

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“**

(Kurzfassung)

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

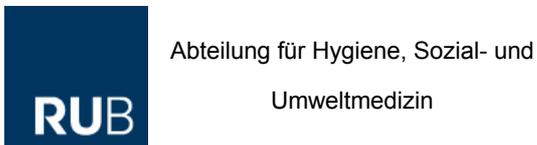
Essen, den 21. September 2011

Dr.-Ing. Thomas Grünebaum
(Projektleitung)

Projektteam



Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
und Umwelttechnik



Autorenteam (der Langfassung)

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

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	

$m_{\text{PAK}}/m_{\text{belebter Schlamm}}$	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]
TCPP	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]

Inhalt

	Seite
1. Zusammenfassung	2
2. Einleitung und Überblick	4
3. Ergebnisse des Anlagenscreenings	6
4. Beschreibung der Versuchsanlagen und Ergebnisdarstellung	8
4.1 KA Schwerte	10
4.2 KA Bad Sassendorf	16
4.3 KA Duisburg-Vierlinden	20
5. Ausblick auf ausstehende Untersuchungen der Phase 2	22
6. Schlussbemerkungen	23

1. Zusammenfassung

In der hier dargestellten Phase 1 der Untersuchungen (Juli 2010 bis Juni 2011) wurden die weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination auf den Kläranlagen Bad Sassendorf (Ozonierung) und Schwerte (PAK-Dosierung) eingesetzt. 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 zur gezielten 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 aufgrund der jeweiligen Stoffeigenschaften stark stoffspezifisch.

In der Öffentlichkeit oftmals diskutierte „Nullkonzentrationen“ sind allerdings nicht zu erwarten, zumal die Bestimmungsgrenzen der chemischen Analytik durch den wissenschaftlichen Fortschritt weiter abnehmen. Die Dosiermengen des Ozons und der PAK haben 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 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 bzw. biokinetische 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, Rücklaufschlammsteuerung, Überschussschlammabzug, Sauerstoffkonzentration etc.). Die Modelle bedürfen der weiteren Kalibrierung, Verifizierung und Optimierung.

Labortechnische Voruntersuchungen 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.

2. Einleitung und Überblick

Auf Grundlage des Angebots vom 25.09.2009 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 26.05. bzw. 13.07.2010 mit Ergänzungen vom 23.08.2010 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 vorliegende Schlussbericht umfasst die Arbeiten und Ergebnisse der Phase 1.

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, deren Wirtschaftlichkeit optimiert und unter Beweis gestellt zu haben und nach Möglichkeit die Verfahren in den Kläranlagenprozess zu integrieren, ohne wesentliche, zusätzliche Bausubstanz zur Suspensa-Entnahme 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 zum Einfluss auf den belebten Schlamm 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 Abstimmung der laufenden Arbeiten zum Vorhaben erfolgt kontinuierlich mit dem LANUV. Zur Durchführung des Vorhabens werden 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 erfolgt 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.

3. Ergebnisse des Anlagenscreenings

Zunächst ist auf allen drei Kläranlagen ein Intensivscreening jeweils über eine volle Woche bei Trockenwetterverhältnissen 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. Insgesamt wurden 65 Arzneimittel, 7 endokrine Stoffe, 10 Flammschutzmittel, 11 Moschusduftstoffe, 10 Psychopharmaka und 7 Röntgenkontrastmittel untersucht. Darüber hinaus wurde dieses Programm durch die Untersuchung von jeweils einem Biozid und Weichmacher, 3 Benzotriazolen, 11 perfluorierten organischen Tensiden, 2 Komplexbildnern und 6 Konservierungsstoffen und Desinfektionsmitteln ergänzt. Insgesamt konnten 134 Parameter erfasst werden, aufgrund einer Anfrage des Auftraggebers zusätzlich der Parameter Ritalinsäure. Im Rahmen des Intensivscreenings wurden auch die abwassertechnischen Basisparameter mit erfasst.

Die Analytik wurde durch die Labore folgender Projektpartner vorgenommen:

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

Beispielhaft sind die Ergebnisse der Wochenuntersuchung der KA Duisburg-Vierlinden für einige Stoffe in Bild 1 wiedergegeben.

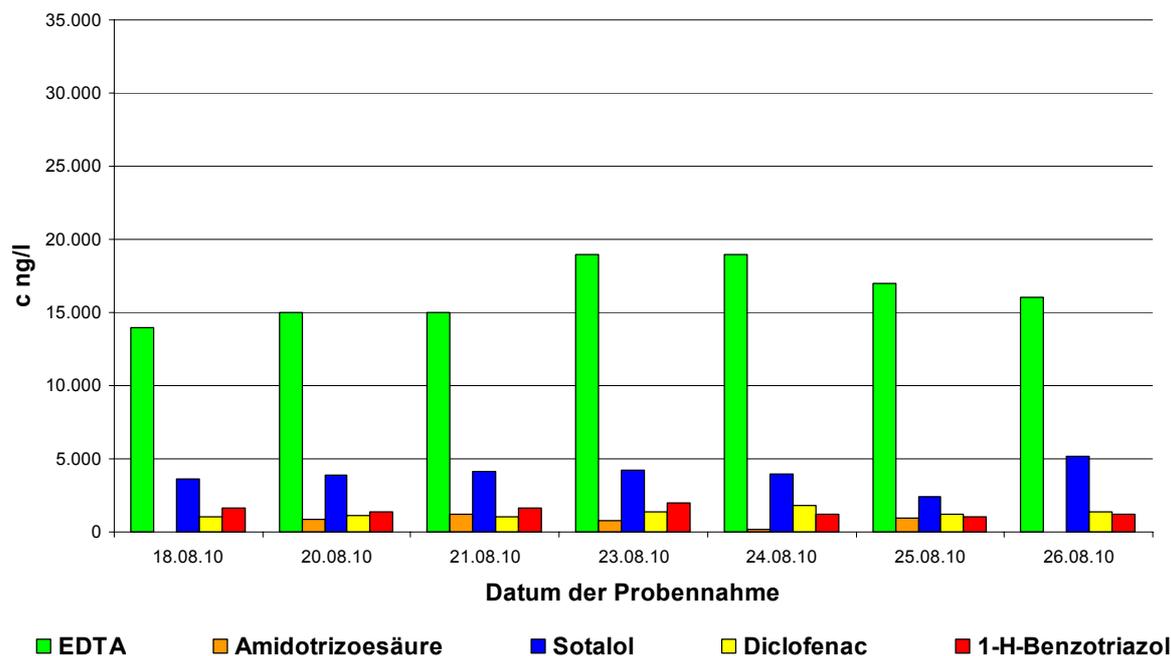


Bild 1: Beispiel für die Ergebnisse des Intensivscreenings auf der KA Duisburg-Vierlinden

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenfassung der mit dem Auftraggeber ausgewählten Leitparameter mit den jeweiligen Konzentrationen in ng/l.

