

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

„Mikrolight - Phase 1“
(Kurzfassung)

AZ IV-7-042 600 001H

Vergabenummer 08/058.1

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

gerichtet an das

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



Aachen, den **05.03.2012**

Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft und Projektleiter:

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

Projektpartner

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

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

Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung und Projektziele.....	1
2	Ergebnisse	3
2.1	Literaturrecherche	3
2.2	Laborversuche	6
2.2.1	Kurzweilige UV-Bestrahlung	6
2.2.2	UV-Bestrahlung, Zugabe von Wasserstoffperoxid, Ozonierung	7
2.2.3	Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung	10
3	Zusammenfassung und Ausblick	12
4	Literaturverzeichnis	16

1 Veranlassung und Projektziele

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

- UV-Bestrahlung im kurzwelligen Spektralbereich ($< 200 \text{ nm}$)
- Zugabe von Wasserstoffperoxid + UV-Bestrahlung
- Ozonierung + UV-Bestrahlung
- Ozonierung + Zugabe von Wasserstoffperoxid
- Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung

OH-Radikale sind durch ihr hohes Oxidationspotential in der Lage, nahezu alle organischen Verbindungen zu mineralisieren. Im Rahmen des Projektes wird dies anhand der mit dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) abgestimmten Leitparameter (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Amidotrizoesäure, Bisphenol A, TCP, EDTA) überprüft. Dabei werden optimale Dosismengen der eingesetzten Oxidationsmittel und der UV-Bestrahlung als Vorarbeit für Pilotuntersuchungen in Phase 2 des Projektes ermittelt.

In der in diesem Bericht vorgestellten Phase 1 des Projektes wurden die genannten Verfahren im Labormaßstab auf ihre oxidative Wirkung hin untersucht. Die Versuche wurden mit Abwasser des Ablaufs der Nachklärung der Kläranlage Essen-Süd durchgeführt, ohne eine weitere Zugabe von Spurenstoffen. Hierdurch sollte gewährleistet werden, dass die Versuche unter realistischen Bedingungen durchgeführt wurden. Dieses Konzept wurde insbesondere in Hinblick auf Phase 2 des Projektes gewählt. In Phase 2 ist vorgesehen, die Verfahrenskombinationen, die in Phase 1 im Labormaßstab am erfolversprechendsten hinsichtlich einer technischen Umsetzung zur Spurenstoffelimination erscheinen, im Pilotmaßstab zu untersuchen. Dazu ist geplant, eine Pilotanlage auf der Kläranlage Essen-Süd des Ruhrverbandes zu installieren.

Auch um das ökotoxikologische Potential der untersuchten Verfahren einschätzen zu können, finden bereits toxikologische und hygienische Untersuchungen während Phase 1 statt. Bei der Oxidation von organischen Spurenstoffen kann es zur Bildung von Stoffen kommen, die toxischer wirken als die Ausgangsstoffe. Ein bekanntes Beispiel hierfür stellt

die Bromat-Bildung bei der Ozonierung dar. Diese wird daher im Speziellen bei den AOP-Verfahren mit Ozon untersucht.

Dieser Bericht gibt einen Einblick in die in diesem Projekt durchgeführten Versuche. Um für die Phase 2 aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurden im Speziellen der Energieverbrauch und das Optimierungspotential der Verfahren untersucht. Dadurch wird aufgezeigt, ob eine Behandlung von Kläranlagenabläufen zur Spurenstoffumsetzung mit den hier untersuchten AOPs erfolgreich und effizient durchgeführt werden kann.

2 Ergebnisse

2.1 Literaturrecherche

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

Stoffumsatz

Die Literatursauswertung ergab für den Einsatz der betrachteten AOPs einen in der Regel über 90 %-igen Stoffumsatz (Tabelle 2-1). Es ist zu beachten, dass für die kurzwellige UV-Bestrahlung und für eine UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid der prinzipiell mögliche Umsatz organischer Substanzen in Versuchen bewiesen wurde (OPPENLÄNDER und GLIESE, 2000; OPPENLÄNDER et al., 2005, BAYARRI et al. 2007, ACHILLEOS et al., 2009, CALZA et al., 2009, KOSJEK et al., 2009, SCHRÖDER et al., 2010). Allerdings ist für die hier untersuchten Substanzen der Datenumfang unzureichend, so dass der Stoffumsatz dieser Verfahren nicht mit angegeben wird. In Tabelle 2-1 sind die Daten für kurzwellige Strahler mit Daten für UV-C-Strahler zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Literatursauswertung hinsichtlich der Umsetzbarkeit der betrachteten Leitsubstanzen (Einstufung - : <10 %, ○: 10-50 %, +: 50-90 %, ++: >90%)

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

Energiebedarf

Um den Energiebedarf der einzelnen Verfahren vergleichen zu können, sind die aus der Literatur ermittelten EE/O-Werte für einen 90 %-igen Stoffumsatz in Bild 2-1 zusammenfassend dargestellt. Zu beachten ist, dass die Datenlage für kurzwellige UV-

