

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

„Mikrolight“
Phase 2

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 08.05.2015
Bevollmächtigter Vertreter
der Arbeitsgemeinschaft und Projektleiter:

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

Projektpartner

Projektleiter		Bearbeiter
	<p>Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen</p> <p>Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp</p> <p>Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen</p> <p>Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 E-Mail: isa@isa.rwth-aachen.de www.isa.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. U. Schulze- Hennings Dr.-Ing. D. Montag</p>
Partner		Bearbeiter
	<p>Aachener Verfahrenstechnik - Chemische Verfahrenstechnik (CVT)</p> <p>RWTH Aachen University Prof. Dr.-Ing. M. Wessling Turmstr. 46 52064 Aachen</p> <p>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</p>	<p>Dipl.-Ing. J. Herr Dr.-Ing. S. Yüce</p>
	<p>Ruhrverband Körperschaft des öffentlichen Rechts</p> <p>Kronprinzenstraße 37 45128 Essen Postfach 10 32 42, 45 032 Essen</p> <p>Tel: 0201 178 – 0 Fax: 0201 178 – 1425 E-Mail: info@ruhrverband.de http://www.ruhrverband.de</p>	<p>Prof. Dr.-Ing. N. Jardin</p>

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

Abschlussdatum:

31.12.2014

Zitiervorschlag:

PINNEKAMP, J.; SCHULZE-HENNINGS, U.; HEUER, N.; MONTAG, D.; MÖLLER, M.; DOTT, W.; STEPKES, H.; NIESEN, M.; HERR, J.; YÜCE, S.; JARDIN, N. (2014): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von Verfahren mit UV-Behandlung (Mikrolight) - Phase 2“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001H, Vergabenummer 08/0581.

Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung und Projektziele	1
2	Material und Methoden.....	3
2.1	Versuchsaufbau und –durchführung.....	3
2.2	Charakterisierung der Zuläufe	4
2.3	Grundlagen und Auswertemethode.....	5
3	Ergebnisse und Diskussion	7
3.1	Spurenstoffelimination, Energie und Kosten.....	7
3.2	Öko- und gentoxikologische Parameter.....	11
3.3	Mikrobiologische Parameter	12
4	Zusammenfassung.....	14
	Literaturverzeichnis	19
	Autorenverzeichnis (der Langfassung)	21

1 Veranlassung und Projektziele

Ziele der Untersuchungen dieses Projektes sind die Ermittlung der Leistungsfähigkeit zur Spurenstoff- und Keimreduktion sowie Untersuchungen zur Reduktion der Toxizität von Abläufen kommunaler Kläranlagen unter Anwendung folgender Verfahren:

- Ozonung (O₃) + ultraviolette (UV-) Bestrahlung
- Zugabe von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) + UV-Bestrahlung
- Ozonung + Zugabe von Wasserstoffperoxid

Alle hier betrachteten Verfahren erzielen eine starke oxidative Wirkung durch die Generierung von OH-Radikalen und werden weitergehende Oxidationsverfahren bzw. advanced oxidation processess (AOPs) genannt.

Eine UV-Bestrahlung, wie sie im Ablauf kommunaler Kläranlagen zur Desinfektion eingesetzt wird, ist allein nicht geeignet, Spurenstoffe in nennenswertem Maße zu eliminieren (PEREIRA et al. 2007; CANONICA et al. 2008). Bei einer UV-Bestrahlung in Kombination mit einer Ozonung oder der Zugabe von Wasserstoffperoxid entstehen, wie auch bei der Kombination einer Ozonung und der Zugabe von Wasserstoffperoxid, hochreaktive Hydroxylradikale, die mit den meisten organischen Wasserinhaltsstoffen unspezifisch reagieren und deren Oxidation bewirken (ANDREOZZI et al. 1999). Somit können theoretisch fast alle organischen Substanzen eliminiert werden. Demgegenüber können durch den alleinigen Einsatz von Ozon vor allem elektronenreiche Stoffe eliminiert werden. Zwar entstehen durch eine Ozonung auch Hydroxylradikale, deren Anteil ist aber in der Regel zu gering, um ozonrefraktäre Stoffe zu eliminieren (GOTTSCHALK et al. 2010). Durch eine Kombination von Ozon mit z. B. Wasserstoffperoxid kann die Bildung von Hydroxylradikalen gezielt gesteigert werden, um Stoffe weitergehend eliminieren zu können.

