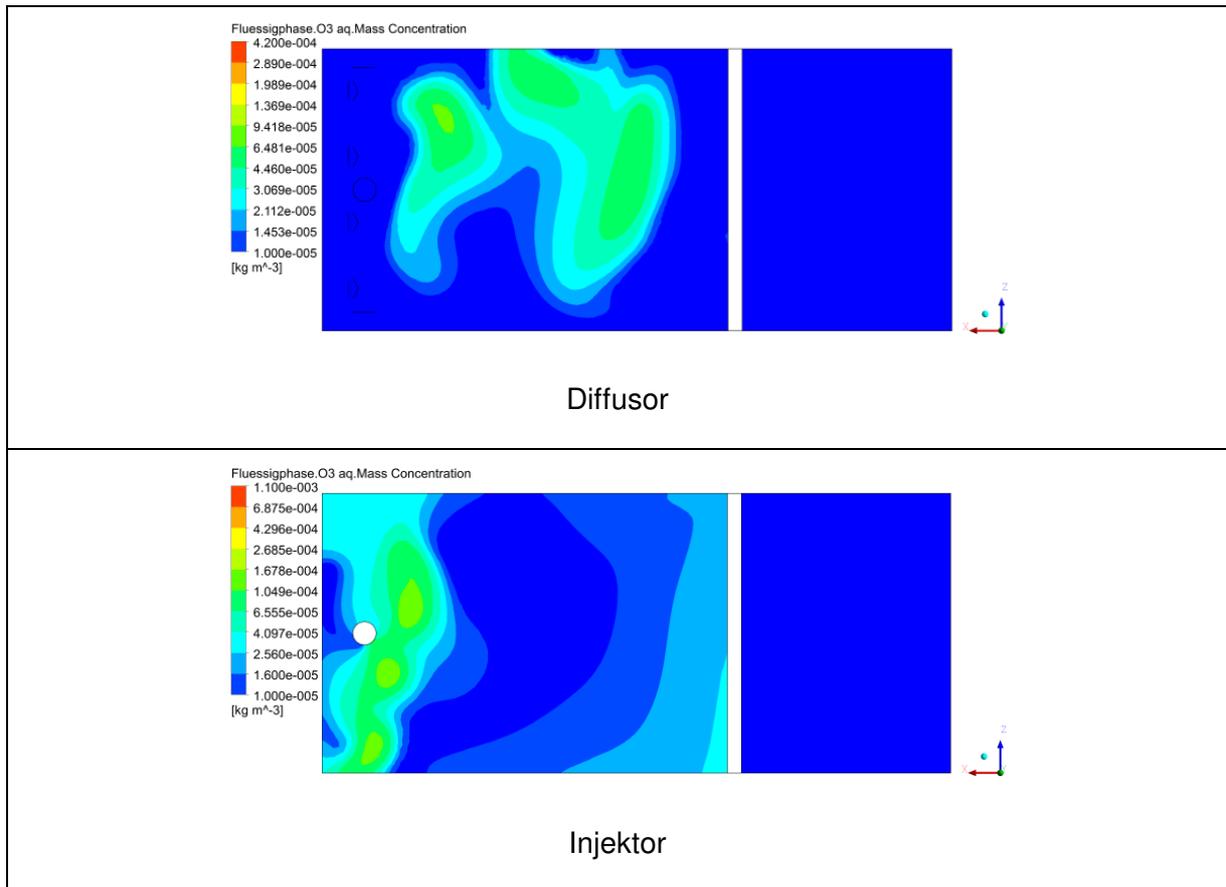


Bild 57: Ozonprofil gelöst der KA Duisburg-Vierlinden (Ebene Z = 2500 mm)

Bei dem Vergleich des Ozonprofils der Gasphase in Bild 58 zeigt sich, dass auf Grund des geringen Blasendurchmessers in der Injektorstraße von 0,5 mm und der damit verbundenen größeren Stoffaustauschfläche der Stoffübergang des Ozons von der Gas- in die Flüssigphase früher als in der Diffusorstraße abgeschlossen ist. Ein sehr geringer Teil an Ozon verbleibt dabei im austretenden Gasstrom ($< 0,1\ g/m^3$, s. Tabelle 20).

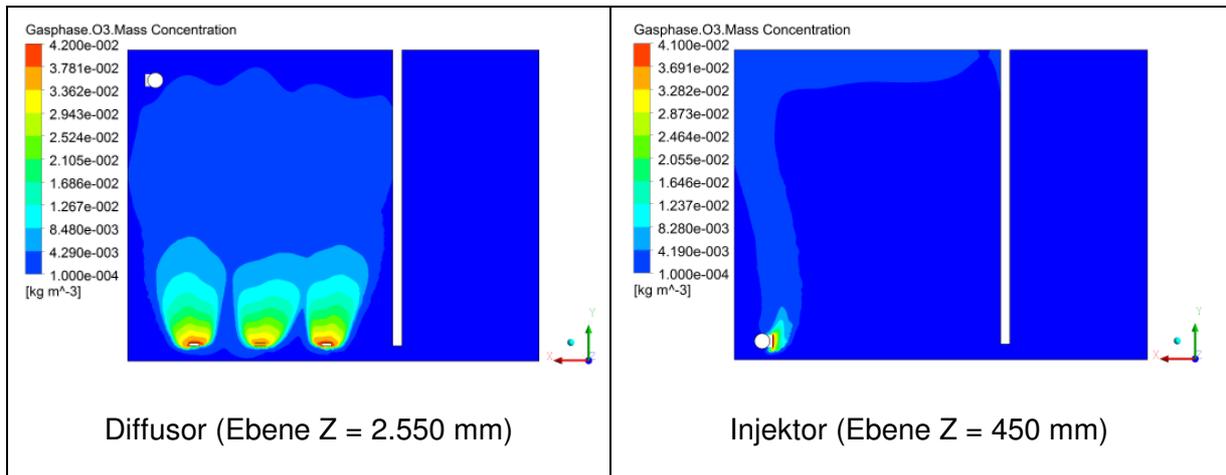


Bild 58: Ozonprofil Gasphase der KA Duisburg-Vierlinden

Diclofenac reagiert direkt nach dem Einströmen in den Reaktor mit dem gelösten Ozon in der Flüssigphase. Während diese Reaktionszone bei einer applizierten Ozonmenge von 2,41 mg/l in der Diffusorstraße gut erkennbar ist, scheint durch den gemeinsamen Eintrag von Flüssig- und Gasphase und des kleinen Blasendurchmessers in der Injektorstraße eine direkte Elimination nach dem Eintritt vorzuliegen.

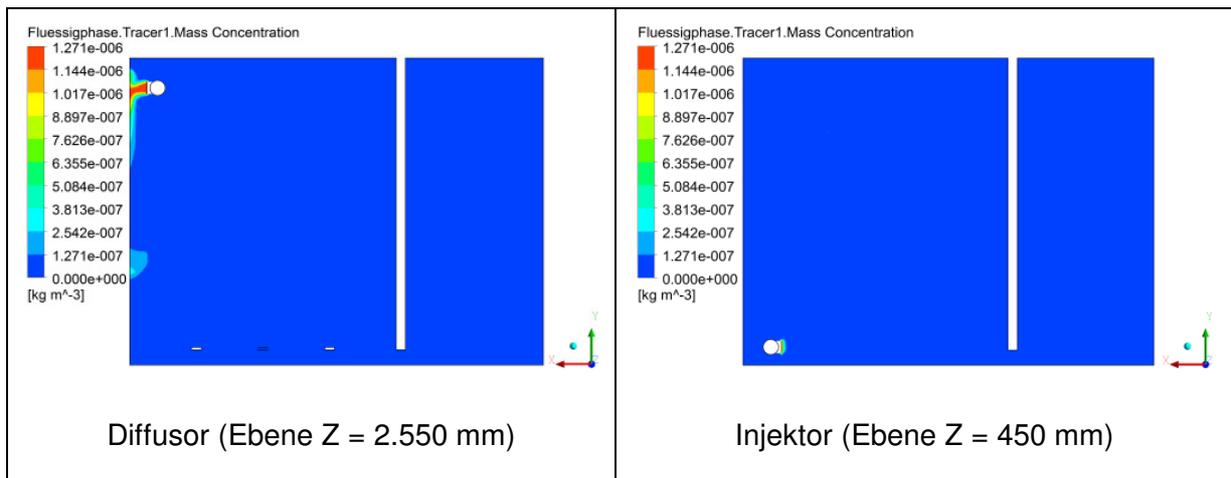


Bild 59: Diclofenac Konzentration der KA Duisburg-Vierlinden

Der mit Ozon mittelschnell reagierende Spurenstoff Metoprolol wird in beiden Straßen nicht vollständig eliminiert. In der Injektorstraße stellt sich kurz nach dem Eintritt in den Reaktor ein einheitliches Konzentrationsprofil ein. Ebenso liegt die Eliminationsrate der Injektor- über der der Diffusorstraße. Diese Betrachtung ist sowohl mit weiteren Simulationen als auch mit Messergebnissen aus Phase II zu bestätigen.

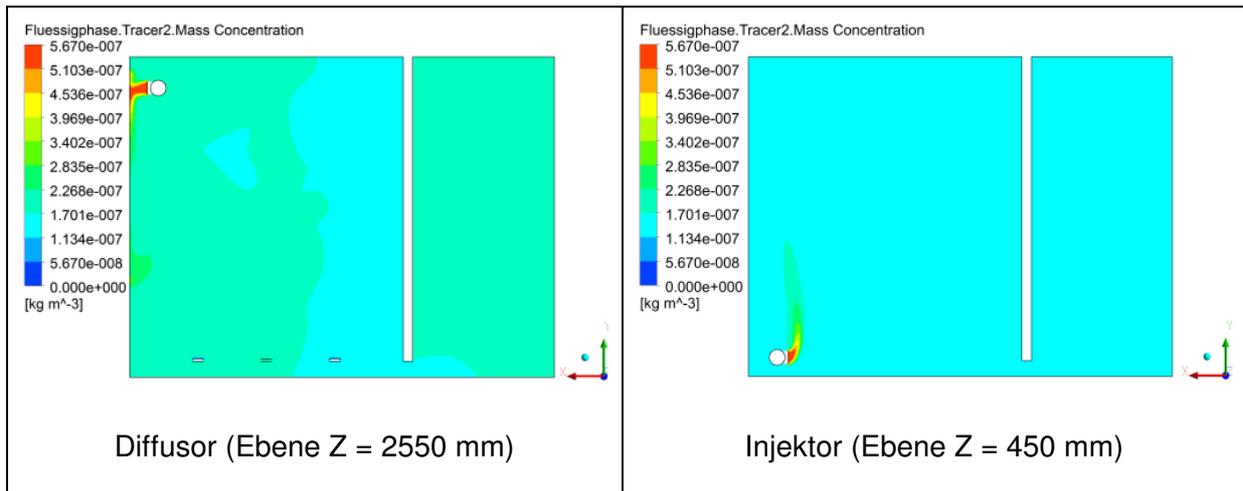


Bild 60: Metoprolol Konzentration der KA Duisburg-Vierlinden

Wie in dem Kapitel der Strömungssimulationen zu Bad Sassendorf beschrieben, bildet das Modell nur den direkten Reaktionsweg des Ozons mit den Spurenstoffen ab. Die Entstehung von Hydroxyl-Radikalen wird hierbei nicht berücksichtigt. Daher wird das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure in der Simulation der beiden Straßen nicht eliminiert. Die Anfangskonzentration von 796 ng/l wird, wie Bild 61 zeigt, nicht über die Kompartimente des Reaktors geringer.

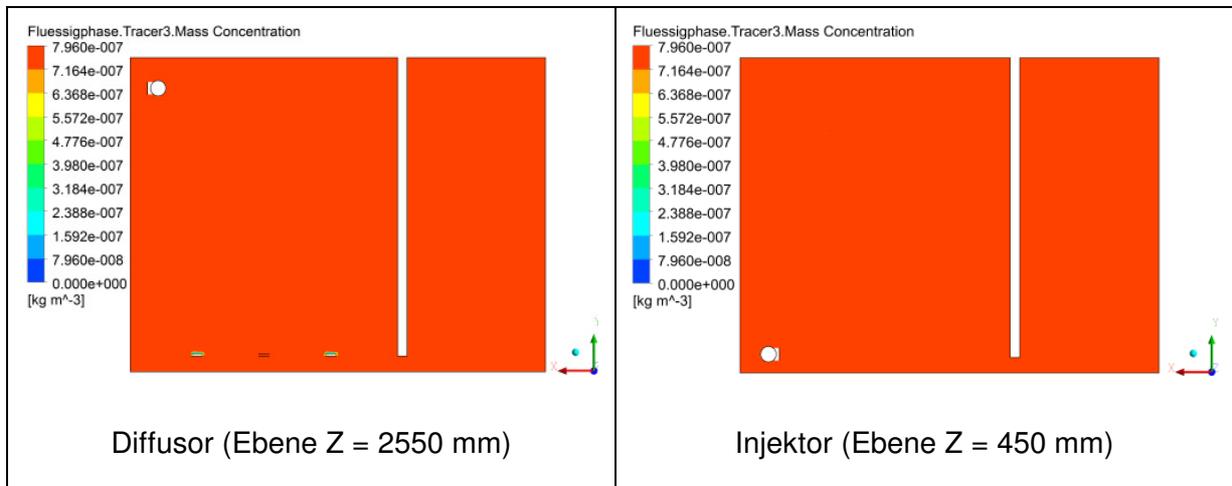


Bild 61: Amidotrizoesäure Konzentration der KA Duisburg-Vierlinden

Die Ergebnisse der Simulationen sind zusammenfassend in folgender Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Vergleich der Simulationsergebnisse mit Diffusor und Injektor der KA Duisburg-Vierlinden

Ergebnisse	Einheit	Diffusor	Injektor
Volumenstrom Flüssigphase	[m ³ /h]		85
Volumenstrom Gasphase	[m ³ /h]		5
Phasenanteil Flüssigphase	[-]	0,9997	0,9994
Konzentration Ozon im Gas	[g/m ³]	41,05	41,02
Konzentration Ozon im Offgas	[g/m ³]	0,07	0,08
Konzentration Ozon Ablauf	[mg/l]	3,1·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁵
verbrauchtes Ozon	[mg/l]	2,41	2,41
DOC	[mg/l]	5,5	5,5
Z _{spez}	[mg/mg]	0,44	0,44
Spurenstoff 1 (Diclofenac)	[%], [ng/l]	100 / 5	100 / 0
Spurenstoff 2 (Metoprolol)	[%], [ng/l]	68 / 180	76 / 136
Spurenstoff 3 (Amidotrizoesäure)	[%], [ng/l]	0,3 / 794	0,1 / 795

Bei Tabelle 20 handelt sich um vorläufige Simulationsergebnisse, die durch experimentelle Messdaten in Phase 2 zu kalibrieren und zu verifizieren sind. Ebenso gilt es die Annahme, die für die Simulation der Injektorstraße getroffen wurde, in Phase 2 des Forschungsvorhabens mit Hilfe von experimentellen Daten zu überprüfen und gegebenenfalls anzupassen.

3.3.2 Großtechnische Untersuchungsergebnisse

Nach Inbetriebnahme der Anlage Ende Mai 2011 wurden bereits einige Prozessanalysen (2 h- und 24 h-Mischproben) auf DOC, SAK₂₅₄ sowie die Spurenstoffe Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Sulfamethoxazol durchgeführt. Die Auswertung der Inbetriebnahmemessungen erfolgt in Phase 2. Ein Experiment bei einer kurzzeitigen Ozondosis von 20 mg O₃/l musste wegen erhöhter O₃-Werte im Ablauf abgebrochen werden.

3.3.3 Östrogenitätsmessung

Zur Steuerung der Abwasserbehandlungsanlage und insbesondere zur Anpassung der Ozondosis an die jeweilige Abwasserqualität sollten die Messsignale der Biosensoren zur summarischen Erfassung der Östrogenität evaluiert und optimiert werden. Hierzu wurden grundlegende Arbeiten für die Untersuchung zur Etablierung eines neuartigen Online-Messverfahrens zur summarischen Erfassung der Östrogenität auf der KA Duisburg-Vierlinden durchgeführt.

Grundlage für diese Arbeiten war das von der Fa. quo data GmbH vertriebene und zusammen mit dem Leibniz-Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung (IPK) entwickelte Messgerät EstraMonitor. Als mikrobielle Sensorkomponente wurde die transgene Hefe *Arxula adenivorans* verwendet. Diese besitzt ein Gen für den menschlichen Östrogenrezeptor hER α und die Erkennungssequenz für den Östrogenrezeptor kombiniert mit einem Reporter gen (phyK). Die gentechnisch veränderte Hefezelle (GVO) ist frei von genetisch mobilisierbaren Elementen und produziert bei Anwesenheit von östrogen aktiven Substanzen in der Wasserprobe das Enzym Phytase (s. Bild 62). Die anschließende Umsetzung des Substrates 4-Aminophenolphosphat (s. Bild 63) kann mit dem als autarkes, geschlossenes System konzipiertem EstraMonitor amperometrisch gemessen werden. Dieses wirkungsspezifische Messsignal kann zur Onlinemessung und somit zur Steuerung der Ozonierung verwendet werden.

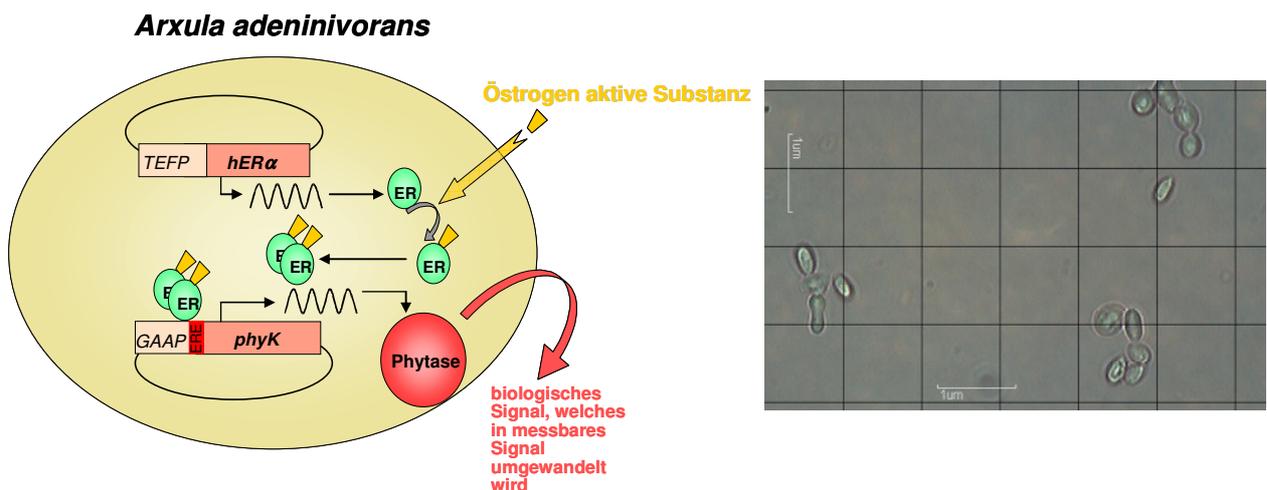


Bild 62: Schematische Darstellung der transgenen Hefezelle (Quelle IPK 2010) und mikroskopische Aufnahme von *Arxula adenivorans*

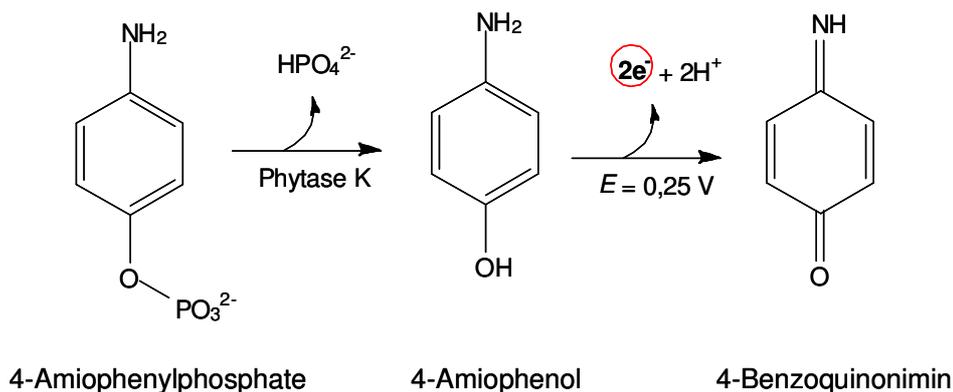


Bild 63: Schematischer Ablauf der chemischen Reaktion zur Erfassung des Messsignals

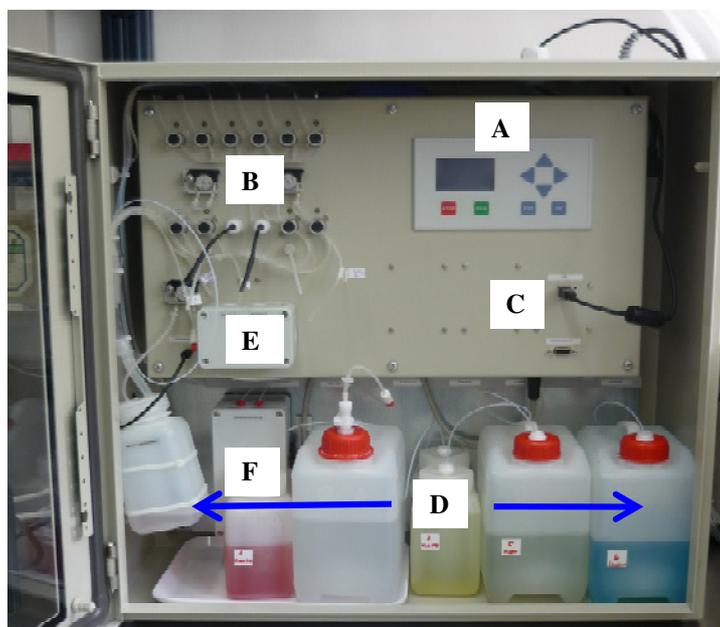


Bild 64: Ansicht des geschlossenen Kontainment des Estramonitor (A: Prozessor zur Steuerung und Wartung des Messgeräts; B: Pumpen-Modul zur Ver/Entsorgung der Messkammern; C: Verbindung zur externen Steuerung und Weiterleitung der Messwerte; D: Vorrats-/Entsorgungstanks; E: Temperierte Messkammer, Reaktionsgefäße mit Elektroden und Zu/Ab-Lauf; F: Thermische Abfallbehandlungseinheit)

Für den Einsatz des Estramonitor auf der KA Duisburg-Vierlinden wurden die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen mit der Genehmigungsbehörde und den Projektpartnern diskutiert, da dieser bzw. der Aufstellungsort nach Gentechnik-Sicherheitsverordnung (GenTSV) baulich und technisch der niedrigsten Sicherheitsstufe (S1) genügen muss. Auch wenn der GVO nach rechtlicher Definition nicht gefährlich für Mensch und Umwelt ist, mussten die Anforderungen für die Erstellung des Betriebsgebäudes in Duisburg-Vierlinden berücksichtigt werden. Für die Aufstellung des Estramonitors ist die Bezirksregierung

Düsseldorf zuständig, die auch das S1-Labor des IUTA genehmigt hat, in dem der EstraMonitor bisher evaluiert wurde. Die Anzeige bei der Genehmigungsbehörde für die Aufstellung des EstraMonitors in Duisburg-Vierlinden wurde vorbereitet und soll in Phase 2 durchgeführt werden.

Eine behördliche Auflage war die Installation und Validierung einer thermischen Abfallbehandlungseinheit zur internen Dekontamination im EstraMonitor. Hierzu wurde die Anzahl der koloniebildenden Einheiten, die bei der Inkubation der immobilisierten Hefezellen in dem geschlossenen System wachsen, bestimmt. Nachfolgend wurde diese Zellsuspension mit der im EstraMonitor integrierten Abfallbehandlungseinheit thermisch dekontaminiert. Alle Zellen konnten vollständig inaktiviert werden (s. Tabelle 21). Auch unter einem zusätzlich geprüften Worst-case-Szenario wurden alle Zellen inaktiviert. Es konnte eine levurozide Wirkung, d. h. eine Keimreduktion von 7-log-Stufen durch die thermische Behandlung erreicht werden. Die separate Sammlung der behandelten Abfälle im System und das geschlossene Kontainment gewährleisten somit, dass keine GVO freigesetzt werden können.

Tabelle 21: Anzahl der koloniebildenden Einheiten einer Doppelbestimmung (KBE) nach der thermischen Abfallbehandlung bei einer Eingangskonzentration von $1,4 \cdot 10^7$ KBE/mL

	1	2
Verdünnungsstufe für die Kultivierung	Anzahl der KBE	Anzahl der KBE
$1 \cdot 10^0$	0	0
	0	0
	0	0
	0	0
$1 \cdot 10^1$	0	0
	0	0

Vorbereitend auf die Aufstellung des EstraMonitors auf der KA Duisburg-Vierlinden wurden Labormessungen durchgeführt. Bild 65 zeigt das Ergebnis der amperimetrischen Messung mit dem EstraMonitor einer mit Ethinylestradiol dotierten wässrigen Probe. Ob die konzentrationsabhängige Differenz zur Steuerung der Ozonisierung eingesetzt werden kann, soll in Phase 2 untersucht werden.

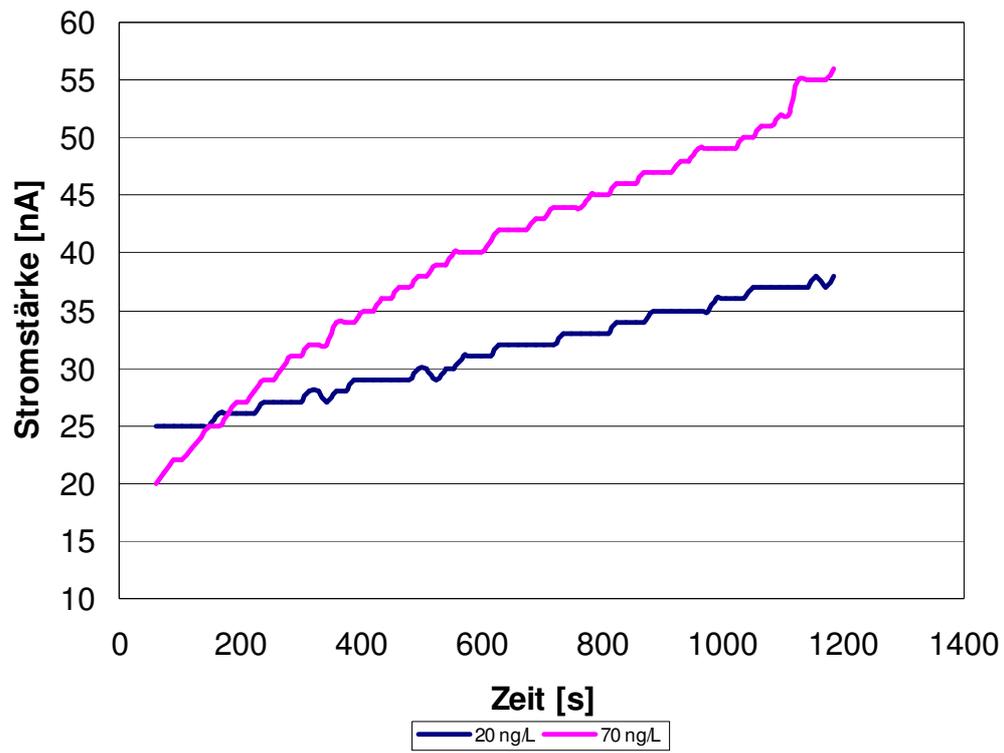


Bild 65: Ergebnis der elektrochemischen Messung mit dem EstraMonitor einer mit Ethinylestradiol dotierten wässrigen Probe

3.3.4 Steuerung

Neben den verschiedenen Ozoneintragssystemen werden in Duisburg-Vierlinden verschiedene Steuerungsstrategien für den Ozoneintrag untersucht. Organische Spurenstoffe sind bei der Erfassung des Summenparameters DOC in diesem enthalten. Daher soll in Duisburg-Vierlinden die DOC-gesteuerte Ozonzugabe untersucht werden. Hierzu wird die Rechengröße z (Verhältnis $\text{g O}_3/\text{g DOC}$) eingeführt. Für die DOC-gesteuerte O_3 -Zugabe steht auf der Anlage ein DOC-Online-Messgerät zur Verfügung. Versuche zur SAK-Wert-gesteuerten O_3 -Zugabe sind in Duisburg-Vierlinden nicht vorgesehen, es besteht vor Ort die Möglichkeit, durch einen direkten Vergleich von DOC-Online-Messwerten mit SAK-Online-Messwerten sowie durch den Vergleich von 2-Stunden-Mischproben der genannten Parameter Aussagen zur Korrelation zwischen SAK-Wert und DOC zu treffen. Der SAK-Wert soll hierbei analog zu den Versuchen in Bad Sassendorf bei einer Messwellenlänge von 254 nm gemessen werden.

Seit Anfang Juni 2011 werden erste Versuche mit einer zuflussproportionalen Steuerung der Ozonzugabe durchgeführt. Hierbei wurden bereits Versuche mit einer Ozondosis von 5 mg/l und 7 mg/l durchgeführt. Die Auswertung erfolgt in Phase 2.

4. Ausblick auf ausstehende Untersuchungen

4.1 KA Schwerte

Die zu untersuchenden Versuchseinstellungen zur PAK-Adsorption (C_{PAK} zwischen 5 und 20 mg/l; dynamischer Rezirkulationsbetrieb) wurden innerhalb der Phase 1 abgeschlossen. Die Ermittlung der Nitrifikations-/Denitrifikationsleistung erfolgte innerhalb der VE 4, da hier der maximale Effekt auf die Biozönose zu erwarten ist. Einzelne Ergebnisse dieser Untersuchungen lagen zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Schlussberichtes jedoch noch nicht vor und werden in Phase 2 aufgenommen.

Anschließend erfolgt innerhalb der Phase 2 die Inbetriebnahme der Ozonierungsanlage. Es ist vorgesehen, die Untersuchungen zum kombinierten Einsatz oxidativer und adsorptiver Verfahren den Untersuchungen zum alleinigen Einsatz oxidativer Verfahren vorzuziehen, da das bereits etablierte m_{PAK}/m_{BS} -Verhältnis in der Belebungsstraße 2 genutzt werden kann. Hierbei wird zur Wahl der optimalen Ozonzugabe auf die bereits vorliegenden Erfahrungen der Untersuchungen auf der KA Bad Sassendorf zurückgegriffen. Für beide Verfahrensvarianten (Kombination von PAK-Zugabe und Ozonierung sowie alleinige Ozonierung) erfolgt ebenfalls die Bestimmung der Nitrifikations-/Denitrifikationsleistung für die beiden Belebungsstraßen. Abschließend werden die Untersuchungen zur dosisabhängigen Ozonschädigung des belebten Schlammes durchgeführt. Die Untersuchungen werden zeigen, ob die Rezirkulation des mit PAK und/oder Ozon behandelten Kläranlagenablaufs in das Belebungsbecken positive oder negative Effekte auf die Umsatzleistung der Biozönose und damit auf die Reinigungsleistung der Kläranlage hat. Dies wird ein entscheidendes Kriterium zur Beurteilung der untersuchten weitergehenden Reinigungsverfahren sein. Die orientierenden Untersuchungen hinsichtlich der mikrobiologischen Aspekte werden jeweils gekoppelt an die Versuchseinstellungen weitergeführt. Die Bewertung des Einflusses des Rezirkulationsbetriebes zur Spurenstoffelimination auf die betrieblichen Aspekte erfolgt weiterhin.

Neben den großtechnischen Untersuchungen auf der KA Schwerte sind weitere halbtechnische Untersuchungen zur PAK-Adsorption auf der Halbtechnischen Kläranlage (HtK) Neuss des Landes NRW vorgesehen. Hierbei soll insbesondere der Einfluss der PAK-Dosierung auf die biochemischen Abbauprozesse näher untersucht werden. Hierzu werden stoffliche (NH_4-N) und hydraulische Stoßbelastungsuntersuchungen durchgeführt, die großtechnisch aufgrund von Anforderungen an Betriebssicherheit und Ablaufqualität nicht realisierbar sind.

Im großtechnischen Betrieb ist die Quantifizierung der Spurenstoffentnahme zwischen der reinen adsorptiven Stoffentnahme (PAK-Adsorptionsstufe) und dem Zusammenwirken der physikalisch/biologischen Stoffelimination (Belebungsstraße 2) nicht möglich. Aus diesem Grund sind zusätzliche Batch-Versuche (Zahn-Wellens-Test) geplant. Durch verschiedene Versuchsansätze ist damit eine Zuordnung der Signifikanz der Stoffentnahme zur Adsorptionsstufe oder der Belebungsstraße 2 möglich.

4.2 KA Bad Sassendorf

Im Weiteren sollen auf der KA Bad Sassendorf noch Versuche zur Ermittlung der optimalen Aufenthaltszeit, zur Ermittlung der maximalen Ozondosis und zur bedarfsgerechten Ozonzugabe, z. B. als Regelung über den Δ SAK-Wert, gefahren werden. Hintergrund ist die Beschreibung des Reaktionsverhaltens bei sich ändernden Prozessbedingungen. Aufbauend auf diesem Prozessverständnis sollen erfolgversprechende Regelungsstrategien versuchs-technisch bewertet werden. Insbesondere vor dem Hintergrund der DOC-basierten Steuerung des Ozoneintrages auf der KA Duisburg-Vierlinden sind vergleichende Untersuchungen auf der KA Bad Sassendorf geplant. Hierbei soll eine abschließende Bewertung der Effizienz von bedarfsorientierten Regelungsstrategien erfolgen. Durch eine angepasste Probenahme in kürzeren Zeitintervallen wird eine quantitative Einschätzung der Effizienz ermöglicht.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Simulationsstudien können optimale Eintragsszenarien definiert werden. Diese sollen versuchs- und messtechnisch in Phase 2 validiert werden. Hierzu bietet die Ozonanlage Bad Sassendorf die Möglichkeit, den Betrieb verschiedener Belüfterstränge gezielt zu variieren.

Darüber hinaus wird durch die gezielte Drosselung des Zulaufvolumenstromes, in Verbindung mit einer optionalen einstraßigen Betriebsweise der Ozonanlage, die Reaktionszeit weitgehend konstant gehalten. Damit sollen die Versuchsergebnisse mit Relevanz auf die Bemessung derartiger Anlagen gezielt ergänzt werden.

Die Untersuchung der Reinigungsleistung eines biologisch aktiven Nachbehandlungsteiches wird derzeit vorbereitet. Die versuchstechnische und analytische Bearbeitung wird sich dabei über das Ende der Phase 1 hin verlängern. Die Aus- und Bewertung der Ergebnisse ist Gegenstand der 2. Projektphase.

Die bereits etablierte Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt 10 des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen wird fortgeführt.

4.3 KA Duisburg-Vierlinden

Des Weiteren wird untersucht, inwieweit eine Steuerung im Versuchsbetrieb über die Östrogenität möglich ist, ansonsten ist eine mitlaufende Überwachung vorgesehen. Die aus der Überwachung gewonnenen Daten werden für Korrelationsanalysen mit der O₃-Zugabemenge, Aufenthaltszeit und Zuflusswassermenge, DOC Zulauf und DOC Ablauf und ggf. SAK-Werten verwendet. Durch diese Analysen soll der Zusammenhang zwischen verschiedenen Prozessbedingungen und der Östrogenität im Kläranlagenablauf erarbeitet werden. Eine Abschätzung über das Potential einer Steuerung über die Östrogenität wird so ermöglicht.

Als Regelgrößen der Ozonanlage in Duisburg-Vierlinden werden wie im Antrag beschrieben als Online-Größen herangezogen

- der DOC-Gehalt im Zu- und Ablauf,
- die Zulaufmenge und
- O₃ gelöst im Ablauf und O₃ im Offgas.

Aufbauend auf den Erfahrungen bei den bisherigen Versuchen in Bad Sassendorf ist zum Vergleich der Steuerungsstrategien eine größere Zahl von Spurenstoffanalysen vorgesehen. Um den Analyseaufwand gering zu halten, werden im Rahmen der Prozessanalytik nur die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol untersucht.

Ein wesentlicher Unterschied zu den Anlagen Schwerte und Bad Sassendorf besteht in der Regelung mit Hilfe eines DOC-Online-Messgerätes. Zusätzlich soll im Rahmen des Anlagenbetriebes ein direkter Vergleich zwischen einer SAK-Messung vergleichbar zu den Anlagen in Schwerte und Bad Sassendorf und der DOC-Messung erfolgen. Mit Hilfe des Vergleichs der Messgeräte sollen Erfahrungen bezüglich der Einsetzbarkeit und Betriebsstabilität der Messungen erhalten werden.

Ein weiteres Ziel ist es, die Effektivität der unterschiedlichen Ozoneintragssysteme Diffusor – Pumpe Injektor zu untersuchen. Diese Versuche sind nur in Duisburg-Vierlinden möglich, da hier zwei getrennte, autarke Straßen realisiert sind. Der Vergleich der damit verbundenen Abbauleistungen und des erforderlichen Energieeinsatzes wird einen Schwerpunkt der Untersuchungen in dieser Phase darstellen.

Der der Ozonierung in der Diffusorstraße nachgeschaltete Wirbelbettreaktor zur biologischen Nachbehandlung wird hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit bei der Elimination von Abbauprodukten untersucht. Dies kann mit der KA Bad Sassendorf verglichen werden, die

einen Schönungsteich als Nachbehandlungsstufe hat, sowie mit der KA Schwerte, wo beim Rezirkulationsverfahren das ozonierte Abwasser in das Belebtschlammssystem geführt wird.