Bestrahlung und für eine UV-Bestrahlung in Kombination mit Titandioxid unzureichend ist, so dass keine Bewertung vorgenommen werden konnte. Deutlich erkennbar ist der reduzierte Bedarf an elektrischer Energie der AOPs gegenüber der reinen UV-Bestrahlung zum Stoffumsatz (incl. Daten zu kurzweiliger UV-Bestrahlung). Der Median der EE/O-Werte für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid liegt um das Zehnfache unter dem Median für eine Ozonierung in Kombination mit einer UV-Bestrahlung. Für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid ist demnach der geringste Energieverbrauch zu erwarten. Allerdings wird bei diesem Verfahren auf den u. U. für einige Substanzen zum Stoffumsatz benötigten photolytischen Effekt verzichtet. Zur Einordnung der in Bild 2-1 angegebenen Größen kann der Gesamtenergieverbrauch kommunaler Kläranlagen in Deutschland herangezogen werden, welcher bei $0,38 \text{ kWh/m}^3$ liegt (HABERKERN et al., 2008). Vergleicht man die EE/O-Werte für die AOPs mit dem spezifischen Stromverbrauch der UV-Bestrahlung zur Desinfektion im Bereich der Isar und Würm ($0,03 - 0,06 \text{ kWh/m}^3$, MÜLLER et al., 2009), so liegt die Ozonierung mit Zugabe von Wasserstoffperoxid in ebendiesem Bereich. Der Vergleich mit den UV-Bestrahlungsanlagen zur Desinfektion des WVER ergibt ein ähnliches Bild, wenn ausschließlich die elektrische Leistung der UV-Strahler betrachtet wird ($0,07 - 0,13 \text{ kWh/m}^3$; HÜBNER, 2011). Wird der Median der EE/O-Werte für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid ($0,05 \text{ kWh/m}^3$) zugrunde gelegt, würde der elektrische Energieverbrauch auf einer kommunalen Kläranlage demnach um ca. 13 % steigen. Durch die wesentlich höhere UV-Bestrahlung, wie sie zum Spurenstoffumsatz verwendet werden muss, liegt der Energiebedarf für AOPs mit UV-Bestrahlung deutlich über dem spezifischen Stromverbrauch zur Desinfektion und dem durchschnittlichen Gesamtenergieverbrauch von kommunalen Kläranlagen. Bei der Interpretation der Ergebnisse in Bild 2-1 ist allerdings zu beachten, dass die Daten aufgrund unterschiedlicher Rahmenbedingungen (z. B. unterschiedlicher Bilanzgrenzen, Maßstäbe, eingesetzter Wässer, Schichtdicken, Bestrahlungsstärken) einer gewissen Unsicherheit unterliegen und dass der Energieverbrauch für einen jeweiligen 90 %-igen Umsatz der jeweiligen Stoffe betrachtet wird. Wird das angestrebte Behandlungsziel durch einen geringeren Umsatz erreicht (z. B. zur Grenzwerteinhaltung wäre ein 50 %-iger Umsatz ausreichend), sinkt der Energiebedarf für die Behandlung entsprechend.