Tabelle 1: 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	940	510	1.059
Flammschutzmittel	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	1.400	900	760
Perfluorierte org. Verbindungen	Perfluorooctansäure	35	27	14
Psychopharmaka	Melperon	160	250	26
Benzotriazole	1H-Benzotriazol	2.600	2.100	1.700

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

4. Beschreibung der Versuchsanlagen und Ergebnisdarstellung

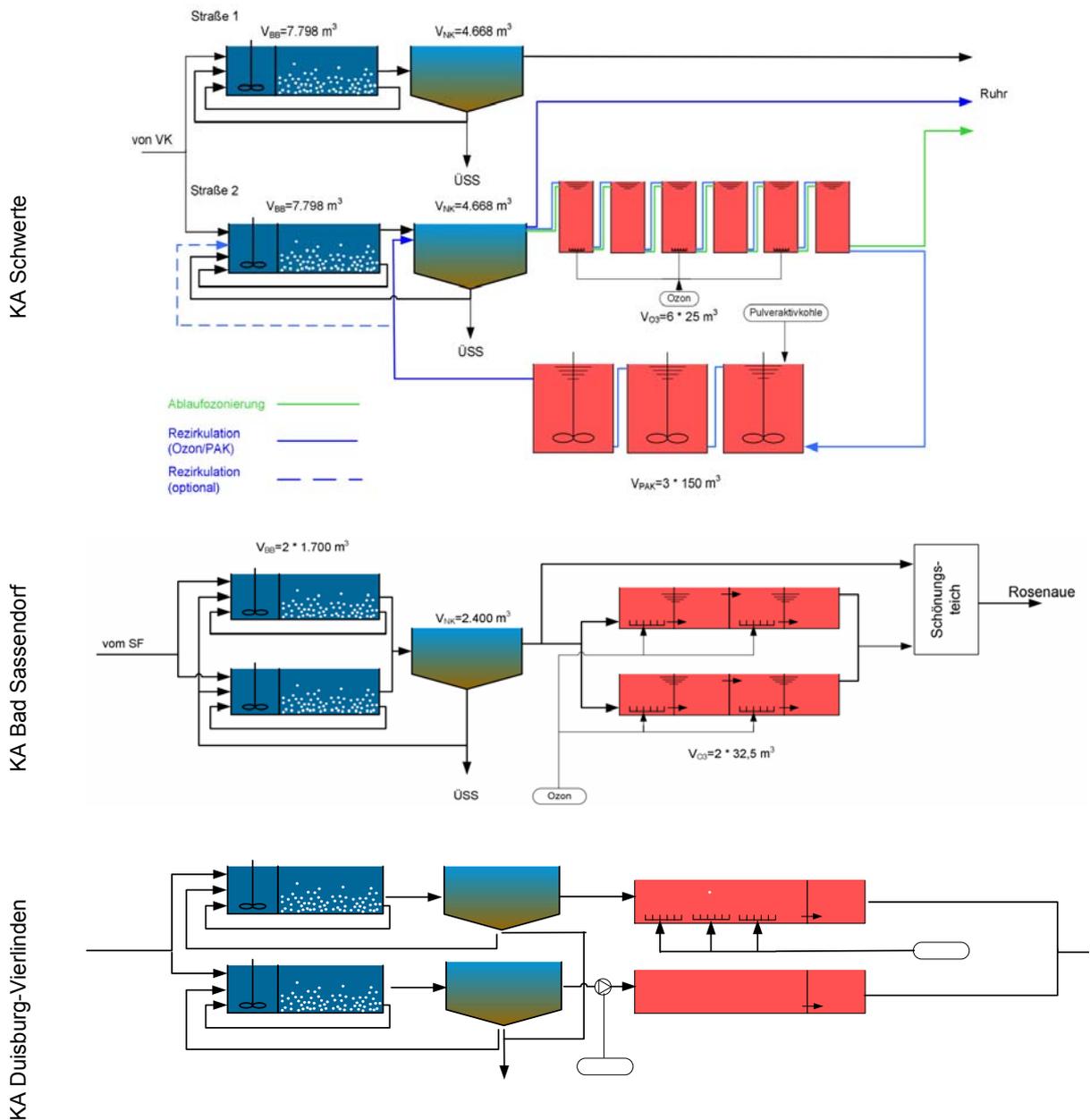


Bild 2: Verfahrensschemata der großtechnischen Versuchsanlagen Schwerte (oben), Bad Sassendorf (Mitte) und Duisburg-Vierlinden (unten)

Die Kläranlagen Schwerte des Ruhrverbandes, Bad Sassendorf des Lippeverbandes und Duisburg-Vierlinden der Wirtschaftsbetriebe Duisburg AöR wurden eigens als großtechnische Versuchsanlagen zur weitergehenden Spurenstoffelimination ausgerüstet. Die Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden arbeiten nach dem Verfahren der nachgeschalteten Ozonierung, die KA Schwerte nach dem Verfahren der dynamischen

Rezirkulation mit Zugabe von Ozon und/oder Pulveraktivkohle in den Rezirkulationsstrom vom Ablauf der Nachklärung in das Belebungsbecken. Optional besteht bei der KA Schwerte die Möglichkeit zur Rückführung des Rezirkulationsstroms in den Zulauf zur Nachklärung sowie zur rein nachgeschalteten Ozonierung

4.1 KA Schwerte

Zur Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften verschiedener Pulveraktivkohlesorten wurden im Vorfeld der großtechnischen Untersuchungen an fünf handelsüblichen Pulveraktivkohlen Adsorptionsisothermen mit Abwasser der KA Schwerte für folgende Parameter ermittelt: CSB, DOC, SAK₂₅₄, Bezafibrat, Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol, Iopromid, Benzotriazol und Sulfamethoxazol.