Für die genannten Verfahren wird die Praxistauglichkeit für eine Anwendung im Ablauf kommunaler Kläranlagen anhand von Versuchen mit einer Pilotanlage untersucht. Für die Spurenstoffelimination relevante Auslegungsparameter wie UV-Dosis und Ozon- bzw. H₂O₂-Dosiermengen werden in Abhängigkeit der Zusammensetzung zweier verschiedener Abwässer ermittelt. Es werden mechanisch-biologisch gereinigte Abwässer der halbtechnischen Kläranlage (HTK) Neuss des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW und der Kläranlage (KA) Neuss-Süd verwendet, die sich hinsichtlich ihrer organischen Belastung und ihrer Transmission unterscheiden.

Die in den Versuchen verwendeten Dosiermengen wurden auf Basis von Laborversuchen (Phase 1 des Projektes) sowie anhand von Literaturdaten festgelegt. Auf diese Weise kann die für die Verfahren benötigte Energie ermittelt werden. Weiterhin wurde eine wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt, um die Kosten der hier betrachteten Verfahren bei der Anwendung auf kommunalen Kläranlagen abschätzen zu können.

Die Eliminationswirkung für hygienisch relevante Bakterien und Viren wurde untersucht, um eine zusätzliche Desinfektionswirkung der verschiedenen AOPs zu beurteilen. Da es bei der Oxidation organischer Spurenstoffe zur Bildung toxischer Transformationsprodukte kommen kann, fanden des Weiteren öko- und gentoxische Untersuchungen statt.

Gemeinsam mit dem Bericht zu Phase 1 dieses Projektes (PINNEKAMP et al. 2012), gibt die Langfassung zu diesem Kurzbericht einen umfassenden Überblick über die Anwendbarkeit von AOPs auf kommunalen Kläranlagen.

2 Material und Methoden

2.1 Versuchsaufbau und –durchführung

Als Zulauf zur Pilotanlage wurden zwei verschiedene, mechanisch-biologisch behandelte Abwässer verwendet. Zum einen wurde Abwasser der HTK und zum anderen Abwasser der KA Neuss-Süd eingesetzt (Abbildung 2-1). Die Abwässer konnten mit einem DynaSand®-Filter jeweils vorfiltriert werden. Zudem wurde zeitweise im Ablauf der Pilotanlage bei Versuchen mit HTK-Abwasser ein Anthrazitfilter betrieben.