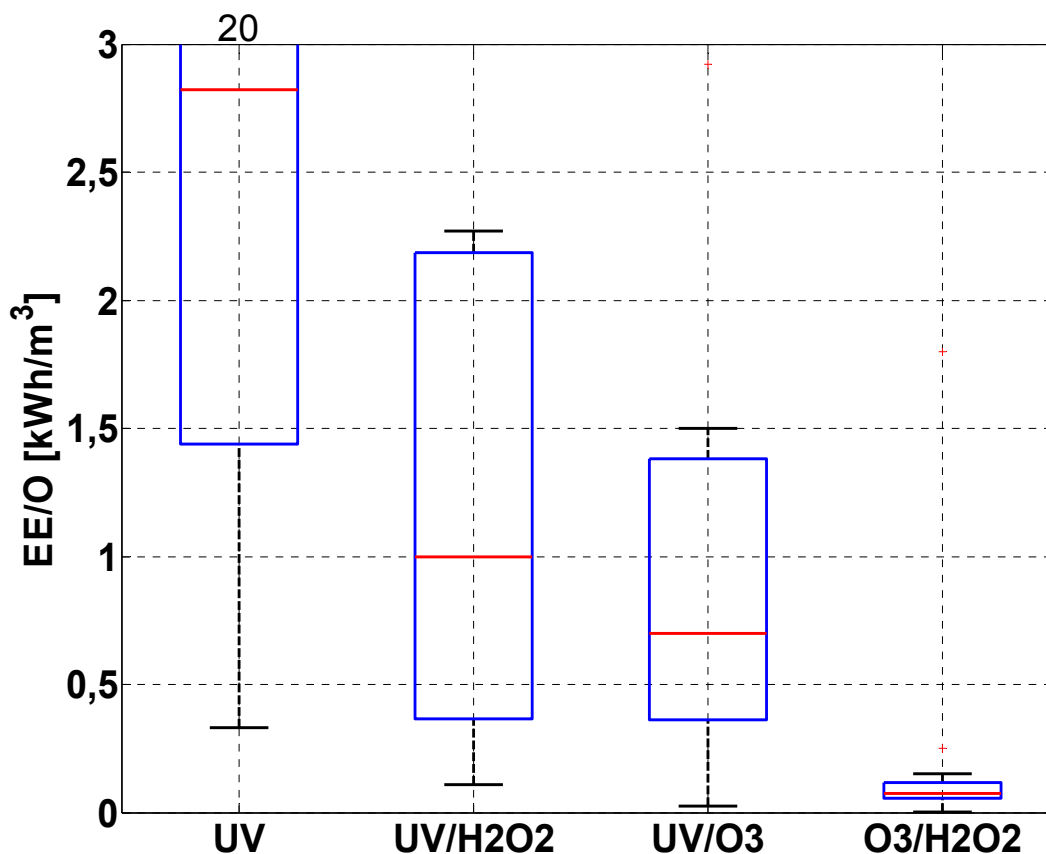


Bild 2-1: Zusammenfassende Darstellung der Literaturdaten zum Energiebedarf von AOPs

Kosten

Aufgrund der Tatsache, dass noch kein großtechnischer Einsatz der betrachteten AOPs für kommunale Kläranlagen existiert, ergibt sich für die Kostenangaben kein einheitliches Bild und entsprechende Berechnungsergebnisse schwanken stark. Für eine kurzzeitige UV-Bestrahlung und eine UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid konnten keine Kostenangaben ermittelt werden. Für den Einsatz einer UV-Bestrahlung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid auf einer kommunalen Kläranlage werden Werte zwischen 2,3 und 46 €-Cent/m³ für die Investitions- und Betriebskosten angegeben (STOWA, 2009; RIED et al., 2010). Für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid schwanken die Investitions- und Betriebskosten für kommunale Kläranlagen zwischen 2,3 und 4,6 €-Cent/m³ (SCHUMACHER, 2005; RIED et al., 2010). Diese Werte liegen damit im Bereich der Kosten für eine UV-Bestrahlung zur Desinfektion, für die 2,4 - 8,4 €-Cent/m³ für die Kapital- und Betriebskosten der Kläranlagen an der Isar und Würm bzw. 2,53 – 4,95 €-Cent/m³ für die Betriebskosten auf den Kläranlagen des WVER angegeben werden (MÜLLER et al., 2009, HÜBNER, 2011). Geht man von einer Abwassergebühr von 2,5 €/m³

und kosten von 4,6 €-Cent/m³ für eine Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid aus, so entsprächen die Mehrkosten einer Erhöhung der Abwassergebühr um ca. 2 % (DWA, 2009). Es ist allerdings zu beachten, dass die Datenlage hinsichtlich der Kosten für eine Anwendung von AOPs auf kommunalen Kläranlagen noch sehr ungenau ist. Dies verdeutlicht, dass zur fundierten Kostenbetrachtung weitere Pilotversuche bzw. die Installation großtechnischer AOP-Anlagen auf kommunalen Kläranlagen notwendig sind.

2.2 Laborversuche

Für die in diesem Projekt durchgeführten Batchversuche wurden ein Nieder-, Mitteldruckstrahler und ein kurzwelliger Strahler (193 nm) eingesetzt. Dabei wurde Abwasser einer Stichprobe aus dem Ablauf der Kläranlage Essen-Süd behandelt.

2.2.1 Kurzwellige UV-Bestrahlung

Bei der Behandlung des Abwassers mit kurzwelliger UV-Bestrahlung wurden die Diagnostika Amidotrizoesäure und Iopamidol und der Komplexbildner Ethylenamintetraessigsäure (EDTA) untersucht (Bild 2-2). Für EDTA lag die Bestimmungsgrenze bei 1 µg/l, wodurch der Umsatz bei einer Anfangskonzentration von ca. 10 µg/l rechnerisch bei maximal 90 % lag. Dieser wurde, bis auf wenige Ausnahmen, jederzeit erreicht. Somit ist ein sehr guter Umsatz von EDTA mit Strahlung bei 193 nm zu erwarten.

Die iodierten Diagnostika Amidotrizoesäure und Iopamidol wurden ab einer kurzwelligen Bestrahlung von 1,4 kJ/l zu über 90 % umgesetzt. Hier zeigte sich ein mit ansteigender kurzwelliger Bestrahlung ansteigender Umsatz.

Auf Grundlage der Ergebnisse wurde eine numerische Optimierung der Versuchseinstellungen vorgenommen, wobei sich eine Bestrahlung von 0,87 kJ/l als optimale Dosierung ergab, um möglichst energiearm einen weitestgehenden Stoffumsatz zu erzielen. Dies entspricht einem Energieeintrag von 4,8 kWh/m³.