Aufbauend auf den Erfahrungen bei den bisherigen Versuchen in Bad Sassendorf ist in Phase 2 zum Vergleich der Steuerungsstrategien an beiden Ozonanlagen eine größere Zahl von Spurenstoffanalysen vorgesehen. Um den Analyseaufwand gering zu halten, werden nur einige Leitparameter wie z. B. Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol untersucht.

Folgende Versuchseinstellungen sind vorgesehen:

1. Zunächst sollen beide Straßen parallel betrieben, und hierbei mengenproportional gesteuert so viel Ozon wie möglich in die Reaktoren eingebracht werden. Ziel ist zu ermitteln, wie viel Ozonzugabe überhaupt eingetragen werden kann, bis es zu Problemen mit erhöhten Ozonwerten im Ablauf oder zur Bromatbildung kommt. Es geht dabei nicht um ein kurzzeitig erreichbares Maximum, sondern um die Definition einer maximalen Ozondosis, die kontinuierlich eingetragen werden kann. Wenn die Anlage mit der maximalen Ozondosis stabil betrieben wird, können Proben auf Spurenstoffelimination untersucht werden.
2. Es sind Untersuchungen zur DOC-gesteuerten O_3 -Zugabe vorgesehen. Hierbei soll ebenfalls eine maximale dauerhaft zugebbare Ozondosis ermittelt werden. Als Regelparameter wird $z_{\text{spez.}}$ (= O_3 -Zugabe/DOC-Wert) gewählt.
3. Neben den maximal möglichen Ozondosen sind auch die geringen Dosen von Interesse im Hinblick auf eine kostenorientierte Dosierung. Wenn kein freies Ozon im Offgas und im Ablauf gemessen wird, ist dieser Wert erreicht. Für die Steuerungskonzepte „mengenproportional“ und „DOC-proportional“ sollen auch diese Ozondosen ermittelt werden.
4. In Anlehnung an die Versuche in Bad Sassendorf werden auch in Duisburg-Vierlinden für die o. g. Steuerungskonzepte die Sollgrößen der Ozondosen 2, 5, 7 mg/l eingestellt und die Anlage betrieben.
5. Außerdem ist eine Steuerung nach Restozonkonzentration in der Gasphase und in der wässrigen Phase im Ablauf des Reaktors vorgesehen. Diese Steuerungsstrategien werden analog zu den Anlagen Schwerte und Bad Sassendorf durchgeführt.
6. Des Weiteren wird untersucht, inwieweit eine Steuerung im Versuchsbetrieb über die Östrogenität möglich ist, ansonsten ist eine mitlaufende Überwachung vorgesehen. Die aus der Überwachung gewonnenen Daten werden für Korrelationsanalysen mit der O_3 -Zugabemenge, Aufenthaltszeit und Zuflusswassermenge, DOC Zulauf und

DOC Ablauf und ggf. SAK-Werten verwendet. Durch diese Analysen soll der Zusammenhang zwischen verschiedenen Prozessbedingungen und der Östrogenität im Kläranlagenablauf erarbeitet werden. Eine Abschätzung über das Potential einer Steuerung über die Östrogenität wird so ermöglicht.

Je nach Ergebnis der einzelnen Versuche können zusätzliche oder auch andere Strategien verfolgt werden.

Bei den verschiedenen Versuchseinstellungen sind generell Probenahmen im Zulauf zur Ozonanlage und im Ablauf der „Injektorstraße“ bzw. „Diffusorstraße“ möglich. Zusätzlich können Proben über fest installierte Probenahmestellen in den Becken (jeweils 3 im Beckenteil mit Ozon und 2 im Entgasungsteil der Straße, bzw. in der biologischen Nachbehandlung) der jeweiligen Behandlungsstraße gezogen werden. Im Laufe der Projektphase 3 werden in Abstimmung mit den beteiligten Laboren hier zusätzliche Probenahmen durchgeführt.

Für den Vergleich der Effektivität von Steuerungsstrategien (mengen-, DOC-proportional, Restozon gesteuert) und Ozoneintragssystemen (Diffusor/Injektor) sind verschieden umfangreiche Analysen durchzuführen. Die Analyse eines breiten Spektrums an Spurenstoffen, analog zum Intensivmonitoring, wird aus Kostengründen auf wenige Proben beschränkt.

Die Auswertung der Probenamen soll im Hinblick auf folgende Ziele erfolgen:

1. Vergleich der Ozoneintragssysteme Diffusor und Injektor
2. Vergleich der Steuerungsstrategien mengenproportional und nach DOC-Werten
3. Untersuchung des Wirbelbettreaktors auf noch enthaltene Restspurenstoffe, Restozon und auf Transformationsprodukte
4. Untersuchungen hinsichtlich der maximal applizierbaren Ozondosis bei den verschiedenen Ozoneintragssystemen und den Ozoneintragsstrategien

4.4 Anlagenübergreifend

Die bisherigen Ergebnisse und Erkenntnisse im Berichtszeitraum zeigen sehr gute Ansätze und Schritte, um die Verfahren zur weitergehenden Elimination von Spurenstoffen anhand praktischer Erfahrungen bewertbar zu machen. Aufgrund der zeitlichen Einschränkung der bisher beauftragten Arbeiten in der Phase 1 sind umfassende und gesicherte Ergebnisse aber noch nicht verfügbar. Dies gilt sowohl für die betrieblichen Erfahrungen, Steuer- und Einflussgrößen als auch für die Untersuchungsergebnisse zur Elimination der Spurenstoffe, die Wechselwirkungen mit dem biologischen Reinigungsprozess und die sonstigen Randbedingungen wie Energie- und Wartungsaufwand, Bildung von Nebenprodukten etc. sowie die hygienischen Parameter. In Phase 2 geht es nunmehr schwerpunktmäßig um eine Verbreiterung von einzusetzenden Verfahrenstechniken (Kombination von Ozon und Aktivkohle, Ozon im Rezirkulationsbetrieb, nachgeschaltete Verfahren) und um Verfahrensoptimierung (Ozoneintrag, Steuer- und Regelstrategien) sowie um eine Gesamtbewertung unter Einbeziehung der Ergebnisse der Phase 1.

Orientierende Untersuchungen zur hygienischen Bewertung

Im Rahmen der virologischen Messungen an der Kläranlage Schwerte wurden in dem Zeitraum vom 10.02.2011 bis 07.04.2011 insgesamt 30 Proben genommen und analysiert (weitere Proben liegen bis zum 14.6.2011 vor, diese sind zwar aufkonzentriert und extrahiert, allerdings noch nicht analysiert). Davon verteilen sich jeweils 10 Proben auf die Probenahmestelle 1 (Ablauf VK), Probenahmestelle 2 (NK 2) und Probenahmestelle 9 (NK 1). Der Zusammenhang zwischen Probenahmedatum und Versuchsphase ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Versuchsphasen, der x-Achsenbeschriftung (s. Bild 63) sowie des Probenahmedatums.

PN Datum	03.02.	10.02.	15.02.	22.02.	03.03.	10.03.	17.03.	24.03.	31.03.	06.04.
x-Achse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Versuchsphase	IP für VE I	UP VE II, cPAK=10mg/l			IP für VE III			UP VE III, cPAK=15mg/l		

Bei den Proben für die mikrobiologische Analytik handelt es sich jeweils um Stichproben mit einem Volumen von insgesamt 10 l, die nach Eingang im Labor mittels VIRADEL (*virus adsorption and elution*) Methode aufkonzentriert wurden. Im Anschluss wurde die DNA extrahiert und die Konzentration von humanen Adenoviren (HAdV) und humanen Polyomaviren (HPyV) mittels quantitativer Real-Time PCR bestimmt. Die Analyse weiterer Viren (Rotaviren, Norovirus GII und Enteroviren) steht noch aus. Die Konzentration der

Indikatorbakterien (*E. coli* und Enterokokken) wurde mittels MPN (*most probable number*) Test gem. EN ISO 9308-3 und EN ISO 7899-1 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Bild 63 zusammenfassend dargestellt. Aufgrund der geringen Probenanzahl aus den Versuchsphasen können keine statistisch fundierten Aussagen über die Wirkung von PAK auf die Konzentration von enteralen Viren und Indikatorbakterien gemacht werden. Es zeigt sich jedoch die Tendenz, dass die Zugabe von PAK, wenn überhaupt, die virale und bakterielle Belastung nur geringfügig reduziert. Der Reduktionsfaktor vom Zulauf VK bis NK 1 bzw. 2 beträgt sowohl bei den HAdV als auch bei den HPyV durchschnittlich $2 \log_{10}$. Die Konzentration für *E. coli* und Enterokokken wird während der Abwasseraufbereitung um durchschnittlich $2,5 \log_{10}$ reduziert. Detaillierte und abschließende Aussagen können jedoch erst nach vollständiger Messung aller viralen Parameter in allen Proben gemacht werden, da die Affinität gegenüber PAK je nach Virustyp sehr unterschiedlich sein kann. Zudem müssen verschiedene Faktoren (z. B. Zulaufmenge zur Kläranlage, Temperatur, Witterungsbedingungen und Schlammvolumenindex), die Einfluss auf die virale Belastung haben könnten, in die Analyse mit einbezogen werden.

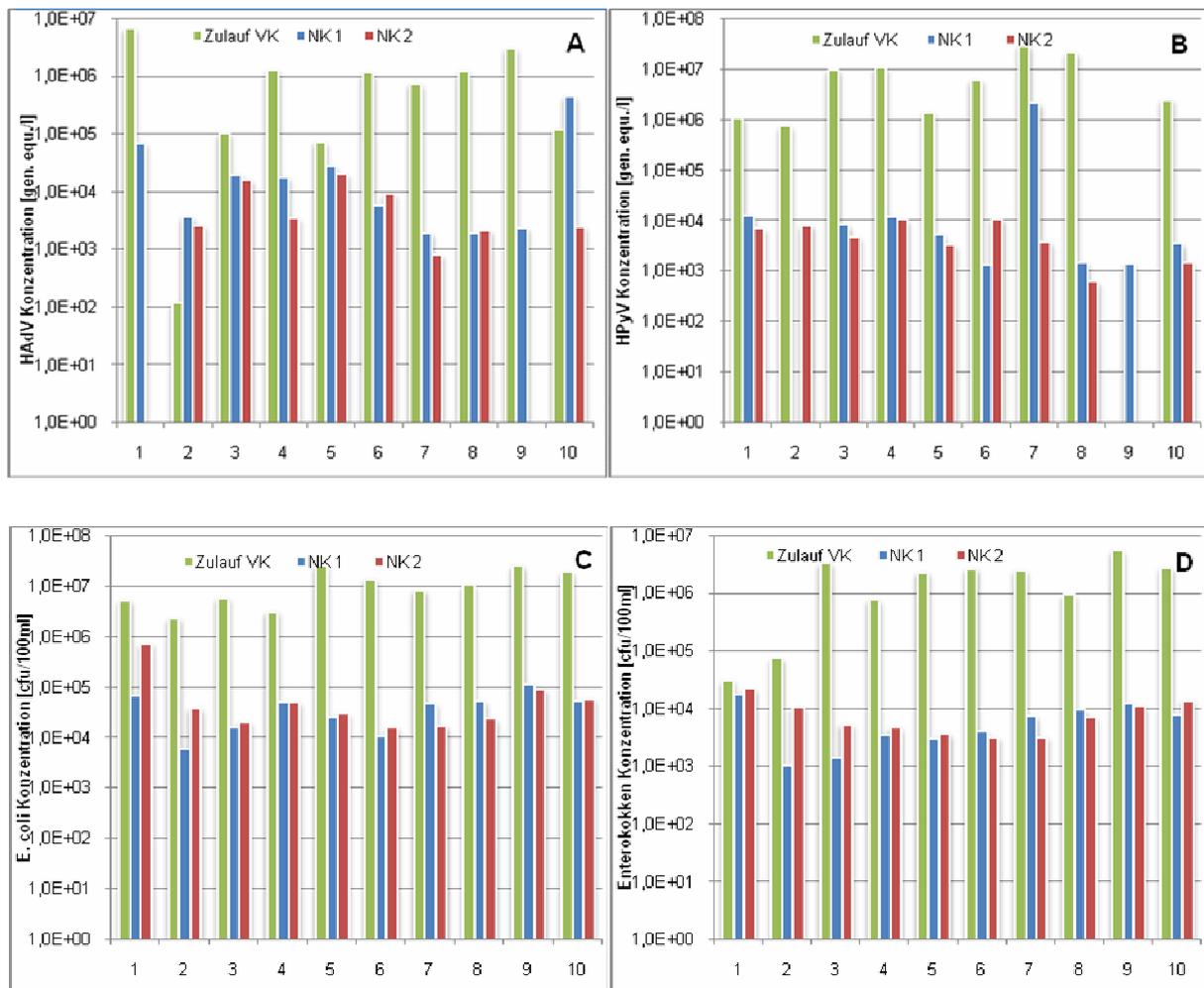


Bild 66: Untersuchung der Elimination von A) humanen Adenoviren, B) humanen Polyomaviren, C) *E. coli* und D) Enterokokken anhand von Stichproben bei unterschiedlichen PAK-Zugabemengen. Die Konzentration der Viren wird zwischen Zulauf VK und NK 1/2 um $2 \log_{10}$ die der Bakterien um $2,5 \log_{10}$ reduziert. Tendenziell wird durch die Zugabe von PAK weder die virale noch die bakterielle Belastung reduziert.
 1: Initialphase für VEII; 2-4: Untersuchungsphase VEII (cPAK: 10mg/l); 5-7: Initialphase für VEIII; 8-10: Untersuchungsphase VEIII (cPAK: 15mg/l); HAdV – humane Adenoviren; HPyV – humane Polyomaviren; pfu – plaque forming unit; cfu – colony forming unit

Entwicklung von technischen Empfehlungen

Zentrale Fragestellungen bei der Anwendung der Ozonierung und Aktivkohleadsorption betreffen daher:

- Leistungsfähigkeit,
- Bemessungs-, Planungs- und Betriebsparameter und -empfehlungen,
- Steuer- und Regelstrategien
- und die Wirtschaftlichkeit.

Für den möglichen zukünftigen Einsatz dieser Verfahren ist es wichtig, abgesicherte Erkenntnisse über deren Leistungsfähigkeit bei wechselnden Betriebsbedingungen zu be-

sitzen, Bemessungs- und Betriebsregeln zu kennen und erprobt, deren Wirtschaftlichkeit optimiert und unter Beweis gestellt zu haben und nach Möglichkeit die Verfahren in den Kläranlagenprozess zu integrieren, ohne wesentliche, zusätzliche Bausubstanz zur Suspensaentnahme oder Metabolitenreduktion realisieren zu müssen. Hierzu sollen allgemeingültige, praxisrelevante Empfehlungen abgeleitet werden, die die Anwendung der untersuchten weitergehenden Verfahren ermöglichen und hinsichtlich Aufwand und Nutzen bewertbar machen. Darüber hinaus werden weiterhin die Möglichkeiten zur Untersuchung von Sekundäreffekten der weitergehenden Verfahren, insbesondere hinsichtlich der Bildung von Transformationsprodukten (bzw. Metaboliten) bei der Ozonierung, geschaffen. Von daher ist ein enger Bezug zu den übrigen Einzelprojekten des Themenschwerpunkts der Ausschreibung gegeben.

Kommunikation

Neben einer Vernetzung der Einzelprojekte im Themenschwerpunkt „Arzneimittel und organische Spurenstoffe“ der Ausschreibung des MUNLV geht es nunmehr auch um eine gezielte Öffentlichkeitsarbeit, da bei derartigen Anlagen von einer hohen öffentlichen und politischen Wahrnehmung auszugehen ist. Es ist mit zahlenreichen fachlich und umweltinteressierten Besuchern zu rechnen, die Bevölkerung ist aber auch gezielt über die Arbeiten und Anlagen zu informieren, vorzugsweise durch Informationstage auf den Kläranlagen, durch gezielte Pressearbeit und die Organisation von fachlich geprägten Veranstaltungen.

5. Schlussbemerkungen

Die durchgeführten Untersuchungen und Arbeiten werden seitens der Bearbeiter als sehr wertvoll für die technische und naturwissenschaftliche Entwicklung sowie die fachlich als auch politisch geprägte Diskussion des Themenfeldes „Spurenstoffe im Wasserkreislauf“ angesehen. Dies hat sich auch während der Projektlaufzeit durch die zahlreichen Kontakte zu Wissenschaftlern, Behörden- und Politikvertretern, Anlagenbetreibern, Verbändevertretern und sonstigen Fachleuten, Entscheidungsträgern und Interessierten gezeigt. Die Arbeiten und bisherigen Ergebnisse zeichnen sich durch innovative Verfahrensentwicklung, wissenschaftliche Fortschritte und Absicherung sowie durch praxisrelevanten Erkenntnisgewinn aus. Die zur Bewertung der Elimination von Spurenstoffen bei der kommunalen Abwasserbehandlung notwendigen weiterführenden Arbeiten sind für Phase 2 geplant.

Die Mitglieder der „Arge Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ und alle Projektbeteiligten bedanken sich beim MKULNV für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten und das vertrauensvolle Verhältnis während der Projektlaufzeit, beim LANUV für die fachliche Begleitung und bei den zahlreichen Fachleuten – insbesondere aus den übrigen Teilprojekten – für die wertvollen Diskussionen, Anregungen und Hinweise während der Projektlaufzeit.

6. Literatur

- BAUS, C., SACHER, F., BRAUCH, H.-J. (2004):
Oxidation of Iodinated X-ray Contrast Media in Water Samples-Results of Laboratory-scale Experiments, Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 63-66.
- BENNER, J.; SALHI, E.; TERNES, T.; von GUNTEN, U. (2008):
Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Res.*, 42, 3003-3012.
- BOSCH, A. (1998):
Human enteric viruses in the water environment: a minireview. *Int Microbiol* 1, 191-6.
- ÇALIŞKAN, E., GÖKTÜR, S. (2010):
Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metrinidazole on Activated Carbon. *Separation and Science and Technol.*, 45, 244-255
- Chameides, W. L. (1984):
The photochemistry of a remote marine stratiform cloud. *J. Geophys. Res.* 89D: 4739-4755.
- CROMEANS, T. L., LU, X., ERDMAN, D. D., HUMPHREY, C. D. AND HILL, V. R. (2008):
Development of plaque assays for adenoviruses 40 and 41. *J Virol Methods* 151, 140-5.
- DWA (2000):
Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (Hrsg.), Ges. zur Förderung der Abwassertechnik e.V. (GFA), Hennef
- EAWAG (2009):
Schlussbericht Pilotversuch Regensburg, Ozonung von gereinigtem Abwasser
- GERBA, C. P., SOBSEY, M. D., WALLIS, C. AND MELNICK, J. L. (1975):
Adsorption of Poliovirus onto Activated Carbon in Wastewater. *Environmental Science and Technology* 9, 727731.
- GFA (HRSG.) (2010):
SCHWERPUNKT „Spurenstoffe – Risikobewertung“ KA Korrespondenz Abwasser, Abfall. (57) Nr. 2, Februar 2010. ISSN 1866-0029
- GOEBEL, A.; THOMSEN, A.; MCARDELL, C.; JOSS, A.; RIEGER, W. (2005):
Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 39, pp. 3981-3989.
- FERRO OROZCO, A., CONTRERAS, E., ZARITZKY, N. (2010):
Dynamic response of combined activated sludge-powdered activated carbon batch systems. *Chem. Engineer. Journal*, 157, 331-338
- FRIGON, D., ISAZADEH, S., (2011):
Evaluation of a new model for the reduction of excess sludge production by ozonation of return activated sludge: what solids COD fraction is affected. *Water Sci. Technol.*, 63, 156–163.
- FUKUHARA, T., IWASAKI, S., KAWASHIMA, M., SHINOHARA, O., ABE, I. (2006):
Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon. *Water Research* 40, 241-248.
- GUJER, W., HENZE, M., MINO, T., VAN LOOSDRECHT, M. (1999):
Activated Sludge Model No. 3, *Water Sci. Technol.*, 39, 183-193.

- HAMZA, I. A., JURZIK, L., STANG, A., SURE, K., UBERLA, K. AND WILHELM, M. (2009):
Detection of human viruses in rivers of a densely-populated area in Germany using a virus adsorption elution method optimized for PCR analyses. *Water Research* 43, 2657-68.
- HIGBIE, R. (1935):
The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during a short period of exposure, *Trans. A.I. Ch. E.*, 31, 365-389
- IFAK (2010):
SIMBA 6.3 - Software for Simulation of biological wastewater treatment. Institute for Automation and Communication e.V. (IFAK), Magdeburg.
- JANZEN, M. (2010):
Messung und Modellierung der internen Rückströmung von horizontal durchströmten, runden Nachklärbecken. Veröffentlichung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover, Heft 145.
- JIANG, P., CHEN, H-T., BABCOCK, R., STENSTROM, M. (2009):
Modeling Ozone Mass Transfer in Reclaimed Wastewater. *Water Envir. Reser.*, 81, 57-68.
- JOSS, A., ZABCZYNSKI, S., GÖBEL, A., HOFFMANN, B., LÖFFLER, D., MCARDELL, C., TERNES, T., THOMSEN, A., SIEGRIST, H. (2006):
Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.*, 40, 1686-1696.
- JURZIK, L., HAMZA, I. A., PUCHERT, W., UBERLA, K. AND WILHELM, M. (2010).
Chemical and microbiological parameters as possible indicators for human enteric viruses in surface water. *Int J Hyg Environ Health* 213, 210-6.
- KAVANAUGH, M. C., TRUSSELL, R. R. (1980):
Design of aeration towers to strip volatilecontaminants from drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.* 72: 684-692.
- KOCH, G.; KÜHNI, M.; GUJER, W.; SIEGRIST, H. (2000):
Calibration and Validation of Activated Model No. 3 for Swiss Municipal Wastewater, *Wat. Res.*, 34, 3580-3590
- LANGERGRABER, G., ALEX, J., WEISSENBACHER, N., WOERNER, D., AHNERT, M., FREHMANN, T., HALFT, N., HOBUS, I., PLATTESM M., SPERING, V. (2007):
Generation of diurnal variation for influent data for dynamic simulation. 10th IWA Specialised Conference on Design, Operation and Economics of large Wastewater Treatment Plants, 09.-13. September, Wien.
- LANGLAIS, B., D.A. RECKHOW, BRINK, D.R. (1991):
Ozone in Water Treatment: Application and Engineering. AWWA Research Foundation and Lewis Publishers.
- LEE, C. H. AND KIM, S. J. (2008):
Molecular detection of human enteric viruses in urban rivers in Korea. *J Microbiol Biotechnol* 18, 1156-63.
- LIM, M. Y., KIM, J. M., LEE, J. E. AND KO, G. (2010):
Characterization of ozone disinfection of murine norovirus. *Appl Environ Microbiol* 76, 1120-4.
- LODDER, W. J. AND DE RODA HUSMAN, A. M. (2005):
Presence of noroviruses and other enteric viruses in sewage and surface waters in The Netherlands. *Appl Environ Microbiol* 71, 1453-61.
- LÜDEMANN, N. (2011):
Study on application of powdered activated carbon for advanced elimination of micro pollutants in municipal waste water treatment plants. Master-Thesis an der Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Siedlungswasser- und Abfallwirtschaft, Essen.

- MATHWORKS (2010):
The Mathworks, Matlab/Simulink Version 11, MA, USA.
- MURRAY, B. K., OHMINE, S., TOMER, D. P., JENSEN, K. J., JOHNSON, F. B., KIRSI, J. J., ROBISON, R. A. AND O'NEILL, K. L. (2008):
Virion disruption by ozone-mediated reactive oxygen species. *J Virol Methods* 153, 74-7.
- NÖTHER, T. (2009):
Zur Ozonierung von Spurenstoffen in Abwasser, Dissertation, Technische Universität Dortmund.
- NÖTHER, T.; LAUNER M.; FAHLENKAMP H.; VON SONNTAG C. (2010):
Computer-Assisted Determination of Reaction Parameters for the Simulation of Micropollutant Abatement in Wastewater Ozonation, *Ozone Sci. Eng.*, 32:424–429
- ORT, C., SCHAFFNER, W., GIGER, W., GUJER, W. (2005):
Modelling stochastic load variations in sewer systems. *Water Sci. Technol.*, 52, 113–122.
- PINNEKAMP, J. (HRSG.) (2011):
ZUKUNFTSFÄHIGE WASSERWIRTSCHAFT – KOSTENEFFIZIENT UND ENERGIEBEWUSST.
GEWÄSSERSCHUTZ WASSER ABWASSER, Band 223, Aachen. ISBN 978-3-938996-29-4
- PLÓSZ, B., LENKES, H., THOMAS, K. (2010):
Impacts of Competitive Inhibition, Parent Compound Formation and Partitioning Behavior on the Removal of Antibiotics in Municipal Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 734-742.
- PUSCH, D., IHLE, S., LEBUHN, M., GRAEBER, I. AND LOPEZ-PILA, J. M. (2005):
Quantitative detection of enteroviruses in activated sludge by cell culture and real-time RT-PCR using paramagnetic capturing. *J Water Health* 3, 313-24.
- RANTA, J., HOVI, T. AND ARJAS, E. (2001):
Poliovirus surveillance by examining sewage water specimens: studies on detection probability using simulation models. *Risk Anal* 21, 1087-96.
- SCHÄRER, M. (2011):
State of the art: Evaluation and relevance of micropollutants. Vortrag anlässlich des Deutsch/Niederländischen Erfahrungsaustausches "New approaches of emission reduction measures for emerging compounds in wastewater" des Clusters ExzellenzNRW und des Clusters UmwelttechnologienNRW mit der STOWA/NL, 11.4. 2011, Düsseldorf
- SCHUMACHER, J. (2006):
Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagen. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- SCHWARZENBACH, R., GSCHWEND, P., IMBODEN, D. (2003):
Environmental Organic Chemistry. J. Wiley & Sons, Hoboken, ISBN 0-471-35750-2.
- SEIN, M. M., ZEDDA, M., TUERK, J., SCHMIDT, T. C., GOLLOCH, A., von SONNTAG, C. (2008):
Oxidation of Diclofenac with Ozone in Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6656–6662.
- SEO, G. T., SUZUKI, Y. AND OHGAKI, S. (1996):
Biological powdered activated carbon (BPAC) microfiltration for wastewater reclamation and reuse. *Desalination* 106, 39-45.
- SHIN, G. A. AND SOBSEY, M. D. (2003):
Reduction of Norwalk virus, poliovirus 1, and bacteriophage MS2 by ozone disinfection of water. *Appl Environ Microbiol* 69, 3975-8.
- SKRABER, S., GASSILLOUD, B. AND GANTZER, C. (2004):
Comparison of coliforms and coliphages as tools for assessment of viral contamination in river water. *Appl Environ Microbiol* 70, 3644-9.

TAKÁCS I., PATRY, G., NOLASCO, D. (1991):

A dynamic model of the clarification-thickening process. *Water Res.*, 25, 1263-1271.

THALER, S. (2011):

Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf – Politischer Workshop der DWA in Berlin.
KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, (58) Nr. 5, Seite 426 bis 433

VAN DEN BERG, H., LODDER, W., VAN DER POEL, W., VENNEMA, H. AND DE RODA HUSMAN, A. M. (2005):

Genetic diversity of noroviruses in raw and treated sewage water. *Res Microbiol* 156, 532-40.

WICHERN, M. (2010):

Simulation biochemischer Prozesse in der Siedlungswasserwirtschaft. Oldenbourg
Industrieverlag GmbH, ISBN-13: 978-38356-3179-3

ZHANG, J. (2006):

An Integrated Design Approach for Improving Drinking Water Ozone Disinfection Treatment Based on Computational Fluid Dynamics. Ph. D. thesis, University of Waterloo, Ontario.

7. Autorenverzeichnis

Autor(in)	bearbeitete(s) Kapitel inkl. der entsprechenden Anhänge
Börgers, A.:	2. / 3.1.4 / 3.2.2 / 3.3.2
Fahlenkamp, H.:	3.2.1 / 3.3.1
Gehring, T.:	3.1.2 / 3.1.3
Grünebaum, T.:	1. / 4.4 / 5.
Haun, E.:	3.1.4.
Herbst, H.:	3.2 / 3.2.2 / 3.2.3 / 3.3 / 3.3.2 / 3.3.4 / 4.2 / 4.3 / 4.4
Herr, J.:	3.1.1
Jurzik, L.:	4.4
Kazner, C.:	3.1.1
Keysers, C.:	3.1 / 3.1.2 / 3.1.4 / 4.1 / 4.4
Klopp, R.:	2. / 3.1.4 / 3.2.2
Launer, M.:	3.2.1 / 3.3.1
Lippeverband, diverse:	3.2 / 3.2.2 / 3.2.3 / 3.3 / 3.3.2 / 3.3.4 / 4.2 / 4.3 / 4.4
Lorenz, G.:	3.1.4 / 4.1
Lübken, M.:	3.1.2 / 3.1.3
Portner, C.:	3.3.3
Schmidt, J.:	3.2 / 3.2.2 / 3.2.3 / 3.3 / 3.3.2 / 3.3.4 / 4.2 / 4.3 / 4.4
Schröder, H.F.:	2. / 3.1.4 / 3.2.2
Thöle, D.:	3.1.4 / 4.1
Türk, J.:	2. / 3.1.4 / 3.2.2 / 3.2.3 / 3.3 / 3.3.2 / 3.3.3 / 3.3.4 / 4.3
Wichern, M.:	3.1.2 / 3.1.3
Wolter, S.	3.1.4

8. Anhang

Anhang 2.1 Kurzbeschreibungen der Analysenmethoden

1. Moschusverbindungen (KL)

Geräte

- Gaschromatograph 3400 & MS Saturn 2000, Fa. Varian

Probenvorbereitung und Flüssig-flüssig Extraktion

- 250 ml der Probe mit Millipore Wasser auf 1 l auffüllen
- Zugabe von 50 µl internem Standard: Moschus-Xylol D15 / PCB 209 und 10 µl n-Hexan
- Extraktion in 1 h mit 1000 U/min auf dem Magnetrührer
- Entnahme der organischen Phase mittels Mikroseparator
- Eindampfung auf 1 ml

GS-MS Bedingungen

- Injektor (1079 Varian): Start 60 °C,
mit 200 °C/min auf 300 °C, 25 min halten
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 1 min halten
mit 30 °C/min auf 170 °C, 2 min halten
mit 3 °C/min auf 200 °C,
mit 30 °C/min auf 300 °C, 10 min halten
- Trägergas: Helium, mit einem Fluss von 14 psi
- MS Saturn 2000: Trap 230 °C
Transferline 270 °C
Manifold 80 °C
- Kapillartrennsäule: Agilent J&W DB-5MS;
Länge 30 m; I.D = 0,25 mm; df = 0,25 µl

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
Cashmeran	191	173
Celestolide	229	244
Phantholide	229	
Moschus-Ambrette	253	219
Traseolide	215	
Galaxolide	243	213
Moschus-Xylol	282	265
Tonalide	243	201
Moschus-Mosken	263	221
Moschus-Tibeten	251	
Moschus-Keton	279	202
PCB 209	498	428

2. Phosphorflammschutzmittel (KL)

Geräte

- Autotracesystem, Fa. Caliper
- Thermo Scientific Trace GC, Fa. Thermo Fisher
- Merlin Septumkopf
- Thermo Scientific DSQ II Quadrupolmassenspektrometer, Fa. Thermo Fisher

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter um Schwebstoffe zu entfernen
- Abmessen von 1000 ml Probe
- Zugabe 100µl internen Standard (D27-Tributylphosphat, 1mg/l in Ethylacetat)
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Macherey & Nagel HR-P 200 mg
- Extrakte bei 40°C im Stickstoffstrom auf 1 ml einengen und Überführung in GC-Vial

GS-MS Bedingungen

- Injektor (1079 Varian): 250 °C, 2 µl Splitlessinjection
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 3 min halten,
mit 12 °C/min auf 200 °C,
mit 10 °C/min auf 250 °C, 5 min halten
mit 10 °C/min auf 300°C, 10 min halten
- Trägergas: Helium, mit einem Fluss von 14 psi
- Kapillartrennsäule: Trennkapillare SGE HT 8; 50 m Länge; 0,22 mm ID;
0,25 µm FD
- Transferlinietemperatur: 300 °C

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifizierungsmassen [m/z]	Besonderheiten
Triethylphosphat	99(+127+155)	
Tripentylphosphat	99(+141)	
Tributylphosphat	99+155+211	
Tris(2-chlorethyl)phosphat	249+251+143	
Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	99+125	Isomerengemisch
Tris(dichlorisopropyl)phosphat	99+191	
Tris(2-butoxyethyl)phosphat	299+399+199	
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	99+113	
Triphenylphosphat	325+326	
Tritolylphosphat	261+197+368	Isomerengemisch

Die Quantifizierung erfolgt nach der Methode des internen Standards. Als interner Standard wird D27-Tributylphosphat eingesetzt; Quantifizierung über der Massen m/z 103, 167, 231.