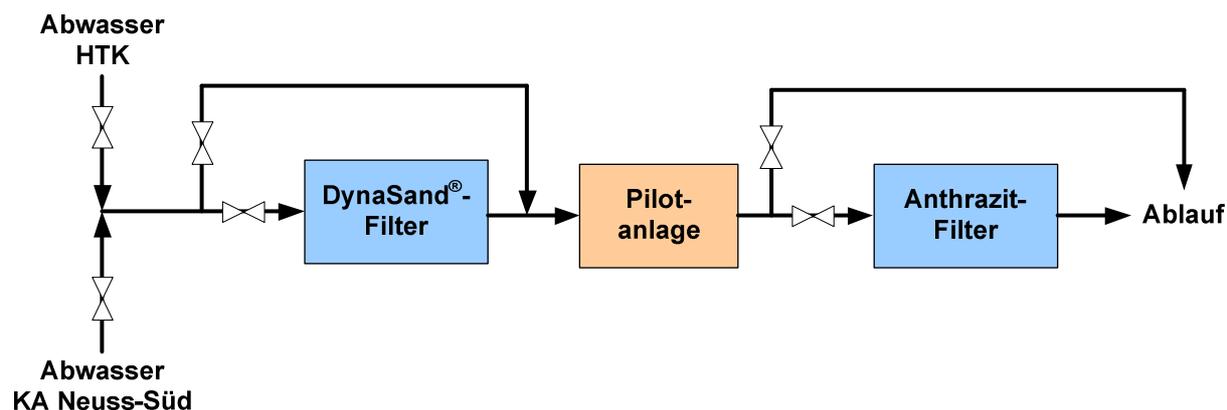


Abbildung 2-1: Fließbild des Versuchsaufbaus

Abbildung 2-2 zeigt den Aufbau der **Pilotanlage** der Fa. Ozonia/Degremont Technologies Ltd. (Dübendorf, Schweiz), mit der alle AOP-Versuche durchgeführt wurden. Das in der Anlage zu behandelnde Wasser wird zunächst in einen Vorlagebehälter gefördert. Aus dem Vorlagebehälter wird das Wasser in den Reaktorkreislauf gepumpt. In diesem durchläuft es einen Injektor und einen statischen Mischer, bevor es in den UV-Reaktor gefördert wird. Nach dem UV-Reaktor strömt das Wasser durch einen Ausgasreaktor bevor es in den Ablauf bzw. zurück in den Kreislauf gelangt. Zur Ozongenerierung wird zunächst im Sauerstoffgenerator aus Umgebungsluft Sauerstoff angereichert. Aus dem Sauerstoff wird anschließend im Ozongenerator Ozon produziert, welches durch den Injektor in den Wasserstrom injiziert wird. Nicht verbrauchtes gasförmiges Ozon wird aus dem Ausgasreaktor abgezogen und über einen Restozonvernichter geführt. Hierdurch wird garantiert, dass kein Ozon die Anlage verlässt. Das Wasserstoffperoxid wird mittels einer Dosierpumpe aus einem Kanister kurz vor dem statischen Mischer in die Leitung des Reaktorsystems gepumpt. Der statische Mischer mischt anschließend das Wasserstoffperoxid in den Wasserstrom ein. Abhängig vom durchgeführten Versuch wurden die entsprechenden Einstellungen an der UV-Lampe, dem Ozongenerator und/oder der Wasserstoffperoxidpumpe vorgenommen. Die Anlage wurde dabei so lange eingefahren, bis sich ein konstanter Zustand einstellte (mindestens Abwarten des Dreifachen der hydraulischen Aufenthaltszeit).

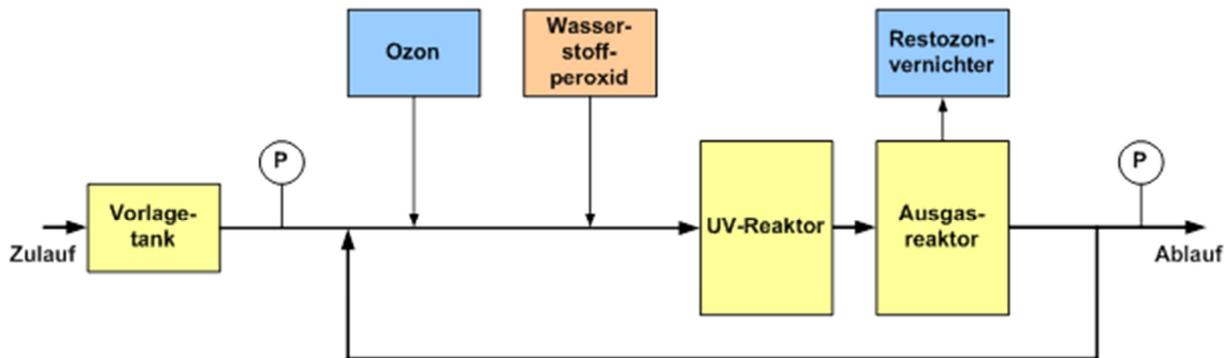


Abbildung 2-2: Fließbild der Pilotanlage (P – Probenahmestelle)

Die **Probenahmen** erfolgten mit automatischen Probenehmern (Fa. ISCO, Typ 3700FR). Diese wurden entsprechend den Vorgaben für qualifizierte Mischproben eingestellt. Demnach wurden in Abständen von nicht weniger als zwei Minuten und in einem Zeitraum von höchstens zwei Stunden Proben entnommen und gemischt. Ziel war es dabei, mindestens das Dreifache der hydraulischen Verweilzeit der Pilotanlage durch den Probenahmezeitraum zu erfassen.