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

Bild 3 gibt die Ergebnisse beispielhaft für Sulfamethoxazol und den SAK₂₅₄ wieder.

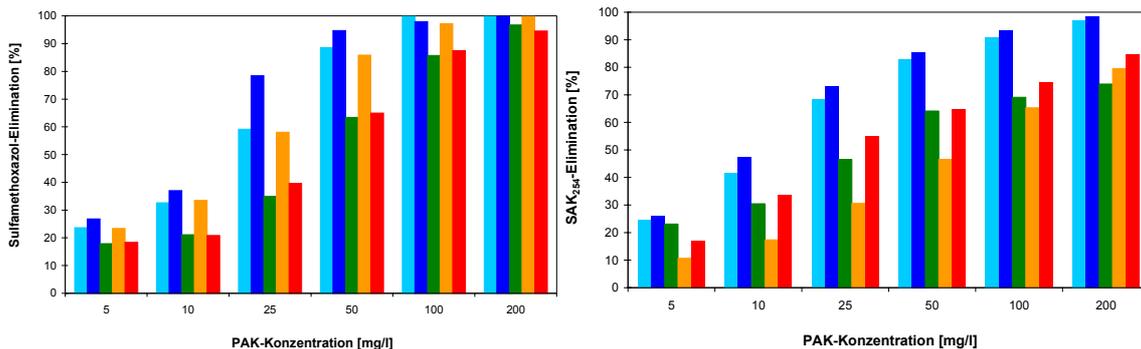


Bild 3: Eliminationsraten für Sulfamethoxazol (links) und SAK₂₅₄ (rechts) nach 24 h Kontaktzeit bei verschiedenen Pulveraktivkohlekonzentrationen mit Ablauf der KA Schwerte (DOC = 4,2 mg/l) (■ Jacobi-Aqua Sorb 5000 PAC-F, ■ Donau Carbon - Carbopal AP, ■ CarboTech - PAK C 1000 S, ■ CSC - HKP 1050, ■ Norit - SAE Super)

Um den Einfluss von Pulveraktivkohle auf die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes beurteilen zu können, wurden im Vorfeld der großtechnischen Untersuchungen Absetzversuche mit dem belebten Schlamm von drei Kläranlagen durchgeführt. Der Schlammvolumenindex verringerte sich deutlich mit zunehmender PAK-Zugabe. Zudem zeigte das Überstandswasser eine signifikante Verringerung der organischen Stoffe in der homogenisierten und filtrierten Probe.

Für die Simulation des Rezirkulationsbetriebes bei Pulveraktivkohledosierung wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches als Basis das international etablierte Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) der International Water Association 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, beispielhaft für die Stoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol. Für ein ganzheitliches Verständnis des Rezirkulationsbetriebes in Schwerte war neben der biochemischen Prozessmodellierung zusätzlich eine erweiterte Simulation des Schlammabsetzverhaltens im Nachklärbecken erforderlich.

Vor der Inbetriebnahme der großtechnischen Versuchsanlage auf der KA Schwerte wurde zur Ermittlung des Grundzustands belebter Schlamm aus den beiden Belebungsstraßen entnommen und im Labor die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung der beiden Schlammproben bestimmt. Dies gilt als Referenz für die Bestimmung des Einflusses von PAK und Ozon auf den belebten Schlamm bei den jeweiligen Versuchsphasen.

Die Untersuchungen zur adsorptiven Stoffentnahme mittels Pulveraktivkohlezugabe auf der KA Schwerte lassen sich in fünf Phasen mit unterschiedlichen Versuchseinstellungen (VE) gliedern:

- Inbetriebnahme-Phase vom 01.10.2010 bis 31.12.2010
(statischer Rezirkulationsbetrieb, PAK-Dosierung 5 bis 30 mg/l)
- Versuchseinstellung 1 (VE I) vom 01.01.2011 bis 02.02.2011
(dynamischer Rezirkulationsbetrieb, PAK-Dosierung 5 mg/l)
- Versuchseinstellung 2 (VE II) vom 03.02.2011 bis 28.02.2011
(dynamischer Rezirkulationsbetrieb, PAK-Dosierung 10 mg/l)
- Versuchseinstellung 3 (VE III) vom 01.03.2011 bis 08.04.2011
(dynamischer Rezirkulationsbetrieb, PAK-Dosierung 15 mg/l)
- Versuchseinstellung 4 (VE IV) vom 09.04.2011 bis 12.05.2011
(dynamischer Rezirkulationsbetrieb, PAK-Dosierung 20 mg/l)