3. Nichtionische Röntgenkontrastmittel (KL)

Geräte

- Autotracesystem, Fa. Caliper
- TSQ Quantum Ultra, Fa. Thermo Fisher Scientific
- HPLC_System 1100, Fa. Agilent Technologies

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Abmessen von 10 bis 500 ml Probe (je nach erwarteten Konzentrationen), Auffüllen mit Millipore Wasser auf 500 ml
- Einstellung von pH 6 mittels Essigsäure
- Zugabe von 50µl Iopamidol-D3 (10mg/l) als internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels 200 mg Isolute ENV+, 3 ml
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom zur Trockne einengen
- Aufnahme des Rückstands mit 1 ml MeOH/Wasser (5/95)

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser (5 % MeOH, 0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B MeOH (0,1 % Ameisensäure)
- HPLC-Gradient
 - 0 min 100 % A
 - 5 min 100 % A
 - 8 min 5 % A
 - 9 min 5 % A
 - 9,5 min 100 % A
 - 14 min 100 % A
- Säulentemperatur 50 °C
- Flussrate 0,3 ml/min
- Trennsäule Synergi 4µ Hydro, 150x2mm (Phenomenex)
- Injektionsvolumen 20 µl

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q₁ [m/z]	Q₃ [m/z]	Q₃ [m/z]
lohexol	822	804	375
lomeprol	778	405	532
lopamidol	778	559	387
lopromid	792	573	559
loversol	808	589	433

4. Amidotrizoesäure (KL)

Geräte

- Autotracesystem, Fa. Caliper
- TSQ Quantum Ultra, Fa. Thermo Fisher
- HPLC_System 1100, Fa. Agilent

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Abmessen von 10 bis 500 ml Probe (je nach erwarteten Konzentrationen), Auffüllen mit Millipore Wasser auf 500 ml
- Einstellung von pH 2 mittels Salzsäure
- Zugabe von 50µl Amidotrizoesäure-D6 (10mg/l) als internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels 200 mg Isolute ENV+, 3 ml
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom zur Trockne einengen
- Aufnahme des Rückstands mit 1 ml MeOH/Wasser (5/95)

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser (5 % MeOH, 0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B MeOH (0,1 % Ameisensäure)
- HPLC-Gradient
 - 0 min 100 % A
 - 5 min 100 % A
 - 8 min 5 % A
 - 9 min 5 % A
 - 9,5 min 100 % A
 - 14 min 100 % A
- Säulentemperatur 50 °C
- Flussrate 0,3 ml/min
- Trennsäule Synergi 4µ Hydro, 150x2mm (Phenomenex)
- Injektionsvolumen 20 µl

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifizier		Qualifizier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Amidotrizoesäure	632	361	233

5. Desinfektionsmittel und Medikamente (KL)

Geräte

- Autotracesystem, Fa. Caliper
- Gaschromatograph CP3800/MS Saturn2200, Fa. Varian

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter um Schwebstoffe zu entfernen
- Abmessen von bis zu 1000 ml Probe
- Zugabe von 200 µl des Internen Standards (Diclofenac D4, Mecoprop D3 und 3,4-DCB) conc. 1 mg/l
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels 200 mg Strata-X-C (33µ), 3 ml Fa. Phenomenex
- Extrakte bei 40 °C im Stickstoffstrom 1 ml zur Trockne einengen
- Aufnahme des Rückstandes mit 200 µl Ethylacetat
- Zur Derivatisierung Proben mit 140 µl Diazomethan versetzen und 1h dunkel stellen
- Beendigung der Reaktion durch Versetzen der Lösungen mit 40 µl einer 10%-igen Essigsäurelösung in Aceton und Überführung in GC-Vial

GS-MS Bedingungen

- Injektor (1079 Varian): 60 °C (1 min) 200°C/min 290 °C (46 min)
2,5 min splitless
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 2,5 min halten,
mit 8 °C/min auf 290 °C, 15 min halten
- Kapillartrennsäule: DB-ms 30m,0,25 mm I.D., 0,25 µm DF (Fa.Agilent)
- Transferlinetemperatur: 270 °C

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
2-Phenylphenol	170	169
3,4-DCB	204	173
Benzymparaben	135	77+92
Bromochlorphen	454	
Butylparaben	152	135
Carprofen	287	228
Clofibrinsäure	228	128
Fenoprofen	256	197
Gemifibrocil	143	107
Hexachlorphen	434	189+191
Ibuprofen	177	161
Indometazin	371	139
Indoprofen	295	236
Ketoprofen	269	209
Naproxen	244	170
Niclosamid	169	
Tetrabromo-o-cresol	438	423+425
Tolbutamid	155	120+121
Tolfenaminsäure	275	
Triclosan	302	

6. Arzneimittel (IUTA)

Geräte

- Gilson GX 281 System (SPE), Fa. Gilson
- HTS PAL Autosampler, Fa. CTC
- 1100 HPLC, Fa. Agilent Technologies
- API 3000 Massenspektrometer, Fa. AB Sciex

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Glasfaserfilter (1 µm) zur Entfernung von Schwebstoffen
- Abmessen von 1000 ml Probe
- Einstellung von pH 3 mittels Salzsäure
- Zugabe von internem Standard (Ibuprofen-d3, Cyclophosphamid-d6, ¹³C6-Sulfamethazine, Diclophenac-d4, ¹³C3-Ciprofloxacin)
- Anreicherung am Gilsonsystem
- Festphasenextraktion mittels Phenomenex Strata XL (500 mg/6 ml)
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 1 ml Wasser (95 %) / Acetonitril (5 %) mit jeweils 0.1% Essigsäure

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 0,1 % Ameisensäure
- Eluent B Acetonitril mit 0,1 % Ameisensäure
- HPLC-Gradient 0 min 95 % A
- 2 min 95 A
- 6 min 70 % A
- 10 min 70 % A
- 15 min 5 % A
- 19 min 5 A
- 19,5 min 95 % A
- 25 min 95 % A
- Säulentemperatur 35 °C
- Flussrate 0,35 ml/min
- Trennsäule Phenomenex Synergi 4u Polar-RP 80A (150 mm x 2 mm, 4 µm)
- Injektionsvolumen 50 µl

- Ionenquelle 450 °C
- Ionisierungsspannung neg: -4500 V
- pos: 5000 V
- Ionisierung ESI neg und ESI pos

Quantifizierungsmassen im negativen Messmodus

Substanz	Quantifizier	
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Acetylsalicylsäure	179	137
Bezafibrat	360	274
Cefuroxim	423	207
Clofibrinsäure	213	127
Diclofenac	294	250
Ibuprofen	205	161
Metotrexat	453	324

Quantifizierungsmassen im positiven Messmodus

Substanz	Quantifizier		
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Qualifizier Q ₃ [m/z]
Acetyl-Sulfadiazin	293	198	134
Acetyl-Sulfamerazin	307	134	65
Acetyl-Sulfamethazin	321	198	156
Acetyl-Sulfamethoxazol	307	65	112
Allopurinol	137	110	94
Amoxicillin	366	114	207
Antipyrin/Phenazon	189	77	104
Azithromycin	750	592	83
Bendroflumethiazid	422	91	271
Bisoprolol	327	116	74
Carbamazepin	237	194	192
Ciprofloxacin	332	288	314
Citalopram	325	109	262
Clarithromycin	749	158	590
Cyclophosphamid	261	140	233
Erythromycin	735	158	576

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Fenofibrinsäure	319	233	139
Furosemid	331	81	53
Gemcitabin	264	112	95
Ifosfamid	261	92	154
Ketoprofen	255	105	209
Megastrol	385	267	325
Metoprolol	268	116	77
Metronidazol	172	128	82
Naproxen	231	115	185
Norfloxacin	320	276	233
Ofloxacin	362	318	260
Oxcarbazepin	253	180	235
Paracetamol	152	110	65
Propranolol	260	116	182
Propylphenazon	231	189	56
Roxithromycin	838	158	116
Simvastatin	419	199	243
Sotalol	273	213	133
Sulfadiazin	251	156	92
Sulfamethazin	279	92	185
Sulfamethizol	271	156	92
Sulfamethoxazol	254	156	92
Tamoxifen	372	72	70
Tramadol	264	58	91
Trimethoprim	291	230	123
Venlafaxin	279	58	78

7. Pharmaka (ISA)

Geräte

- Autotrace SPE Workstation, Fa. Zymark
- Orbitrap LC/MS-System, Fa. Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard:
- Sulfamethoxazol-d4, Benzotriazol-d4, Metprolol-d7, Carbamazepin-d10,
- Diclofenac-d4
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Fa. Waters
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1% Essigsäure
- Eluent B Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1% Essigsäure
- HPLC-Gradient 0 min 80 % A
 12 min 10 % A
 22 min 10 % A
 23 min 80 % A
 30 min 80 % A
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Hypersil Gold aQ 125x2.1 5µm
- Injektionsvolumen 10 µl

- Ionisierung APCI positiv und negativ

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifizierungsmasse [M + H] ⁺	Quantifizierungsmasse [M - H] ⁻
	[m/z]	[m/z]
Benzotriazol	120,0556	
Bezafibrat	187,0536	
Bisoprolol	326,2326	
Carbamazepin	237,1022	
Clarithromycin	784,4842	
Coffein	195,0877	
Diclofenac	296,0231	
Ibuprofen		205,1234
Metronidazol	172,0717	
Metoprolol	268,1907	
Sulfamethoxazol	254,0594	
Telmisartan	515,2442	
Tramadol	264,1958	

8. Psychopharmaka (IUTA)

Geräte

- Gilson GX 281 System (SPE), Fa. Gilson
- HTS PAL Autosampler, Fa. CTC
- 1100 HPLC, Fa. Agilent Technologies
- API 3000 Massenspektrometer, Fa. AB Sciex

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Glasfaserfilter (1 µm) zur Entfernung von Schwebstoffen
- Abmessen von 1000 ml Probe
- Einstellung von pH 2 mittels Salzsäure
- Zugabe von internem Standard (Doxepin-d3, Cyclophosphamid-d6, ¹³C6-Sulfamethoxazol)
- Anreicherung am Gilsonsystem
- Festphasenextraktion mittels Phenomenex Strata X-C (200 mg/6 mL)
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 1 ml einer 2,5 mg/ml Ascorbinsäurelösung

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 0,1 % Ameisensäure
- Eluent B Acetonitril mit 0,1 % Ameisensäure
- HPLC-Gradient 0 min 90 % A
- 0,5 min 90 % A
- 9 min 30 % A
- 9,2 min 90 % A
- 13 min 90 % A
- Säulentemperatur 30 °C
- Flussrate 0,35 ml/min
- Trennsäule Phenomenex Synergi 4u Polar-RP 80A (150 mm x 2 mm, 4 µm)
- Injektionsvolumen 25 µl

- Ionenquelle 400 °C
- Ionisierungsspannung pos: 5000 V
- Ionisierung ESI pos

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q₁ [m/z]	Q₃ [m/z]	Q₃ [m/z]
Benperidol	382	123	165
Chlorprothixen	316	271	231
Clozapin	327	270	192
Haloperidol	376	123	165
Melperon	264	123	165
Olanzapin	313	256	84
Perazin	340	141	70
Pipamperon	376	123	165
Risperidon	411	191	110
Zuclopenthixol	401	231	97

9. Endokrine Stoffe (ISA)

Geräte

- Autotrace SPE Workstation, Fa. Zymark
- Orbitrap LC/MS-System, Fa. Thermo Electron)

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard (Bisphenol A-d14, Nonylphenol-d4)
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels C18-SPE-Kartuschen 500 mg, Baker
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser
- Eluent B Methanol
- HPLC-Gradient 0 min 75 % A
 2 min 75 % A
 15 min 0 % A
 20 min 0 % A
 21 min 75 % A
 30 min 75 % A
- Flussrate 0,2 ml/min
- Säulentemperatur 25 °
- Trennsäule Betasil C18 125x2.1 5µm
- Injektionsvolumen 10 µl
- Ionisierung APCI neg.

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifizierungsmasse [M + H]⁺ [m/z]	Quantifizierungsmasse [M - H]⁻ [m/z]
Bisphenol A		227,1078
17 β -Estradiol		271,1703
Estriol		287,1653
Estron		269,1547
17- α Ethinylestradiol		295,1703
4-Nonylphenol		219,1754
Octylphenol		205,1587

10. Komplexbildner (ISA)

Geräte

- Zymark Autotrace SPE Workstation
- Autosampler: CTC A 200 S
- Gaschromatograph: HP 6890
- Massenspektrometer: Finnigan MAT 95 XL

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Entnahme des benötigten Probevolumina aus dem Überstand der abgesetzten Probe
- Zugabe von 2 ml 1,2-PDTA-Lösung als interner Standard
- Probe im Trockenschrank zur Trockne bringen
- Rückstand mit 10 mL Salzsäure (1 mol/L) aufnehmen
- im Heizblock bei 900 °C unter kontinuierlichem Stickstoffstrom zur Trocknung bringen
- Rückstand wird mit 2 mL Veresterungsreagenz (90 ml n-Butanol mit 10 ml Acetylchlorid versetzt) aufgenommen
- Nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 1 ml Kontrollstandard (50 mg 1-Chlortetradecan in 100 ml Hexan) versetzt, geschüttelt, 1 ml NaOH (1 mol/l) zugeben
- Nach Phasentrennung Abnahme des Hexan-Extraktes und Überführung in Probenvial

GC-MS Bedingungen

- Injektor 280 °C; 2,5 µl splitless
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 3 min halten,
mit 10 °C/min auf 280 °C, 5 min halten
- Kapillartrennsäule: DB17-ms (30m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,20 µm)
- Transferlinientemperatur: 280 °C
- Ionenquelle 240 °C
- Ionisierung EI positiv

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifizierungsmasse [M + H] ⁺	Quantifizierungsmasse [M - H] ⁻
EDTA-n-Butylester	258,1705	-
DTPA-n-Butylester	415,2923	-

11. PFC Bestimmung (KL)

Geräte

- Autotracesystem, Fa. Caliper
- TSQ Quantum Ultra, Fa. Thermo Fisher
- HPLC_System 1100, Fa. Agilent

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Abmessen von max. 45 ml Probe (je nach erwarteten Konzentrationen)
- Zugabe von 100 µl int. Std. (50 µg/l MPFBA, MPFHxA, MPFOA, MPFNA, MPFDA, MPFOS, MPFHxS und MPFPA)
- Anreicherung erfolgt manuell mittels einer Vakuum-Kammer
- Festphasenextraktion mittels 3 ml Strata X-AW (60mg)l
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom zur Trocknung einengen
- Aufnahme des Rückstands mit 0,5 ml MeOH/Wasser (40/60)

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser/Methanol (90/10), 2 mM Ammoniumacetat, 0,1% Essigsäure
- Eluent B Methanol, 2 mM Ammoniumacetat, 0,1% Essigsäure
- HPLC-Gradient 0 min 60 % A
4 min 60 % A
10 min 10 % A
14 min 10 % A
14,5 min 60 % A
- Säulentemperatur 50 °C
- Flussrate 0,3 ml/min
- Trennsäule Synergi Fusion RP, 4µm, 100X2mm (Phenomenex)
- Injektionsvolumen 10 µl

Quantifizierungsmassen

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
PFBA (Perfluorbutansäure)	214	167	-
PFPA (Perfluorpentansäure)	264	219	-
PFHxA (Perfluorheptansäure)	314	269	119
PFHpA (Perfluor-n-hexansäure)	364	319	169
PFOA (Perfluoroktansäure)	414	369	169
PFNA (Perfluor-n-nonansäure)	464	419	219
PFDA (Perfluor-n-decansäure)	514	469	219
PFBS (Perfluorbutansulfonsäure)	300	99	80
PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure)	400	80	99
PFOS (Perfluoroktansulfonsäure)	500	80	99

	Probennummer	1038548	1038549	1038550	1038551	1038552	1038553	1038554			
N4-Acetyl-Sulfadiazin	ng/L	14	26	26	74	42	39	40		37	19
N4-Acetyl-Sulfamerazin	ng/L	18	<10	<10	15	11	12	14		14	2,7
N4-Acetyl-Sulfamethazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/L	56	68	66	99	86	92	93		80	16
Nadolol	ng/L	k.A.									
Naproxen	ng/L	80	80	80	94	80	68	72		79	8,2
Norflouxacin	ng/L	<10	20	44	39	20	29	20		29	11
Ofloxacin	ng/L	13	63	110	120	61	73	68		73	35
Oxcarbazepin	ng/L	280	380	360	340	520	640	720		463	167
Paracetamol	ng/L	100	<50	<50	300	200	210	200		202	71
Propranolol	ng/L	16	12	<10	17	31	28	31		23	8,5
Propylphenazon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Roxithromycin	ng/L	150	37	46	33	110	110	130		88	48
Salbutamol	ng/L	k.A.									
Simvastatin	ng/L	38	<10	<10	<10	<10	<10	<10		38	
Sotalol	ng/L	3800	2800	2000	4300	2900	3000	2900		3100	744
Sulfadiazin	ng/L	68	100	100	130	130	120	150		114	27
Sulfamethazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Sulfamethizol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Sulfamethoxazol	ng/L	550	1800	640	420	1100	1200	1500		1030	517
Tamoxifen	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Telmisartan	ng/L	k.A.									
Timolol	ng/L	k.A.									
Tolbutamid	ng/L	k.A.									
Tolfenaminsäure	ng/L	k.A.									
Tramadol	ng/L	360	640	310	320	300	280	290		357	127
Trimethoprim	ng/L	220	140	110	240	230	230	240		201	53
Venlafaxin	ng/L	170	290	170	260	290	270	280		247	54
Endokrine Stoffe											
17-a-Estradiol	ng/L	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0			
Estron	ng/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0			
17-b-Estradiol	ng/L	5,1	3,9	10,1	1,4	<1.0	1,0	3,3		4,1	3,3
17-a-Ethinylestradiol	ng/L	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0			
Estriol (zusätzlich)	ng/L	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5			
Bisphenol A	ng/L	144	33	361	66	15	22	39		97	124
Nonylphenole	ng/L	803	378	262	336	190	279	181		347	213
Flammschutzmittel											
Tributylphosphat	µg/l	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06	0,04		0,04	0,01
Triethylphosphat	µg/l	0,06	0,05	0,06	0,06	0,08	0,08	0,08		0,07	0,01
Triphenylphosphat	µg/l	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,02		0,04	0,01
Tripropylphosphat	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02			
Tris(butoxyethyl)phosphat	µg/l	0,19	0,39	0,34	1,1	0,23	0,3	0,04		0,37	0,34
Tris(chlorethyl)phosphat	µg/l	0,41	0,29	0,26	0,5	0,37	0,35	0,23		0,34	0,09
Tris(chlorisopropyl)phosphat	µg/l	1,1	1,4	1,3	1,5	1,4	1,5	1,3		1,4	0,14
Tris(dichlorisopropyl)phosphat	µg/l	0,11	0,13	0,08	0,13	0,07	0,14	0,06		0,10	0,03

	Probennummer	1038548	1038549	1038550	1038551	1038552	1038553	1038554			
Tris(ethylhexyl)phosphat	µg/l	0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		0,03	
Tritolylphosphat	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05			
Moschusduftstoffe											
Cashmeran	ng/L	k.A.									
Celestolide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008			
Galaxolid	µg/l	0,91	1	0,93	0,9	0,88	0,98	1	0,9	0,05	
Moschus-Ambrette	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008			
Moschus-Keton	µg/l	0,0232	0,0252	0,0276	0,024	0,026	0,0264	0,0264	0,03	0,00	
Moschus-Mosken	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008			
Moschus-Tibeten	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008			
Moschus-Xylol	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008			
Phantholide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008			
Tonalide (AHTN)	µg/l	0,19	0,22	0,19	0,18	0,18	0,21	0,21	0,20	0,02	
Traseolide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008			
Psychopharmaka											
Benperidol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Chlorprothixen	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Clozapin	ng/L	25	39	42	61	66	90	74	57	23	
Haloperidol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Melperon	ng/L	50	93	130	130	170	360	160	156	99	
Olanzapin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Perazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Pipamperon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Risperidon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Zuclopenthixol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Röntgenkontrastmittel											
Amidotrizesäure	µg/l	4,1	7,1	11	10	13	14	2,4	8,8	4,4	
Iohexol	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2			
Iomeprol	µg/l	0,6	2,1	3	2,4	0,87	< 0,2	< 0,2	1,8	1,0	
Iopamidol	µg/l	1,9	1	1,7	0,8	0,64	0,55	1,5	1,2	0,5	
Iopromid	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,56	0,33	< 0,2	< 0,2	0,45	0,16	
Ioversol	µg/l	< 0,2	0,3	0,38	0,61	0,31	0,29	< 0,2	0,38	0,13	
Iodixanol	ng/L	k.A.									
Komplexbildner											
Ethylendinitrilotetraessigsäure	µg/l	19	25	22	18	22	23	23	22	2,4	
Diethylentrinitrilopentaessigsäure	µg/l	2,8	5,6	4,5	4,6	5,1	4,6	4,6	4,5	0,9	
Tenside											
Tetramethyldecindiol	µg/l	1,9	1,9	1,7	1,2	0,92	0,82	1,2	1,4	0,45	
Desinfektionsmittel											
Methylparaben	µg/l	0,14	0,16	0,13	0,1	0,15	0,17	0,19	0,15	0,03	
Ethylparaben	ng/L	k.A.									
Propylparaben	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02			
Butylparaben	µg/l	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006			
2-Phenylphenol	µg/l	0,16	0,084	0,084	0,1	0,024	0,054	< 0,02	0,08	0,05	

	Probennummer	1038548	1038549	1038550	1038551	1038552	1038553	1038554			
Triclosan	µg/l	0,11	0,1	0,094	0,1	0,088	0,09	0,09		0,10	0,01
Basiskenngrößen											
Einwohner	E	41490	41490	41490	41490	41490	41490	41490			
Wassertemperatur	°C	20,4	21,6	20,1	20,3	20,1	20,4	19,6		20	0,6
Wetter am Vortag		sonnig									
Wetter am Untersuchungstag		trocken									
		sonnig									
		trocken	trocken	trocken	trocken	trocken	trocken	Regen			
Abfluss	l/s	57	54	67	84	54	84	52		65	14
Abfluss	m3/d	4924,8	4665,6	5788,8	7257,6	4665,6	7257,6	4492,8		5579	1222
pH-Wert		6,6	6,6	6,8	6,6	6,6	6,7	6,7		6,7	0,08
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	770	860	870	700	740	800	850		799	65
CSB	mg/l	31	21	24	25	20	19	18		23	4,5
DOC	mg/l	6,5	8,3	5,7	6,6	5,9	6,8	5,3		6,4	1,0
N org.	mg/l	1,1	1,1	1,2	0,85	0,92	0,92	0,99		1,0	0,13
NH4-N	mg/l	0,3	< 0,2	0,3	0,2	< 0,2	0,2	< 0,2		0,25	0,06
NO2-N	mg/l	0,1	0,07	0,09	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05		0,09	0,01
NO3-N	mg/l	7,2	7,5	7,9	6,5	6,1	6,6	6,6		6,9	0,64
Phosphor	mg/l	0,76	0,65	0,64	0,71	0,64	0,66	0,66		0,7	0,04
Bromid	mg/l	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	< 0,05	0,08		0,07	0,01
weitere Spurenstoffe											
Biozide											
Terbutryn	µg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1			
Weichmacher											
Di(2-ethylhexyl)phthalat *	µg/l	n.b.	n.b.	0,36	0,36	0,24	0,3	0,17		0,29	0,08
Benzotriazole											
1-H-Benzotriazol	µg/l	2	2,1	2,1	2,8	2,4	3,2	3,3		2,6	0,5
4-Methyl-1-H-benzotriazol	µg/l	1,1	1,6	2,7	3	2,2	2,7	2,5		2,3	0,7
5-Methyl-1-H-benzotriazol	µg/l	0,3	0,43	0,27	0,59	0,42	0,35	0,4		0,39	0,11
PFT											
Perfluorbutansäure	ng/l	28	22	32	43	27	46	29		32	8,8
Perfluorbutansulfonsäure	ng/l	29	28	31	24	21	28	28		27	3,4
Perfluordecansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluorhexansäure	ng/l	14	19	22	17	16	20	18		18	2,6
Perfluorheptansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluorhexansulfonsäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluornonansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluoroctansäure	ng/l	35	33	42	31	33	29	41		35	4,9
Perfluoroctansulfonsäure	ng/l	20	< 10	< 10	< 10	12	< 10	13		15	4,4
Perfluorpentansäure	ng/l	< 10	16	24	12	15	19	19		18	4,1

	Probennummer	1039197	1039198	1039199	1039200	1039201	1039202	1039203			
N4-Acetyl-Sulfadiazin	ng/L	280	140	260	250	320	520	330		300	115
N4-Acetyl-Sulfamerazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
N4-Acetyl-Sulfamethazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/L	1600	510	1400	1200	1400	4100	1600		1687	1127
Nadolol	ng/L	k.A.									
Naproxen	ng/L	98	120	100	100	100	100	130		107	13
Norfloracin	ng/L	22	36	42	56	43	<10	67		44	16
Ofloxacin	ng/L	17	28	43	60	46	29	56		40	16
Oxcarbazepin	ng/L	670	870	840	970	990	720	910		853	121
Paracetamol	ng/L	68	79	<50	<50	<50	<50	<50		74	8
Propranolol	ng/L	<10	44	13	24	23	22	56		30	16
Propylphenazon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	22	140		81	83
Roxithromycin	ng/L	23	38	<10	<10	<10	<10	43		35	10
Salbutamol	ng/L	k.A.									
Simvastatin	ng/L	<10	59	<10	<10	<10	<10	<10		59	
Sotalol	ng/L	1600	2400	1900	1800	2000	2900	3400		2286	654
Sulfadiazin	ng/L	95	120	110	140	160	150	190		138	32
Sulfamethazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Sulfamethizol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Sulfamethoxazol	ng/L	400	340	480	510	840	1200	1200		710	370
Tamoxifen	ng/L	<10	14	<10	<10	<10	<10	<10		14	
Telmisartan	ng/L	k.A.									
Timolol	ng/L	k.A.									
Tolbutamid	ng/L	k.A.									
Tolfenaminsäure	ng/L	k.A.									
Tramadol	ng/L	370	560	340	420	360	410	720		454	138
Trimethoprim	ng/L	140	240	99	160	160	180	340		188	79
Venlafaxin	ng/L	250	380	210	280	230	240	340		276	62
Endokrine Stoffe											
17-a-Estradiol	ng/L	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0			
Estron	ng/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0			
17-b-Estradiol	ng/L	4,6	4,4	2,7	3,6	9,4	4,8	6,9		5,2	2,3
17-a-Ethinylestradiol	ng/L	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0			
Estriol (zusätzlich)	ng/L	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5			
Bisphenol A	ng/L	73	11976	8787	23955	8925	8327	6090		9733	7273
Nonylphenole	ng/L	373	236	210	243	184	165	175		227	71
Flammschutzmittel											
Tributylphosphat	µg/l	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02		0,03	0,01
Triethylphosphat	µg/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03		0,02	0,005
Triphenylphosphat	µg/l	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		0,03	0,000
Tripropylphosphat	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02			
Tris(butoxyethyl)phosphat	µg/l	0,59	0,29	0,21	0,22	0,11	0,18	0,13		0,25	0,16
Tris(chlorethyl)phosphat	µg/l	0,14	0,15	0,13	0,17	0,16	0,11	0,12		0,14	0,02
Tris(chlorisopropyl)phosphat	µg/l	1,09	1,15	0,87	0,91	1,01	0,59	0,65		0,9	0,21
Tris(dichlorisopropyl)phosphat	µg/l	0,24	0,24	0,24	0,26	0,22	0,23	0,22		0,24	0,01

	Probennummer	1039197	1039198	1039199	1039200	1039201	1039202	1039203		
Tris(ethylhexyl)phosphat	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		
Tritolylphosphat	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05		
Moschusduftstoffe										
Cashmeran	µg/l	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04		
Celestolide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Galaxolid	µg/l	0,624	0,54	0,6	0,49	0,52	0,36	0,42	0,5	0,09
Moschus-Ambrette	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Moschus-Keton	µg/l	0,0132	0,012	0,0124	0,0112	0,0136	0,012	0,0136	0,01	0,001
Moschus-Mosken	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Moschus-Tibeten	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Moschus-Xylol	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Phantholide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Tonalide (AHTN)	µg/l	0,16	0,13	0,15	0,11	0,13	0,081	0,084	0,12	0,03
Traseolide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Psychopharmaka										
Benperidol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Chlorprothixen	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Clozapin	ng/L	26	32	83	93	110	51	67	66	31
Haloperidol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Melperon	ng/L	190	150	380	280	270	280	190	249	78
Olanzapin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Perazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Pipamperon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Risperidon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Zuclopenthixol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Röntgenkontrastmittel										
Amidotrizesäure	µg/l	0,56	0,37	0,41	0,31	0,24	< 0,2	0,8	0,45	0,20
Iohexol	µg/l	0,91	2,9	1,4	1,6	0,7	0,46	1,3	1,3	0,8
Iomeprol	µg/l	0,2	< 0,2	0,5	0,48	< 0,2	< 0,2	0,33	0,38	0,14
Iopamidol	µg/l	< 0,2	1,4	3,3	2,1	1,3	0,4	0,26	1,5	1,1
Iopromid	µg/l	< 0,2	0,94	0,96	< 0,2	< 0,2	0,92	1,6	1,1	0,33
Ioversol	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,56	0,64	< 0,2	< 0,2	0,6	0,06
Iodixanol	ng/L	k.A.								
Komplexbildner										
Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA)	µg/l	19	20	19	33	29	22	24	24	5,4
Diethylentrinitrilopentaessigsäure (DTPA)	µg/l	< 2	< 2	< 2	2,1	< 2	< 2	< 2	2,1	
Tenside										
Tetramethyldecindiol	µg/l	0,24	0,23	0,25	0,93	0,3	0,38	0,68	0,43	0,27
Desinfektionsmittel										
Methylparaben	µg/l	0,19	0,23	0,21	0,24	0,72	0,18	0,13	0,27	0,20
Ethylparaben	ng/L	k.A.								
Propylparaben	µg/l	k.A.	0,028	0,034	0,034	0,066	0,032	0,028	0,04	0,01
Butylparaben	µg/l	< 0,006	0,008	0,006	< 0,006	0,024	< 0,006	< 0,006	0,01	0,01
2-Phenylphenol	µg/l	0,036	0,06	< 0,02	0,03	0,038	0,038	0,024	0,04	0,01
Triclosan	µg/l	0,02	0,02	0,018	0,018	0,016	0,018	0,012	0,02	0,003

	Proben-nummer	1040097	1040098	1040099	1040093	1040094	1040095	1040096			
	Anlage	Duisburg-Vierlinden		MW	SD						
	Datum	19.08.2010	20.08.2010	21.08.2010	22.08.2010	23.08.2010	24.08.2010	25.08.2010			
	von	07:00	07:00	07:00	07:00	07:00	07:00	07:00			
	bis	07:00	07:00	07:00	07:00	07:00	07:00	07:00			
	IUTA Nummer	M100820/09	M100823/01	M100823/14	M100823/27	M100824/02	M100825/01	M100826/01			
	Pharmaka										
	Acetylsalicyl	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
	Allopurinol	ng/L	393	145	171	379	503	257		348	166
	Amoxicillin	ng/L	<20	<20	<20	<20	<20	<20			
	Antipyrin/Phenanzon	ng/L	10	17	<10	15	32	<10		18	8
	Atenolol	ng/L	190	180	140	150	160	270		183	43
	Azithromycin	ng/L	16	19	13	26	13	<10		17	5,3
	Bendroflumethazid	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
	Bezafibrat	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
	Bisoprolol	ng/L	65	80	49	93	88	45		73	20
	Carbamazepin	ng/L	1200	1700	1500	1800	1800	1800		1800	493
	Carprofen	ng/L	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20			
	Cefuroxim	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
	Ciprofloxacin	ng/L	70	44	45	63	86	48		61	16
	Citalopram	ng/L	63	85	66	71	69	49		72	16
	Clarithromycin	ng/L	20	24	17	33	19	<10		21	7,4
	Clenbuterol	ng/L	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50			
	Clofibrinsäure	ng/L	18	8	8	12	10	20		12	4,8
	Cyclophosphamid	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
	Diclofenac	ng/L	1000	1100	1000	1400	1800	1200		1271	287
	Enrofloxacin	ng/L	<10	n.b.	n.b.	<10	<10	<10			
	Erythromycin	ng/L	100	84	62	88	92	69		81	14
	Fenofibrinsäure	ng/L	< 10	< 10	< 10	11	<10	<10		14	4,2
	Fenopropfen	ng/L	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20			
	Flurbiprofen	ng/L	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20			
	Furosemid	ng/L	130	110	45	260	180	160		154	68
	Gemcitabin	ng/L	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20			
	Gemfibrocil	ng/L	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2			
	Ibuprofen	ng/L	26	12	12	20	14	38		20	9,4
	Ifosfamid	ng/L	17	23	23	26	23	16		21	3,6
	Indometazin	ng/L	460	380	330	240	320	330		323	86
	Indoprofen	ng/L	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200			
	Ketoprofen	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
	Megastrol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	10		10	
	Methotrexat	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
	Metoprolol	ng/L	460	530	440	550	560	430		567	198
	Metronidazol	ng/L	12	<10	<10	<10	<10	<10		12	
	Moxifloxacin	ng/L	<10	n.b.	n.b.	<10	<10	<10			

	Probennummer	1040097	1040098	1040099	1040093	1040094	1040095	1040096		
N4-Acetyl-Sulfadiazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
N4-Acetyl-Sulfamerazin	ng/L	11	12	<10	14	<10	<10	17	14	2,6
N4-Acetyl-Sulfamethazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Nadolol	ng/L	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50		
Naproxen	ng/L	72	74	60	80	66	130	78	80	23
Norfloracin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Ofloxacin	ng/L	42	36	42	55	90	42	71	54	20
Oxcarbazepin	ng/L	440	510	130	160	560	500	670	424	204
Paracetamol	ng/L	300	330	270	340	280	130	300	279	70
Propranolol	ng/L	20	26	23	27	23	18	34	24	5,3
Propylphenazon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Roxithromycin	ng/L	57	58	54	79	77	29	63	60	17
Salbutamol	ng/L	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50		
Simvastatin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Sotalol	ng/L	3600	3900	4100	4200	4000	2400	5200	3914	834
Sulfadiazin	ng/L	26	25	29	34	28	18	52	30	11
Sulfamethazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Sulfamethizol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Sulfamethoxazol	ng/L	610	820	550	680	570	430	880	649	158
Tamoxifen	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Telmisartan	ng/L	< 10	n.b.	n.b.	< 10	< 10	< 10	< 10		
Timolol	ng/L	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50		
Tolbutamid	ng/L	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10		
Tolfenaminsäure	ng/L	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2		
Tramadol	ng/L	360	420	410	220	400	360	560	390	101
Trimethoprim	ng/L	75	60	44	66	47	33	68	56	15
Venlafaxin	ng/L	160	190	200	220	150	140	250	187	40
Endokrine Stoffe										
17-a-Estradiol	ng/L	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1		
Estron	ng/L	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2		
17-b-Estradiol	ng/L	7,6	< 1	< 1	2,2	3,7	4,7	4,9	4,6	2,0
17-a-Ethinylestradiol	ng/L	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1		
Estriol (zusätzlich)	ng/L	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5		
Bisphenol A	ng/L	10	129	17	20	11	8	9	29	44
Nonylphenole	ng/L	188	n.b.	n.b.	390	355	360	383	335	83
Flammschutzmittel										
Tributylphosphat	µg/l	0,03	< 0,02	< 0,02	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,01
Triethylphosphat	µg/l	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,01
Triphenylphosphat	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		
Tripropylphosphat	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		
Tris(butoxyethyl)phosphat	µg/l	< 0,05	0,09	0,07	< 0,05	< 0,05	0,1	< 0,05	0,09	0,02
Tris(chlorethyl)phosphat	µg/l	0,11	0,1	0,1	0,12	0,11	0,12	0,13	0,1	0,01
Tris(chlorisopropyl)phosphat	µg/l	0,62	0,79	0,78	0,81	0,66	0,94	0,7	0,8	0,1
Tris(dichlorisopropyl)phosphat	µg/l	0,08	0,1	0,1	0,11	0,09	0,12	0,1	0,1	0,01

	Probennummer	1040097	1040098	1040099	1040093	1040094	1040095	1040096		
Tris(ethylhexyl)phosphat	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02		
Tritolylphosphat	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05		
Moschusduftstoffe										
Cashmeran	µg/l	n.b.								
Celestolide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Galaxolid	µg/l	1,1	1,3	0,97	1	0,94	1,2	0,9	1,1	0,1
Moschus-Ambrette	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Moschus-Keton	µg/l	0,021	0,021	0,02	0,026	0,023	0,023	0,024	0,02	0,002
Moschus-Mosken	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Moschus-Tibeten	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Moschus-Xylol	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Phantholide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Tonalide (AHTN)	µg/l	0,17	0,22	0,16	0,15	0,14	0,2	0,14	0,2	0,03
Traseolide	µg/l	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008		
Psychopharmaka										
Benperidol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Chlorprothixen	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Clozapin	ng/L	11	12	14	14	<10	25	26	17	6,7
Haloperidol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Melperon	ng/L	11	13	<10	14	16	58	41	26	19
Olanzapin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Perazin	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Pipamperon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Risperidon	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Zuclopenthixol	ng/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Röntgenkontrastmittel										
Amidotrizesäure	µg/l	< 0,2	0,86	1,2	0,79	0,2	0,93	< 0,2	0,8	0,4
Iohexol	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
Iomeprol	µg/l	< 0,2	1,4	0,68	< 0,2	< 0,2	0,43	< 0,2	0,8	0,5
Iopamidol	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
Iopromid	µg/l	< 0,2	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2	
Ioversol	µg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
Iodixanol	ng/L	k.A.								
Komplexbildner										
Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA)	µg/l	14	15	15	19	19	17	16	16	2,0
Diethylentritrilopentaessigsäure (DTPA)	µg/l	2,8	3,7	2,6	4	3,8	2,9	3,8	3,4	0,6
Tenside										
Tetramethyldecindiol	µg/l	0,35	0,32	0,33	0,16	0,15	0,38	0,26	0,3	0,1
Desinfektionsmittel										
Methylparaben	µg/l	0,24	0,14	0,18	0,31	0,2	0,11	0,19	0,2	0,1
Ethylparaben	ng/L	k.A.								
Propylparaben	µg/l	0,04	0,022	0,022	0,02	0,018	0,016	0,014	0,02	0,01
Butylparaben	µg/l	0,062	0,048	0,046	< 0,006	< 0,006	0,042	< 0,006	0,05	0,01
2-Phenylphenol	µg/l	0,062	0,048	0,046	0,098	0,11	0,042	0,092	0,1	0,03
Triclosan	µg/l	0,054	0,048	0,052	0,026	0,026	0,048	0,014	0,04	0,02

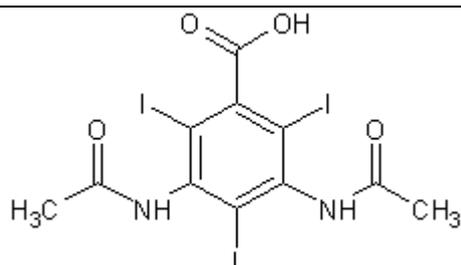
	Probennummer	1040097	1040098	1040099	1040093	1040094	1040095	1040096			
Basiskenngrößen											
Einwohner	E	23308	23308	23308	23308	23308	23308	23308		23308	
Wassertemperatur	°C	24,5	23,6	22,8	23,3	23,2	22,6	22,1		23	0,8
Wetter am Vortag		leichter Regen	trocken	trocken	trocken	leichter Regen	Regen	trocken			
Wetter am Untersuchungstag		trocken	trocken	trocken	leichter Regen	Regen	trocken	leichter Regen			
Abfluss	l/s	44	35	12	48	90	45	53		47	23
Abfluss	m3/d	3726	2964	1016	4065	7622	3811	4489		3956	1976
pH-Wert		8,13	7,86	7,76	7,59	7,51	7,51	7,55		7,7	0,2
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	270	555	600	595	540	705	560		546	134
CSB	mg/l	18	44	26	18	18	21	20		24	9,4
DOC	mg/l	5,3	6,2	6,4	5,8	5,5	7	5,2		5,9	0,7
N org.	mg/l	5,1	5,9	4,9	0,55	1,3	1,3	1,3		2,9	2,3
NH4-N	mg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2			
NO2-N	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05			
NO3-N	mg/l	7,2	6,8	5,2	7,7	7,7	9	7,7		7,3	1,1
Phosphor	mg/l	0,45	1,9	0,89	0,37	0,49	0,47	0,51		0,7	0,5
Bromid	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05			
weitere Spurenstoffe											
Biozide											
Terbutryn	µg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1			
Weichmacher											
Di(2-ethylhexyl)phthalat *	µg/l	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.			
Benzotriazole											
1-H-Benzotriazol	µg/l	1,6	1,4	1,6	2	1,2	1	1,2		1,4	0,3
4-Methyl-1-H-benzotriazol	µg/l	1,1	1,9	1,2	3	1,8	1,5	1,7		1,7	0,6
5-Methyl-1-H-benzotriazol	µg/l	0,54	0,6	0,49	1,3	0,5	0,36	0,5		0,6	0,3
PFT											
Perfluorbutansäure	ng/l	14	35	17	21	27	13	13		20	8,3
Perfluorbutansulfonsäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluordecansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluorhexansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluorheptansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluorhexansulfonsäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluornonansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			
Perfluoroctansäure	ng/l	13	< 10	< 10	16	13	16	12		14	1,9
Perfluoroctansulfonsäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	12	< 10	< 10	< 10		12	
Perfluorpentansäure	ng/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10			

Amidotrizoesäure

Allgemeine Informationen

IUPAC 3,5-Bis(acetamido) -2,4,6-triiodbenzoesäure

CAS-Nr. 117-96-4



Summenformel $C_{11}H_9I_3N_2O_4$

Molare Masse 613,91 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen nach ECOSAR

log K_{ow}	1,37
EC ₅₀ (algae)	765 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	711 mg/l
EC ₅₀ (fish)	2071 mg/l

Beschreibung

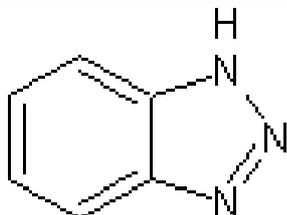
Amidotrizoesäure ist ein jodhaltiges Röntgenkontrastmittel, das sowohl oral, rektal als auch intravenös appliziert wird. Die Substanz wird praktisch zu 100 % unverändert ausgeschieden. Durch ihre geringe biologische Abbaubarkeit verhält sich die Substanz persistent in der Umwelt und kann in Konzentrationen von bis zu mehreren µg/l in Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden.