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

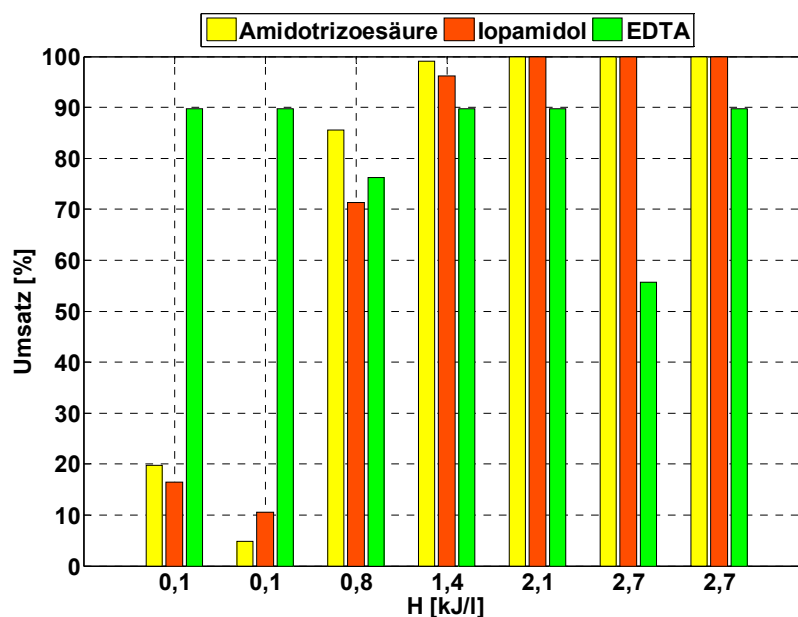


Bild 2-2: Umsätze von Diagnostika und Komplexbildner durch kurzweilige UV-Bestrahlung. Die Bestimmungsgrenze für EDTA (1 µg/l) wurde bei 90 % Umsatz erreicht.

2.2.2 UV-Bestrahlung, Zugabe von Wasserstoffperoxid, Ozonierung

Für die in diesem Projekt betrachteten Leitsubstanzen wurde durch die Laborversuche ein in der Regel über 90 %-iger Umsatz festgestellt, wenn zwei der Verfahren UV-Bestrahlung, Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid kombiniert wurden (Tabelle 2-2). Insbesondere für Pharmaka wurden gute Übereinstimmungen der Versuchsergebnisse mit den in der Literatur gefundenen Werten und ein in der Regel sehr hoher Umsatz durch AOPs festgestellt.

Tabelle 2-2: Umsetzbarkeit der betrachteten Leitsubstanzen durch Laborversuche (Einstufung -: <10 %, ○: 10-50 %, +: 50-90 %, ++: >90%)

Gruppe		Leitsubstanz	UV/H ₂ O ₂		UV/O ₃		O ₃ /H ₂ O ₂	
			Literatur	Mikrolight	Literatur	Mikrolight	Literatur	Mikrolight
Pharma- ka	Antiepileptika	Carbamazepin	++	++	++	++	++	++
	Nichtopioid- Analgetika	Diclofenac	++	++	++	++	++	++
	Betablocker	Metoprolol	++	++		++		++
	Antibiotika	Sulfamethoxazol	++	++	++	++	++	++
	Korrosions- schutzmittel	Benzotriazol		++		+		++
	Diagnostika	Amidotrizoesäure	++	++	○	++	○	○
	EDC	Bisphenol A	++	++		++	+	++
	Phosphororganische Verbindung	TCPP		+		+	○	+
	Komplexbildner	EDTA	+	+	++	+	+	+

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

Auf Grundlage der Ergebnisse wurde eine numerische Optimierung der Versuchseinstellungen vorgenommen, wobei sich elektrische Energieeinträge von $0,64 \text{ kWh/m}^3$ (UV/H₂O₂), $0,5 \text{ kWh/m}^3$ (UV/O₃) und $0,13 \text{ kWh/m}^3$ (O₃/H₂O₂) ergaben. Zur Überprüfung der numerisch ermittelten optimalen Dosierungen wurden jeweils Proben des Ablaufs der Nachklärung bzw. des Schönungsteiches der Kläranlage Essen-Süd mit den ermittelten Dosiermengen behandelt. Es zeigte sich, dass mit den numerisch ermittelten Einstellungen ein weitgehender Umsatz der untersuchten Stoffe von über 90 % in beiden untersuchten Abwässern stattfand. Lediglich Amidotrizoesäure wurde mit der Verfahrenskombination aus einer Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid nur mäßig umgesetzt. Der um ca. ein Drittel höhere Umsatz von Amidotrizoesäure bei Verwendung von Abwasser des Schönungsteiches im Vergleich zum Abwasser der Nachklärung lässt auf einen positiven Effekt einer weitergehenden Vorreinigung schließen. Das Ergebnis der Optimierung kann insgesamt als erfolgreich gewertet werden.