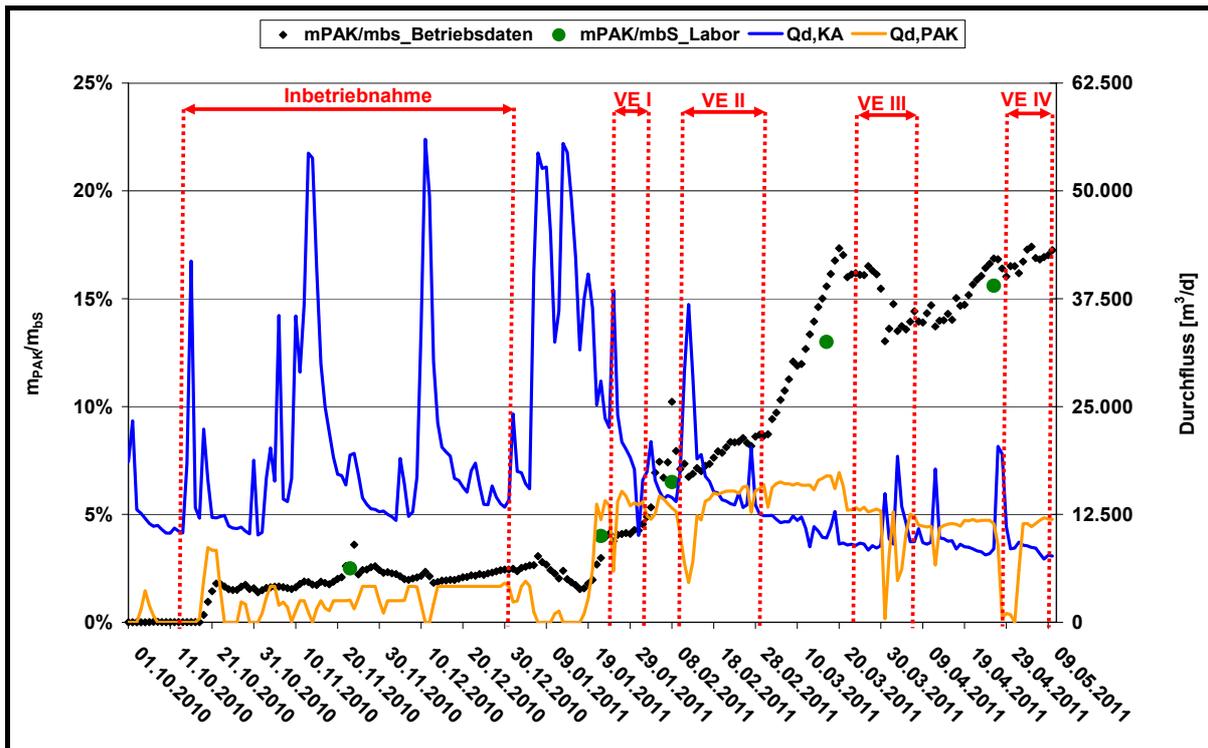


Bild 4: Entwicklung des Massenanteils m_{PAK}/m_{bs} in der Belebungsstraße 2 und Zuordnung der einzelnen Versuchseinstellungen zur Pulveraktivkohleadsorption im Rezirkulationsbetrieb für den Zeitraum vom 01.10.2010 bis 10.05.2011 (KA Schwerte)

Den einzelnen Versuchsphasen vorangestellt war jeweils ein entsprechender Einfahrbetrieb zur Erreichung des „steady state“ mit einem jeweiligen Massenanteil PAK im belebten Schlamm m_{PAK}/m_{bs} in Höhe von 3 bis 16 %. Die Entwicklung des Massenanteils der PAK im belebten Schlamm der Straße 2 ist in Bild 4 dargestellt. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsphasen als Eliminationsleistung der Straße 2 im Vergleich zur konventionellen Straße 1 sowie die der Adsorptionsstufe sind beispielhaft für die Versuchseinstellung III (Zugabe 15 mg PAK /l in den Rezirkulationsstrom) in Bild 5 und zusammenfassend für alle Versuchsphasen in Bild 6 dargestellt. Bei den mit * gekennzeichneten Stoffen lagen die Konzentrationen an den Probenahmestellen „Ablauf PAK“ für mindestens einen Untersuchungstag unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze.

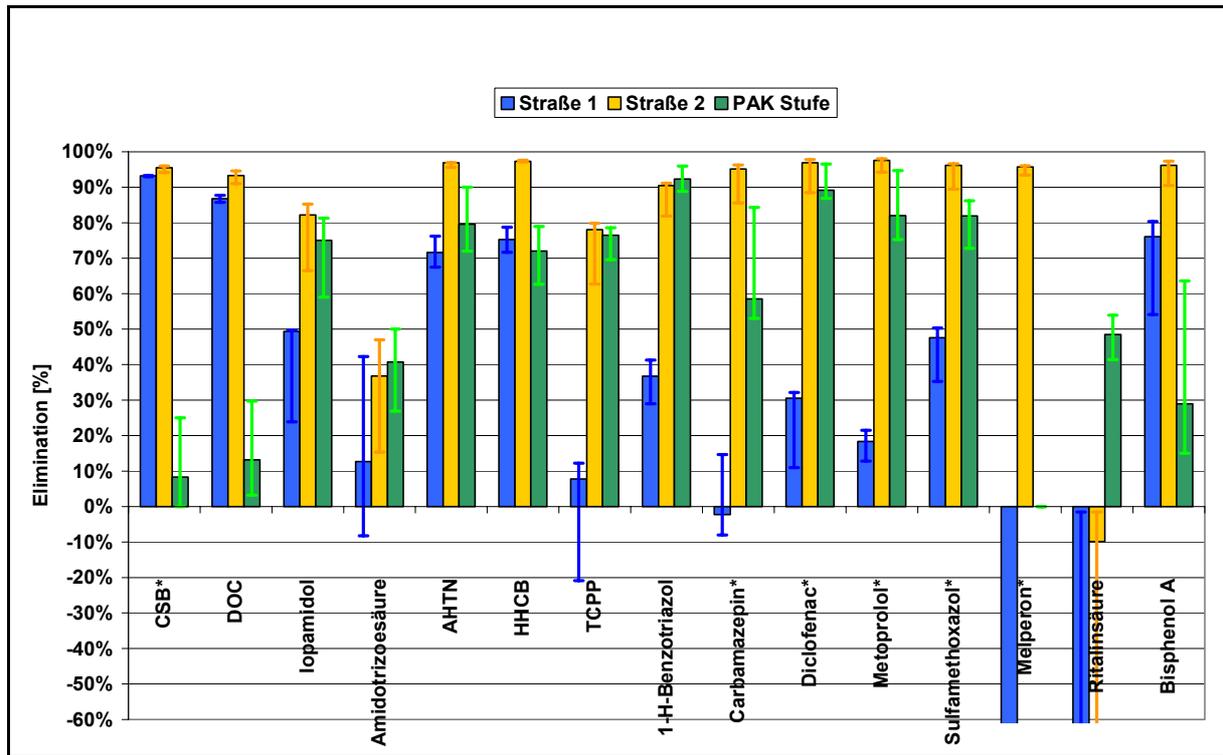


Bild 5: Mittlere frachtbezogene Elimination (Median) der Versuchseinstellung III ($c_{PAK} = 15 \text{ mg/l}$; dynamischer Rezirkulationsbetrieb) sowie Angabe der maximalen und minimalen frachtbezogenen Elimination (KA Schwerte)

Der Vergleich der erzielten Eliminationsgrade in Bild 6 zeigt, dass für die Pharmazeutika die höchste Steigerung der Eliminationsgrade zwischen den VE I ($c_{PAK} = 5 \text{ mg/l}$) und VE II ($c_{PAK} = 10 \text{ mg/l}$) 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 II im Vergleich zur VE I erzielt werden. Innerhalb der VE III ($c_{PAK} = 15 \text{ mg/l}$) wurde für die Pharmazeutika eine Steigerung im Vergleich zur VE II 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 IV ($c_{PAK} = 20 \text{ mg/l}$) führte für keinen der aufgeführten Stoffe zur Steigerung der Elimination.