1 H-Benzotriazol

Allgemeine Informationen

IUPAC 1H-Benzotriazole

CAS-Nr. 95-14-7



Summenformel

$C_6H_5N_3$

Molare Masse

119,13 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen

log K_{ow} 1,44

EC₅₀ (algae) k. A.

EC₅₀ (daphnia) 63 mg/l

EC₅₀ (fish) 100 mg/l

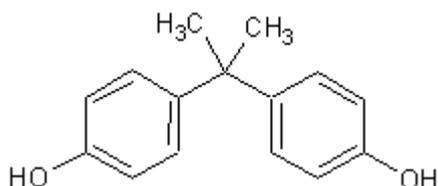
Beschreibung

1 H-Benzotriazol ist ein Komplexbildner, der unter anderem als Korrosionsschutzmittel in Kühlflüssigkeiten, Frostschutzmitteln und Enteisungsmitteln verwendet wird. Es besitzt eine hohe Wasserlöslichkeit. In Kläranlagen wird nur ein kleiner Teil eliminiert. Somit gelangt Benzotriazol in großen Mengen in Oberflächengewässer.

Bisphenol A

Allgemeine Informationen

IUPAC	4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane
CAS-Nr.	80-05-7



Summenformel	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Molare Masse	228,28 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen

log K _{ow}	3,4
EC ₅₀ (algae)	2,7 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	10,2 mg/l
EC ₅₀ (fish)	4,6 mg/l

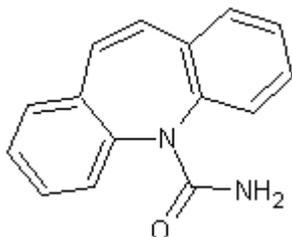
Beschreibung

Bisphenol A gehört zu den weltweit meist produzierten Chemikalien. Es dient überwiegend als Ausgangsstoff zur Synthese von polymeren Kunststoffen. Aus diesen Kunststoffen werden zahlreiche Dinge des täglichen Lebens wie z. B. Lebensmittelverpackungen hergestellt. Auch als Weichmacher wird Bisphenol A häufig eingesetzt. Für Bisphenol A sind jedoch endokrine Wirkungen beschrieben. In Kläranlagenabläufen wird es, trotz seiner guten Abbaubarkeit, in Konzentrationen von bis zu 2,5 µg/l und mehr nachgewiesen.

Carbamazepin

Allgemeine Informationen

IUPAC	5 <i>H</i> -Dibenz[<i>b,f</i>]azepin-5-carbamid
CAS-Nr.	298-46-4



Summenformel	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Molare Masse	236,27 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen nach ECOSAR

log K _{ow}	2,25
EC ₅₀ (algae)	8,15 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	6,36 mg/l
EC ₅₀ (fish)	14 mg/l

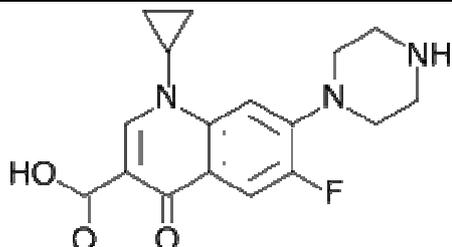
Beschreibung

Carbamazepin ist ein Antiepileptikum, das durch eine Blockade von Natriumkanälen die Krampfneigung senkt. In der Gruppe der Antiepileptika wird es am häufigsten verordnet. Nach einmaliger oraler Applikation werden etwa 72 % der Dosis in Form von Metaboliten über die Nieren ausgeschieden. Nur zwei bis drei % der im Urin ausgeschiedenen Substanzmenge liegen als unverändertes Carbamazepin vor. Trotz dieser relativ geringen Ausscheidungsrate können in Abläufen von kommunalen Kläranlagen Konzentrationen von bis zu fünf µg Carbamazepin pro Liter nachgewiesen werden.

Ciprofloxacin

Allgemeine Informationen

IUPAC	1-Cyclopropyl-6-fluor-1,4- dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)- 3-chinolincarbonsäure
CAS-Nr.	85721-33-1



Summenformel	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃
Molare Masse	331,34 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen nach ECOSAR

log K _{ow}	0,25
EC ₅₀ (algae)	132 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	991 mg/l
EC ₅₀ (fish)	8096 mg/l

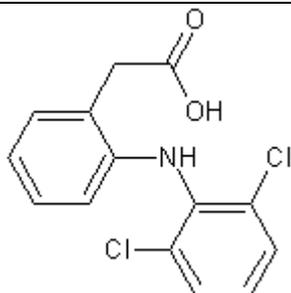
Beschreibung

Ciprofloxacin ist ein so genannter Gyrasehemmer aus der Gruppe der Fluorchinolone, es wird als Antibiotikum mit breitem Wirkungsspektrum therapeutisch eingesetzt. Die Ausscheidungsrate des unveränderten Ciprofloxacins beträgt über den Harn ca. 45 % und über den Faeces 25 %. Ciprofloxacin ist das mit großem Abstand meist verordnete Fluorchinolone, welche die vierstärkste verordnete Antibiotikagruppe darstellen. In der kommunalen Kläranlage adsorbiert Ciprofloxacin stark am Schlamm, kann aber noch in Konzentrationen von mehreren 100 ng/l in Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden.

Diclofenac

Allgemeine Informationen

IUPAC	2-[2-[(2,6-Dichlorphenyl)amino]phenyl]essigsäure
CAS-Nr.	15307-86-5



Summenformel	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Molare Masse	296,15 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen nach ECOSAR

log K _{ow}	4,02
EC ₅₀ (algae)	7,71 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	4,24 mg/l
EC ₅₀ (fish)	4,94 mg/l

Beschreibung

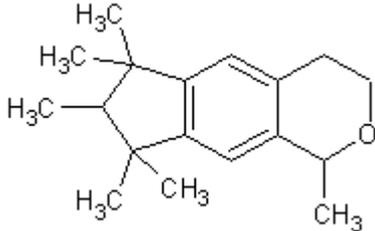
Diclofenac ist ein nicht steroidales Antiphlogistikum, das aufgrund seiner entzündungshemmenden und schmerzlindernden Wirkung häufig bei Knochen- und Gelenkentzündungen verordnet wird. In der Gruppe der traditionellen nichtselektiven nichtsteroidalen Antiphlogistika wird Diclofenac am häufigsten verordnet (2009: 51 % der Verordnungen, insgesamt 462,7 Mio DDD). Etwa 30 % des Wirkstoffs werden metabolisiert mit den Fäzes ausgeschieden. Etwa 70 % werden nach hepatischer Metabolisierung (Hydroxylierung und Konjugation) als pharmakologisch unwirksame Metaboliten renal eliminiert.

Trotz der hohen Metabolisierung ist Diclofenac mittlerweile in fast allen Kläranlagenbeeinflussten Oberflächengewässern nachweisbar.

Galaxolide (HHCB)

Allgemeine Informationen

IUPAC	1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-(g)-2-benzopyran
CAS-Nr.	1222-05-5



Summenformel	C ₁₈ H ₂₆ O
Molare Masse	258,4 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen

log K _{ow}	5,9
EC ₅₀ (algae)	0,72 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	0,28 mg/l
EC ₅₀ (fish)	> 0,140 mg/l

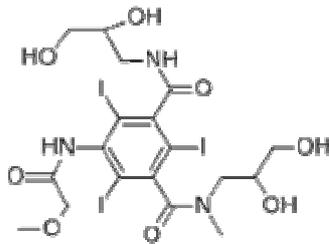
Beschreibung

Die polyzyklische Moschusverbindung HHCB (Galaxolide) wird häufig als Duftstoff in Kosmetika und Körperpflegemitteln eingesetzt. Der europaweite Verbrauch liegt bei ca. 2000 t/a. HHCB gelangt über die Abwässer und Klärschlämme in die Umwelt und wird dort nur langsam abgebaut. Die Konzentrationen im Kläranlagenablauf liegen im Bereich von 0,1 bis 1 µg/l. HHCB zeigt eine hohe Lipophilie und Persistenz auf. Es ist bioakkumulativ und besitzt eine schwache endokrine Wirkung.

Iopromid

Allgemeine Informationen

IUPAC	1-N,3-N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-2,4,6-triiodo-5-(2-methoxyacetamido)-1-N-methylbenzene-1,3-dicarboxamide
CAS-Nr.	73334-07-3



Summenformel	$C_{11}H_{13}I_3N_2O_4$
Molare Masse	613,91 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen nach ECOSAR

log K_{ow}	-2,33
EC ₅₀ (algae)	> 10000 mg/L
EC ₅₀ (daphnia)	> 1000 mg/L
EC ₅₀ (fish)	k. A.

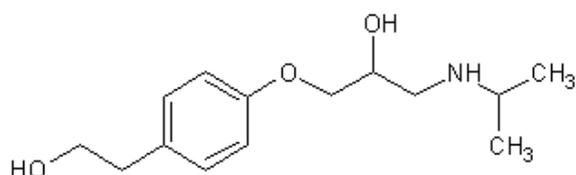
Beschreibung

Iopromid ist ein jodhaltiges Röntgenkontrastmittel, das sowohl oral und intravenös appliziert wird. Die Substanz wird zu ca. 95 % unverändert ausgeschieden. Durch ihre geringe biologische Abbaubarkeit verhält sich die Substanz persistent in der Umwelt und kann in Konzentrationen im unteren µg/L Bereich in Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden.

Metoprolol

Allgemeine Informationen

IUPAC	(<i>RS</i>)-1-(isopropylamino)-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]propan-2-ol
CAS-Nr.	37350-58-6



Summenformel	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃
Molare Masse	267,36 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen nach ECOSAR

log K _{ow}	1,69
EC ₅₀ (algae)	2,91 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	8,24 mg/l
EC ₅₀ (fish)	116 mg/l

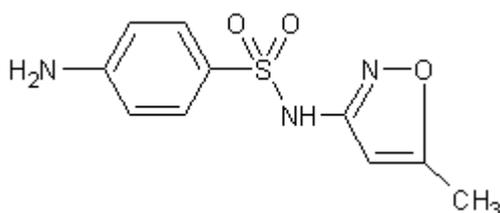
Beschreibung

Metoprolol ist ein führender Wirkstoff der β -Rezeptorenblocker. Er wird in erster Linie zur Behandlung von Bluthochdruck, koronaren Herzkrankheiten und Herzrhythmusstörungen aber auch zur Migränephrophylaxe eingesetzt. Metoprolol wird nach oraler Gabe zu 10 % unverändert renal ausgeschieden. Es wird in Kläranlagenabläufen in Konzentrationen im unteren $\mu\text{g/l}$ Bereich nachgewiesen.

Sulfamethoxazol

Allgemeine Informationen

IUPAC	4-Amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl)benzensulfonamid
CAS-Nr.	723-46-6



Summenformel	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
Molare Masse	253,28 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen nach ECOSAR

log K _{ow}	0,48
EC ₅₀ (algae)	51 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	0,13 mg/l
EC ₅₀ (fish)	3,87 mg/l

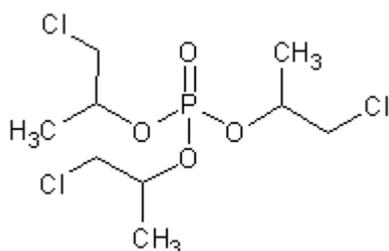
Beschreibung

Das in Deutschland nur als festes Kombinationspräparat mit Trimethoprim erhältliche Sulfamethoxazol ist ein Antibiotikum aus der Gruppe der Sulfonamide. 15 – 20 % des Sulfamethoxazols werden unverändert über die Niere ausgeschieden. Die restlichen 80 % werden in der Leber metabolisiert. In Abläufen von kommunalen Kläranlagen ist eine Höchstkonzentration Sulfamethoxazol von 2 µg/l angegeben.

TCPP

Allgemeine Informationen

IUPAC	tris(2-chloro-1-methylethyl)phosphate
CAS-Nr.	13674-84-5



Summenformel	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$
Molare Masse	327,55 g/mol

Umwelttoxikologische Kennzahlen

log K_{ow}	2,6
EC ₅₀ (algae)	47 mg/l
EC ₅₀ (daphnia)	63 mg/l
EC ₅₀ (fish)	56,2 mg/l

Beschreibung

Tris(2-chlorisopropyl)phosphat, abgekürzt TCPP wird als Flammschutzmittel verwendet. TCPP wird in Kläranlagen nicht eliminiert und kann somit im Ablauf von Kläranlagen in Konzentrationen von bis zu 5 µg pro Liter nachgewiesen werden. TCPP steht im Verdacht kanzerogen zu wirken.

Anhang 3.1.1: Adsorptionsversuche

Kurzbeschreibungen der Analysemethoden

Iopromid (AVT)

Geräte

- Finnigan LXQ Ionenfalle (mit ESI und APCI)
- Finnigan Surveyor Autosampler plus
- Finnigan Surveyor MS pump plus Vacuumpumpe
- Kompressor D-ECO-June-4
- Ecoinert-Stickstoffgenerator, Baureihe ECO ESP-2
- Kältetrockner Drystar Typ DS004

Probenvorbereitung

Zugabe von internem Standard (200 µg/l)

20 µl (10 ng/µl) pro 1ml Probevolumen bzw. Standard

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser LiChrosolv, 10 ml/l Acetonitril, 5 ml/l Ameisensäure, 1 ml/l NH₄-formiat (5 mol/l)
- Eluent B Acetonitril
- HPLC-Gradient isokratisch (85% A+15% B)
- Säulentemperatur 30 °C
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Phenomenex Luna RP-18 (2), 150 x 2 mm
- Injektionsvolumen 40 µl
- Kapillartemperatur 350 °C
- Ionisierung ESI pos.

Quantifizierungsmassen

Substanz	Precursor ion [m/z]	Product ion 1 [m/z]	Product ion 2 [m/z]
Iopromid	791,9	774	646,1
Iopromid-d3 (interner Std)	794,9	777,1	649,1

Pharmaka (AVT)

Geräte

- Finnigan LXQ Ionenfalle (mit ESI und APCI)
- Finnigan Surveyor Autosampler plus
- Finnigan Surveyor MS pump plus Vacuumpumpe
- Kompressor D-ECO-June-4
- Ecoinert-Stickstoffgenerator, Baureihe ECO ESP-2
- Kältetrockner Drystar Typ DS004

Probenvorbereitung

Zugabe von internem Standard (200 µg/l)

20 µl (10 ng/µl) pro 1ml Probevolumen bzw. Standard

HPLC-MS Bedingungen

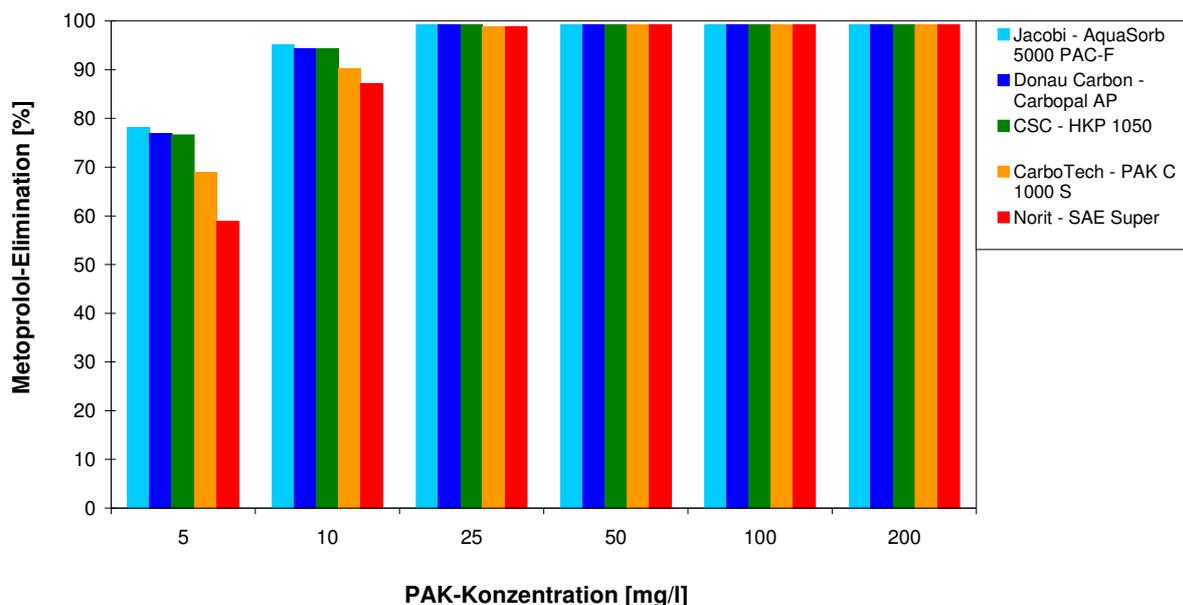
- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B MeOH (0,1 % Ameisensäure)
- HPLC-Gradient entsprechend der Einzelmethode angepasst
- Säulentemperatur 30 °C
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Thermo, Hypersil Gold 150 x 2,1 mm, Partikelgröße 5 µ
- Injektionsvolumen 20 µl (oder 10 µl,abhängig von der Substanz)
- Kapillartemperatur 300 °C
- Ionisierung ESI pos/neg

Quantifizierungsmassen

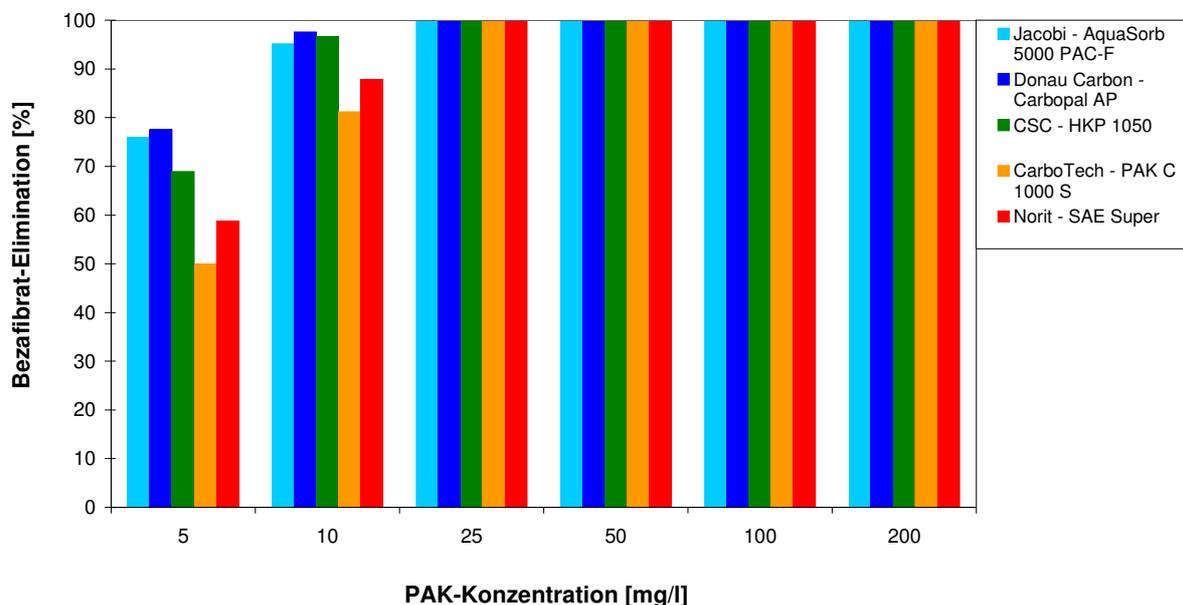
Substanz	Ionisierung	Precursor	Product	Product
		ion	ion 1	ion 2
		[m/z]	[m/z]	[m/z]
Benzotriazol	ESI ⁺	120,2		
Benzotriazol-d4 (interner Std)	ESI ⁺	124,2		
Sulfamethoxazol	ESI ⁺	254,2	188,2	156,1
Sulfamethoxazol-d4 (interner Std)	ESI ⁺	258,2	192,2	160,2
Carbamazepin	ESI ⁺	237,2	194,2	
Carbamazepin C13N15 (interner Std)	ESI ⁺	239,2	194,2	
Diclofenac	ESI ⁻	294	250	
Diclofenac-d4 (interner Std)	ESI ⁻	298	254	
Metoprolol	ESI ⁺	268,3	191,1	116,1
Metoprolol-d7 (interner Std)	ESI ⁺	275,3	191,1	123,3
Bezafibrat	ESI ⁻	360,1	273,9	
Bezafibrat-d4 (interner Std)	ESI ⁻	364,1	274,9	

Bei den hier dargestellten Eliminationsraten für organische Spurenstoffe und organische Summenparameter ist zu beachten, dass die Werte für die Pulveraktivkohle Norit – SAE Super begrenzt aussagekräftig sind. In vergleichenden Untersuchungen mit anderen Pulveraktivkohlechargen wurden deutlich höhere Eliminationsraten ermittelt. Hierzu siehe auch Kapitel 3.1.1.

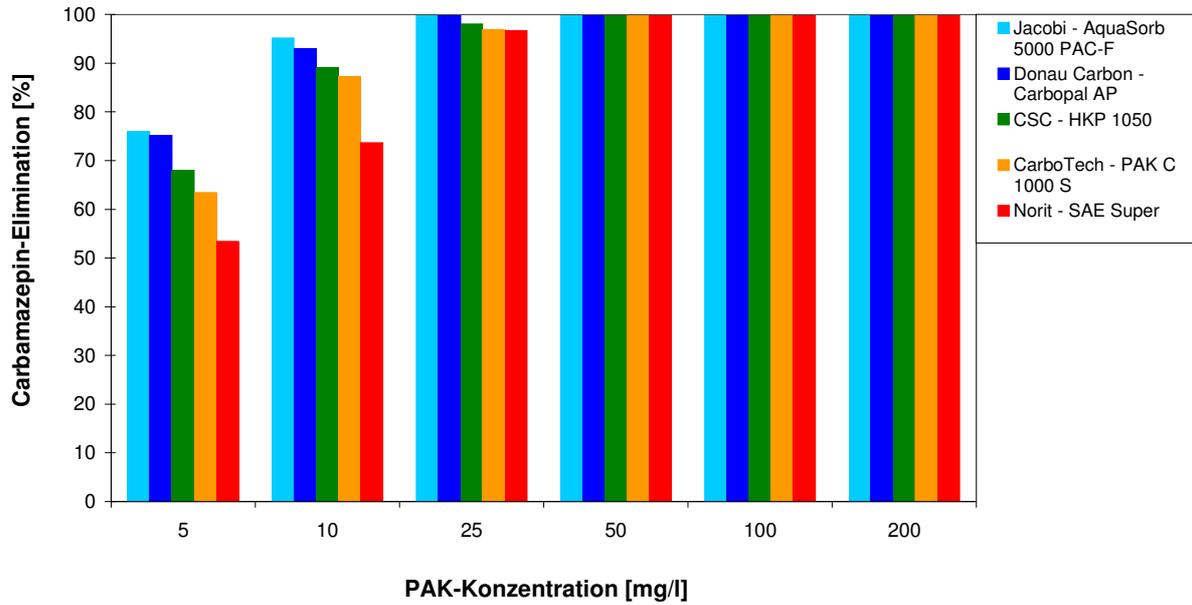
Adsorptive Elimination von Metoprolol
(Ablauf KA Schwerte, DOC = 4,2 mg/l)



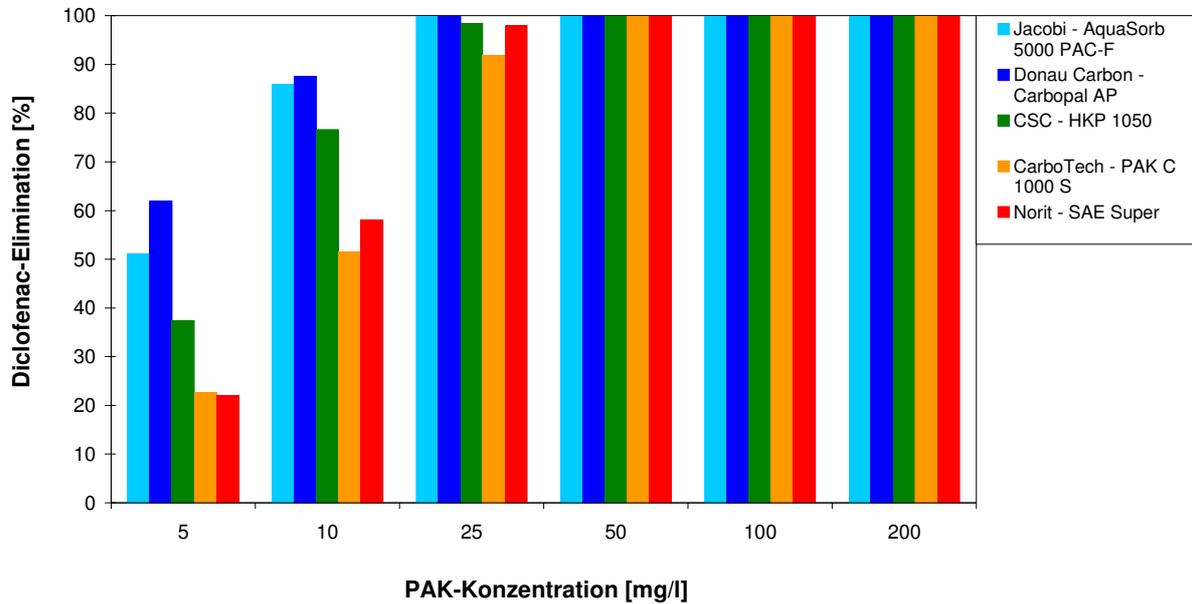
Adsorptive Elimination von Bezafibrat
(Ablauf KA Schwerte, DOC = 4,2 mg/l)



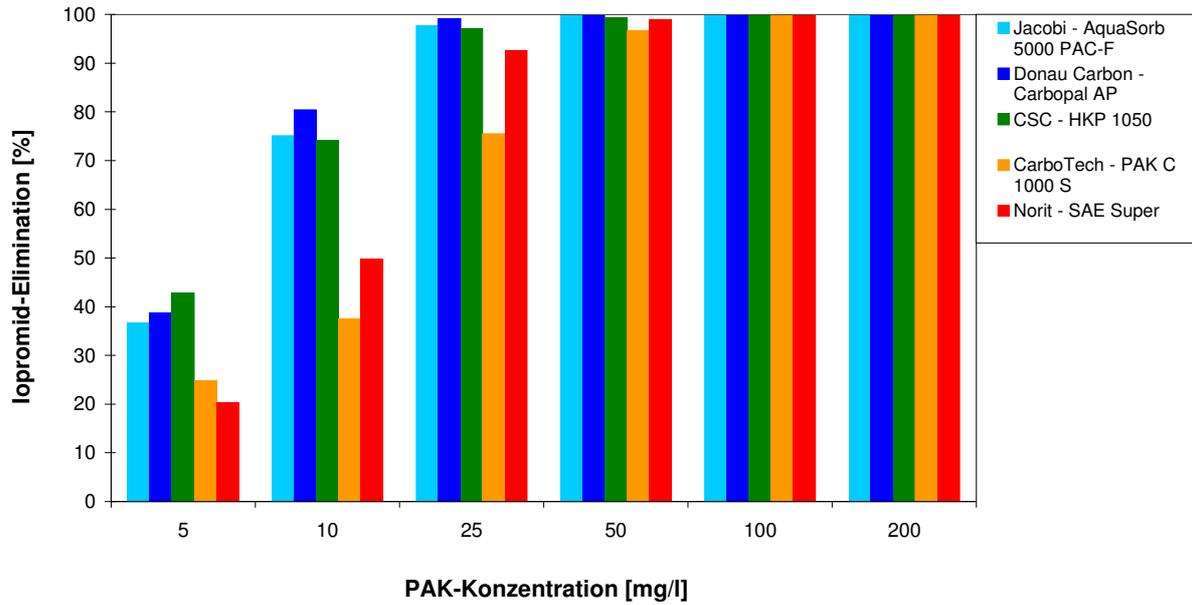
Adsorptive Elimination von Carbamazepin (Ablauf KA Schwerte, DOC = 4,2 mg/l)



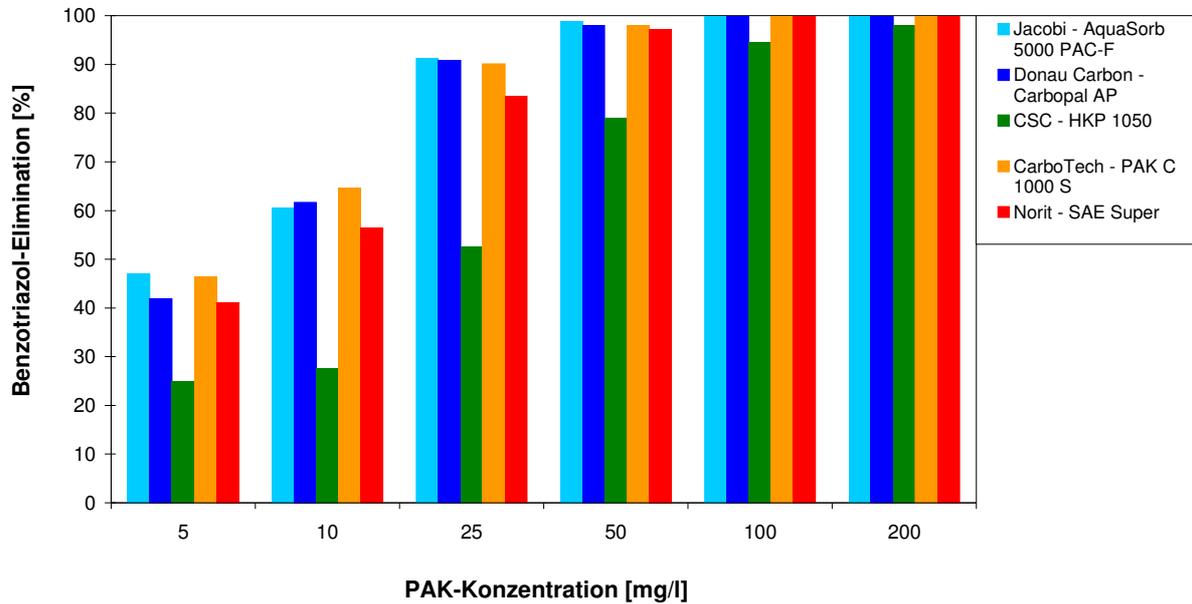
Adsorptive Elimination von Diclofenac (Ablauf KA Schwerte, DOC = 4,2 mg/l)



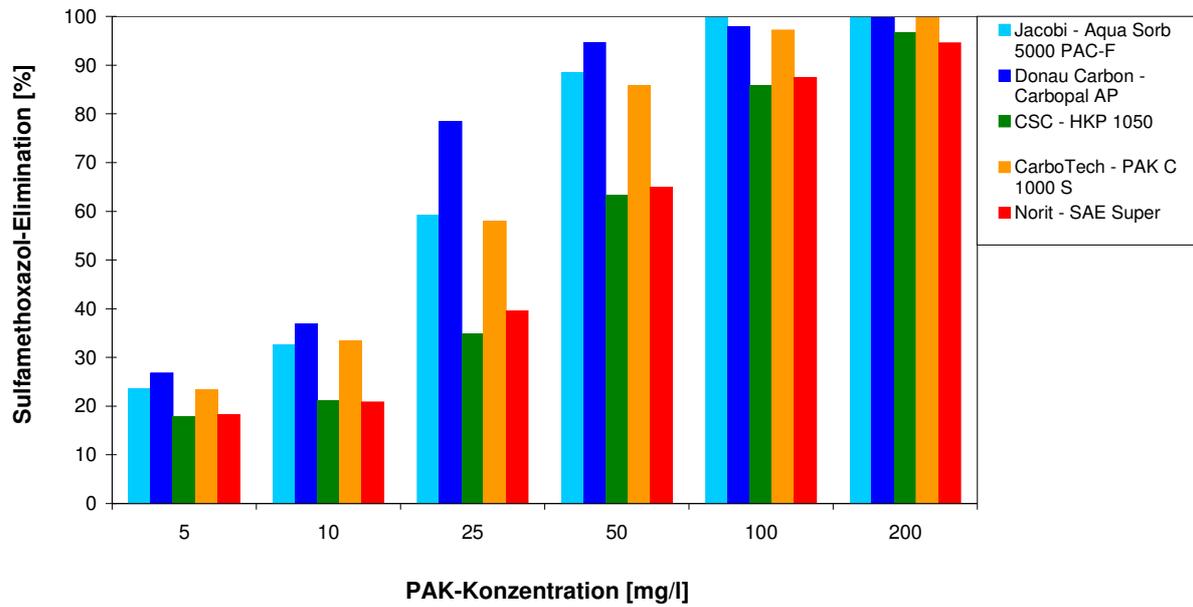
Adsorptive Elimination von Iopromid (Ablauf KA Schwerte, DOC = 4,2 mg/l)



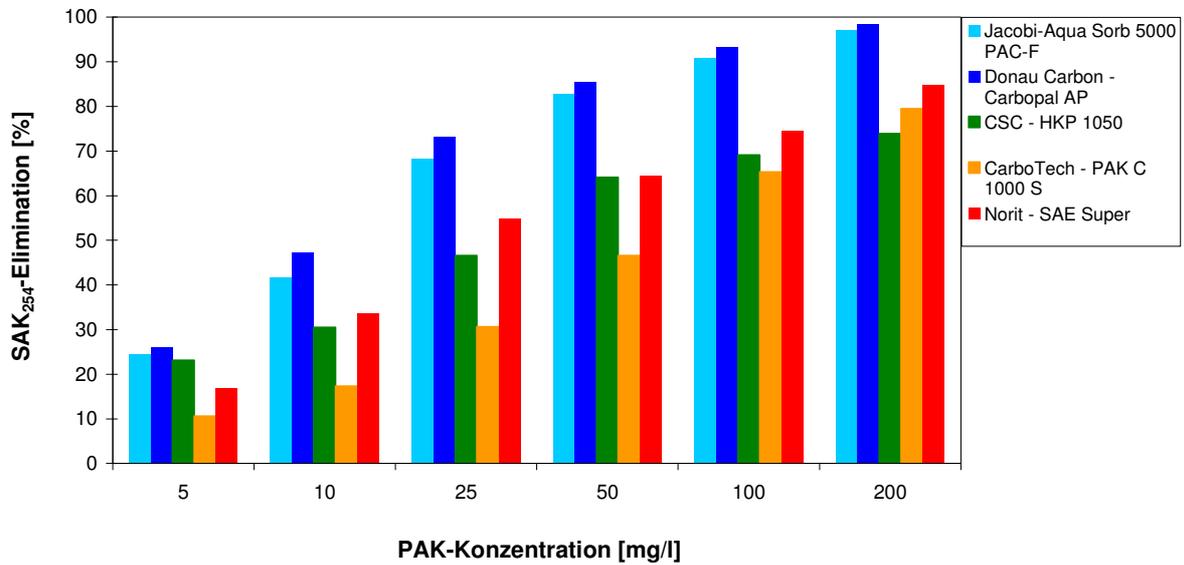
Adsorptive Elimination von Benzotriazol (Ablauf KA Schwerte, DOC = 4,2 mg/l)



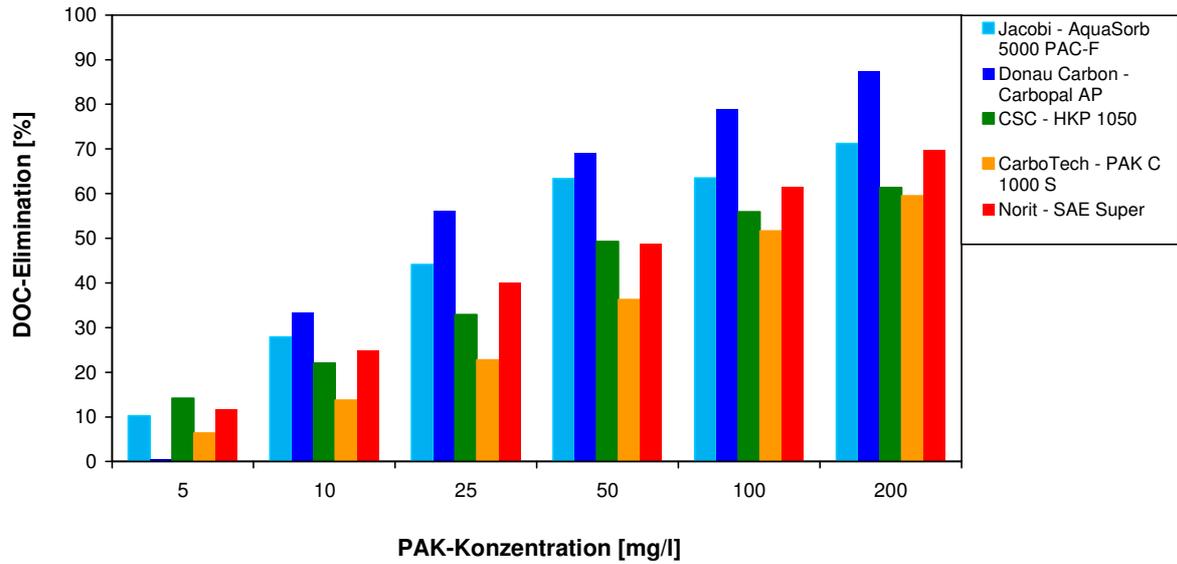
Adsorptive Elimination von Sulfamethoxazol (Ablauf KA Schwerte, DOC = 4,2 mg/l)



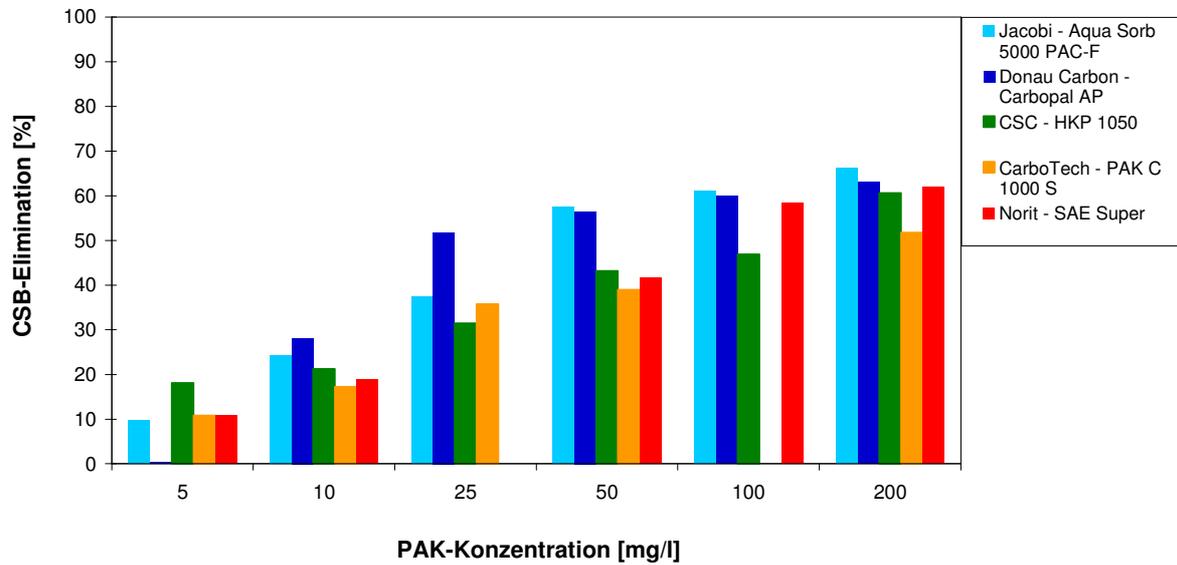
Adsorptive Elimination des SAK₂₅₄ (Ablauf KA Schwerte, SAK₀ = 9,5 m⁻¹)



Adsorptive Elimination des DOC (Ablauf KA Schwerte, $\text{DOC}_0 = 4,2 \text{ mg/l}$)



Adsorptive Elimination des CSB (Ablauf KA Schwerte, $\text{CSB}_0 = 12,5 \text{ mg/l}$)



Anhang 3.1.3: Dynamische Simulation

Im Folgenden sind die Beschreibung des ASM3pako3 und die zugehörige Simulationsdurchführung dargestellt. Das Nachklärbeckenmodell wurde freundlicherweise von Dr. Michael Janzen zur Verfügung gestellt.