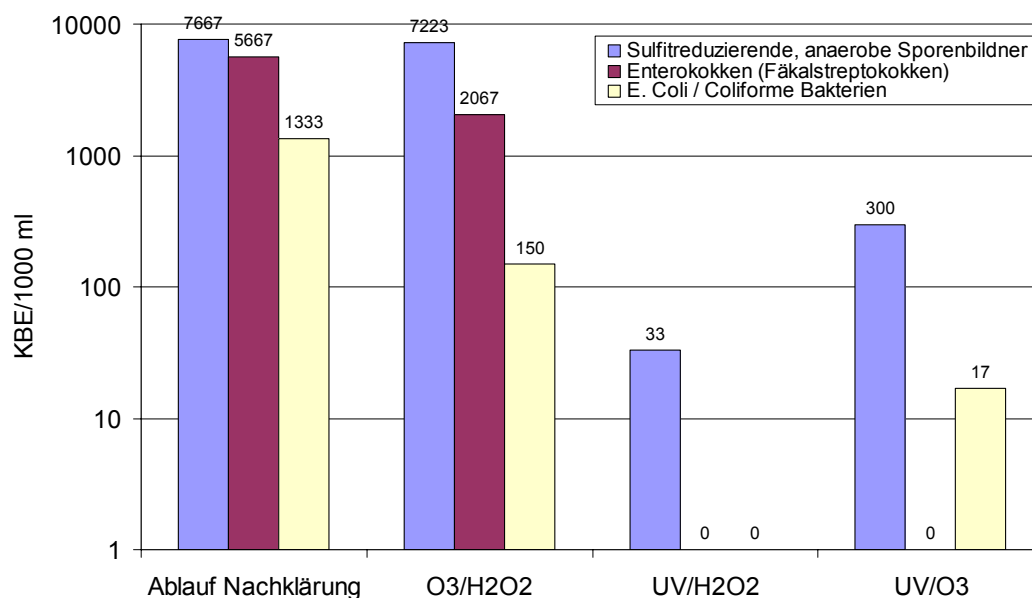
Für die öko- und gentoxikologischen Untersuchungen wurden Algenwachstumshemmtests mit *Desmodesmus subspicatus*, Daphnienimmobilisationstests und umu-Test durchgeführt. Die mikrobiologische Testbatterie umfasste die Bestimmung der in den Proben vorhandenen Kolonien bildenden Einheiten (KBE) für *E. coli* bzw. coliforme Bakterien, für Enterokokken (Fäkalstreptokokken) sowie für sulfitreduzierende, anaerobe Sporenbildner (im Wesentlichen *Clostridium spp.*). Als Maß für die Toxizität dient dabei der LID₂₀-Wert. Der für die Untersuchung von Abwasser maßgebliche LID₂₀-Wert ist definiert als die erste Verdünnungsstufe im Test, die eine Hemmung durch das Abwasser kleiner 20 % aufweist. Die Bestimmung der Proben erfolgt im sogenannten Algen- und Daphnientest durch duale Verdünnungsstufen (1:2; 1:4 usw.), woraus sich der LID₂₀-Wert ergibt. Je höher der LID₂₀-Wert, desto toxischer ist die Probe.

Die geno- und ökotoxikologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich durch die Behandlung mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid keine Gifting ergeben hat. Der Algentest ergab jeweils einen LID₂₀-Wert von 1, im Daphnientest wurde ein LID₂₀-Wert von 2 ermittelt (Tabelle 2-3). Somit zeigte sich schon in der niedrigsten Verdünnung der Probe keine relevante Toxizität. Im umu-Test, sowohl ohne als auch mit lebermetabolischer Komponente (+S9), ergaben sich in beiden Fällen D_{LI}-Werte von 1,5, dem niedrigsten messbaren Wert. Die unverdünnten Proben hatten somit kein genotoxisches Potential. Alle diese Werte gleichen den Ergebnissen der unbehandelten Probe.

Tabelle 2-3: Zusammenfassende Darstellung der ökotoxikologischen Untersuchungen

Probe	Algentest LID ₂₀	Daphnientest LID ₂₀	Umu-Test D _{LI} (-S9)	D _{LI} (+S9)
unbehandelt	1	2	1,5	1,5
O ₃ + H ₂ O ₂	1	2	1,5	1,5
UV + H ₂ O ₂	1	2	1,5	1,5
UV + O ₃	1	2	1,5	1,5