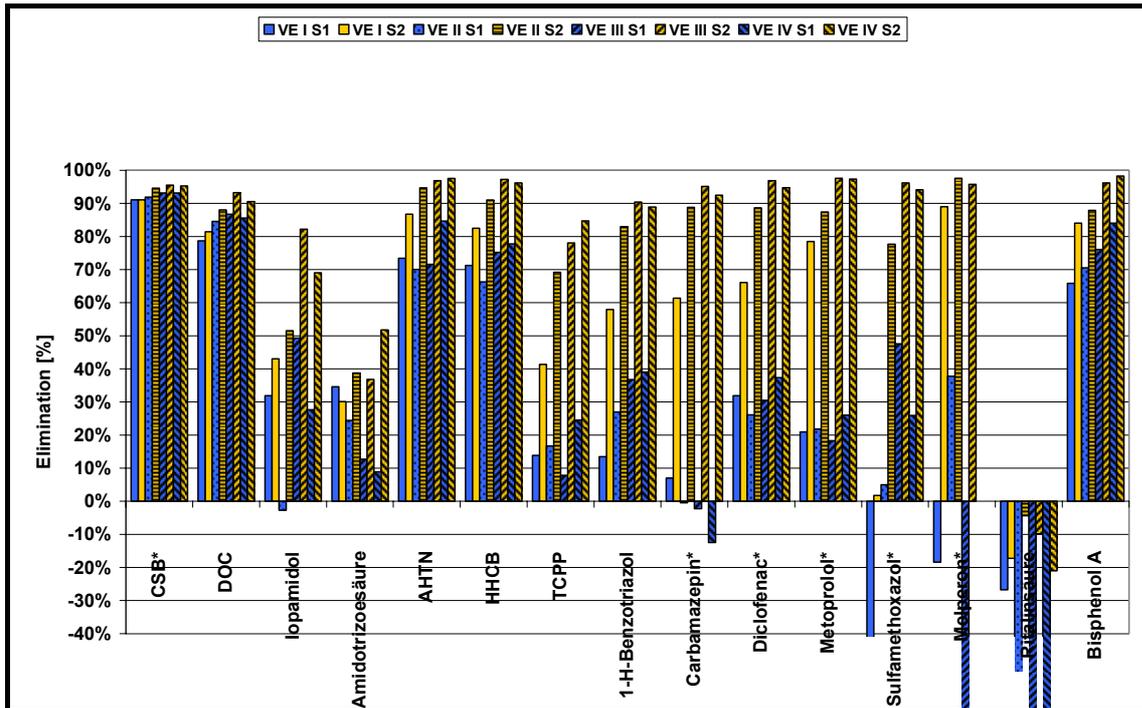


Bild 6: Zusammenfassende Darstellung der mittleren frachtbezogenen Elimination (Median) der Versuchseinstellung 1 bis 4 im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (KA Schwerte)

Im Zuge des Vorhabens wurde aufgrund der Umwandlungsprozesse von Sulfamethoxazol in der biologischen Reinigungsstufe für die letzten drei Untersuchungstage der Versuchseinstellung IV auch dessen Hauptmetabolit Acetylsulfamethoxazol mit analysiert, um dessen Abbau in der Referenzstraße beurteilen zu können. Unter Berücksichtigung des Hauptmetabolits ergibt sich demnach eine Elimination für die Referenzstraße von 69 %, für die Belebungsstraße 2 liegt der Eliminationsgrad bei 96 %.

Die Rückführung des adsorptiv behandelten Teilstroms in die biologische Reinigungsstufe hat mehrere Auswirkungen auf betriebliche Aspekte des Kläranlagenbetriebs. Diese resultieren im Wesentlichen aus der unterschiedlichen hydraulischen Belastung der beiden Belebungsstraßen 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 in Straße 1. Infolge von einsetzendem Mischwasserzufluss und der damit einhergehenden Beendigung bzw. Reduzierung des Rezirkulationsbetriebs kommt es zum kurzzeitigen Anstieg des Trockensubstanzgehalts in der Straße 2, wohingegen aufgrund der hydraulischen Belastung der Trockensubstanzgehalt in der Referenzstraße erwartungsgemäß abfällt. Die durchgehende maximale hydraulische Belastung der Nachklärung 2 hat Auswirkungen auf den Rücklaufschlammvolumenstrom, die Schlammspiegelhöhe und den erreichbaren Eindickungsgrad.

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. Infolge der Pulveraktivkohledosierung in der dynamischen Rezirkulation weist die Belebungsstraße 2 im Vergleich zur Referenzstraße bei Trockenwetterzufluss und bei Mischwasserzufluss geringere Ammonium- und Nitratstickstofffrachten auf.

4.2 KA Bad Sassendorf

Für die Versuchseinrichtungen zur nachgeschalteten Ozonierung der KA Bad Sassendorf wurde 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 und den ausgewählten drei Mikro-Spurenstoffen Diclofenac, Metoprolol und Amidotrizoesäure abbildet. Die Berechnung der Strömung im Reaktor mit Hilfe der numerischen Strömungsmechanik (CFD, Computational Fluid Dynamics) erfolgt auf Basis des kommerziellen Programms ANSYS CFX®, welches um ein bei der TU Dortmund entwickeltes Modul mit den Gleichungen für den O₃-Stoffübergang und der Reaktionskinetik zwischen O₃, den organischen Wasserinhaltsstoffen und den Mikro-Spurenstoffen erweitert wurde. Hiermit konnten die Verteilung der Geschwindigkeiten, der Ozonkonzentrationen und der Konzentrationen der drei betrachteten Spurenstoffe in den Kompartimenten der Ozonierungsanlage Bad Sassendorf ermittelt werden. Bild 7 zeigt die Ergebnisse beispielhaft für die Konzentration an Ozon.