Simulationsplattform – Simba/Simulink

Die Simulationssoftware SIMBA 6.3 (IFAK, 2010) wird national und international im Rahmen verschiedener Publikationen verwendet und durch eine internationale Arbeitsgruppe der International Water Association (IWA) beispielsweise hinsichtlich der Kläranlagenmodelle gebenchmarkt (Task Group on Benchmarking of Control Strategies for WWTPs).

Die Lösung der Differentialgleichungen in SIMBA erfolgt mit Hilfe von Matlab 11 (MATHWORKS, 2011). Einer der Standardintegratoren für steife Differentialgleichungen von Matlab, der „ode15s“ mit einer quasi-konstanten schrittweisen Implementierung, wurde im Modell als Integrator eingesetzt. Aufgrund der sehr geringen Spurenstoffkonzentrationen wurden die relative und die absolute Integrortoleranz auf 10^{-6} und 10^{-9} eingestellt, um Simulationsfehler zu vermeiden.

Die Simulationszeit für das gesamte Anlagenmodell betrug ca. 2 bis 4 Minuten pro simuliertem Tag (mittels eines Intel® Core Duo 3 GHz Prozessors mit 4 GB Arbeitsspeicher). Die Simulationszeit lag demnach deutlich höher als die typischen Simulationszeiten für ähnliche Kläranlagenmodelle. Viele Faktoren können für diese sehr lange Rechenzeit verantwortlich sein: die verringerte Integrator-Toleranz; die erhöhte Anzahl von Zustandsvariablen des biochemischen Modells; die Dateneingabe im Stundentakt; der Hauptverzögerungsfaktor ist jedoch die Komplexität des 1-D-Nachklärbeckenmodells.

Activated Sludge Model No 3 (ASM3)

Für die Entwicklung des ASM3pako3 wurde die ASM3m-Implementierung des IFAK (2010) angenommen, wobei der Feststoffgehalt für die inerte Trockensubstanz (X_{MI}) als Zustandsvariable definiert wurde. Bei der Entwicklung des ASM3pako3 wurden keine Änderungen an den originalen ASM3-Stoffumsätzen vorgenommen, die hier verwendeten Parameter sind mit anderen ASM3-Veröffentlichungen direkt vergleichbar. Eine detaillierte Beschreibung des Arbeitsablaufs für die Simulation von Belebungsbeckenanlagen mit dem ASM3 ist in WICHERN (2010) zu finden.

In den Tabelle 23 und Tabelle 24 sind die Zustandsvariablen und die biologischen Prozesse von ASM3 dargestellt. Ein Vergleich der für die Simulationen verwendeten ASM3-Parameter gegenüber einem Parametersatzbereich für deutsche Kläranlagen (WICHERN, 2010) sind in der Tabelle 25 abgebildet.

Tabelle 23: Zustandsvariablen des ASM3

Bezeichnung	Einheit	Beschreibung
S _O	g _{O2} /m ³	Gelöster Sauerstoff
S _S	g _{CSB} /m ³	Leicht abbaubare Substrate
S _{NH}	g _N /m ³	Ammonium-Stickstoff
S _{NO}	g _N /m ³	Nitrat und Nitrit Stickstoff
S _{N2}	g _N /m ³	Distickstoff
S _{ALK}	mol _{HCO3-} /m ³	Alkalinität
S _I	g _{CSB} /m ³	Gelöste inerte Stoffe
X _I	g _{CSB} /m ³	Partikuläre inerte organische Stoffe
X _S	g _{CSB} /m ³	Schwer abbaubare Substrate
X _H	g _{CSB} /m ³	Heterotrophe Biomasse
X _{STO}	g _{CSB} /m ³	Organische Speicherprodukte
X _A	g _{CSB} /m ³	Autotrophe Biomasse
X _{MI}	g _{TS} /m ³	Mineralische Stoffe

Tabelle 24: Kinetische Prozesse des ASM3

Prozess	Prozessrate
1 Hydrolyse	$k_h \cdot \frac{X_{XS}}{K_X + X_{XS} / X_H}$
Heterotrophe Organismen	
2 Aerobe Speicherung	$k_{sto} \cdot X_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{SS} + S_S}$
3 Anoxische Speicherung	$k_{sto} \cdot \eta_{NO} \cdot X_H \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_{SS} + S_S} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
4 Aerobes Wachstum	$\mu_H \cdot X_H \cdot \frac{S_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{CO2}}{K_{CO2} + S_{CO2}} \cdot \frac{X_{STO} / X_H}{K_{STO} + X_{STO} / X_H}$
5 Anoxisches Wachstum	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot X_H \cdot \frac{K_O}{K_O + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{CO2}}{K_{CO2} + S_{CO2}} \cdot \frac{X_{STO} / X_H}{K_{STO} + X_{STO} / X_H} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}$
6 Aerobe Veratmung	$b_h \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot X_H$
7 Anoxische Veratmung	$b_n \cdot \eta_D \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot X_H$
8 Aerobe Veratmung von X _{STO}	$b_h \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot X_{STO}$
9 Anoxische Veratmung von X _{STO}	$b_n \cdot \eta_D \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot X_{STO}$
Autotrophe Organismen	
10 Aerobes Wachstum	$\mu_N \cdot \frac{S_{NH}}{K_N + S_{NH}} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{OA} + S_O} \cdot \frac{S_{CO2}}{K_{SCO2A} \cdot S_{CO2}} \cdot X_A$
11 Aerobe Veratmung	$b_n \cdot \frac{S_O}{S_O + K_O} \cdot X_N$
12 Anoxische Veratmung	$b_n \cdot \eta_D \cdot \frac{K_O}{S_O + K_O} \cdot \frac{S_{NO}}{S_{NO} + K_{NO}} \cdot X_N$

Tabelle 25: Kinetische und stöchiometrische ASM3-Parameter

Parameter	Einheit	diese Arbeit	WICHERN (2010)	Beschreibung
Hydrolyse				
k_H	1/d	9,0/0,04	9,0/0,04	Hydrolyserate
K_X	-	1,0	1,0	Halbsättigungskonzentration Hydrolyse
Heterotrophe Organismen				
k_{STO}	1/d	12,5/0,07	12,5/0,07	Aerobe Speicherrate
$\eta_{NO,H}$	-	0,5	0,8	Anoxische Abminderung für Wachstum / Speicherung
$K_{O,H}$	gO ₂ /m ³	0,2	0,2-0,5	Halbsättigungskonzentration für S _O
$K_{NO,H}$	gN/m ³	0,5	0,5	Halbsättigungskonzentration für S _{NO}
$K_{SS,H}$	gCSB/m ³	10,0	10,0	Halbsättigungskonzentration für S _S
K_{STO}	-	0,10	0,10	Halbsättigungskonzentration für Speicherung
μ_H	1/d	3,0/0,07	3,0/0,07	Max. aerobe Wachstumsrate
$K_{NH,H}$	gN/m ³	0,01	0,01	Halbsättigungskonzentration für S _{NH}
$K_{HCO,H}$	mol/m ³	0,1	0,1	Halbsättigungskonzentration für S _{HCO}
b_H	1/d	0,3/0,07	0,3/0,07	Max. endogene Atmungsrate
b_{STO}	1/d	0,3/0,07	0,3/0,07	Atmungsrate für X _{STO}
$\eta_{NO,end,H}$	-	0,5	0,33-0,5	Anoxische Abminderung end. Atmung
Y_{STO,O_2}	gCSB/gCSB	0,80	0,80	Aerober Ertragskoeff. der Speicherstoffe
$Y_{STO,NO}$	gCSB/g CSB	0,70	0,70	Anoxischer Ertragskoeff. der Speicherstoffe
Y_{H,O_2}	gCSB/g CSB	0,80	0,80	Aerober Ertragskoeff. der het. Biomasse
$Y_{H,NO}$	gCSB/g CSB	0,65	0,65	Anoxischer Ertragskoeff. der het. Biomasse
Autotrophe Organismen				
μ_N	1/d	1,12 (1,3)¹ /0,105	1,0-1,7/0,105	Max. aerobe Wachstumsrate
b_N	1/d	0,2/0,105	0,2/0,105	Max. endogene Atmungsrate
$K_{NH,N}$	gN/m ³	1,0	0,5-1,0	Halbsättigungskonzentration für S _{NH}
$K_{O,N}$	gO ₂ /m ³	0,5	0,5	Halbsättigungskonzentration für S _O
$K_{HCO,N}$	mol/m ³	0,5	0,5	Halbsättigungskonzentration für S _{HCO}
$\eta_{NO,end,N}$	-	0,50	0,50	Anoxische Abminderung für endogene Atmung
Y_N	gCSB/gN	0,24	0,24	Ertragskoeffizient der aut. Biomasse
Sonstiges				
f_{X_I}	gCSB/g CSB	0,2	0,2	Produktion von X _I nach endogener Atmung
i_{NSI}	gN/g CSB	0,01	0,01	Stickstoffgehalt von S _I
i_{NSS}	gN/g CSB	0,03	0,03-0,04	Stickstoffgehalt von S _S
i_{NXI}	gN/g CSB	0,04	0,03-0,04	Stickstoffgehalt von X _I
i_{NXS}	gN/g CSB	0,03	0,03-0,04	Stickstoffgehalt von X _S
i_{NBM}	gN/g CSB	0,07	0,07	Stickstoffgehalt der Biomasse

¹ Wert für die Straße 2 für die Simulation des Rezykulationsbetrieb mit PAK-Dosierung

Modellierung von Adsorptions- und Desorptionsprozessen

Die Adsorptions- und Desorptionsprozesse wurden für leicht abbaubaren CSB (S_S), gelösten inerten CSB (S_I) und die drei Referenzspurenstoffe (Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol) definiert. Für jeden dieser Stoffe wurden die Prozesse, die in Tabelle 26 als stöchiometrische Matrix dargestellt sind, verwendet. Die neu implementierten Modellparameter sind in Tabelle 27 abgebildet. Die kalibrierten kinetischen und stöchiometrischen Parameter der Adsorptions- und Desorptionsprozesse sind in Tabelle 28 zu finden.

Tabelle 26: Stöchiometrische Matrix für Adsorptions- und Desorptionsprozesse

Beschreibung	Stöchiometrie			Kinetik: Prozessrate p
	S_i	X_{PAK}	$X_{PGK,i}$	
Adsorption für den Stoff i	$-q_{max,i}$	-1	+1	$S_i \cdot X_{PAK} \cdot k_{ads,i}$
Desorption für den Stoff i	$+q_{max,i}$	+1	-1	$X_{PGK,i} \cdot k_{des,i}$

Tabelle 27: Modellparameter für die Adsorptions- und Desorptionsprozesse

Parameter	Einheit	Beschreibung
Zustandsvariablen		
S_i	g/m^3	gelöste adsorbierbare Konzentration des Stoffes i
X_{PAK}	g_{TS}/m^3	PAK-Konzentration
$X_{PGK,i}$	g_{TS}/m^3	Gesättigte PAK-Konzentration mit dem Stoff i
Konstanten		
$k_{ads,i}$	$m^3/(g \cdot d)$	Adsorptionskonstante für den Stoff i
$k_{des,i}$	1/d	Desorptionskonstante für den Stoff i
$q_{max,i}$	g/g_{PAK}	maximale PAK-Beladung für den Stoff i

Tabelle 28: Kinetische und stöchiometrische Parameter der Adsorptions- und Desorptionsprozesse

Parameter	Einheit	diese Arbeit	Beschreibung kin. Parameter
Adsorption von CSB			
$k_{ads,CSB}$	$m^3/(g \cdot d)$	1,28	Adsorptionskonstante für gelösten CSB
$k_{des,CSB}$	d^{-1}	5	Desorptionskonstante für gelösten CSB
$q_{max,CSB}$	g_{CSB}/g_{PAK}	0,3 ¹	Maximale PAK-Beladung für CSB
Adsorption von Diclofenac			
$k_{ads,Dcf}$	$m^3/(g \cdot d)$	25,8	Adsorptionskonstante für Diclofenac
$k_{des,Dcf}$	1/d	5	Desorptionskonstante für Diclofenac
$q_{max,Dcf}$	g_{Dcf}/g_{PAK}	0,2	Maximale PAK-Beladung für Diclofenac
Adsorption von Sulfamethoxazol			
$k_{ads,Smx}$	$m^3/(g \cdot d)$	16	Adsorptionskonstante für Sulfamethoxazol
$k_{des,Smx}$	1/d	5	Desorptionskonstante für Sulfamethoxazol
$q_{max,Smx}$	g_{Smx}/g_{PAK}	0,185 ²	Maximale PAK-Beladung für Sulfamethoxazol
Adsorption von Iopamidol			
$k_{ads,Iop}$	$m^3/(g \cdot d)$	6,2	Adsorptionskonstante für Iopamidol
$k_{des,Iop}$	1/d	5	Desorptionskonstante für Iopamidol
$q_{max,Iop}$	g_{Iop}/g_{PAK}	0,16	Maximale PAK-Beladung für Iopamidol

¹Literaturwert aus FERRO OROZCO ET. AL (2010)²Literaturwert aus ÇALIŞKAN UND GÖKTÜR (2010)

Modellierung von Ozonoxidationsprozessen

Die Oxidationsprozesse wurden für die drei Referenzpurenstoffe (Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol) und für den gelösten inerten CSB (S_i) definiert. Für jeden dieser Stoffe wurden die Prozesse, die in Tabelle 29 abgebildet sind, implementiert. Die neu implementierten Modellparameter sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 29: Stöchiometrische Matrix für Ozonoxidation, -zerfall und -dosierung

Beschreibung	Stöchiometrie				Kinetik: Prozessrate p
	S_O	S_i	$S_{BP,i}$	S_{O_3}	
Ozonzerfall	+1,5			-1	$S_{O_3} \cdot k_{dec,O_3}$
Oxidation		-1	$m_{O_3,i}$	$-f_{OX}$	$S_i \cdot S_{O_3} \cdot k_{O_3,i}$
Ozondosierung				+1	$1,024^{(T-20)} \cdot K_L a_{O_3} \cdot (S_{Sät,O_3} - S_{O_3})$

Tabelle 30: Modellparameter für Ozonoxidation, -zerfall und -dosierung

Parameter	Einheit	Beschreibung
Zustandsvariable		
S_i	g/m ³	gelöste oxidierbare Konzentration des Stoffes i
$S_{BP,i}$	g/m ³	Oxidationsnebenprodukt für den Stoff i
S_{O_3}	g/m ³	Ozonkonzentration
Interne Variable		
$K_L a_{O_3}$	1/d	Volumetrischer Stofftransportkoeffizient für Ozon
$S_{Sät,O_3}$	g/m ³	Sättigungskonzentration für Ozon im Wasser
Konstante		
k_{dec,O_3}	1/d	Ozonzerfallskonstante
$k_{O_3,i}$	m ³ /(g·d)	Oxidationskonstante für den Stoff i
$m_{O_3,i}$	-	Ertragskoeffizient für Oxidationsnebenproduktbildung
f_{OX}	-	Verzehrkoeffizient für Oxidation

Für die Berechnung der volumetrischen Stofftransportkoeffizienten zwischen Gas- und Flüssigphase für Ozon $K_L a_{O_3}$, wurde der Ansatz von JIANG ET AL. (2009) verwendet. Dieser berechnet sich mit Hilfe des volumetrischen Stofftransportkoeffizienten für Sauerstoff $K_L a_{O_2}$ und dem Verhältniskoeffizienten Ψ zu:

$$K_L a_{O_3} = \psi \cdot K_L a_{O_2}$$

Der Verhältniskoeffizient Ψ kann auf Grundlage von Versuchsreihen mit behandeltem Abwasser in einem Bereich von 0,86 bis 0,88 angenommen werden (JIANG ET AL. 2009). Die Ozonsättigungskonzentration im Wasser kann mit Hilfe der Henry-Konstanten (H_{O_3}) berechnet werden:

$$S_{\text{Sät},O_3} = H_{O_3} \cdot p_{O_3}$$

Der Partialdruck des Ozons p_{O_3} kann mit Hilfe des Modells nicht berechnet werden. Dieser kann entweder als Konstante oder in Abhängigkeit der Ozonzugabe definiert werden. Das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des Ozons (p_{O_3}) und der Ozonzugabe kann durch Messungen oder Strömungssimulationen erhoben werden.

Modellierung des mikrobiologischen Abbaus von organischen Spurenstoffen

Für die drei Referenzspurenstoffe (Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol) kann der biologische Abbau berücksichtigt werden. Der Trockensubstanzgehalt wurde als Basis für den biologischen Abbau der organischen Spurenstoffe verwendet, um die direkte Nutzung von Literaturparametern (JOSS ET AL. 2006 und PLÓTZ ET AL. 2010) zu ermöglichen. Für jeden der Referenzstoffe wurden die Prozesse, die in Tabelle 31 abgebildet sind, implementiert. Die neu implementierten Modellparameter sind in Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 31: Stöchiometrische Matrix für den mikrobiologischen Abbau von organischen Spurenstoffen

Beschreibung	Stöchiometrie	Kinetik: Prozessrate p
	S_i	
Biologischer Abbau	-1	$S_i \cdot X_{TS,op} \cdot k_{abb,TS,i}$

Tabelle 32: Modellparameter für den mikrobiologischen Abbau von organischen Spurenstoffen

Parameter	Einheit	Beschreibung
Zustandsvariable		
S_i	g/m ³	gelöste Konzentration des Stoffes i
Interne Variable		
$X_{TS,op}$	g _{TS} /m ³	Trockensubstanzgehalt (ohne PAK)
Konstante		
$k_{abb,TS,i}$	m ³ /(g _{TS} ·d)	TS-Abbaukonstant für den Stoff i

Nachklärbeckenmodell

Die Beschreibung des Nachklärbeckenmodells mit intern erzeugter Rückströmung (kurz NKBieR) ist in JANZEN (2010) zu finden. Das NKBieR, welches mit dem ASM3 entwickelt wurde, wurde für die ASM3pako3 Zustandsvariablen angepasst. Die verwendeten NKBieR-Parameter sind in der Tabelle 33 dargestellt.

Tabelle 33: Parametereinstellung des NKBieR im Vergleich zu den Werten von Janzen (2010) für Nachklärbecken mit 20 Schichten

Parameter	Einheit	diese Arbeit	JANZEN(2010)	Beschreibung
r_{ir}	-	1,0	1,5	Faktor zur Reduzierung der internen Rückströmung
X_{SSP}	g/m ³	1.000	1.000	Feststoffkonzentration für die Ermittlung des Schlammspiegels
c_{v1}	-	0,5 (0,6) ¹	0,6	min. Verdünnung
c_{v2}	-	0,25 (0,3) ¹	0,3	max. Verdünnung
k_{iR1}	-	5	5	Anteil interne Rückströmung für min. Verdünnung
k_{iR2}	-	35	35	Anteil interne Rückströmung für max. Verdünnung

¹ Werte in Klammern wurden für die Straße 2 verwendet

Nach der Eingabe der baulichen Abmessungen des Nachklärbeckens der Kläranlage Schwerte (Durchmesser, Durchmesser des Mittelbauwerks, Durchmesser des Schlammtrichters, Beckentiefe und Sohlgefälle) in das Modell NKBieR ergab sich die folgende geometrische Struktur (Tabelle 34):

Tabelle 34: Geometrische Struktur der Nachklärbecken der Straßen 1 und 2 im Modell NKBieR

Schicht	Volumen	Oberfläche	Tiefe
[-]	[m³]	[m²]	[m]
1	1005,9	282,2	0,28
2	1005,9	282,2	0,56
3	1005,9	282,2	0,84
4	1005,9	282,2	1,12
5	1005,9	282,2	1,40
6	1005,9	282,2	1,68
7	1005,9	282,2	1,96
8	1005,9	282,2	2,24
9	1005,9	282,2	2,52
10	1005,9	282,2	2,80
11	1005,9	282,2	3,09
12	1005,9	282,2	3,37
13	1005,9	282,2	3,65
14	1005,9	282,2	3,93
15	802,3	261,7	4,21
16	552,1	188,9	4,49
17	347,7	125,1	4,77
18	189,1	74,2	5,05
19	76,3	36,2	5,33
20	9,3	10,9	5,61

Die Sinkgeschwindigkeit wurde im Modell neu implementiert, um die verbesserten Absetzeigenschaften des Schlammes mit PAK zu berücksichtigen. Die Sinkgeschwindigkeit (v_S) setzt sich aus der Formel von TAKACS ET AL. (1991) und einem empirischen Term f_{PAK} , der den PAK-Einfluss beschreiben soll, zusammen.

$$v_S = v_0 \cdot \left(e^{(-r_h \cdot X_{TS})} - e^{(-r_p \cdot X_{TS})} \right) \cdot (1 + f_{PAK})$$

$$f_{PAK} = 0,12 \cdot \left(\frac{X_{PAK,ges} / X_{TS}}{0,25 + X_{PAK,ges} / X_{TS}} \right)$$

Die beiden Parameter X_{TS} und $X_{PAK,ges}$ stellen die Feststoff- und die gesamte PAK-Konzentration [g_{TS}/m^3] dar. Die kalibrierten Parameter für die Sinkgeschwindigkeitsformel sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Modellparameter für die Sinkgeschwindigkeit

Parameter	Einheit	diese Arbeit	Beschreibung
v_0	m/d	153	Maximale Absetzgeschwindigkeit
r_h	m³/g	$5,16 \cdot 10^{-4}$	Absetzparameter für Absetzgeschwindigkeit bei hohem X_{TS}
r_p	m³/g	0,0384	Absetzparameter für Absetzgeschwindigkeit bei niedrigem X_{TS}

Zulaufcharakterisierung

CSB-Fraktionierung

Die CSB-Fraktionierung im Zulauf zur Belebungsstufe wurde in Anlehnung an den auf der ATV-DVWK-A 131 (DWA, 2000) basierenden Ansatz des IFAK (2010) definiert. Die inerten Anteile S_I (gelöst) und X_I (partikulär) wurden als konstanter Anteil des gesamten und des partikulären CSB im Zulauf ($C_{CSB,ZB}$ und $X_{CSB,ZB}$) berechnet.

$$S_I = 0,05 \cdot C_{CSB,ZB}$$

$$X_I = 0,25 \cdot X_{CSB,ZB}$$

Der leicht abbaubare CSB (S_S) sollte, anders als in der Originalveröffentlichung des ASM3 angegeben, mit Hilfe von Respirationsmessungen bestimmt werden (KOCH ET AL., 2000). In diesem Modell jedoch wurde er als ein Anteil des gelösten CSB im Zulauf ($S_{CSB,ZB}$) angenommen.

$$S_S = 0,6 \cdot (S_{CSB,ZB} - S_I)$$

Der schwer abbaubare CSB (X_S) wurde als ein Anteil des gelösten und des partikulären CSB im Zulauf berechnet.

$$X_S = 0,4 \cdot (S_{CSB,ZB} - S_I) + 0,65 \cdot X_{CSB,ZB}$$

Die heterotrophe Biomasse (X_H) wurde mithilfe der nachfolgenden Formel berechnet.

$$X_H = 0,1 \cdot X_{CSB,ZB}$$

In Tabelle 36 sind die mittlere CSB-Zulauffraktionierung und der Wertebereich von WICHERN (2010) dargestellt.

Tabelle 36: Mittlere CSB-Fraktionierung im Zulauf zur Belebungsstufe [% CSB]

	S_S	X_S	X_I	X_H	S_I
diese Arbeit	18	54	16	7	5
WICHERN (2010)	9,5-20	45-63	10-15	10-16	3-11

Ammonium-Stickstoff

Die Ammoniumstickstoffkonzentration S_{NH} wurde aus der Differenz des Gesamtstickstoffs im Zulauf zum Belebungsbecken und des an die organische Masse gebundenen Stickstoffs ($C_{N,CSB}$) berechnet.

$$S_{NH} = C_{TNb,ZB} - C_{N,CSB}$$

$$C_{N,CSB} = S_S \cdot i_{NSS} + X_S \cdot i_{NXS} + X_H \cdot i_{NBM} + X_I \cdot i_{NXI} + S_I \cdot i_{NSI}$$

Mineralische Stoffe

Der Trockensubstanzgehalt im Zulauf zur Belegung ist von der Konzentration des schwer abbaubaren CSB, der partikulären inerten Stoffen, der Biomasse und den nicht oxidierbaren mineralischen Feststoffen (X_{MI}) abhängig. Die Bestimmung des inerten Anteils des TS im Zulauf wird mit dem Verhältnis zwischen dem in der ATV-DVWK A 131 (DWA, 2000) gegebenen partikulären CSB und dem TS nach der Vorklärung ($1,45 \text{ g}_{CSB}/\text{g}_{TS}$) multipliziert mit einem Faktor für den Mineralanteil des TS ($i_{TS,XMI}=0,3$) im Zulauf berechnet. Der TS-Gehalt infolge der biologischen Phosphorelimination $X_{TS,P,BioP}$, wurde ebenfalls berücksichtigt.

$$X_{MI} = \frac{X_{CSB,ZB}}{1,45} \cdot i_{TS,XMI} + X_{TS,P,BioP}$$

In Anlagen mit vorgeschalteter Denitrifikation kann der TS-Gehalt aufgrund der biologischen Phosphorelimination nach ATV-DVWK A 131 (DWA, 2000) zu

$$X_{TS,P,BioP} = 0,002 \cdot 3 \cdot C_{CSB,ZB}$$

angenommen werden.

Ferner wurde die Dosierung von Eisen-Chlorid für die einzelnen Straßen betrachtet. Mittels der täglich zugegebenen Eisenmenge wurde die inerte Feststofffracht aus der Phosphorfällung mit dem Faktor $2,5 \text{ g}_{TS}/\text{g}_{Fe}$ aus den Angaben der ATV-DVWK-A 131 (DWA, 2000) berechnet.

Tagesganggenerierung

Der Zufluss zur Belebungsstufe erfolgte im Modell im Stundentakt. Die stündliche Zuflussrate Q_{ZB} konnte direkt aus den Betriebsdaten der Kläranlage abgelesen werden. Für die Berechnung der stündlichen CSB- und Stickstoffkonzentrationen ($C_{CSB,ZB}$ und $C_{TKN,ZB}$) war eine Umrechnung der täglichen Frachten ($B_{CSB,ZB,d}$ und $B_{TNb,ZB,d}$) notwendig.

$$C_{CSB,ZB,t=1} = \frac{B_{CSB,ZB,d} \cdot f_{CSB,t=1}}{Q_{ZB,t=1}}$$

$$C_{TNb,ZB,t=1} = \frac{B_{TNb,ZB,d} \cdot f_{TNb,t=1}}{Q_{ZB,t=1}}$$

Der Frachtanteil f_i , für die Stunde i , wurde mit dem Ansatz von LANGERGRABER ET AL. (2007) für die Generierung von dynamischen Tagesganglinien berechnet. In dem Bild 67 sind der Zufluss und die CSB-Konzentration im Zulauf der Belebungsstufe für einen Zeitraum von 40 Tagen dargestellt.

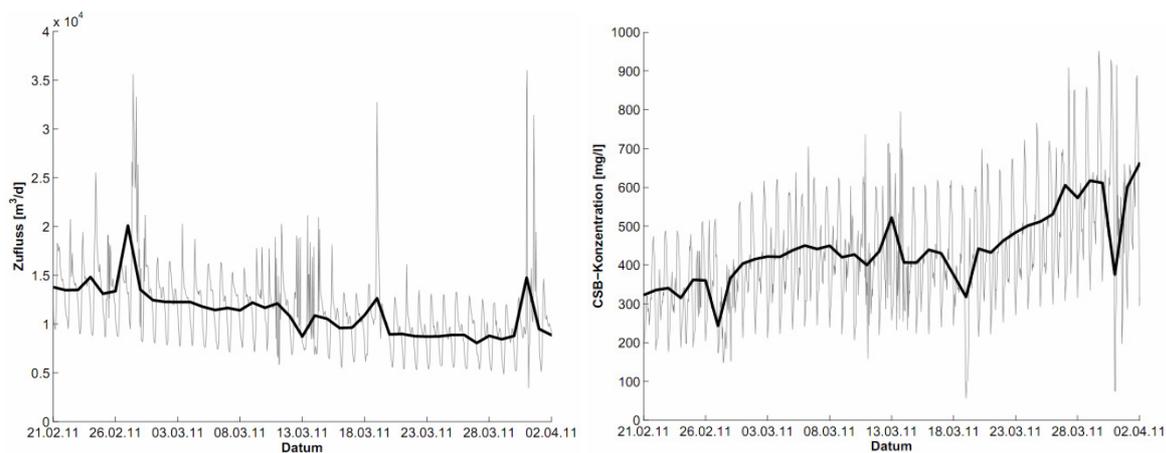


Bild 67– Gemessene Zuflussraten (links) und generierter CSB-Tagesgang (rechts) im Zulauf der Belebungsstufe. Die schwarzen Linien stellen die Tagesmittelwerte und die grauen Linien die Werte im Stundentakt dar.

Weitere Simulationsergebnisse

In den folgenden Bildern sind ausgewählte Simulationsergebnisse und die zugehörigen Messwerte aus dem Simulationszeitraum mit Rezirkulationsbetrieb dargestellt. In Bild 68 sind die CSB- und TNb-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage Schwerte abgebildet. Die tägliche Schlammproduktion der beiden Straßen, sowie der TS-Gehalt im Überschussschlamm sind im Bild 69 dargestellt. Der TS-Gehalt für beide Belebungsstraßen ist in Bild 70 zu sehen, für Straße 2 wurden die Simulationsergebnisse des Belebungsbeckens getrennt für Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken (DB und NB) dargestellt.

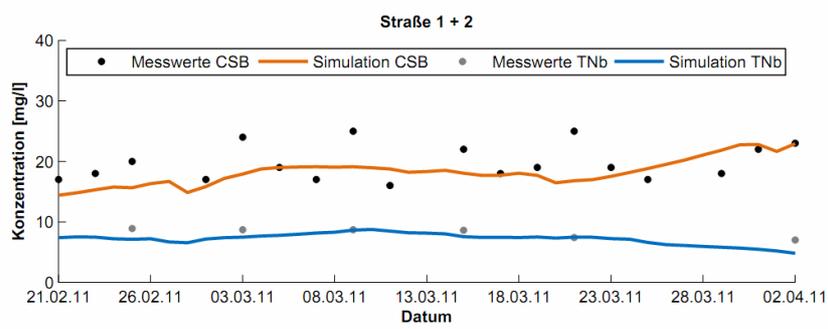


Bild 68: Simulationsergebnisse für den CSB und TNb im Ablauf der Kläranlage Schwerte

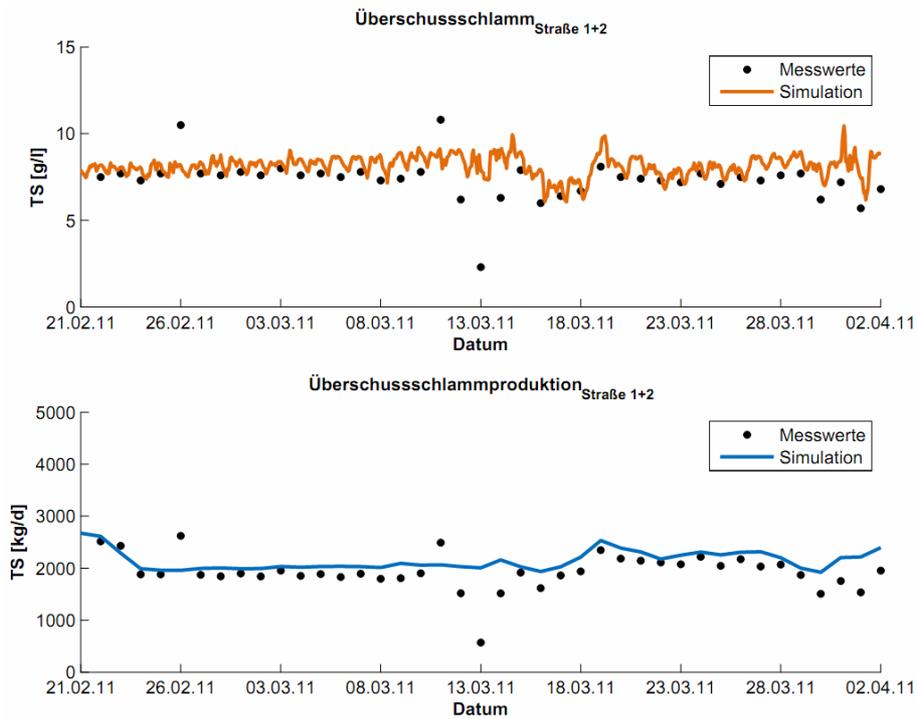


Bild 69: Simulationsergebnisse für die tägliche Überschussschlammproduktion (oben) und den TS-Gehalt des Überschussschlammes für beide Straßen (unten)

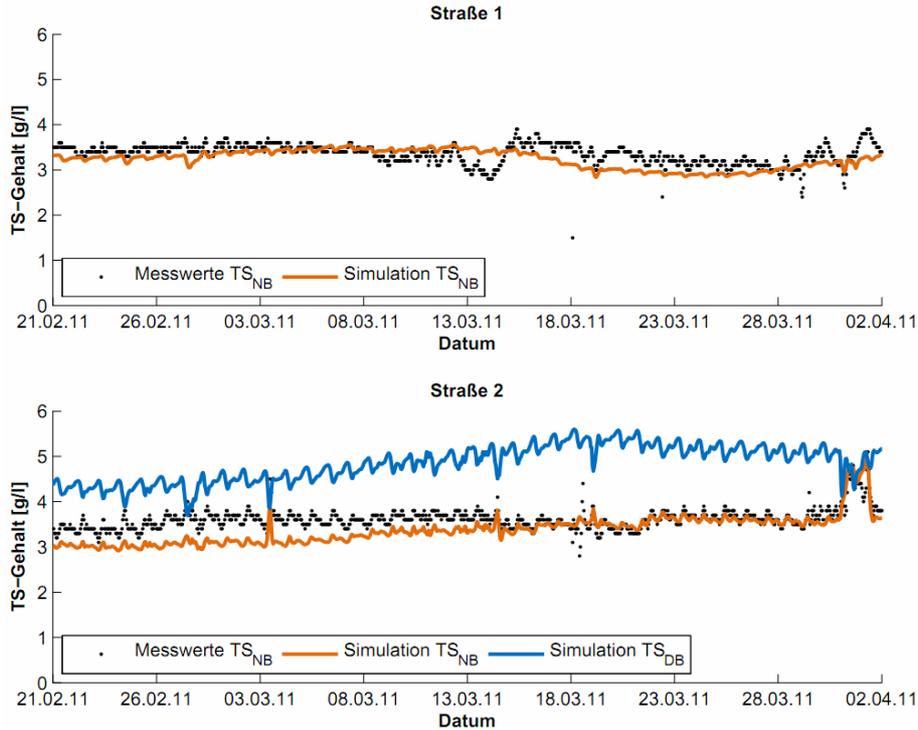


Bild 70: Simulationsergebnisse für den TS-Gehalt im Belebungsbecken für die Straße 1 (oben) und die Straße 2 (unten)

In Bild 71 ist der simulierte PAK-Anteil des Schlammes in Straße 2, aufgeschlüsselt in die gesamte und die gesättigte PAK, dargestellt. In Bild 72 sind die DOC-Konzentrationen im Ablauf der Straße 1 (ohne PAK-Dosierung) und Straße 2 (mit PAK-Dosierung) abgebildet. Für die DOC-Berechnung wurde angenommen dass 2,67g CSB 1g Kohlenstoff enthalten. Im Bild 73 sind Diclofenac-Konzentrationen im Ablauf der Straße 2 und im dritten PAK-Behälter dargestellt. Die Tendenz, dass im Ablauf der PAK-Anlage geringere Diclofenac-Konzentrationen als im Ablauf der Nachklärung vorhanden sind, wurde mit dem Adsorptions-Desorptionsansatz des ASM3pako3 nachgebildet.