2.2 Charakterisierung der Zuläufe

Der Ablauf der **HTK** wies für die Versuche im Mittel einen DOC von 13 mg/l auf und die Transmission lag durchschnittlich bei 54%. Der Median des AFS lag bei 8 mg/l. Für die untersuchten Pharmaka liegen im Ablauf der HTK die Mediane der Konzentrationen unter 5 µg/l. Die höchsten Konzentrationen wurden für die Industriechemikalien EDTA und Benzotriazol ermittelt, deren Mediane im Zulauf bei über 5 bzw. 10 µg/l lagen. Bromid lag im Ablauf der HTK im Mittel mit ca. 0,2 mg/l vor, Bromat lag im Zulauf bei jeder Messung unter der Bestimmungsgrenze (< 0,1 mg/l). Im Ablauf der Pilotanlage konnte bei keiner Versuchseinstellung eine Bromatkonzentration über der Bestimmungsgrenze detektiert werden.

Der Ablauf der **KA Neuss-Süd** wies für die Versuche im Mittel einen DOC von 8,6 mg/l auf und die Transmission lag durchschnittlich bei 67%. Der Median des AFS lag bei 4,7 mg/l. Im Vergleich zu den Werten der HTK lag im Mittel die organische Belastung unter und die Transmission deutlich über den Werten des Ablaufs der HTK. Auch der Median des AFS lag mit 8 mg/l im gereinigten Abwasser der HTK deutlich über dem Median des Ablaufs der KA Neuss-Süd. Obschon beide Anlagen das gleiche Rohabwasser behandeln, unterscheiden sie sich deutlich hinsichtlich ihrer organischen Belastung nach der biologischen Reinigungsstufe. Die Unterschiede können vor allem durch eine unterschiedliche mechanische Reinigung des Abwassers erklärt werden. Auf der HTK wird anstelle einer Vorklärung ein Bogensieb verwendet, welches weniger effektiv arbeitet als eine

größtechnische Vorklä rung. Des Weiteren weist die HTK ein niedrigeres Schlammalter als die KA Neuss-Süd auf und es findet auf der HTK im Gegensatz zur KA Neuss-Süd keine Phosphatfällung statt. Die Konzentrationen der untersuchten Pharmaka im Zulauf zum AOP-Reaktor lagen unter 2 µg/l. Nur die Konzentration für Diclofenac lag im Median bei über 2 µg/l. Der Median der betrachteten Industriechemikalien lag zwischen 4 und 6 µg/l und somit über den Medianen der betrachteten Pharmaka. Die Konzentrationen der Spurenstoffe liegen im Ablauf der KA Neuss-Süd somit im Mittel unter den Konzentrationen im Ablauf der HTK.

2.3 Grundlagen und Auswertemethode

Der **Energiebedarf** der Ozonung, UV-Bestrahlung bzw. Wasserstoffperoxid dosierung wurde für die jeweiligen Versuche berechnet. Dabei wurde der Energieverbrauch der UV-Einheit (LP150, Fa. Triogen, Glasgow, Schottland) anhand einer Strommesszange ermittelt. Für die Ozonung und Wasserstoffperoxid dosierung wurden Literaturwerte hinzugezogen. Für jede Ozondosis wurde angenommen, dass der Ozongenerator für diese entsprechende Dosis ausgelegt wurde, um die Maßstabseinflüsse des Versuchsgenerators zu eliminieren. Somit wurde jeweils ein spezifischer Energieverbrauch von 15 kWh/kg_{O₃} berücksichtigt. Dieser Wert berücksichtigt den Stromverbrauch der Ozonung auf einer Kläranlage (Ozonproduktion aus Sauerstoff, Kühlung, Restozonvernichter, Messgeräte) und zusätzlich den Energieverbrauch für die Sauerstoffproduktion und den -transport (ABEGGLEN et al. 2009). Zur Berechnung des Energiebedarfs wird also davon ausgegangen, dass Sauerstoff extern produziert wird, und zur Kläranlage transportiert wird. Unberücksichtigt bleiben ein eventuell notwendiges Hebewerk zur Förderung des Abwassers zur Behandlungsstufe und eine mögliche Abwasser-Nachbehandlung, die stark von den örtlichen Bedingungen auf den jeweiligen Anlagen abhängen. Der Energiebedarf für Wasserstoffperoxid wurde nach einem Für den Energiebedarf von Wasserstoffperoxid wurden 1,27 kWh/kg_{H₂O₂} verwendet (ECOINVENT 2010). Dieser Wert berücksichtigt den Strombedarf der Wasserstoffperoxidproduktion und den Strombedarf zur Herstellung der Inputstoffe der Wasserstoffperoxidproduktion (Aluminiumoxid, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Antrachinon).