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen sind in Bild 2-3 dargestellt. Generell zeigte sich, dass eine Behandlung mit UV-Licht am wirkungsvollsten hinsichtlich einer Desinfektion war. Die Behandlung mit UV-Licht und Wasserstoffperoxid hat die Fäkalstreptokokken und *E.coli* bzw. coliforme Bakterien gänzlich aus der Probe entfernt (0 Koloniebildende Einheiten, KBE). Die Clostridien (sulfitreduzierende Sporenbildner) konnten durch die Behandlung von 7.667 KBE/1.000 ml auf 33 KBE/1.000 ml Probe deutlich reduziert werden. Die Behandlung mit UV-Licht und Ozon hat die Fäkalstreptokokken gänzlich aus der Probe entfernt (KBE 0), die KBE von *E.coli* bzw. coliformer Bakterien wurden weitgehend reduziert (1.333 KBE/1.000 ml unbehandelte Probe auf 17 KBE/1000 ml behandelte Probe). Die Clostridien konnten durch die Behandlung von 7.667 KBE/1.000 ml auf 300 KBE/1000 ml Probe reduziert werden. Durch Ozon und Wasserstoffperoxid konnte für die sulfitreduzierenden, anaeroben Sporenbildner hingegen kaum eine Reduktion der KBE erzielt werden konnte. Die Enterokokken und coliformen Keime wurden durch die Behandlung deutlich in der Anzahl reduziert. Allerdings sind deutlich höhere mikrobiologische Belastungen nach einer Ozonierung in Kombination mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid vorhanden, als bei den UV-basierten Verfahren.

**Bild 2-3: Zusammenfassende Darstellung der mikrobiologischen Untersuchungen**

2.2.3 Zugabe von Titandioxid + UV-Bestrahlung

Die Verwendung eines Halbleitermaterials wie Titandioxid (TiO_2) in Kombination mit einer UV-Bestrahlung gehört als Methode zur Wasserreinigung ebenfalls zu den AOPs und basiert auf dem Konzept der Photokatalyse. Infolge der UV-Bestrahlung entstehen bei der Photokatalyse im Wesentlichen auf der Oberfläche der Halbleiter freie Radikale, insbesondere Hydroxyl- und Superoxidradikale, die eine Kette von Prozessen auslösen, an deren Ende idealerweise die vollständigen Oxidation (Mineralisierung) der Schadstoffe steht.

In den Laborversuchen wurden zunächst die Kinetiken der Spurenstoffe Amidotrizoesäure, Diclofenac und Carbamazepin bei einer zuvor experimentell bestimmten optimalen Titandioxid-Konzentration von $50 \text{ mg}_{\text{TiO}_2}/\text{l}$ in Reinstwasser untersucht. Hierbei ergab sich für Amidotrizoesäure ein deutlich verlangsamter Kinetikverlauf, bei dem erst nach 300 Sekunden ein 99 %-iger Umsatz erreicht wurde, als bei Diclofenac und Carbamazepin, die nach 60 Sekunden zu 92 % bzw. 97 % umgesetzt waren.

Der Einfluss der organischen Matrix von "gespiktem" Abwasser wurde anhand von Carbamazepin untersucht. Es kann festgehalten werden, dass ein Einfluss durch die organische Matrix im Abwasser vorliegt, der substanzspezifisch eine unterschiedlich starke Hemmung der Umsatzgeschwindigkeit hervorruft, was im Fall von Carbamazepin eine ermittelte sechs- bis siebenfache Verlangsamung der Reaktionen zur Folge hat (Bild 2-4).

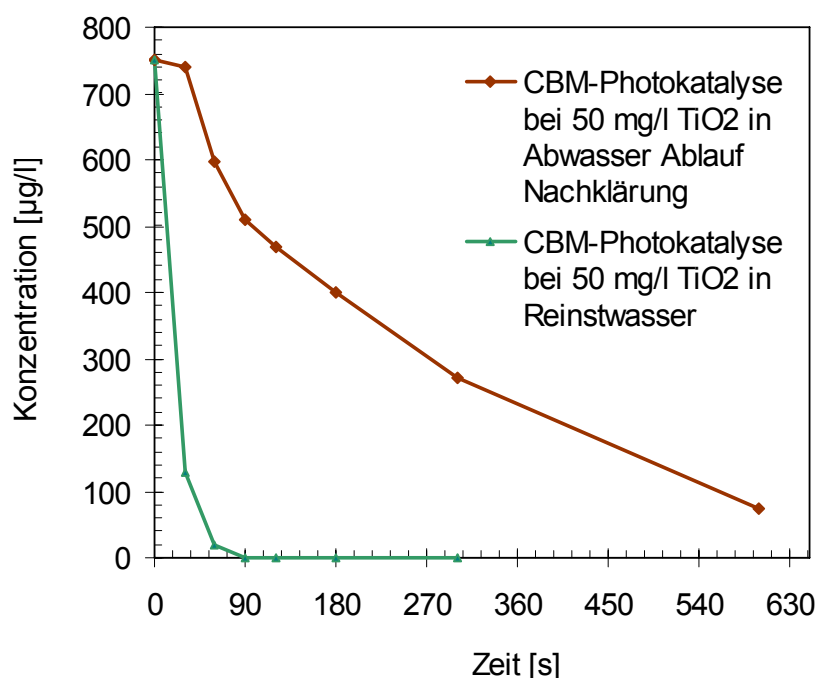


Bild 2-4: Einfluss der organischen Matrix auf die Photokatalyse von Carbamazepin (CBM)