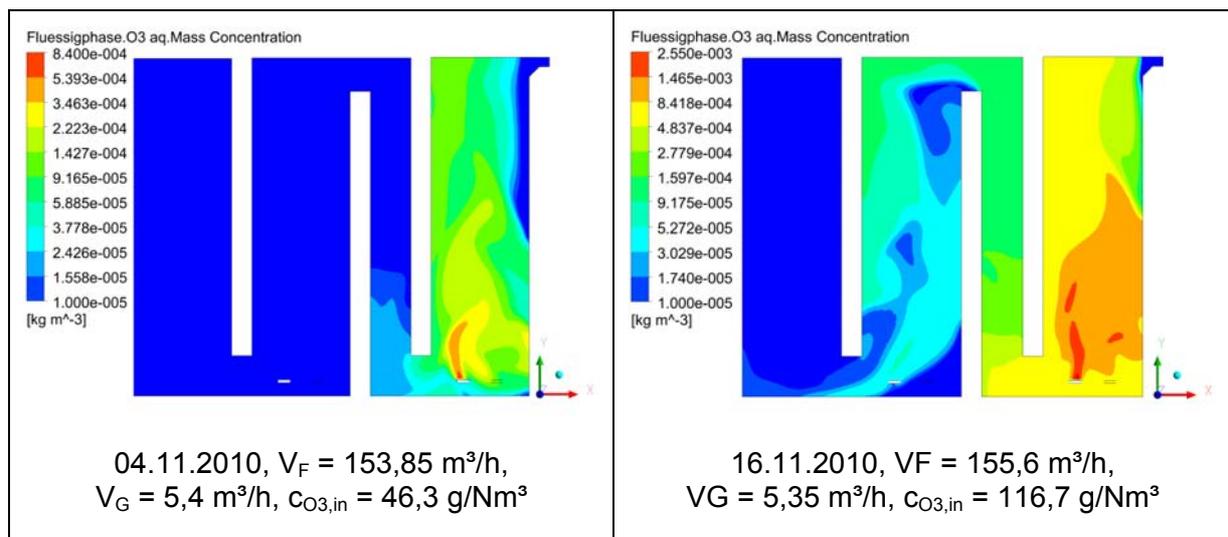


Bild 7: Ozonprofil gelöst (Ebene Z = 525 mm), Ergebnisse der numerischen Strömungssimulation (Bad Sassendorf)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Simulationsmodell die Messwerte gut wiedergibt, 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 Messgenauigkeit der Messgeräte und der Vergleich von mengenproportionalen 24-Stunden Mischproben mit einer stationären Simulation mit festen Eingangsdatensätzen zu nennen.

Während der ersten großtechnischen Untersuchungsphase auf der KA Bad Sassendorf wurde die angepasste Beprobung der Ozonanlage eingerichtet. In der bereits vorangegangenen Betriebszeit hatte sich gezeigt, dass die applizierten Ozondosen im Projektantrag deutlich zu hoch abgeschätzt wurden. Folgende Versuchseinstellungen wurden daraufhin gewählt:

1. Mengenproportionale Zugabe (2 mg O₃/l)
2. SAK-basierte Zugabe (2 mg O₃/l)
3. Mengenproportionale Zugabe (5 mg O₃/l)
4. SAK-basierte Zugabe (5 mg O₃/l) (Anmerkung: Dieser Versuch musste aufgrund des Ausfalls der SAK-Sonde abgebrochen werden. Es ist vorgesehen in Phase 2, nach der Kalibrierung der SAK-Sonden, diese Versuchseinstellung zu wiederholen)
5. Mengenproportionale Zugabe von 7 mg O₃/l bei gleichzeitiger Drosselung des Zuflusses auf 150 m³/h (Anmerkung: Durch die Drosselung des Zulaufs wird die Aufenthaltszeit erhöht. Ziel war es, höhere Ozondosierungen zu realisieren, ohne kritische Werte für Ozon im Ablauf zu erhalten.)

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 g O₃/g 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 8 ablesen. Zur Effizienz bezüglich der Spurenstoffelimination in Abhängigkeit von der Ozoneintragsstrategie (mengenproportional vs. SAK-basiert) lassen sich noch keine eindeutigen Aussagen machen.

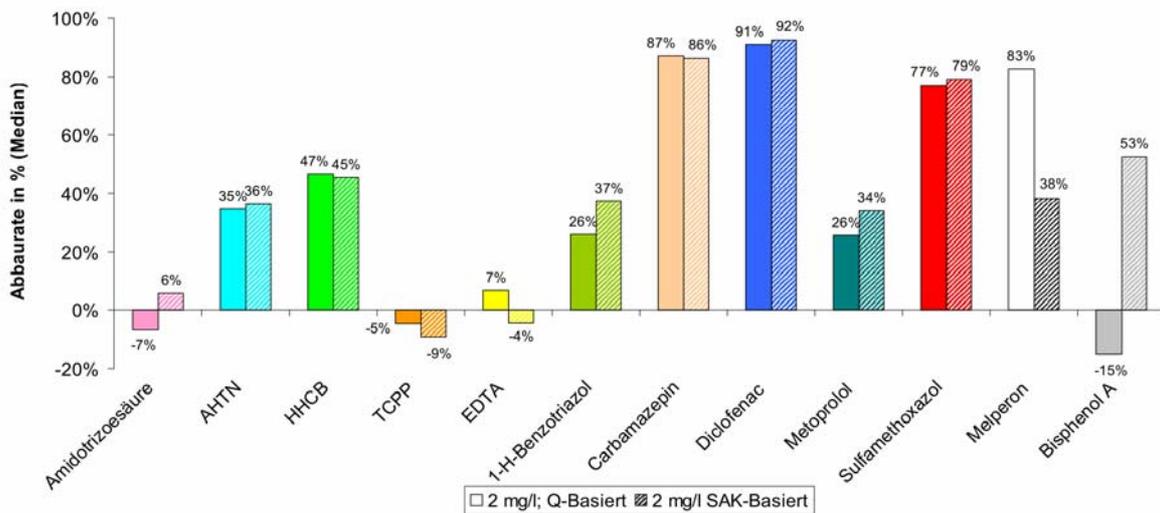


Bild 8: Abbaurrate der untersuchten Spurenstoffe bei Zugabe von 2 mg O₃/l mengenproportional und SAK-basiert (KA Bad Sassendorf)

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 %.