Die **Auswertung** der Versuchsergebnisse erfolgte durch eine Varianzanalyse. Hierdurch war es möglich, ein mathematisches Modell an die Daten anzupassen. Dieses wird verwendet, um ein Optimum der Versuchseinstellungen numerisch zu berechnen. Dabei wurden die bei der Optimierung betrachteten Größen (Dosierung von UV-Licht, Ozon bzw. Wasserstoffperoxid und die erzielte Spurenstoffelimination) in eine Wunschfunktion d_i (i bezeichnet die jeweils betrachtete Größe) übertragen (DERRINGER UND SUICH 1980). Die d_i -Werte liegen zwischen null und eins. Wird das angestrebte Ergebnis vollständig erreicht, ist $d_i=1$. Wird das angestrebte Ergebnis vollkommen verfehlt, wird d_i zu null. Die d_i 's werden zu einer Funktion D zusammengefasst (Gleichung (2-1)).

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_n)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2-1)$$

mit:

D Desirability [-]

d_i Desirability der einzelnen Systemantworten [-]

Für die Optimierung wurde definiert, dass die d_i 's für die Dosierung von UV-Licht, Ozon bzw. Wasserstoffperoxid desto weiter gegen eins streben, je geringer die jeweilige Dosierung wird. Für die Spurenstoffe wurde definiert, dass die d_i 's (jeder betrachtete Spurenstoff stellt ein d_i dar) desto weiter gegen eins streben, je weiter die Elimination gesteigert wird. Durch eine numerische Berechnung wurde anschließend für D ein Maximum ermittelt. Dieses Optimum beschreibt demnach Versuchseinstellungen, mit denen alle betrachteten Spurenstoffe mit möglichst geringem Aufwand am effektivsten eliminiert werden. Die Analyse und Optimierung erfolgte mit dem Programm Design-Expert®, Version 8.0.5 (Fa. Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Spurenstoffelimination, Energie und Kosten

Je höher die organische Belastung eines Abwassers ist, desto stärker werden AOPs beeinflusst. So finden bei hohen organischen Belastungen vermehrt unerwünschte Reaktionen zwischen anderen organischen Stoffen als den Zielsubstanzen und Ozon bzw. Radikalen statt. Darüber hinaus wird durch die Organik UV-Licht absorbiert bzw. wird die Transmission erniedrigt. Der sich daraus ergebende Einfluss auf die Anwendung von AOPs kann anhand eines Vergleichs zwischen den Abwässern der HTK und der KA Neuss-Süd verdeutlicht werden.

Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die ermittelten Dosierungen, die für eine jeweils 90%-ige Elimination der betrachteten Spurenstoffe benötigt werden. Für O_3/H_2O_2 liegt die spezifische Ozonzehrung zwischen 0,3 und 0,89 g_{O_3}/g_{DOC} und das Verhältnis von spezifischer H_2O_2 -Dosis zur Ozonzehrung liegt zwischen 0 und 1,16 $g_{H_2O_2}/g_{O_3}$. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid ist für die hier betrachteten Pharmaka und Industriechemikalien nur nötig, wenn Stoffe, die durch Ozon alleine nicht eliminiert werden können (z. B. Amidotrizoesäure, EDTA), betrachtet werden. In diesem Fall sind relativ hohe Ozondosen nötig und zusätzlich sollte Wasserstoffperoxid überstöchiometrisch zugegeben werden.

Mit UV/H_2O_2 konnte im Ablauf der HTK keine 90%-ige Elimination der betrachteten Spurenstoffe erzielt werden. Daher konnte auch keine statistische Auswertung der Daten durchgeführt werden. Für ein Abwasser mit niedriger Transmission (< 60%) ist der Einsatz dieses Verfahrens demnach ungeeignet. Erhöht sich die Transmission des Wassers, können mit UV/H_2O_2 bis auf TCPP alle betrachteten Stoffe zu 90% eliminiert werden. Es werden dazu, je nach Substanz, UV-Dosen von 6.000 bis 10.000 J/m^2 und eine spezifische H_2O_2 -Dosis von 1 bis 6 $g_{H_2O_2}/g_{DOC}$ benötigt.