Für die Batch-Experimente, die auf Festphasenextraktion (solid phase extraction - SPE) basierten, wurden Reaktionsvolumina von je 0,7 Liter an „ungespiktem“ Abwasser des Ablaufs der Nachklärung für eine Bestrahlungszeit von 5 und 10 Minuten photokatalytisch behandelt. Um den Leistungseintrag des bei der Photokatalyse verwendeten 15 W Niederdruckstrahlers zu erfassen, wurden die Werte 6,4 kJ/l (5 Minuten Bestrahlung) und 12,9 kJ/l (10 Minuten Bestrahlung) rechnerisch ermittelt. Aufgrund des Einflusses der organischen Matrix wurde für Diclofenac, Amidotrizoesäure und Iopamidol nach 5 Minuten ein 99 %-iger Umsatz festgestellt, und Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Benzotriazol wurden nach 10 Minuten Photokatalyse um ca. 70 % reduziert.

Die Ergebnisse des Algen- und Daphnientests für Carbamazepin und Amidotrizoesäure zeigten, dass Carbamazepin mit einem LID_{20} -Wert von 8 beim Algentest ein toxisches Potential aufwies. Die Photokatalyse ermöglichte die Reduzierung auf einen Wert von 1, was darauf hinweist, dass das toxische Potential von Carbamazepin abgebaut wurde. Im Daphnientest zeigte sich Carbamazepin in allen Proben mit einem Wert von 2 als „nicht toxisch“. Die Untersuchung von Amidotrizoesäure ergab, dass sämtliche Proben im Algentest mit einem LID_{20} -Wert von 1 nicht toxisch sind. Allerdings wurde beim Daphnientest eine Steigerung der Toxizität festgestellt. Die Photokatalyse bewirkte hierbei eine Steigerung von 2 auf 4, was bei Amidotrizoesäure auf einen unzureichenden Umsatz hinweist. Verglichen mit der Photolyse, bei der der LID_{20} den Wert 8 annimmt, kann die Aussage getroffen werden, dass die in Vergleich gezogenen Verfahren unterschiedliche Abbau-mechanismen mit unterschiedlichen Endprodukten darstellen.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Photokatalyse mit den gewählten Verfahrensparametern für Amidotrizoesäure unzureichend ist und in Hinblick auf die Umweltverträglichkeit sogar eine Verschlimmerung herbeiführen kann. Eine angestrebte Mineralisierung durch das Verfahren ist demnach in Abhängigkeit von der getesteten Zeit, Strahlungsintensität und Konzentration von Titandioxid auszutesten. Möglicherweise könnte eine Verlängerung der Bestrahlungszeit einen weitergehenden Umsatz von Amidotrizoesäure bewirken und damit umweltverträglichere Produkte zur Folge haben. Hierfür wären weitere Untersuchungen erforderlich.

3 Zusammenfassung und Ausblick

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

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

Durch die Behandlung mit einer UV-Bestrahlung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid bzw. einer Ozonierung zeigte sich keine Zunahme der Öko- und Genotoxizität der Proben in den verwendeten Testsystemen. Die mikrobiologischen Untersuchungen der behandelten Probe ergaben eine Reduktion der Keimzahlen auf weniger als 5 % im Vergleich zur

unbehandelten Probe (Nullprobe). Bei einer Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid wurden die Keimzahlen für coliforme Bakterien und Fäkalstreptokokken zwar ebenfalls auf 35 bzw. 11 % reduziert, die der Clostridien waren jedoch fast unverändert. Eine Giftung zeigte sich nicht.

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

Für den elektrischen Energiebedarf wurde für die AOPs, die aus Kombinationen von UV-Bestrahlung, Ozonierung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid bestehen, folgende Abstufung nach vorheriger numerischer Optimierung festgestellt: $UV+H_2O_2 > UV+O_3 > O_3+H_2O_2$. Dieses entspricht den in der Literatur dokumentierten Daten. Bemerkenswerterweise liegt der elektrische Energieverbrauch einer Ozonierung mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid dabei im Bereich des elektrischen Energieverbrauchs einer UV-Bestrahlungsanlage zur Desinfektion.

Generell konnten durch die Optimierung die Energieeinträge gesenkt werden. Es kann somit mit einem hohen Optimierungspotential der Verfahren, bei denen zwei der Verfahren UV-Bestrahlung, Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid kombiniert werden, für Phase 2 des Projektes gerechnet werden.

In Tabelle 3-1 sind die generierten Daten zusammengefasst und qualitativ den ebenfalls zur Spurenstoffelimination verwendeten Verfahren der alleinigen Ozonierung und der Aktivkohleadsorption gegenübergestellt. Dabei bleibt festzuhalten, dass in der Regel für organische Stoffe mit einem höheren Umsatz durch AOPs als durch eine Ozonierung oder Aktivkohleanwendung zu rechnen ist.