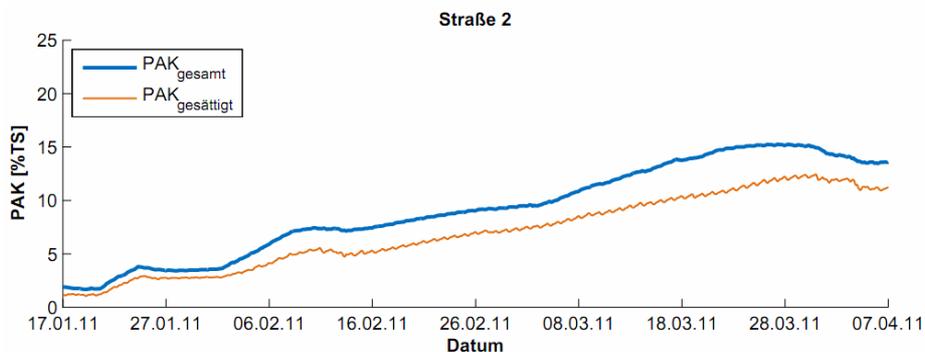


Bild 71: Simulationsergebnisse für die gesamte und die gesättigte PAK in dem Belebungsbecken der Straße 2

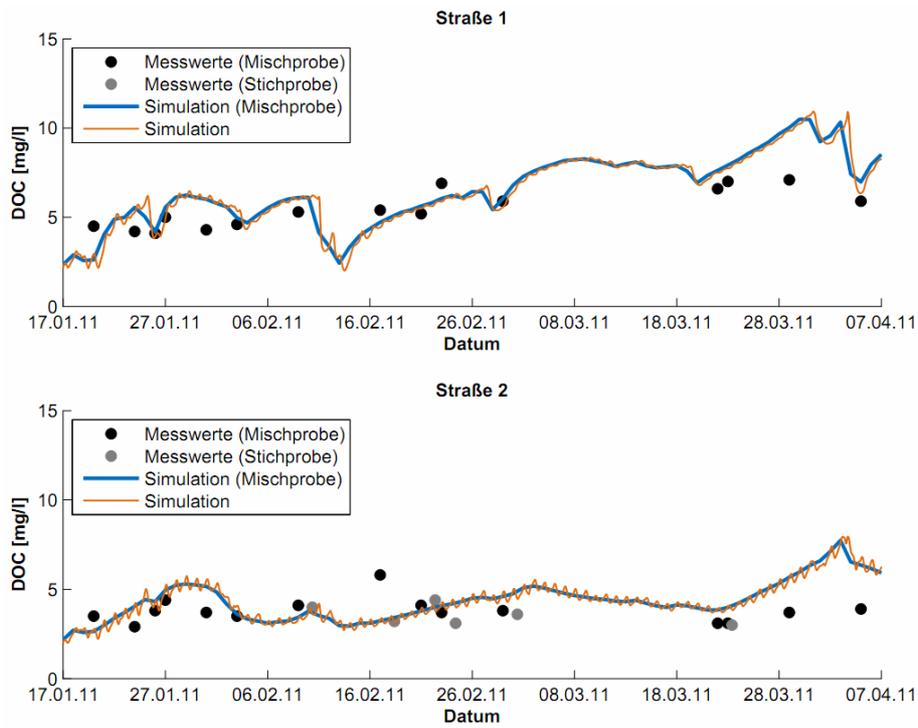


Bild 72: Simulationsergebnisse für DOC im Stundentakt (orange Linie) und umgerechnet als Mischprobe (blaue Linie) im Ablauf der Straße 1 (oben) und der Straße 2 (unten)

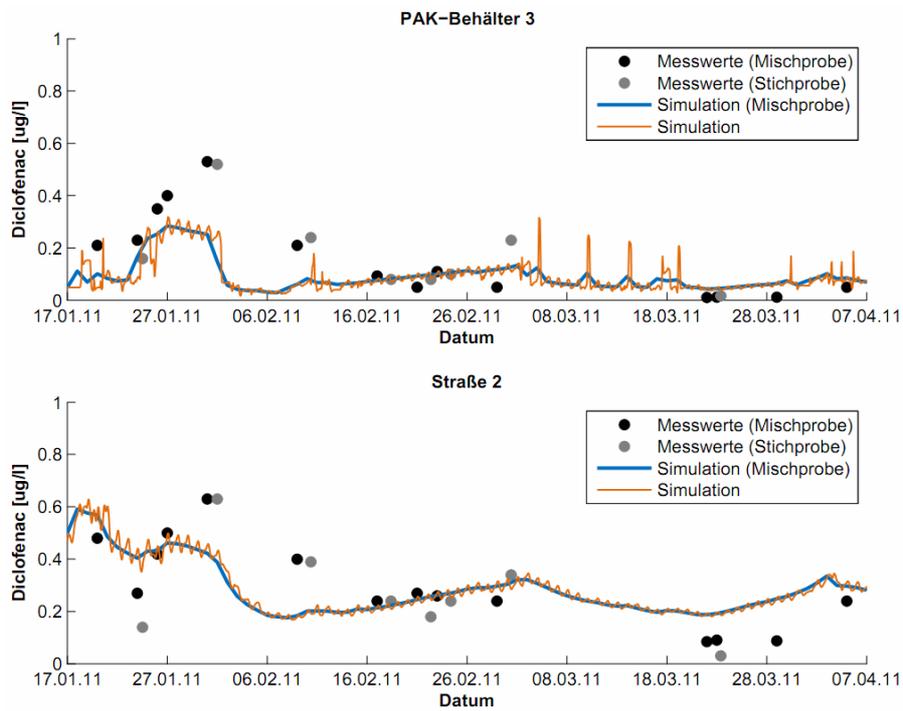


Bild 73: Simulationsergebnisse für Diclofenac im Stundentakt (orangenen Linien) und umgerechnet als Mischproben (blauen Linien) im Ablauf des dritten PAK-Behälters (oben) und des Nachklärbeckens der Straße 2 (unten)

Anhang 3.1.4: Großtechnische Untersuchungsergebnisse auf der KA Schwerte**Tabelle 37: Schlammuntersuchungen der belebten Schlämme des Grundzustands der KA Schwerte**

Datum der Probenahme	Testdatum	belebter Schlamm Straße 1	belebter Schlamm Straße 2
05.10.2010	05.10.2010		
Farbe		grau-braun	grau-braun
Geruch		muffig	muffig
pH-Wert		7,02	7,03
Säurekapazität		3,31 mmol/l	3,11 mmol/l
Trockensubstanz		3,20 g/l	2,46 g/l
Glühverlust		61,85 %	62,60 %
organische Trockensubstanz		1,98 g oTS/l	1,54 g oTS/l
Schlammabsetzvolumen		360 ml/l	225 ml/l
Schlammindex		113 ml/g	92 ml/g

Tabelle 38: Schlammuntersuchungen der belebten Schlämme der KA Schwerte bei einer Dosierung von 20 mg PAK/L (Versuchseinstellung 4)

Datum der Probenahme	Testdatum	belebter Schlamm Straße 1	belebter Schlamm Straße 2
26.04.2011	26.04.2011		
Farbe		grau-braun	schwarz
Geruch		muffig	muffig
pH-Wert		6,9	7,0
Säurekapazität		4,6 mmol/l	4,35 mmol/l
Trockensubstanz		4,31 g/l	4,14 g/l
Glühverlust		69,6 %	72,5 % (davon 14 % PAK)
organische Trockensubstanz		3,0 g oTS/l	2,42 g oTS/l (ohne PAK)
Schlammabsetzvolumen		560 ml/l	440 ml/l
Schlammindex		130 ml/g	106 ml/g

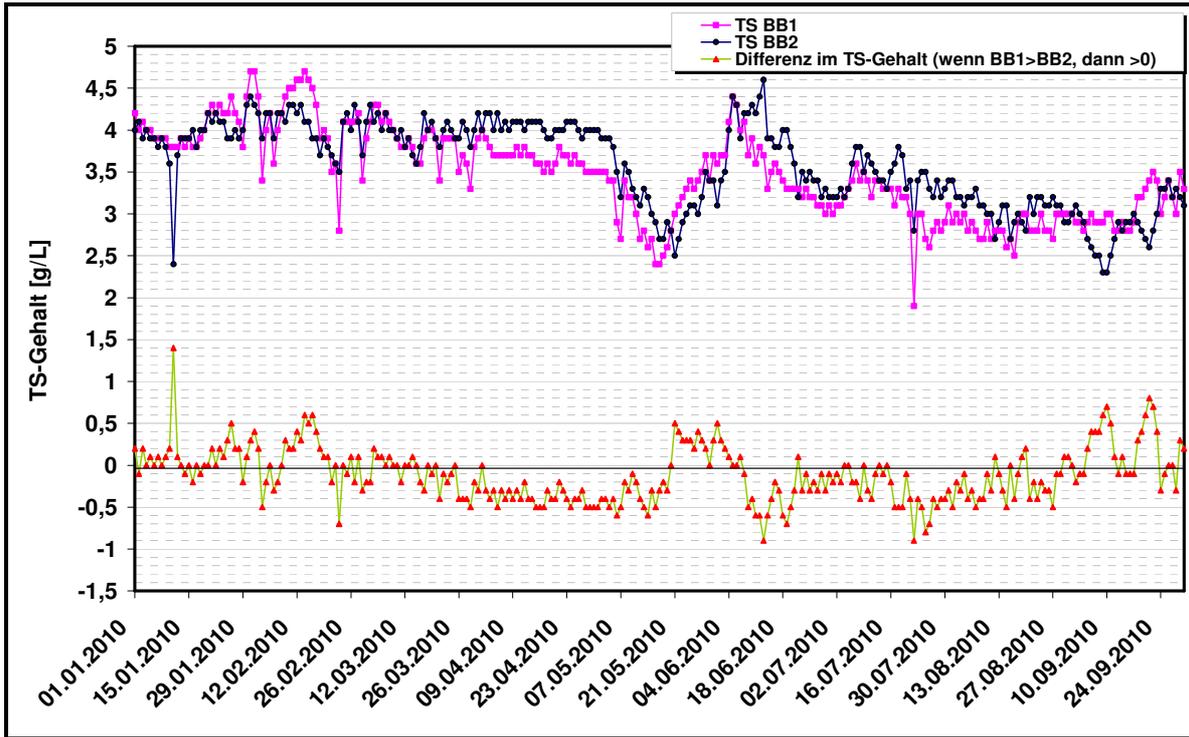


Bild 74: Gegenüberstellung des TS-Gehalts der belebten Schlämme des Belebungsbeckens (BB) 1 (Referenzstraße) und 2 aus Betriebsaufzeichnungen für das Jahr 2010 (Januar - September)

Tabelle 39: Durchschnittliche maximale Nitrifikationsraten im Grundzustand der belebten Schlämme der KA Schwerte

Datum der Probenahme	Testdatum	belebter Schlamm Straße 1 Referenzstraße	belebter Schlamm Straße 2
05.10.2010	06.10.2010		
TS-Konzentration im Reaktor [g/l]		3,17	2,41
oTS-Konzentration im Reaktor [g/l]		1,94	1,48
Nitrifikationsleistung [mg N/(g oTS.h)]		3,9	4,6

Tabelle 40: Durchschnittliche maximale Denitrifikationsraten im Grundzustand der belebten Schlämme der KA Schwerte

Datum der Probenahme	Testdatum	belebter Schlamm Straße 1 Referenzstraße	belebter Schlamm Straße 2
05.10.2010	06.10.2010		
TS-Konzentration im Reaktor [g/l]		3,27	2,3
oTS-Konzentration im Reaktor [g/l]		2,07	1,37
Denitrifikationsleistung [mg N/(g oTS.h)]		3,0	4,3

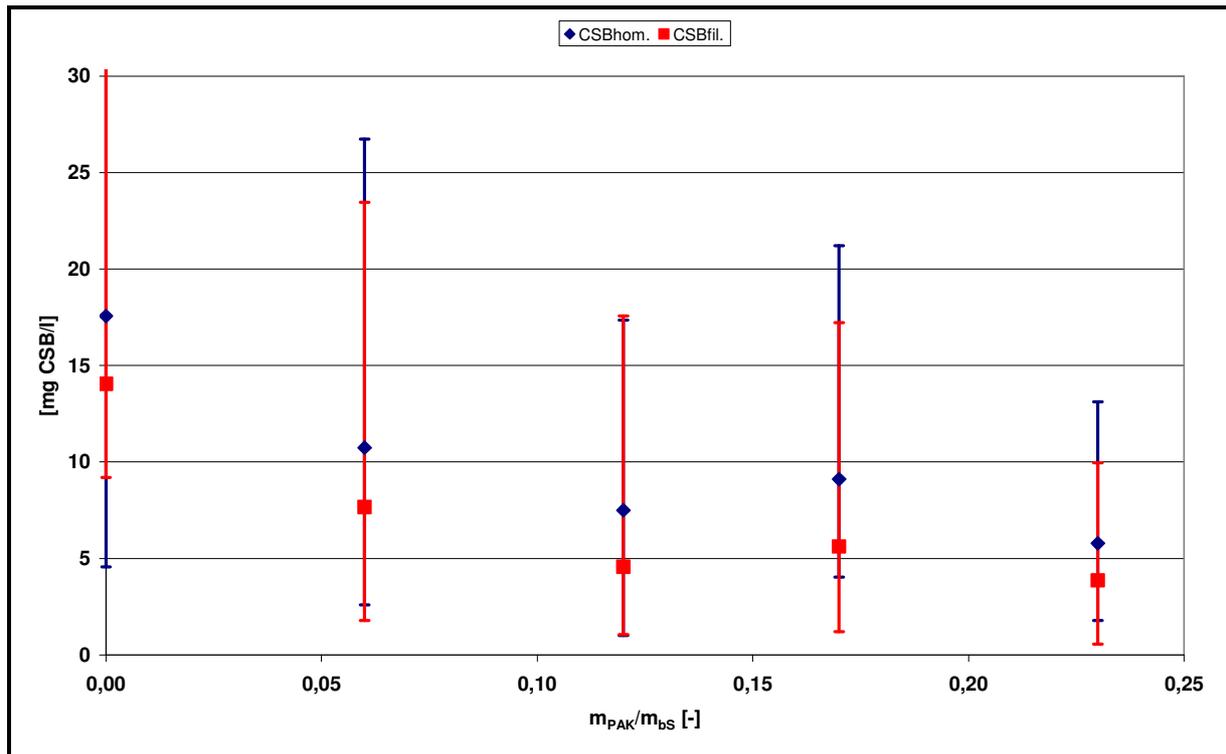


Bild 75: CSB-Konzentrationen (homogenisiert und filtriert) des Überstandswasser in Abhängigkeit des PAK-Massenanteils

Tabelle 41: Schlammuntersuchungen der belebten Schlämme der KA Schwerte bei einer Dosierung von 20 mg PAK/L (Versuchseinstellung 4)

Datum der Probenahme	Testdatum	belebter Schlamm Straße 1	belebter Schlamm Straße 2
26.04.2011	26.04.2011		
Farbe		grau-braun	schwarz
Geruch		muffig	muffig
pH-Wert		6,9	7,0
Säurekapazität		4,6 mmol/l	4,35 mmol/l
Trockensubstanz		4,31 g/l	4,14 g/l
Glühverlust		69,6 %	72,5 % (davon 14 % PAK)
organische Trockensubstanz		3,0 g oTS/l	2,42 g oTS/l (ohne PAK)
Schlammabsetzvolumen		560 ml/l	440 ml/l
Schlammindex		130 ml/g	106 ml/g

Tabelle 42: Durchschnittliche maximale Nitrifikationsleistung der belebten Schlämme der KA Schwerte bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l (Versuchseinstellung 4)

Datum der Probenahme	Testdatum	belebter Schlamm Straße 1 Referenzstraße	belebter Schlamm Straße 2
26.04.2011	27.04.2011		
TS-Konzentration im Reaktor [g/l]		4,95	4,08
oTS-Konzentration im Reaktor [g/l]		3,37	2,36 (ohne PAK)
Nitrifikationsleistung [mg N/(g oTS.h)]		3,5	3,8

Tabelle 43: Durchschnittliche maximale Denitrifikationsraten der belebten Schlämme der KA Schwerte bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l (Versuchseinstellung 4)

Datum der Probenahme	Testdatum	belebter Schlamm Straße 1 Referenzstraße	belebter Schlamm Straße 2
26.04.2011	27.04.2011		
TS-Konzentration im Reaktor [g/l]		2,82	4,26
oTS-Konzentration im Reaktor [g/l]		1,93	2,45 (ohne PAK)
Denitrifikationsleistung [mg N/(g oTS.h)]		3,3	3,5

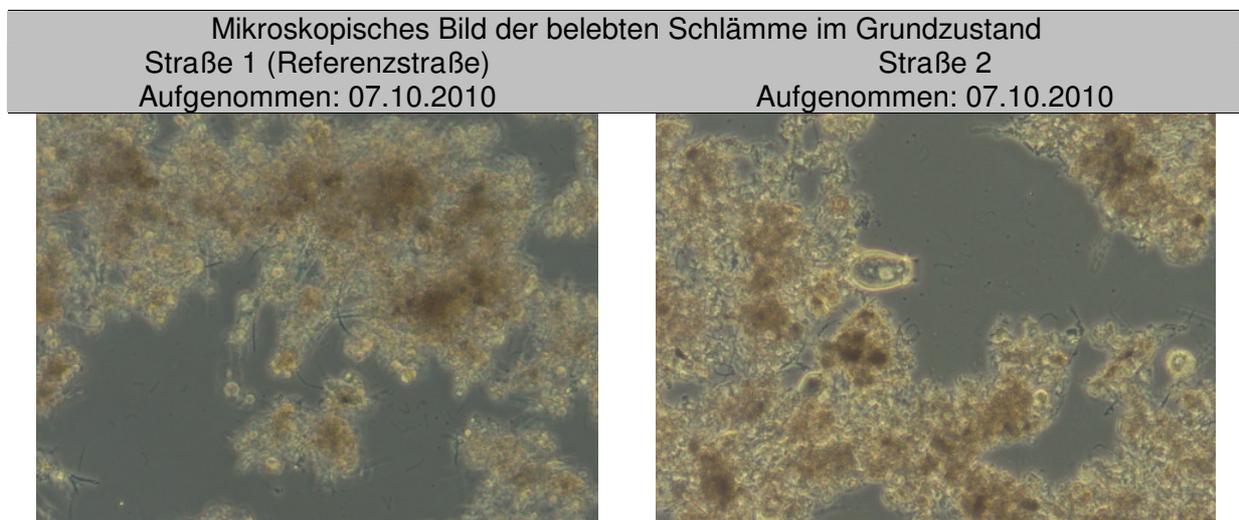


Bild 76: Mikroskopische Aufnahmen der belebten Schlämme der KA Schwerte im Grundzustand

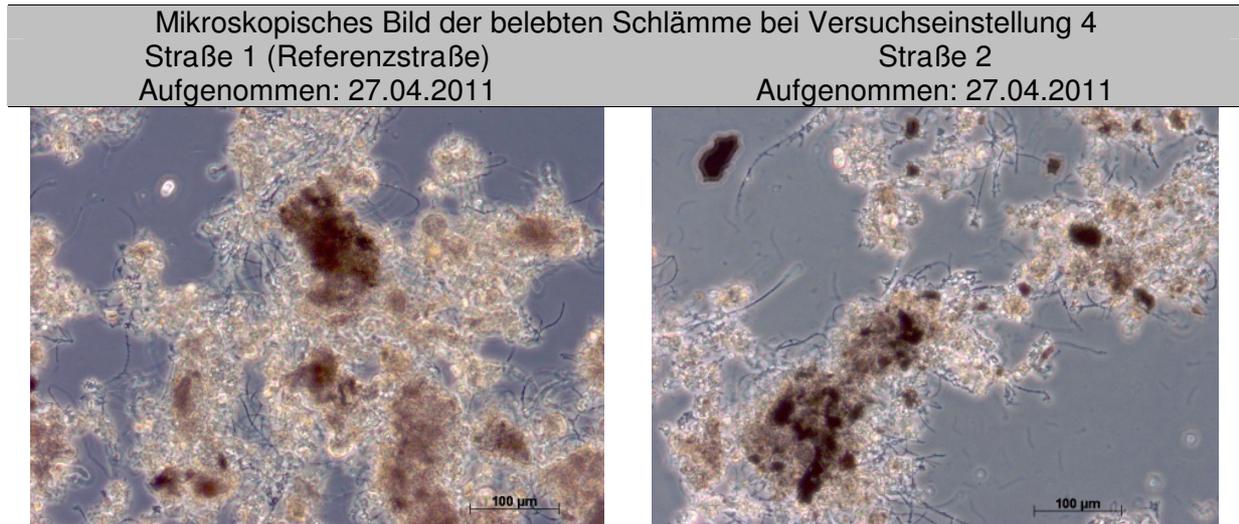


Bild 77: Mikroskopische Aufnahmen der belebten Schlämme der KA Schwerte bei einer Dosierung von 20 mg PAK/I (Versuchseinstellung 4)

Methodik zur Aufnahme von mikroskopischen Bildern

Für die Untersuchung des mikroskopischen Bilds wurde am ISAH der Leibniz Universität Hannover ein Zeiss Lichtmikroskop AxioStar plus eingesetzt. Die Belebtschlämme wurden unverdünnt mit 100facher und 400facher Vergrößerung als Lebenspräparat am Tag der Anlieferung mikroskopiert. Darüber hinaus wurde der makroskopische optische Eindruck der Schlämme mit einer digitalen Canon G10 Kamera fotodokumentiert.

Methodik zur Bestimmung der Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung im Batchverfahren

Die Batchtests zur Nitrifikation und Denitrifikation wurden nach dem am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover entwickelten und praktizierten Verfahren mit den dortigen Batch-Apparaturen durchgeführt. Vor dem Versuch wurde der eingesetzte Schlamm 18 h bei 4°C gelagert und 4 h bei Zimmertemperatur vorbelüftet. Die doppelwandigen, temperierbaren Plexiglasreaktoren ($V = 2,0 \text{ L}$) sind mit Magnetrührern und Belüftungseinrichtungen ausgestattet.

Zum Beginn des Versuchs wird aus jedem Reaktor eine Schlammprobe für die Trockensubstanz- und Glühverlust-Bestimmung entnommen. Der Belebtschlamm wird auf 20°C temperiert und während des Versuchs kontinuierlich gerührt und ggf. belüftet (Nitrifikationstest). Dem Reaktor wird nach 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240 und 300 Minuten eine Probe entnommen, durch Papierfilter filtriert und die chemischen Parameter mittels Küvettentests der Firma HachLange analysiert. Aus den gemessenen Abnahmen wird die

Umsatzrate für den untersuchten Prozess bestimmt und in mg N/(g oTS·h) angegeben. Nach fünf Stunden wird der Versuch beendet.

Nitrifikationsleistung

Der Nitrifikationstest erfolgt in offenen, temperierbaren und in diesem Fall belüfteten Reaktoren. Die Belüftung stabilisiert die Sauerstoff-Konzentration im Belebtschlamm zwischen 3 und 5 mg O₂/l, um eine kontinuierliche Sauerstoffversorgung zu gewährleisten und gleichzeitig eine Umsatzbeschränkung durch limitierende Sauerstoffkonzentrationen zu vermeiden. Mittels der zugegebenen Pufferlösung von 15 mmol/L NaHCO₃ wird der pH-Wert stabilisiert. Die Überwachung des pH-Werts erfolgt ebenfalls diskontinuierlich. Bei Bedarf wird er durch Dosierung von Salzsäure oder Natronlauge reguliert. Als Stickstoffquelle für den Nitrifikationsprozess wird NH₄Cl-Stammlösung mit 50 mg/l NH₄-N einmalig zum Versuchsstart zudosiert. Die Stickstoffparameter NH₄-N, NO₂-N und NO₃-N werden gemäß den oben angegebenen Zeitschritten gemessen. Der Summenparameter CSB wird zum Anfang und zum Ende des Versuchs bestimmt.

Denitrifikationsleistung

Der Denitrifikationstest erfolgt in gedeckelten, unbelüfteten Reaktoren. Die Schlammprobe wird vor Versuchsbeginn mit Stickstoffgas gespült, um gelösten Sauerstoff auszutreiben und anoxische Verhältnisse herzustellen. Die Sauerstoff-Konzentration wird kontinuierlich überwacht. Mittels der zugegebenen Pufferlösung von 15 mmol/L NaHCO₃ soll der pH-Wert stabil gehalten werden. Über die Dosierung von Salzsäure und Natronlauge wird der pH-Wert bei Bedarf reguliert. Die Kontrolle des pH-Werts erfolgt diskontinuierlich. Für den Denitrifikationsprozess wird über Dosierung von NaNO₃-Stammlösung die Nitrat-Konzentration im Schlamm auf 50 mg/l NO₃-N einmalig zum Versuchsstart angehoben. Als organische Kohlenstoffquelle wird Glucose-Stammlösung mit 225 mg/l Kohlenstoff ebenfalls zum Versuchsbeginn zudosiert. Die Stickstoffparameter NO₂-N und NO₃-N sowie der Summenparameter CSB werden gemäß den oben angegebenen Zeitschritten gemessen. NH₄-N wird zum Anfang und zum Ende des Versuchs bestimmt.

Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen auf der KA Schwerte

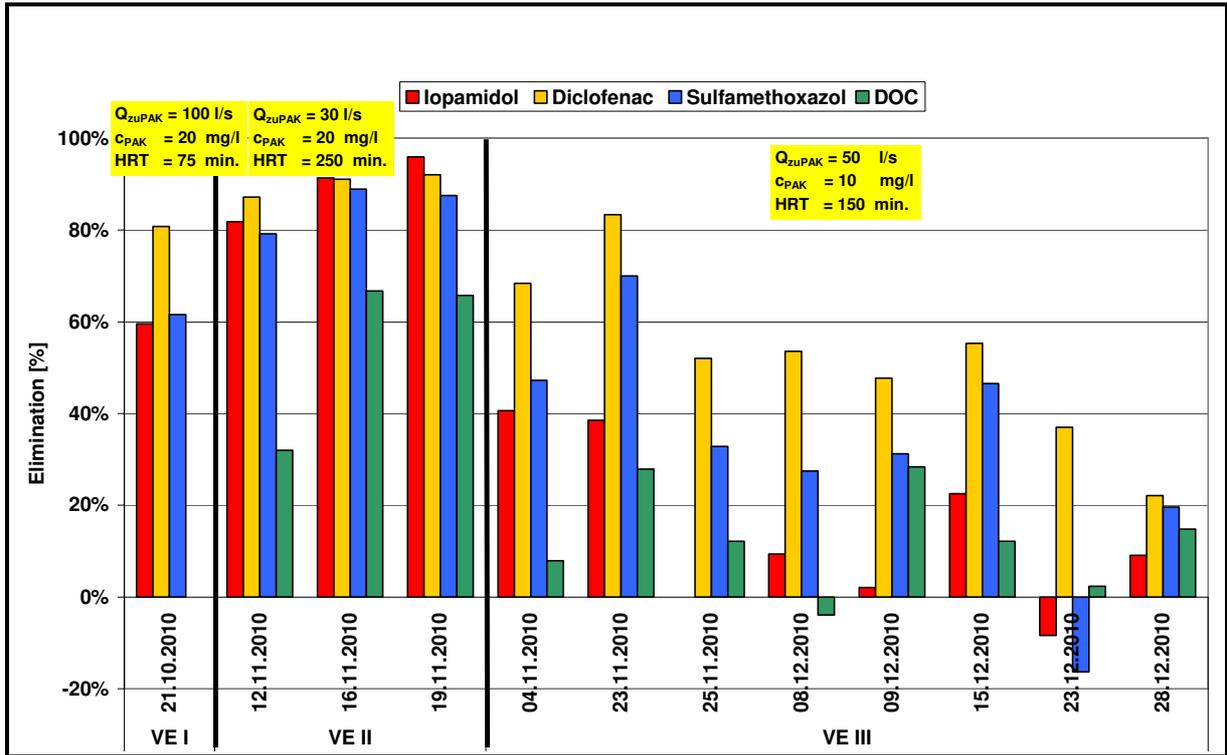


Bild 78: Konzentrationsbezogene Elimination der PAK-Adsorptionsstufe anhand von Stichproben bei unterschiedlichen PAK-Zugabemengen und Zulaufvolumenströmen

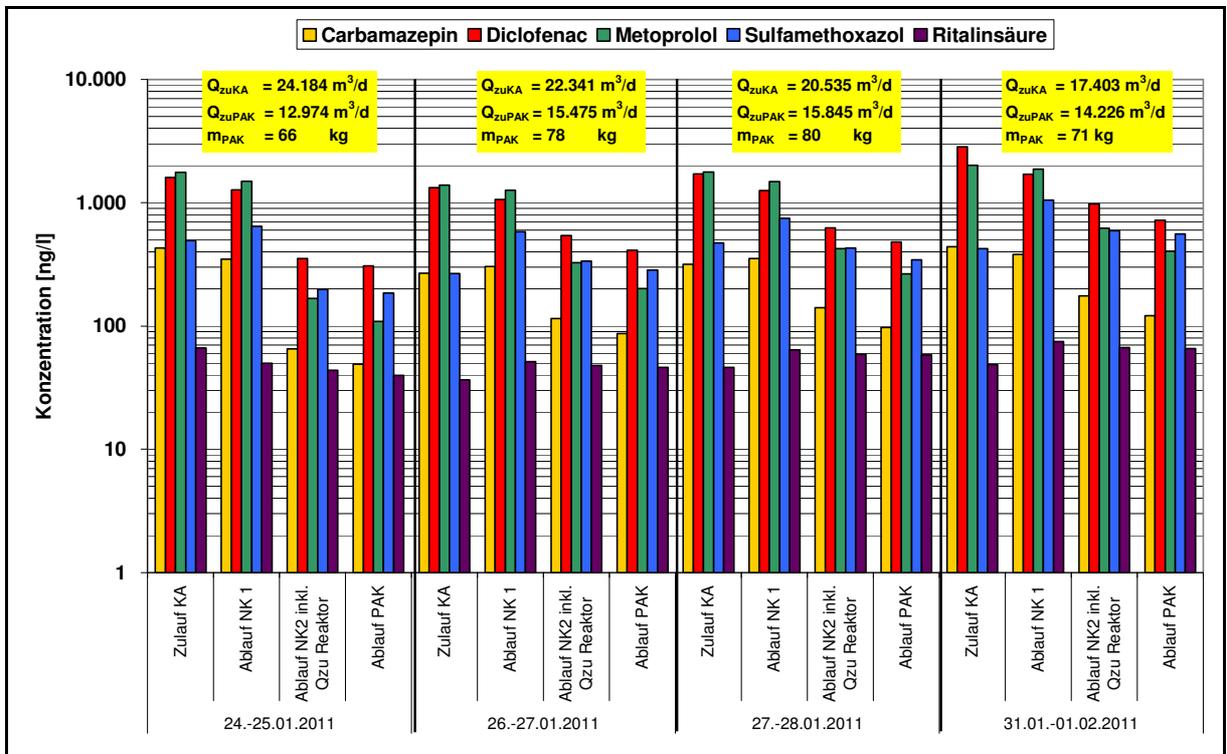


Bild 79: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Pharmaka der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 5 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 1)

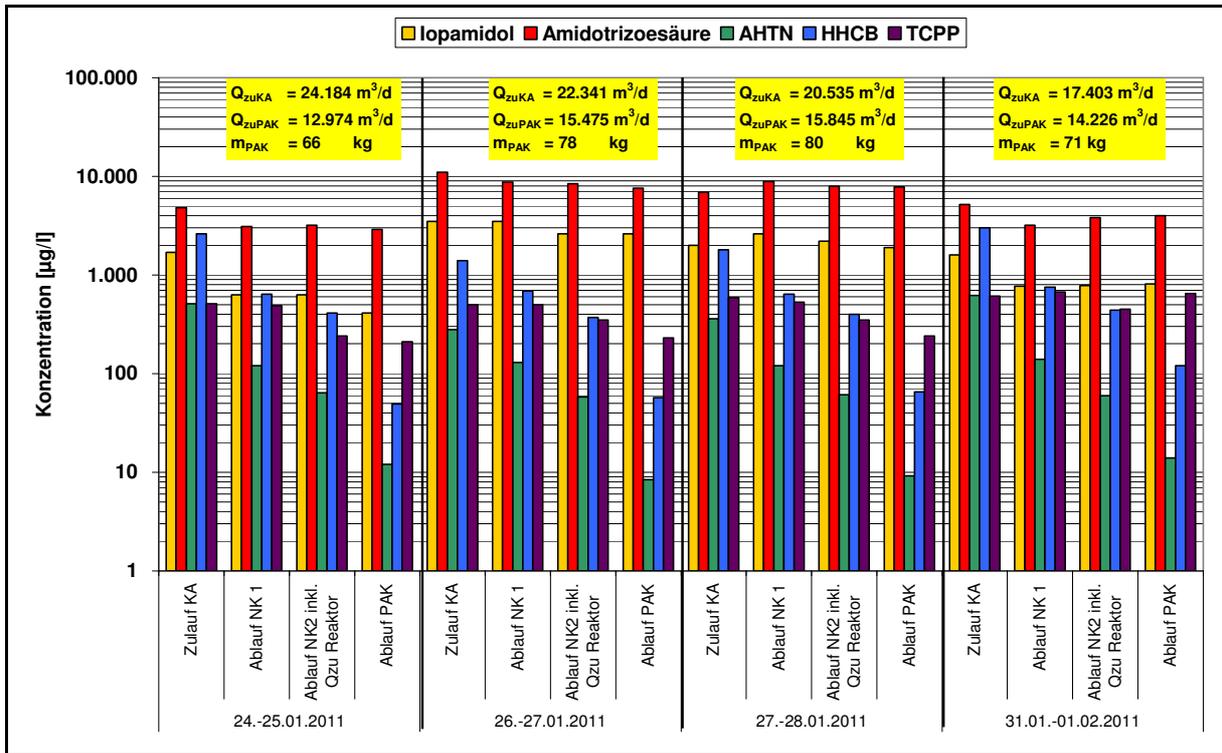


Bild 80: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Diagnostika, Moschusduftstoffe und Flammschutzmittel der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 5 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 1)

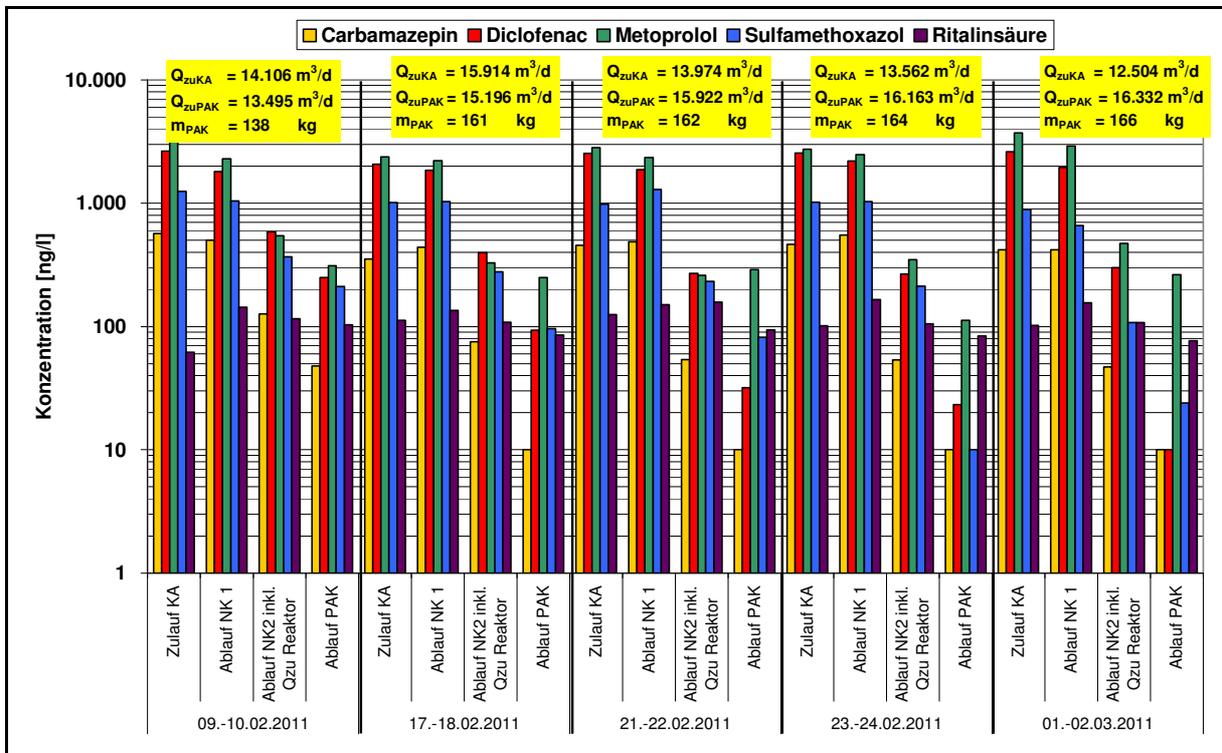


Bild 81: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Pharmaka der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 10 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 2)