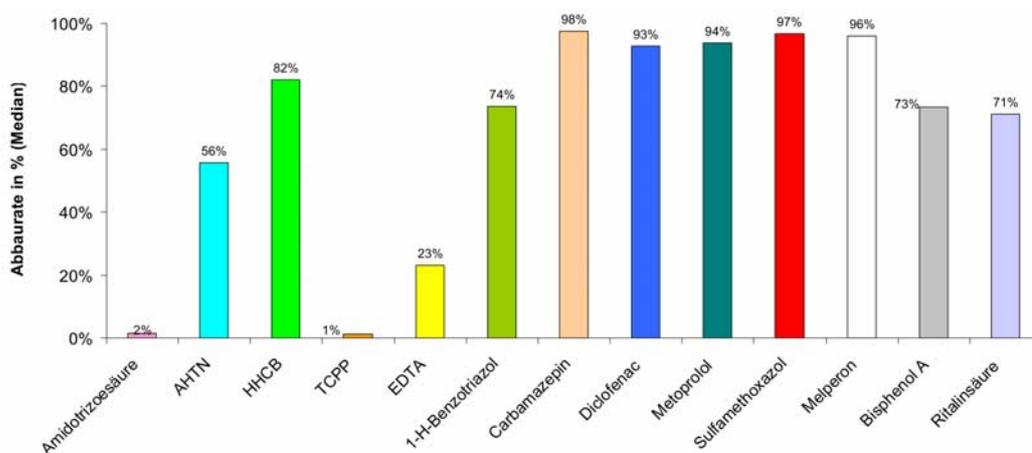


Bild 9: Abbaurrate der untersuchten Spurenstoffe bei Zugabe von 5 mg O₃/l mengenproportional (KA Bad Sassendorf)

Weiterhin wurde der Zusammenhang zwischen der Zugabefracht Ozon [kg/d] und der abgebauten Fracht ausgewählter Spurenstoffe [g/d] genauer untersucht. In Bild 10 sind diese Ergebnisse beispielhaft für Metoprolol dargestellt.

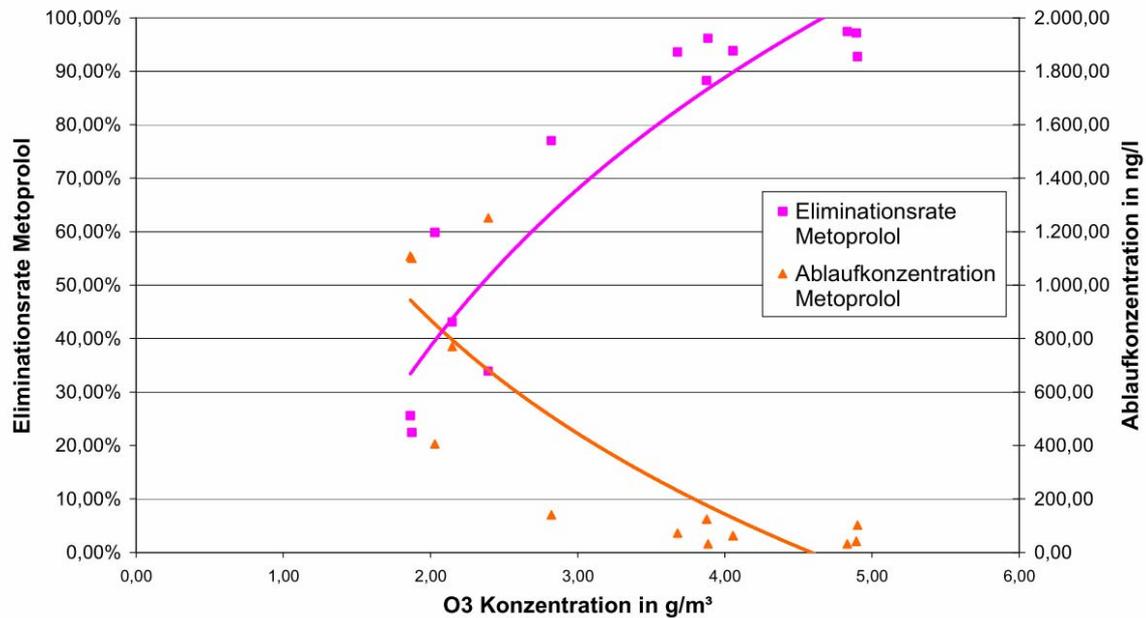


Bild 10: Reduzierung und Ablaufkonzentration Metoprolol in Abhängigkeit von der umgesetzten O₃-Konzentration (KA Bad Sassendorf)

Wie erwartet zeigt sich die qualitative und quantitative Abhängigkeit einer höheren O₃-Dosierung mit einer höheren Eliminationsleistung für die betrachteten Spurenstoffe.

Die Steuerung der Ozondosierung über den SAK-Wert zeigte gegenüber einer mengenproportionalen Steuerung bislang noch keine eindeutige Verbesserung hinsichtlich des Spurenstoffabbaus.

4.3 KA Duisburg-Vierlinden

Da die Versuchsanlage in Duisburg-Vierlinden aufgrund erheblicher Verzögerungen im Bauablauf nicht verfügbar war, konnten keine großtechnischen Untersuchungen durchgeführt werden. Über die Ergebnisse des Intensivscreenings ist bereits in Kapitel 3 berichtet worden. Auf Grundlage des bereits beschriebenen numerischen Strömungssimulationsmodells und des Ozonzehrungsverhaltens der organischen Wasserinhaltsstoffe der KA Bad Sassendorf wurden erste Simulationen für die KA Duisburg-Vierlinden durchgeführt, die im Weiteren in Phase 2 des Forschungsvorhaben an experimentellen Daten zu kalibrieren und verifizieren sind. Als Besonderheit ist hier zu beachten, dass es sich auf den beiden Straßen um unterschiedliche Ozoneintragssysteme (Diffusor/Injektor) handelt. Bild 11 zeigt beispielhaft Ergebnisse der Simulation.