Tabelle 3-1: Gegenüberstellung von AOPs (Kombinationen von UV-Bestrahlung, Ozonierung und Zugabe von Wasserstoffperoxid) mit der reinen Ozonierung und Aktivkohleadsorption von kommunalen Abwässern (Einstufung -: schlecht, ○: mäßig, +: gut)

Kriterium		UV/H ₂ O ₂	UV/O ₃	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃	Aktivkohle
Umsatz	Pharmaka	+	+	+	+	+
	Diagnostika: Amidotrizoesäure	+	+	○	-	-
	Industriechemikalien	+	+	+	+	+
Elektrischer Energiebedarf (vor Ort)		-	-	○	○	+
Desinfektionswirkung		+	+	○	+	-
Öko- und genotoxikologische Wirkung		+	+	+	+	+
Bromatbildung		+	○	○	○	+

Untersuchungen für die Anwendung einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid finden ebenfalls größtenteils im Labormaßstab statt. Hier zeigte sich, dass eine Vielzahl von Stoffen mit einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid umgesetzt werden können. Die Kinetikmessungen in Reinstwasser ergaben, dass Pharmaka schneller als Diagnostika umgesetzt werden. Die Laborversuche mit Abwasser der Kläranlage Essen-Süd haben gezeigt, dass das Verfahren der photokatalytischen Oxidation durch die organische Matrix des Abwassers beeinflusst wird, so dass eine Verlängerung der Reaktionszeiten zu beobachten ist. Das Ausmaß der Beeinflussung hängt jedoch von der Struktur des jeweiligen Spurenstoffs ab. Indem die Störstoffe des Abwassers die für die Abbaureaktionen notwendige UV-Strahlung teilweise abschirmen oder absorbieren (Filtereffekt), kann ein vergleichsweise schnell zu eliminierender Spurenstoff wie Carbamazepin in seiner Abbaurate stark gehemmt werden, während ein eigentlich schwer abzubauenender Spurenstoff wie Amidotrizoesäure nahezu unbeeinflusst bleibt.

Bei den ökotoxikologischen Untersuchungen vor und nach der Photokatalyse ergab sich, dass Carbamazepin beim Algentest mit einem LID_{20} -Wert von 8 ein toxisches Potential aufweist, welches aber mit Hilfe der Photokatalyse beseitigt wird. Anders verhält es sich hingegen mit Amidotrizoesäure, die keine Toxizität aufweist und durch die UV-Oxidation Zwischenprodukte bildet, die im Daphnientest toxisch sind. Dabei entstehen bei der Photokatalyse mit einem LID_{20} -Wert von 4 mäßig toxische Produkte. In einem weiteren Schritt muss getestet werden, ob die beschriebene Giftung durch das Titanoxid verursacht sein könnte.

Für eine Pilotierung ist eine effektive weitere Trennstufe, z. B. eine Membranfiltration oder eine Fixierung der Titandioxid-Partikel, nötig. Die Untersuchung einer weiteren Trennstufe war kein Bestandteil der Laboruntersuchungen. Des Weiteren ergaben sich, wie oben geschildert, bei den Laborversuchen offene Fragestellungen. Vor diesem Hintergrund sind vor einer effektiven Anwendung in größerem Maßstab zunächst weitere Laborversuche notwendig. Für Phase 2 des Projektes soll eine Pilotanwendung einer UV-Bestrahlung in Kombination mit der Zugabe von Titandioxid daher unberücksichtigt bleiben.

Eine Behandlung von Abwasser mit kurzweiliger UV-Bestrahlung wurde bisher nur in Laborversuchen durchgeführt. Dabei wurde die generelle Umsetzbarkeit von organischen Stoffen belegt. Auch die eigenen Untersuchungen zeigen, dass Diagnostika und EDTA zu über 90 % umgesetzt werden konnten. Nachteilig ist der relativ hohe Energieverbrauch. Das hohe Potential dieser Technologie wird dadurch verdeutlicht, dass sich Stoffe, die sich in den Untersuchungen mit anderen AOPs teilweise als sehr stabil erwiesen haben, durch eine kurzweilige Bestrahlung sehr gut umsetzen ließen. Allerdings bedarf es aufgrund des relativ hohen Energiebedarfs noch weiterer technologischer Verbesserungen. Hierdurch würden

sich für die kurzweilige UV-Bestrahlung viele Einsatzmöglichkeiten ergeben. Vorteilhaft ist hierbei, dass im Gegensatz zu anderen AOPs, die aus Verfahrenskombinationen bestehen, ein einzelnes Verfahren zur Anwendung kommt. Mit einer energetisch günstigen Anwendungsmöglichkeit in Phase 2 des Projektes ist aber nicht zu rechnen.

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

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

vielversprechende Erkenntnisse bezüglich einer großtechnischen Anwendung liefern.

4 Literaturverzeichnis

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SHUMACHER, J. (2005): Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, TU Berlin, Berlin.

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