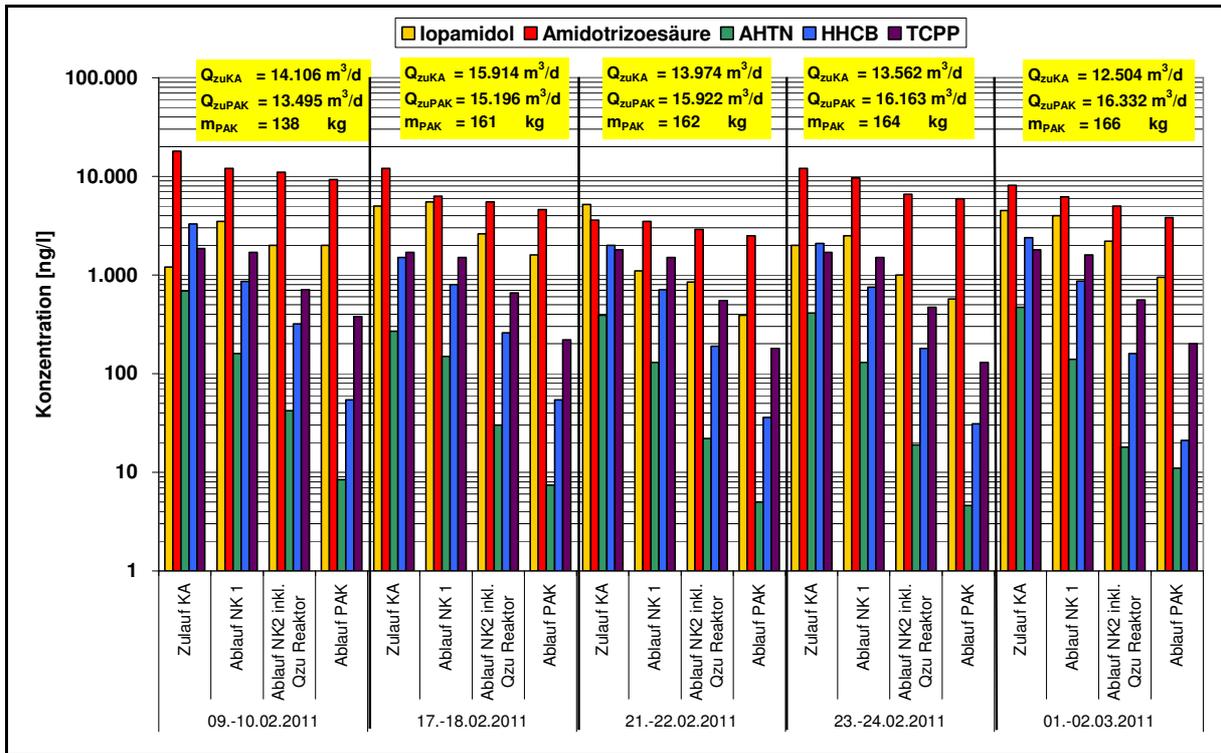


Bild 82: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Diagnostika, Moschusduftstoffen und Flammschutzmitteln der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 10 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 2)

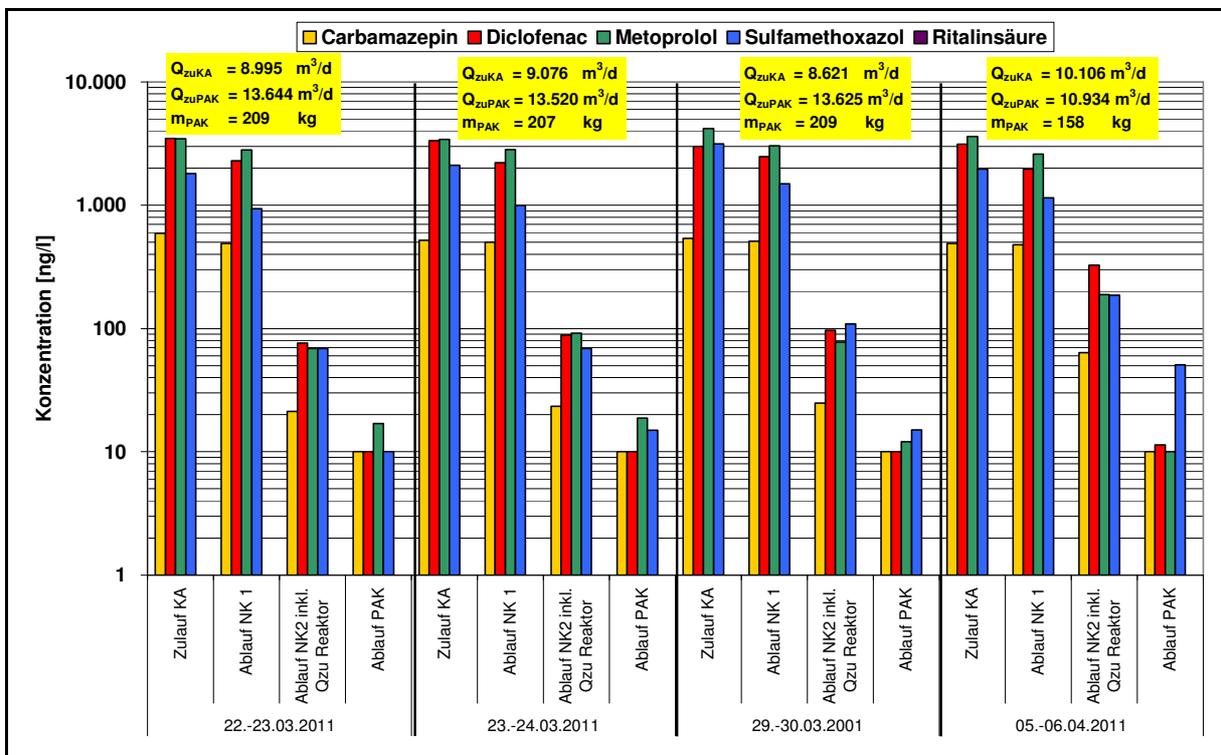


Bild 83: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Pharmaka der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 15 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 3)

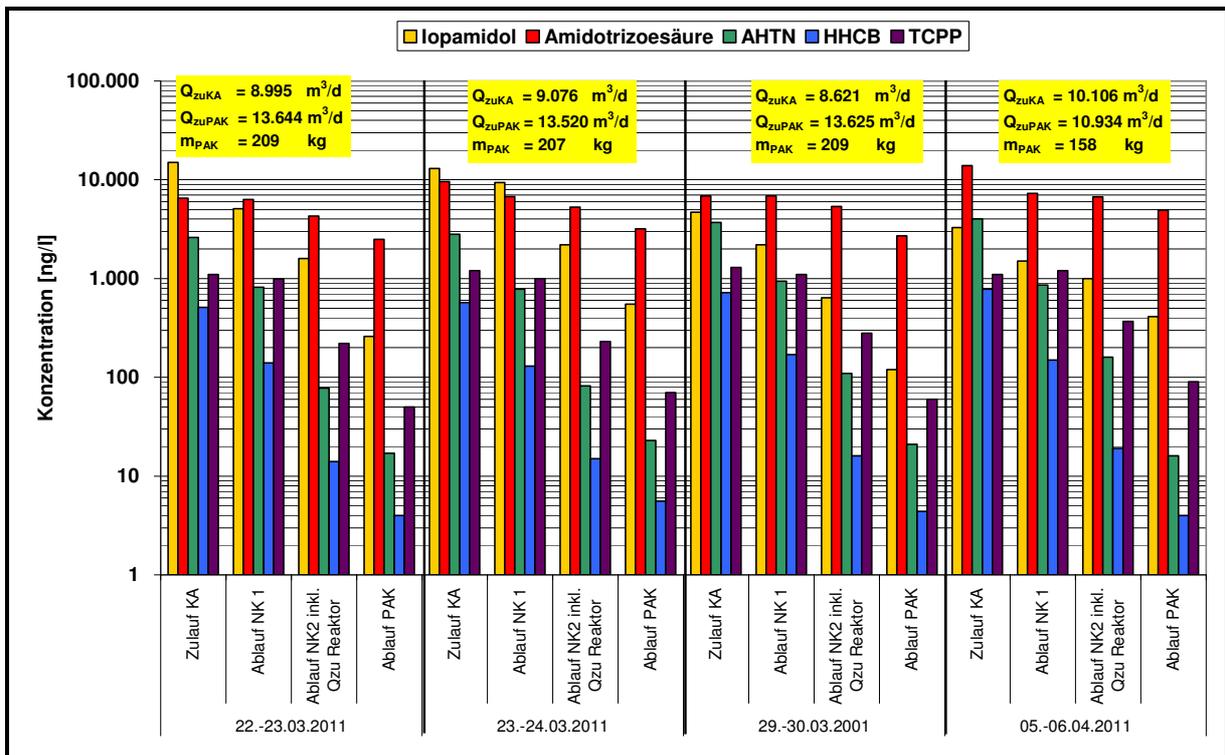


Bild 84: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Diagnostika, Moschusduftstoffen und Flammenschutzmitteln der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 15 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 3)

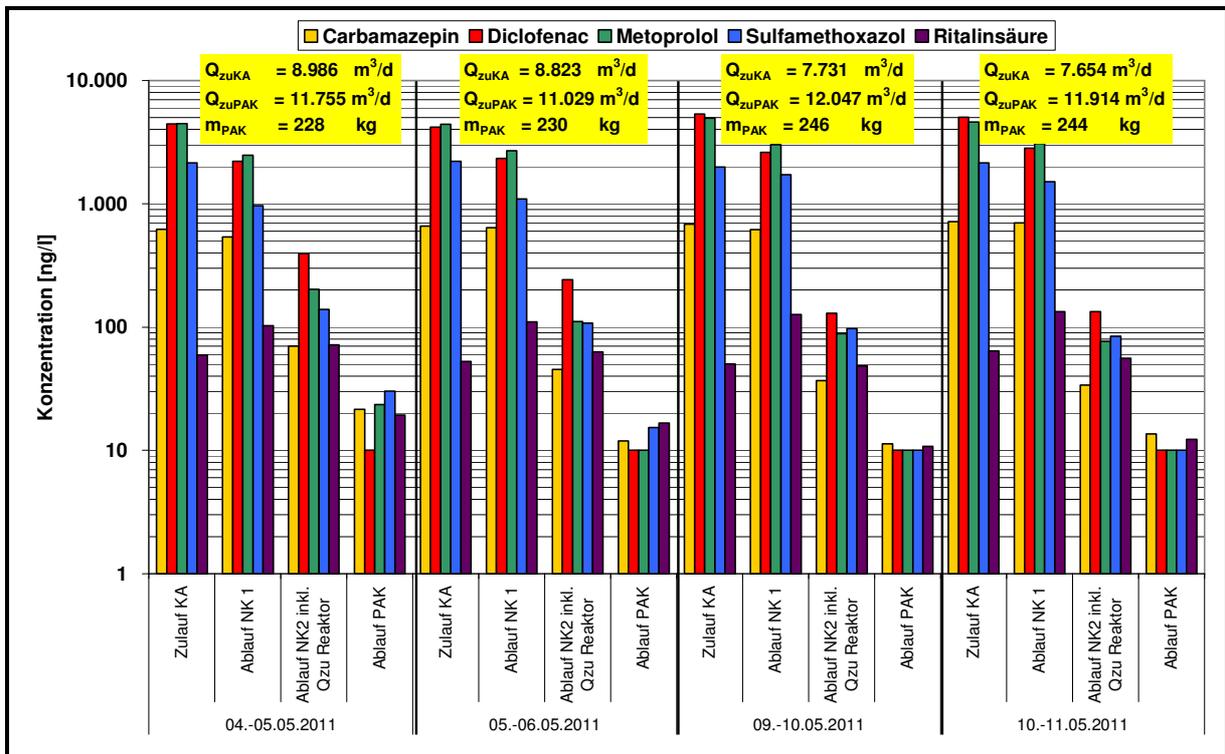


Bild 85: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Pharmaka der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 4)

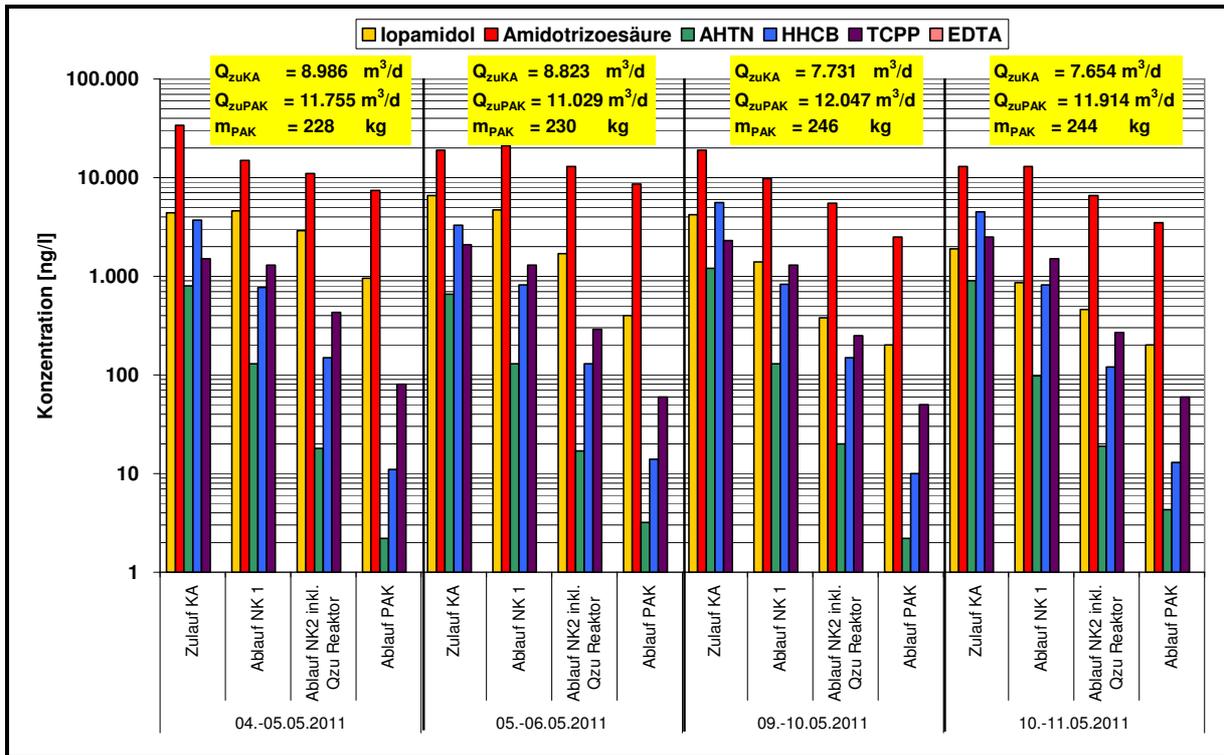


Bild 86: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen von Diagnostika, Moschusduftstoffen und Flammenschutzmitteln der Belebungsstraßen 1 und 2 sowie der Adsorptionsstufe bei einer Dosierung von 20 mg PAK/l im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (Versuchseinstellung 4)

Tabelle 44: Zusammenfassende Darstellung der frachtbezogenen Elimination der Belebungsstraße 2 bei dynamischer Rezirkulation

	Versuchseinstellung I (dyn. Rezirkulation; $c_{PAK}=5 \text{ mg/l}$)			Versuchseinstellung II (dyn. Rezirkulation; $c_{PAK}=10 \text{ mg/l}$)			Versuchseinstellung III (dyn. Rezirkulation; $c_{PAK}=15 \text{ mg/l}$)			Versuchseinstellung IV (dyn. Rezirkulation; $c_{PAK}=20 \text{ mg/l}$)		
	Median	Mittelwert	Stabw.	Median	Mittelwert	Stabw.	Median	Mittelwert	Stabw.	Median	Mittelwert	Stabw.
CSB	91,1%	91,0%	0,1%	94,6%	94,2%	1,3%	95,5%	95,3%	0,8%	95,3%	94,6%	2,2%
DOC	81,4%	81,4%	3,4%	88,0%	87,5%	4,3%	93,3%	93,0%	1,6%	90,6%	90,9%	2,2%
Iopamidol	43,0%	38,0%	30,1%	51,5%	33,1%	62,0%	82,2%	78,0%	10,1%	69,0%	64,2%	25,1%
Amidotrizoesäure	30,1%	24,2%	21,1%	38,8%	40,8%	12,6%	36,8%	34,0%	14,0%	51,7%	45,9%	25,0%
AHTN	86,7%	86,4%	4,2%	94,7%	93,9%	2,6%	96,8%	96,5%	0,7%	97,5%	97,5%	0,5%
HHCB	82,5%	82,0%	4,8%	91,0%	90,0%	3,7%	97,3%	97,3%	0,2%	96,2%	96,1%	0,9%
TCPP	41,4%	34,4%	27,6%	69,1%	67,5%	5,7%	78,0%	74,7%	8,1%	84,7%	81,5%	8,4%
1-H-Benzotriazol	57,9%	58,8%	7,0%	83,0%	68,5%	35,7%	90,4%	88,4%	4,4%	88,9%	88,5%	1,8%
Carbamazepin	61,3%	67,1%	13,3%	88,8%	84,7%	5,9%	95,1%	93,0%	5,0%	92,5%	91,8%	2,8%
Diclofenac	66,1%	69,2%	8,0%	88,6%	85,5%	5,9%	96,9%	95,0%	4,4%	94,7%	94,3%	3,2%
Metoprolol	78,5%	79,6%	9,2%	87,4%	87,2%	3,3%	97,6%	96,8%	1,8%	97,4%	97,0%	1,3%
Sulfamethoxazol	1,8%	8,0%	43,8%	77,6%	77,9%	7,0%	96,2%	94,6%	3,4%	94,1%	94,1%	0,9%
Melperon	89,0%	89,4%	3,9%	97,6%	91,0%	9,9%	95,7%	95,2%	1,2%	94,5%	94,8	0,02%
Ritalinsäure	-17,3%	-6,6%	34,5%	-4,4%	-21,6%	43,0%	-9,8%	-30,4%	47,0%	-21,0%	-24,8%	19,9%
Bisphenol A	84,0%	83,6%	1,7%	87,9%	88,6%	4,5%	96,2%	95,0%	3,1%	98,3%	93,3%	10,2%

Tabelle 45: Konzentrationen und Frachten von Sulfamethoxazol und Acetylsulfamethoxazol innerhalb der Versuchseinstellung 4 sowie Angabe der Eliminationsgrade

	05./06.05.2011					09./10.05.2011					10./11.05.2011				
	Zulauf BB	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	Zulauf PAK	Ablauf PAK	Zulauf BB	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	Zulauf PAK	Ablauf PAK	Zulauf BB	Ablauf Straße 1	Ablauf Straße 2	Zulauf PAK	Ablauf PAK
	[ng/l]														
Sulfamethoxazol	1.400	1.100	120	<50	<50	1600	1500	96	<50	<50	1500	1300	93	<50	<50
Acetylsulfamethoxazol	3.400	<50	<50	<50	<50	4600	66	<50	<50	<50	3600	<50	<50	<50	<50
	[g/d]														
Sulfamethoxazol	6,18	6,10	0,67	1,32	0,55	6,19	6,79	0,43	1,16	0,60	5,74	6,06	0,43	1,11	0,60
Acetylsulfamethoxazol	15,00	0,28	0,28	0,55	0,55	17,78	0,30	0,23	0,60	0,60	13,78	0,23	0,23	0,60	0,60
Σ	21,18	6,38	0,94	1,87	1,10	23,97	7,09	0,66	1,76	1,20	19,52	6,30	0,67	1,70	1,19
Elimination Straße 1	69,9%					70,4%					67,7%				
Elimination Straße 2	95,5%					97,2%					96,6%				
Elimination PAK	58,3% ¹⁾					47,9% ¹⁾					46,2% ¹⁾				

¹⁾ Eliminationsgrade der PAK-Stufe beziehen sich nur auf Sulfamethoxazol, da die Konzentrationen von Acetylsulfamethoxazol im Zulauf und Ablauf der PAK-Stufe unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen

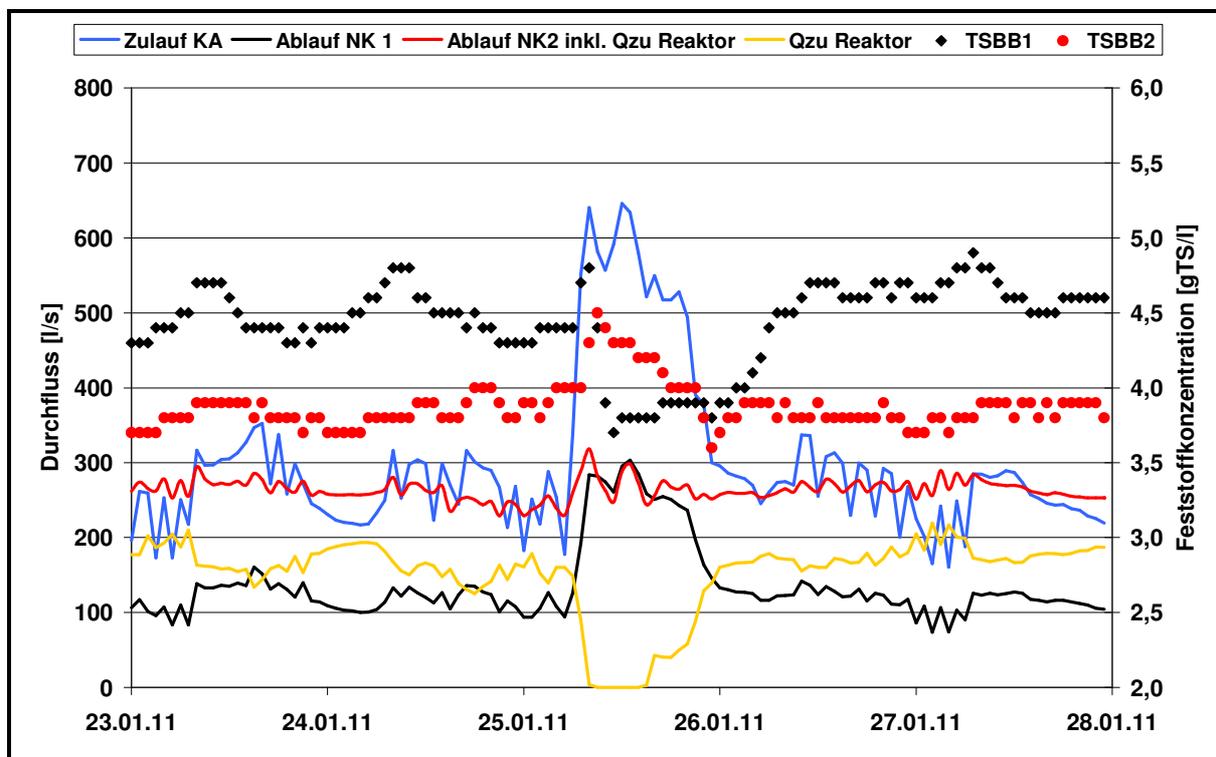


Bild 87: Entwicklung des Trockensubstanzgehalts infolge eines Lastfallwechsels der Belebungsstraßen 1 und 2 der KA Schwerte

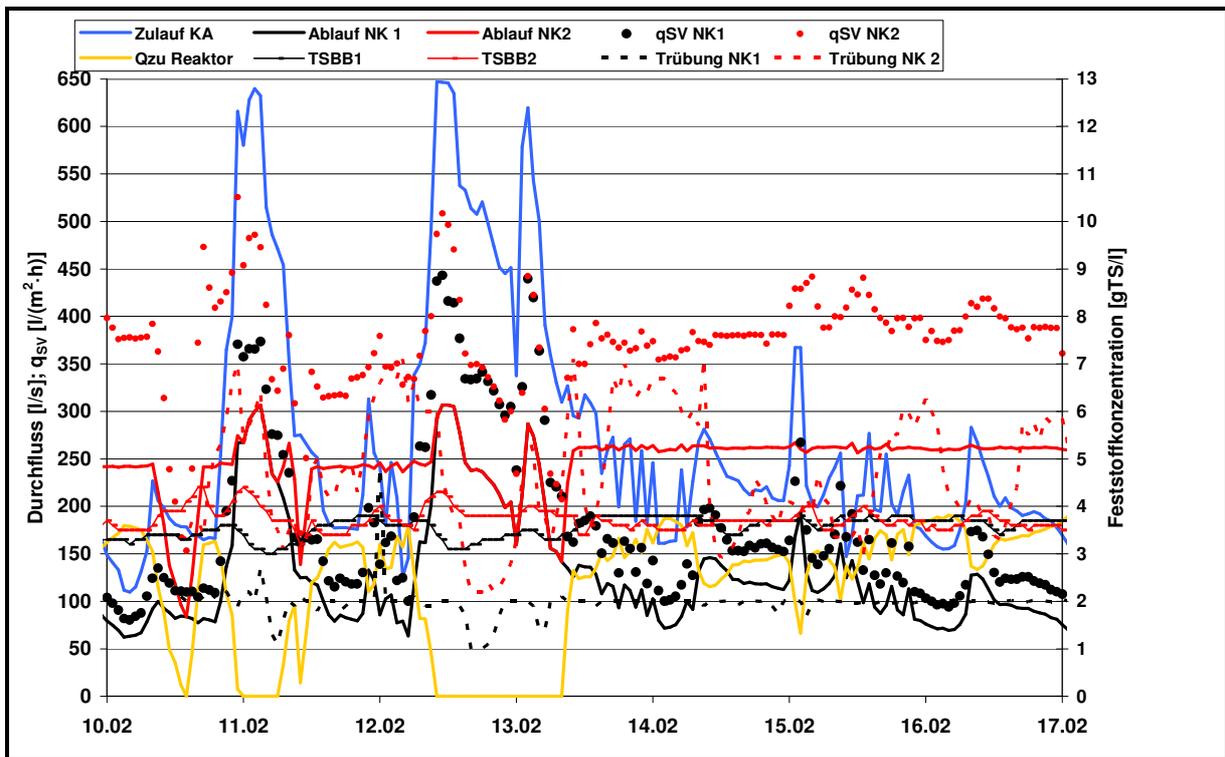


Bild 88: Auswirkungen des Rezirkulationsbetriebs auf die Belastungssituation der Nachklärung 2 infolge eintretenden Mischwasserzuflusses

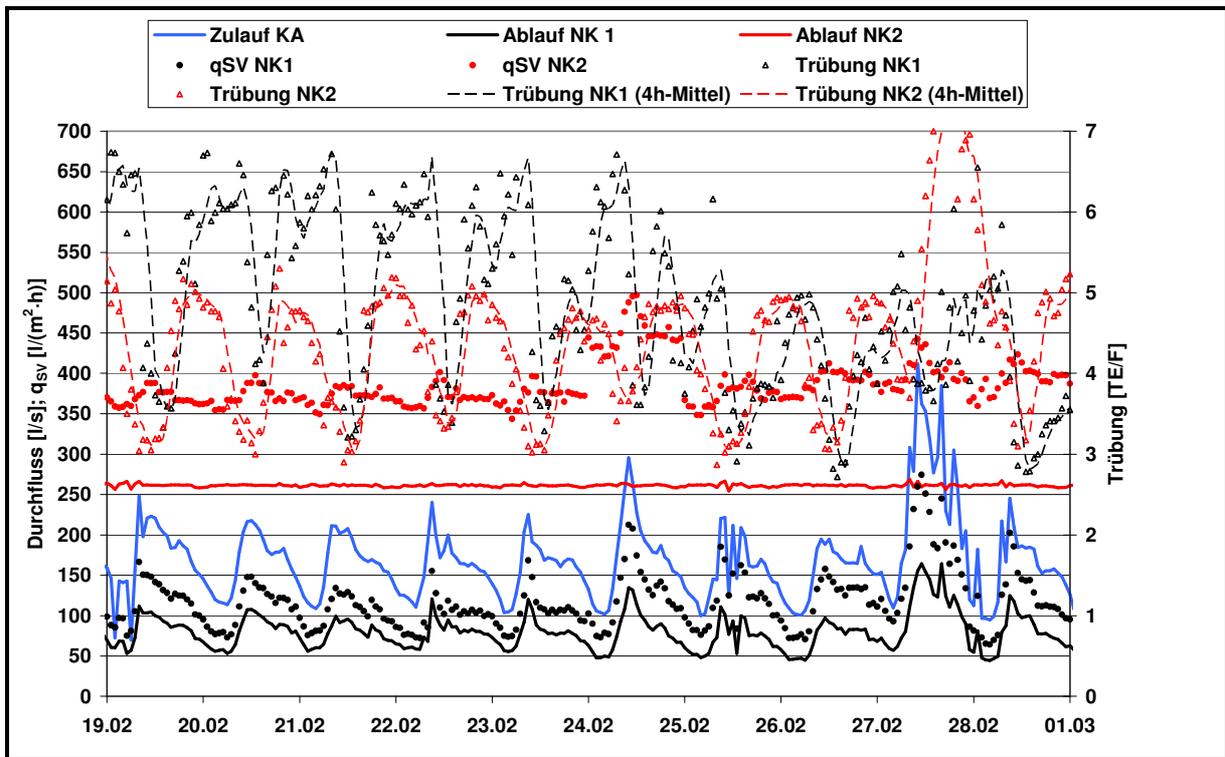


Bild 89: Vergleichende Darstellung der Trübungsablaufwerte NK 1 und NK 2 bei Trockenwetter- und Mischwasserzufluss der KA Schwerte

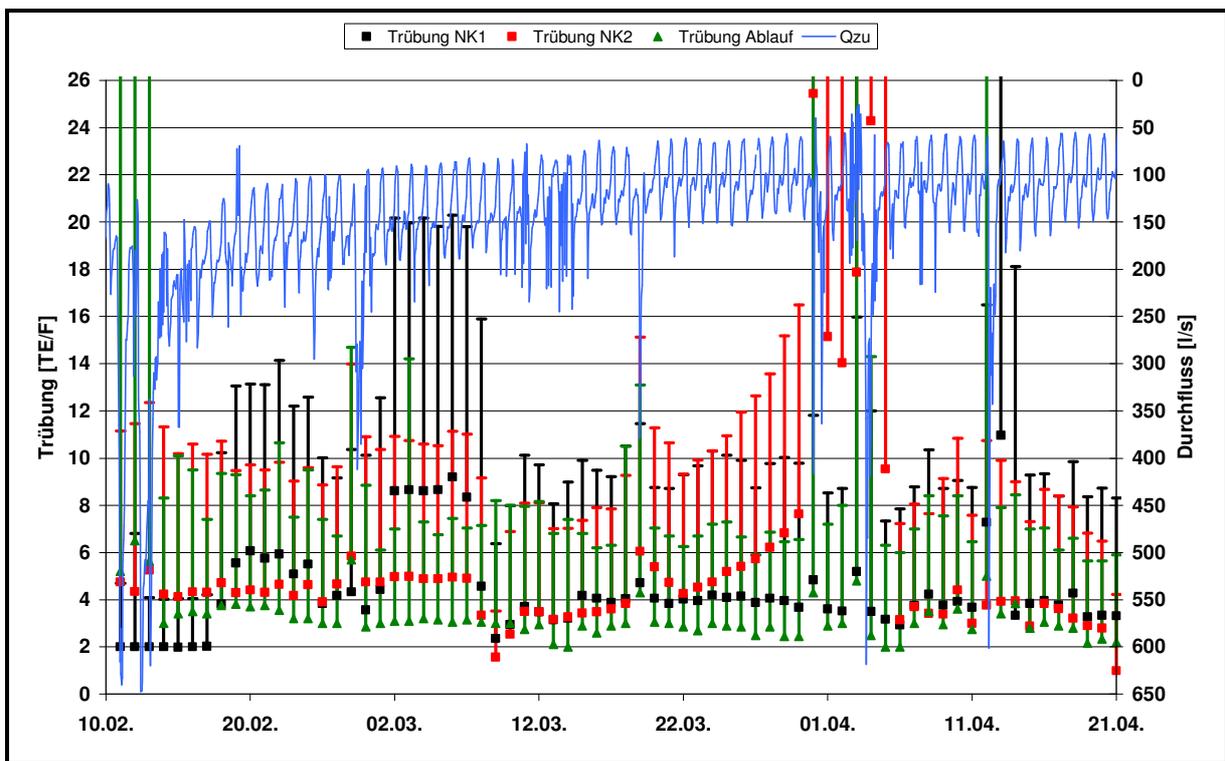


Bild 90: Trübungsablaufwerte (Tagesmittel und Spitzenwert) der Nachklärung 1, Nachklärung 2 und des Gesamtablaufs

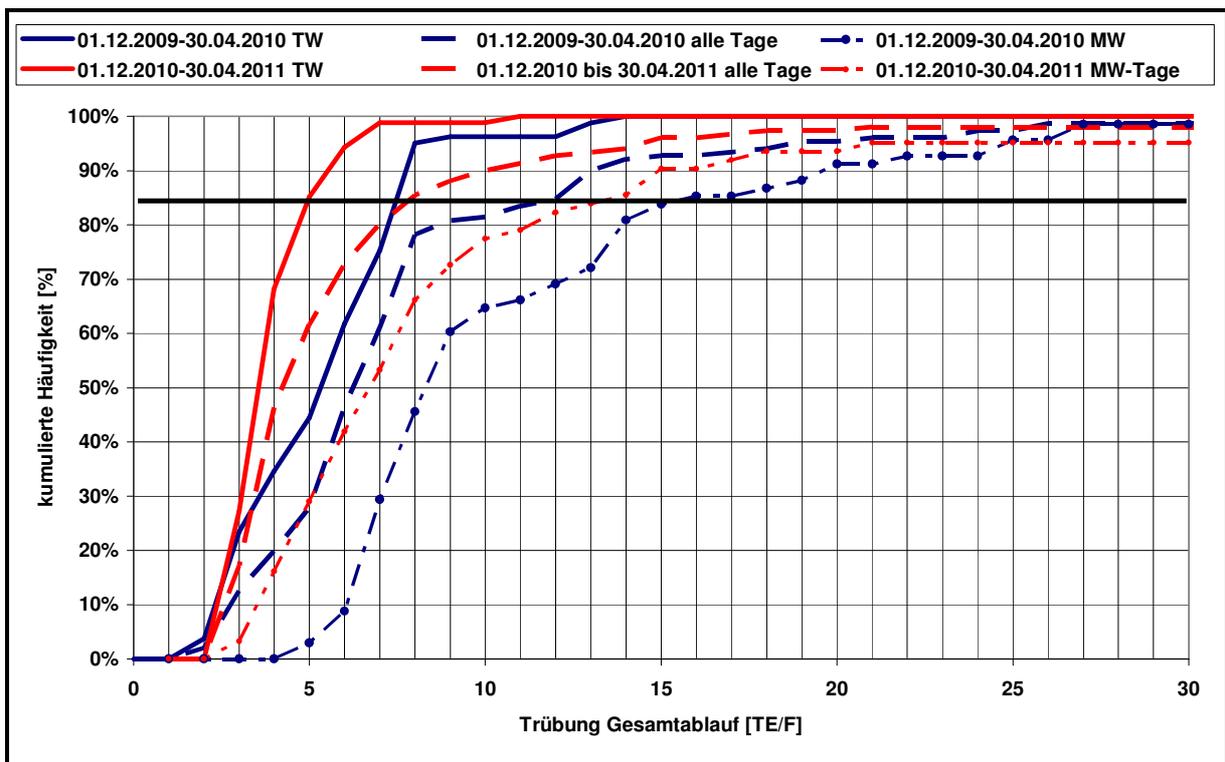


Bild 91: Häufigkeitsverteilung der Trübungswerte des Kläranlagengesamtablaufs für den Zeitraum mit PAK-Dosierung (01.12.2010 bis 30.04.2011) und eines Referenzzeitraums ohne PAK-Dosierung (01.12.2009 bis 30.04.2010)

Tabelle 46: Vergleichende Stickstoffelimination bei ausgewählter Trockenwetter- und Mischwasserperioden der Belebungsstraßen 1 und 2 für die VE I bis IV