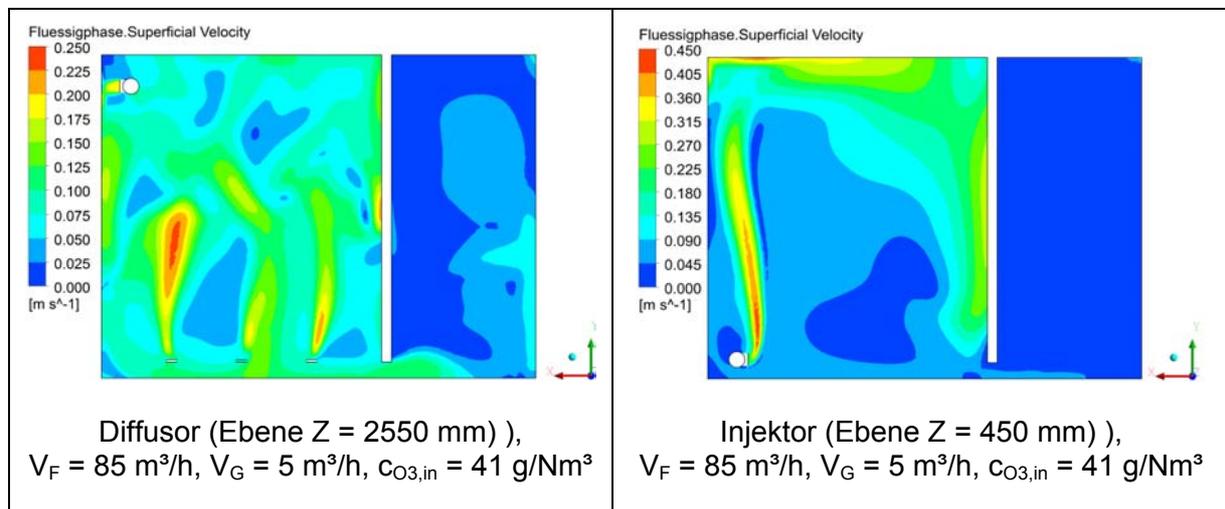


Bild 11: Geschwindigkeits-Kontur der KA Duisburg-Vierlinden, Ergebnisse der numerischen Strömungssimulation

Nach Inbetriebnahme der Anlage Ende Mai 2011 wurden bislang einige Spurenstoffanalysen zu Prozessanalytikzwecken vorgenommen. Es wurden in einem ersten Versuch am 25.05.2011 kurzzeitig 20 mg O₃/l eingetragen, dieser Versuch musste wegen erhöhter O₃-Werte im Ablauf abgebrochen werden.

Zur Steuerung der Abwasserbehandlungsanlage und insbesondere zur Anpassung der Ozondosis an die jeweilige Abwasserqualität sollen zusätzlich die Messsignale der Biosensoren zur summarischen Erfassung der Östrogenität evaluiert und optimiert werden. Hierzu wurden grundlegende Arbeiten zur Etablierung eines solchen neuartigen Online-Messverfahrens durchgeführt.

Grundlage für diese Arbeiten ist das von der Fa. Quo data GmbH vertriebene und zusammen mit dem Leibniz-Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung (IPK)

entwickelte Messgerät EstraMonitor. Basis für die mikrobielle Sensorkomponente ist die transgene Hefe *Arxula adenivorans*. Das wirkungsspezifische Messsignal kann zur Onlinemessung und somit zur Steuerung der Ozonierung verwendet werden. Für den Einsatz des Estramonitor auf der KA Duisburg-Vierlinden wurden die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen diskutiert, da für diesen Biosensor der Aufstellungsort nach Biostoffverordnung (BioStoffV), Technische Regeln für Biologische Arbeitsstoffe (TRBA) und Gentechnik-Sicherheitsverordnung (GenTV) baulich und technisch der niedrigsten Schutzstufe (S1) genügen muss.

5. Ausblick auf ausstehende Untersuchungen der Phase 2

Die bisherigen Ergebnisse und Erkenntnisse 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. Darüber hinaus sind orientierende Untersuchungen zur hygienischen Bewertung (Bestimmung humaner Adenoviren, humaner Polyomaviren, Noroviren GI und GII, Enteroviren, Rotaviren und Indikatorbakterien) sowie die weitere Unterstützung verschiedener Teilprojekte des Themenschwerpunkts „Spurenstoffe“ im Auftrag des MKULNV vorgesehen – letztgenannter Aspekt auch unter Bewertung der vorhandenen Verfahren der Nachbehandlung im separaten Wirbelbettreaktor, im Schönungsteich und im biologischen Belebtschlammverfahren auf den drei Kläranlagen.

Auf der KA Schwerte geht es in Phase 2 schwerpunktmäßig um die Erweiterung der Verfahrenstechnik mit der Ozonierung in der dynamischen Rezirkulation mit und ohne PAK-Dosierung. Dabei ist auch die Beeinflussung des biologischen Systems weiter zu untersuchen, schwerpunktmäßig über die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung des belebten Schlammes nach Zugabe von PAK bzw. Ozon. Begleitet werden die großtechnischen Arbeiten durch Untersuchungen auf der Halbtechnischen Kläranlage (HtK) Neuss des Landes NRW, in der der Prozess der KA Schwerte nachgebildet ist.

Auf der KA Bad Sassendorf geht es in Phase 2 schwerpunktmäßig um die weitergehende Untersuchung der Prozessbedingungen auf die Spurenstoffelimination sowie die Entwicklung von Regelungsstrategien für die Ozonierung.

Auf der KA Duisburg-Vierlinden geht es neben der Etablierung des Prozesses der weitergehenden Spurenstoffelimination mittels Ozonierung schwerpunktmäßig um die Entwicklung von Regelungsstrategien über Online-Messung von DOC, Ozon in der Wasser- und Gasphase sowie ggf. über Östrogenität als neu entwickeltes Verfahren. Darüber hinaus werden die Eintragungssysteme Diffusor und Injektor für die Ozonierung direkt verglichen.

6. 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.