	VE I	VE II	VE III	VE IV
	Trockenwetterzufluss	Trockenwetterzufluss	Trockenwetterzufluss	Trockenwetterzufluss
Zeitraum	28.01.-01.02.2011	18.02.-22.02.2011	06.04.-10.04.2011	17.04.-21.04.2010
Ereignisdauer [h]	96	96	96	96
Q _{max} [l/s]	307	240	224	156
Q _{min} [l/s]	125	104	57	55
Ereignisvolumen [m ³]	75.330	55.587	37.350	33.943
Abwassertemp. [°C]	9	10	12	14
m _{PAK} /m _{bS} [%]	≈4	≈6	≈13	≈16
m _{PAK,dosiert} [kg]	291	644	733	940
B _{NH4-N, Straße I} [kg]	12	14	7	0
B _{NH4-N, Straße II} [kg]	7	12	1	0,3
B _{NO3-N, Straße I} [kg]	182	195	145	128
B _{NO3-N, Straße II} [kg]	94	139	129	98
C _{NH4-Nmax, BB I} [mg/l]	3,3	3,6	2,8	0
C _{NH4-Nmax, BB II} [mg/l]	3	3,0	0,9	0,4
C _{NO3-Nmax BB I} [mg/l]	8,4	12,0	9,4	13,3
C _{NO3-Nmax BB II} [mg/l]	6	7,1	9,6	9,9
C _{NH4-N BB I,Qmax} [mg/l]	0	0	0	0
C _{NH4-N BB II,Qmax} [mg/l]	0	0	0	0
C _{NO3-N BB I,Qmax} [mg/l]	3,3	7,6	5,3	5,4
C _{NO3-N BB II,Qmax} [mg/l]	2,8	3,5	5,1	4
	Mischwasserzufluss	Mischwasserzufluss	Mischwasserzufluss	Mischwasserzufluss
Zeitraum	25.01. - 26.01.2011	10.02. - 14.02.2011	03.04.-05.04.2011	27.04.-30.04.2011
Ereignisdauer [h]	36	24	24	24
Q _{max} [l/s]	646	647	619	633
Q _{min} [l/s]	178	126	58	49
Abwassermenge [m ³]	50.659	65.314	23.126	50.960
Abwassertemp. [°C]	9	10	12	14
m _{PAK} /m _{bS} [%]	≈4	≈6	≈13	≈16
m _{PAK,dosiert} [kg]	77	140	30	210
B _{NH4-N, Straße I} [kg]	52	41	16	28
B _{NH4-N, Straße II} [kg]	15	10	6	8
B _{NO3-N, Straße I} [kg]	89	110	59	148
B _{NO3-N, Straße II} [kg]	73	118	75	179
C _{NH4-Nmax, BB I} [mg/l]	6,5	4,9	5,3	9,8
C _{NH4-Nmax, BB II} [mg/l]	4,1	1,9	7,5	3,8
C _{NO3-Nmax BB I} [mg/l]	6,4	6,7	2,2	10,5
C _{NO3-Nmax BB II} [mg/l]	5	6,1	8,5	11,3
C _{NH4-N BB I,Qmax} [mg/l]	1,9	1,3	0,7	0
C _{NH4-N BB II,Qmax} [mg/l]	0,3	0,8	0,6	0
C _{NO3-N BB I,Qmax} [mg/l]	3,9	4,3	6,3	4,8
C _{NO3-N BB II,Qmax} [mg/l]	3,9	4,0	7,7	7,8

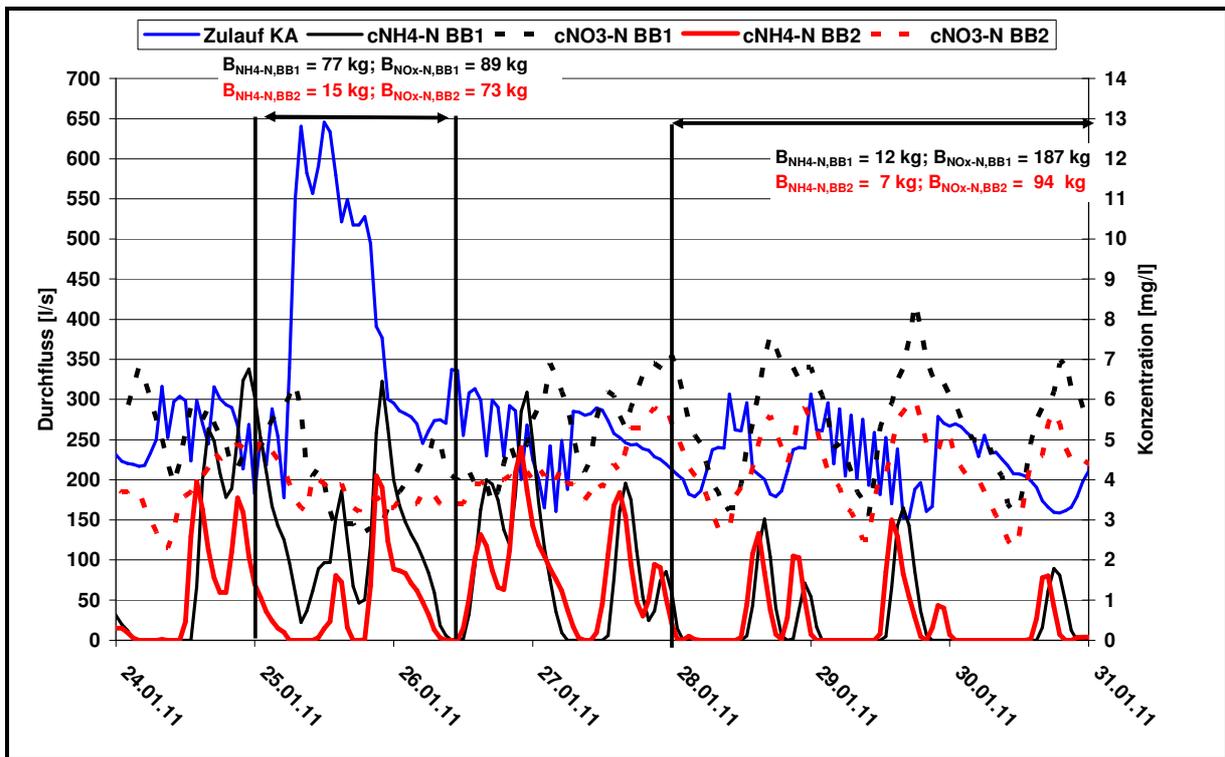


Bild 92: Ammoniumstickstoff- und NO_x-Ablaufwerte der Belebungsstraßen 1 und 2 in Abhängigkeit der hydraulischen Zulaufbelastung der KA Schwerte und Ermittlung der jeweiligen Ablauffrachten der Versuchseinstellung 1

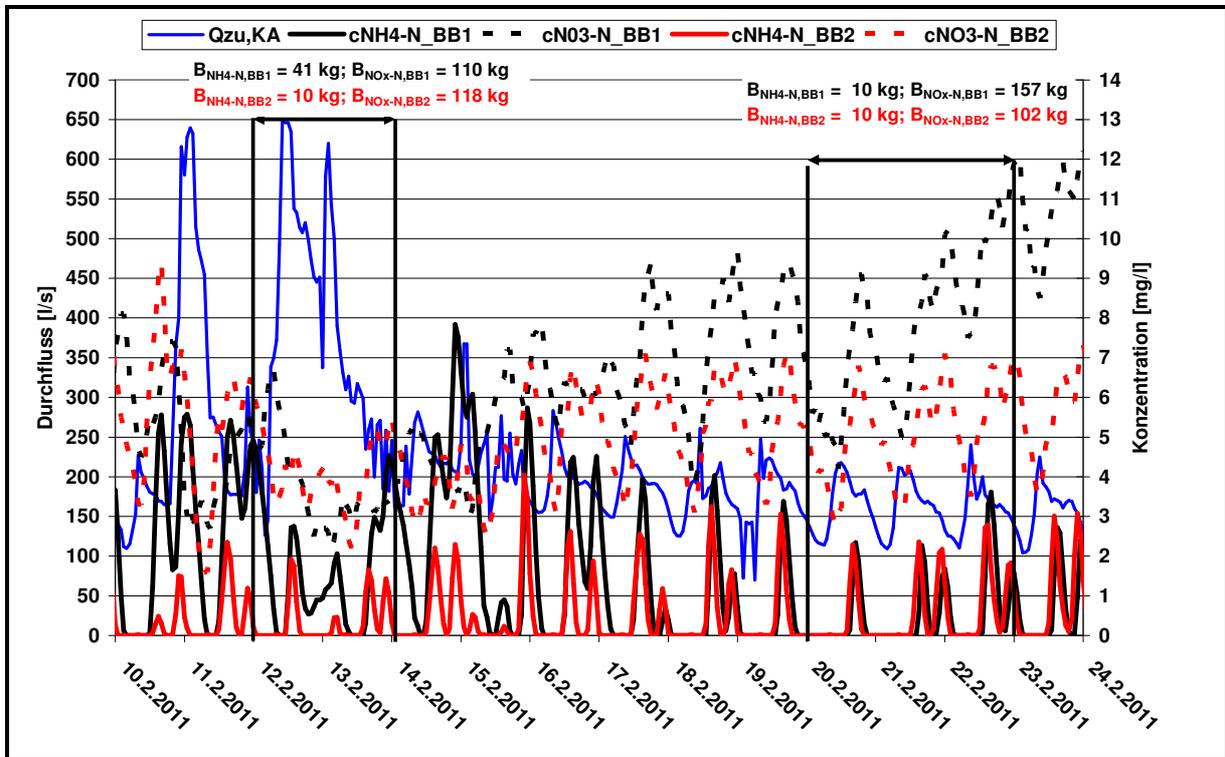


Bild 93: Ammoniumstickstoff- und NO_x-Ablaufwerte der Belebungsstraßen 1 und 2 in Abhängigkeit der hydraulischen Zulaufbelastung der KA Schwerte und Ermittlung der jeweiligen Ablauffrachten der Versuchseinstellung 2

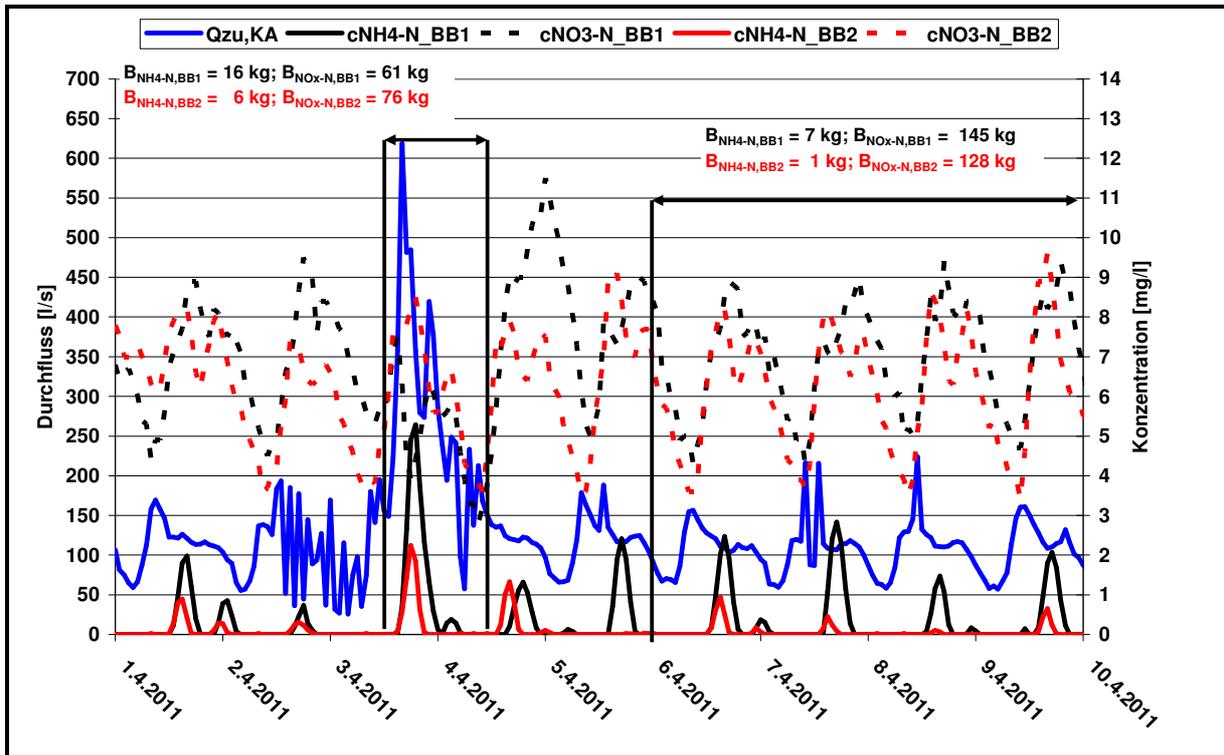


Bild 94: Ammoniumstickstoff- und NO_x -Ablaufwerte der Belebungsstraßen 1 und 2 in Abhängigkeit der hydraulischen Zulaufbelastung der KA Schwerte und Ermittlung der jeweiligen Ablauffrachten der Versuchseinstellung 3

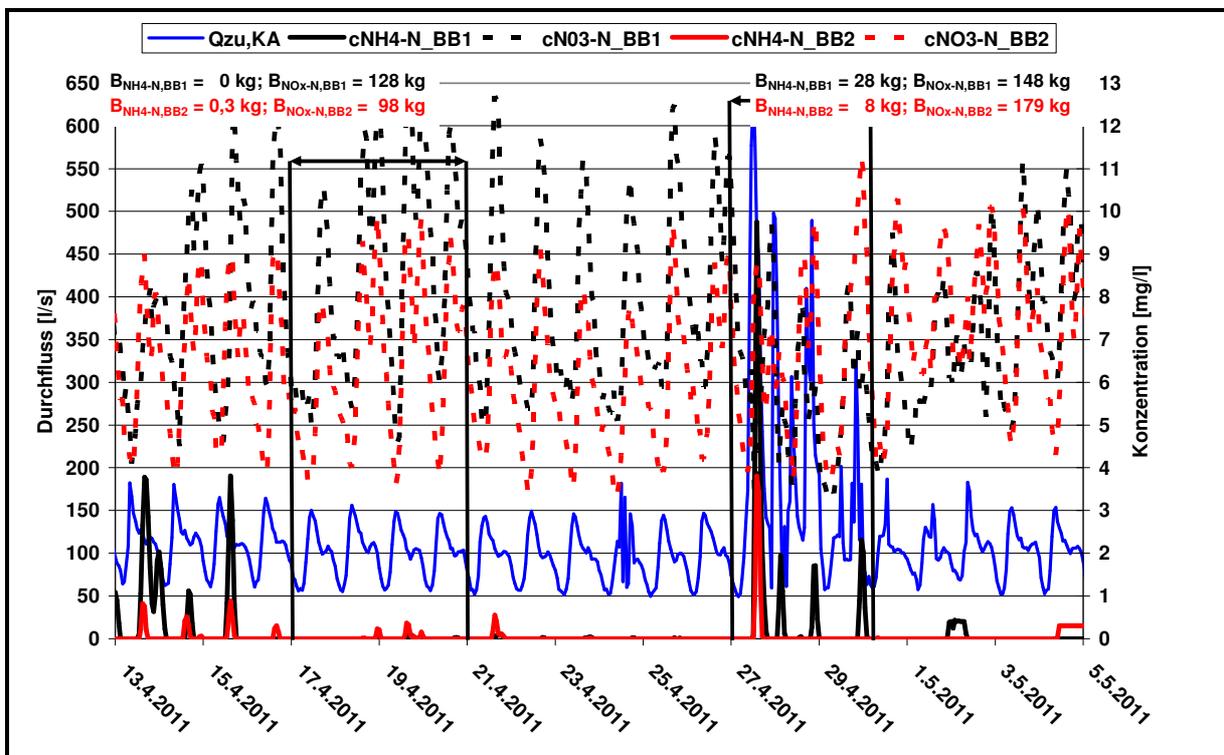


Bild 95: Ammoniumstickstoff- und NO_x -Ablaufwerte der Belebungsstraßen 1 und 2 in Abhängigkeit der hydraulischen Zulaufbelastung der KA Schwerte und Ermittlung der jeweiligen Ablauffrachten der Versuchseinstellung 4

Anhang 3.2.1: Erstellung des Simulationsmodells

Im Anhang zu den Strömungssimulationen werden die Grundlagen des Simulationsmodells kurz erläutert, welches in ANSYS CFX ® erstellt wurde. Zur Berechnung der Strömung im Reaktor mit Hilfe der numerischen Strömungsmechanik (CFD, Computational Fluid Dynamics) wird ein Euler/Euler-Ansatz ausgewählt. Hierbei werden beide Phasen als Kontinua betrachtet und für beide die Bilanzgleichungen für Impuls (Navier-Stokes-Gleichung), Masse (Kontinuitätsgleichung) und Energie gelöst. Zusätzlich sind Terme enthalten, die die Interaktion zwischen den Phasen beschreiben. Die Flüssigphase wird als homogenes Gemisch von Wasser und gelösten Stoffen, die zur Abbildung von Stoffübergang und Reaktionskinetik benötigt werden, beschrieben. Das Gasgemisch aus Sauerstoff und Ozon wird für die Diffusor-Technik bei 20°C als disperse Phase über die Oberseite der tellerförmigen Keramikdiffusoren ($\varnothing = 0,178$ m) mit einem Blasendurchmesser von $d_B = 2$ mm (monodispers) in den Reaktionsraum eingeblasen. Bei der Technik der Injektorpumpe wird das Gemisch aus Wasser, Sauerstoff und Ozon direkt über ein Eintragungssystem dem Reaktionsbecken mit einem Blasendurchmesser für die Gasphase von $d_B = 0,5$ mm (monodispers) zugeführt.

Um mit den organischen Wasserinhaltsstoffen und den Spurenstoffen zu reagieren, muss das Ozon in seiner gelösten Form im Reaktor vorliegen. In der verfahrenstechnischen Standard-Literatur sind verschiedene vereinfachte Stoffübergangsmodelle für zweiphasige Systeme beschrieben, die die Berechnung des Stoffübergangs einer gasförmigen Komponente in eine wässrige Phase gestatten. Hierzu werden zwar Annahmen (Vereinfachungen) getroffen, wodurch die Realität im Prinzip nur eingeschränkt wiedergegeben werden kann, dies erscheint aber durch die Größe der Geometrien und den damit benötigten Rechenaufwand als akzeptable Näherung. Als Korrelation für den Stoffübergang wird die Penetrationstheorie nach [HIGBIE 1935] gewählt, wodurch folgende Gleichung in das Modell implementiert wird:

$$k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_i}{\pi \cdot t_e}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_i \cdot v^*}{\pi \cdot d_B}} \quad \text{mit} \quad v^* = |u_G - u_L|. \quad \text{Gl. 0-1}$$

Der gaseitige Stofftransportwiderstand wird zur Vereinfachung hierbei vernachlässigt.

Die Berechnung der Stoffaustauschfläche a erfolgt durch die kommerzielle Software, wobei der Anteil der Gasphase im Reaktor ε_G und der Blasendurchmesser d_B benötigt werden.

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_B (1 - \varepsilon_G)} \approx \frac{6 \cdot \varepsilon_G}{d_B} \quad \text{Gl. 0-2}$$

Für die Blasen, die über die tellerförmigen Keramikdiffusoren in den Reaktor eingetragen werden, wird ein Durchmesser von 2 mm angenommen. Bei der Injektorpumpe beträgt der Durchmesser der Blasen in der Simulation 0,5 mm.

Die Löslichkeit von Sauerstoff und Ozon kann unter der Annahme eines eingestellten Gleichgewichts an der Phasengrenzfläche mit Hilfe des Henry-Gesetzes beschrieben werden. Dabei ist die Henry-Konstante ein Proportionalitätsfaktor zwischen dem Partialdruck einer Komponente eines Gases und dessen Konzentration in der Flüssigkeit und besitzt Gültigkeit bei geringem Drücken und niedrigen Partialdrücken.

$$p_{\text{O}_3,\text{g}}^* = H \cdot c_{\text{O}_3,\text{l}}^* \quad \text{Gl. 0-3}$$

Die Henry-Konstante lässt sich als eine Funktion der Temperatur beschreiben.

$$-\frac{d \ln H}{d(1/T)} = \frac{\Delta_{\text{soln}} H}{R} \Leftrightarrow H \left[\frac{\text{mol}_L}{L_L \times \text{atm}} \right] = H^\ominus \cdot \exp \left(\frac{\Delta_{\text{soln}} H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right) \right) \quad \text{Gl. 0-4}$$

Hierbei ist $\Delta_{\text{soln}} H$ die Lösungsenthalpie und H^\ominus die Referenz-Henry-Konstante zur Referenztemperatur. In Tabelle 47 sind die in das Simulationsmodell implementierten Henry-Konstanten aufgeführt.

Tabelle 47: Henry-Konstanten für $T^\ominus = 298,15$ [K]

Gasphase	$H^\ominus \left[\frac{\text{mol}_L}{L_L \times \text{atm}} \right]$	$H^\ominus \left[\frac{\text{mol}_L}{L_L \times \text{atm}} \right]$	Ref.
Sauerstoff	0,0012	1700	[KAVANAUGH and TRUSSELL 1980]
Ozon	0,012	2700	[CHAMEIDES 1984]

Durch die oben aufgeführten Gleichungen kann der Stoffübergang des Ozons beschrieben werden. Daher folgen nun die Gleichungen, die benötigt werden um die Kinetik des Ozons im Wasser abzubilden. Das Ozonzehrungsverhalten hängt von einer Vielzahl von Parametern ab, wie pH-Wert, Temperatur, Carbonathärte, Zusammensetzung und Konzentration der organischen Wasserinhaltsstoffe [NÖTHE (2009)]. Um, wie in Bild gezeigt, die Reaktion des Ozons mit dem Abwasser, wobei es sich um ein Vielstoffgemisch unbekannter Zusammensetzung handelt, beschreiben zu können, müsste man alle vorkommenden Reaktionen zweiter Ordnung summieren. Dies ist nicht realisierbar. Aber bei der Betrachtung der Ozonzehrungsprofile von mechanisch-biologisch gereinigtem Abwasser, wie in [NÖTHE (2009)] und [SCHUMACHER 2006] gezeigt, lassen sich zwei bis drei Reaktionsphasen erkennen, die jeweils über eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beschrieben werden können. Es können also die Wasserinhaltsstoffe in Klassen bzw. fiktive Komponenten unterteilt werden, die ein ähnliches Reaktionsverhalten mit Ozon besitzen.

Um dieses Verhalten zur mathematischen Beschreibung nutzen zu können, wird die Abwassermatrix entsprechend ihrer drei Reaktionsphasen in drei fiktive Komponenten mit der Konzentration c_i unterteilt.

$$c(\text{Matrix}) = \sum_{i=1}^n c_i \quad \text{Gl. 0-5}$$

Die fiktiven Komponenten (i) setzen sich dabei aus Stoffen zusammen, die ein gleiches Reaktionsverhalten mit Ozon teilen. Unter Berücksichtigung eines Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung ergibt sich damit für die zeitliche Änderung der Ozonkonzentration:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \sum_{i=1}^n k_i \cdot [\text{O}_3] \cdot c_i \quad \text{Gl. 0-6}$$

Für die zeitliche Änderung einer Komponente (i) folgt damit:

$$-\frac{dc_i}{dt} = k_i \cdot [\text{O}_3] \cdot c_i \quad \text{Gl. 0-7}$$

In einer Reaktionsparameteranpassung werden die sich aus den Gleichungen ergebenden Differentialgleichungen gelöst, indem in einem zyklischen Verfahren jeweils die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i und Startkonzentrationen der fiktiven Komponenten c_i im Wechsel mit einer konstanten Schrittweite geändert werden, um die Lösung der dynamischen Simulation in Deckung mit den experimentell ermittelten Ozonzehrungsverhalten zu bringen (s. Bild) [NÖTHER ET AL. (2010)].

Die gewonnenen Reaktionsparameter dienen dann für die CFD-Simulationen als Eingangsdaten zur Beschreibung des Zehrungsverhaltens der Wasserinhaltsstoffe, die in Konkurrenz zur Elimination der Spurenstoffe stehen.

Anhang 3.2.2: Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen auf der KA Bad Sassendorf

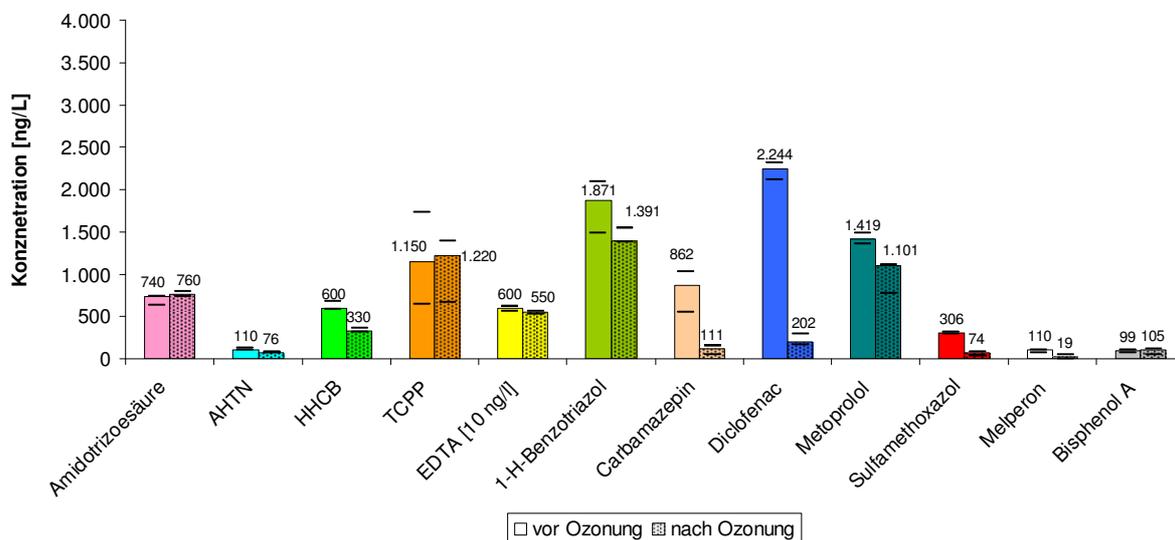


Bild 96: Spurestoffgehalt in ng/l vor und nach Ozonierung bei Ozonzugabe 2 mg O₃/l mengenproportional

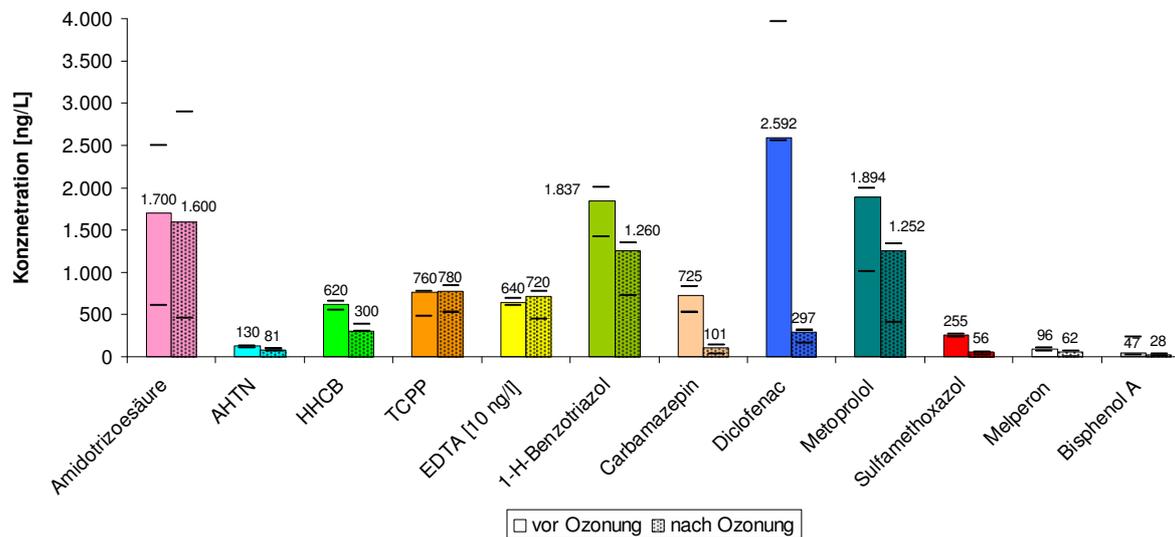


Bild 97: Spurestoffgehalt in ng/l vor und nach Ozonierung bei Ozonzugabe 2 mg O₃/l SAK-Wert basiert

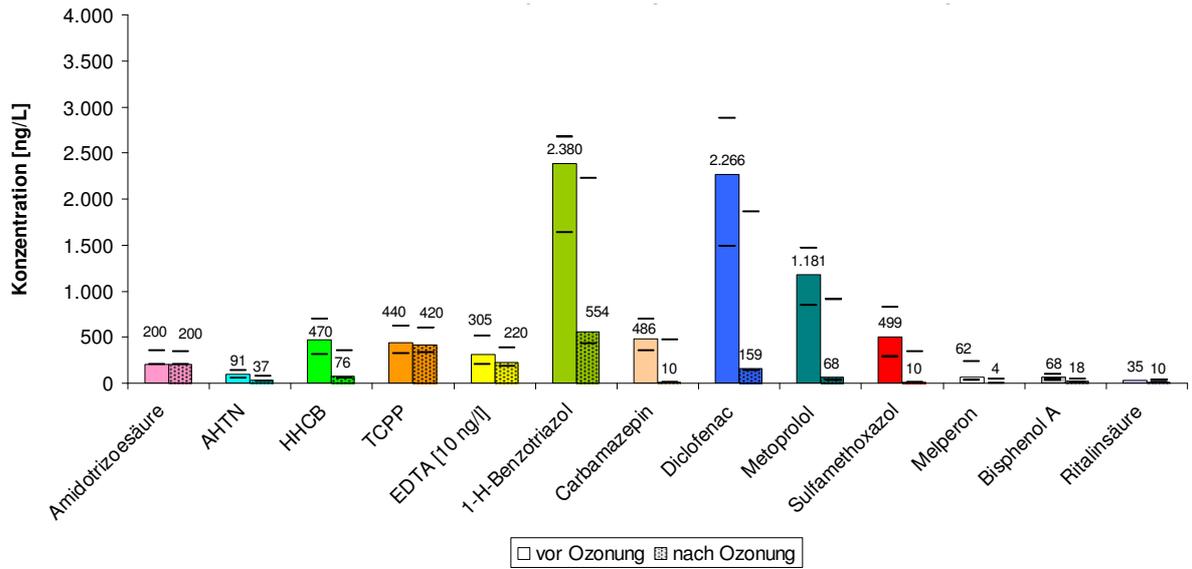


Bild 98: Spurenstoffgehalt in ng/l vor und nach Ozonierung bei Ozonzugabe 5 mg O₃/l mengenproportional

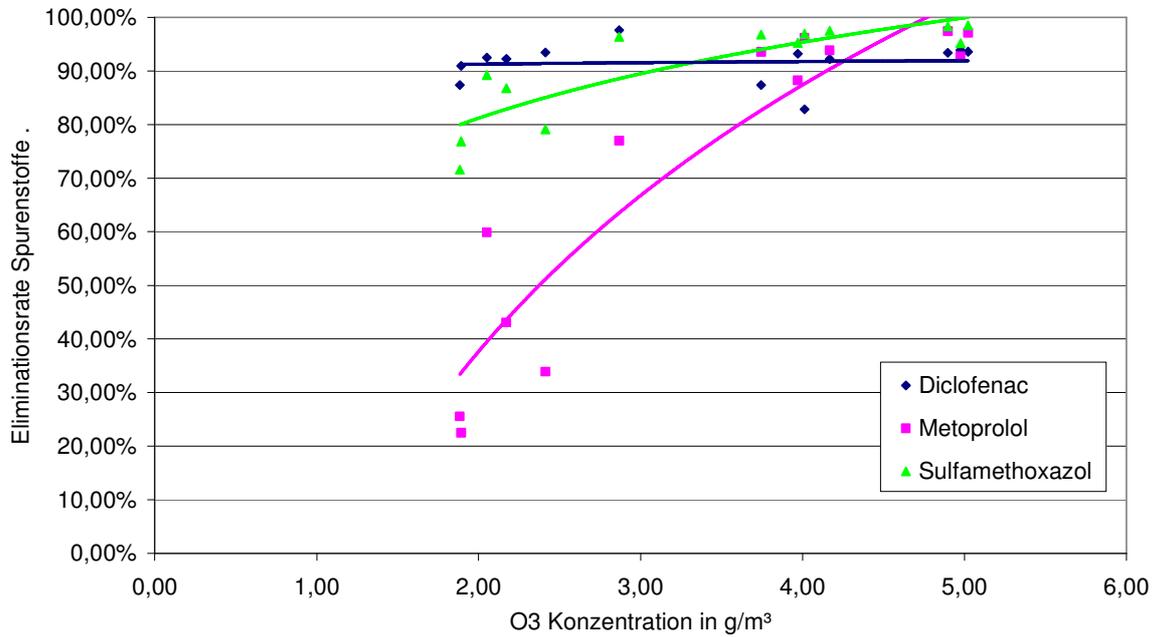


Bild 99: Abbauraten ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit von der O₃-Konzentration

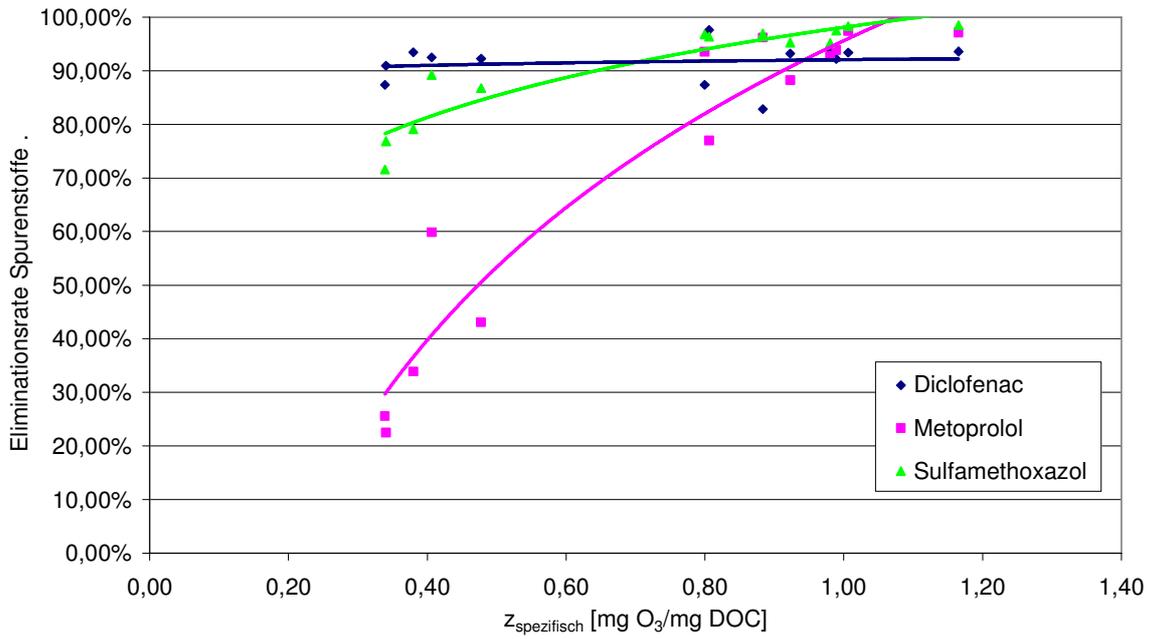


Bild 100: Abbauraten ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit von $Z_{spezifisch}$

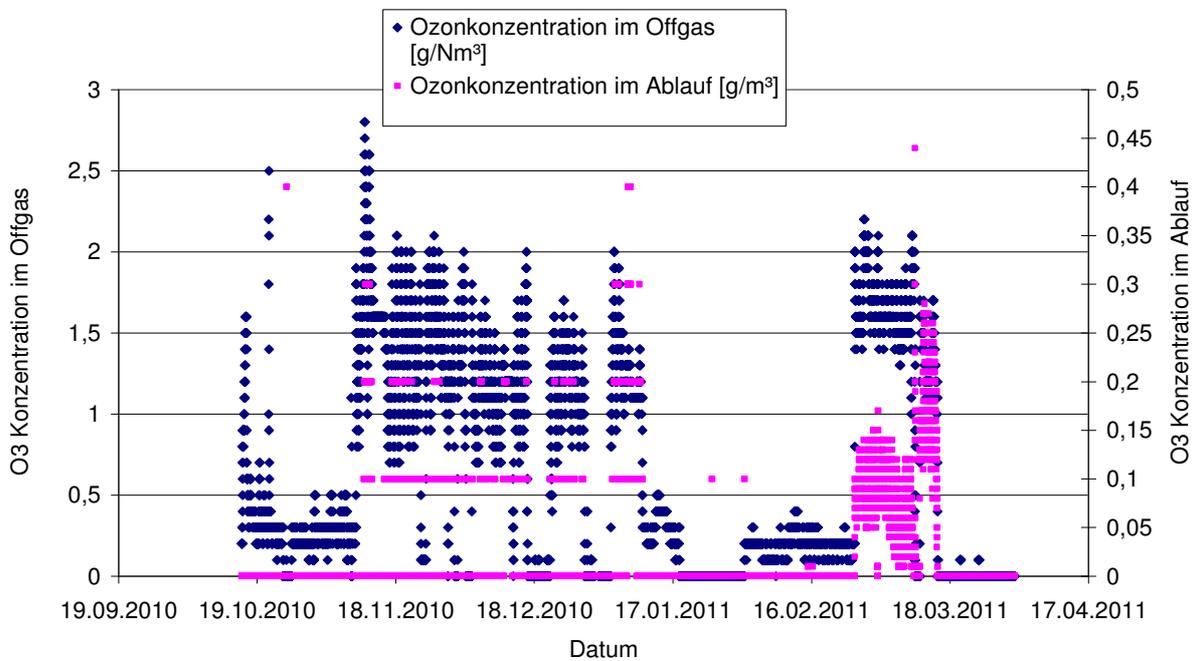


Bild 101: Verlauf von O₃ Konzentrationen im Ablauf und im Offgas der Anlage