Durch den Einsatz von O_3/UV kann die UV-Dosis gegenüber UV/H_2O_2 gesenkt bzw. vollständig auf UV-Licht verzichtet werden. Der Einsatz von UV-Licht lohnt sich demnach nur bei Abwasser mit hoher Transmission bzw. zur Elimination von Stoffen, die durch Ozon alleine nur schwer zu eliminieren sind. So kann zur Elimination von Amidotrizoesäure auf den Einsatz von Ozon verzichtet werden, wenn das Abwasser eine hohe Transmission aufweist.

Tabelle 3-1: Dosierung für eine 90%-ige Elimination der untersuchten Spurenstoffe.

Substanz	O ₃ /H ₂ O ₂				UV/H ₂ O ₂				O ₃ /UV			
	HTK		Neuss-Süd		HTK		Neuss-Süd		HTK		Neuss-Süd	
	Z _s [g/g]	d _{H2O2/z} [g/g]	Z _s [g/g]	d _{H2O2/z} [g/g]	H ₀ [J/m ²]	d _{s,H2O2} [g/g]	H ₀ [J/m ²]	d _{s,H2O2} [g/g]	H ₀ [J/m ²]	Z _s [g/g]	H ₀ [J/m ²]	Z _s [g/g]
Carbamazepin	0,3	0	0,38	0,16	n. a.	n. a.	7.700	4,6	0	0,61	2200	0,41
Diclofenac	0,3	0	0,38	0,13	n. a.	n. a.	6.900	1	0	0,58	4200	0,43
Metoprolol	0,4	0	0,41	0	n. a.	n. a.	8.000	4,8	6.600	0,65	2200	0,56
Sulfamethoxazol	0,53	0,08	0,37	0,12	n. a.	n. a.	9.700	5,5	0	0,66	2200	0,64
Benzotriazol	0,73	0	0,5	0	n. a.	n. a.	8.500	4,8	8.800	0,69	2200	0,71
Bisphenol A	0,3	0,12	0,34	0	n. a.	n. a.	8.300	4,9	11.000	0,48	2200	0,24
Amidotrizoesäure	n. a.	n. a.	0,63*	0,8*	n. a.	n. a.	6.200	4,5	8.900	0	n. a.	n. a.
TCP	n. a.	n. a.	0,77*	0,92*	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
EDTA	n. a.	n. a.	0,89*	1,16*	n. a.	n. a.	6.700	5,7	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.

*extrapoliert, n. a.: nicht auswertbar

Der für die **90%-ige Elimination** benötigte Energieverbrauch ist in Tabelle 3-2 dargestellt. Berücksichtigt werden die Sauerstoff-, Ozon- und Wasserstoffperoxidproduktion sowie die UV-Bestrahlung. Die Werte für O₃/H₂O₂ liegen zwischen 0,05 und 0,14 kWh/m³. Dabei wird trotz ähnlicher Dosen zur Behandlung des Ablaufs der KA Neuss-Süd weniger Energie benötigt als zur Behandlung des Abwassers der HTK. Dieses ist auf die niedrigere organische Belastung des Abwassers der KA Neuss-Süd zurückzuführen. Im Vergleich zu O₃/H₂O₂ wird für UV/H₂O₂ ein Vielfaches an Energie benötigt. Hier schwanken die Werte für die KA Neuss-Süd zwischen 0,46 und 0,57 kWh/m³. Ausschlaggebend für den hohen Energieverbrauch ist, dass sowohl hohe UV-Dosen als auch hohe Wasserstoffperoxid Dosen Anwendung finden. Demgegenüber stellt sich O₃/UV energetisch günstiger dar. Hier wird ca. die Hälfte der für UV/H₂O₂ benötigten Energie beansprucht. Allerdings wird im Vergleich zu O₃/H₂O₂ bis zu dem Sechsfachen an Energie benötigt.

Tabelle 3-2: Energieverbrauch für eine 90%-ige Elimination der untersuchten Spurenstoffe.

Substanz	EE/O ₃ /H ₂ O ₂ [Wh/m ³]		EE/O _{UV} /H ₂ O ₂ [Wh/m ³]		EE/O ₃ /UV [Wh/m ³]	
	HTK	Neuss-Süd	HTK	Neuss-Süd	HTK	Neuss-Süd
Carbamazepin	63,09	54,63	n. a.	520,27	100,56	257,57
Diclofenac	63,09	54,50	n. a.	462,93	95,61	317,56
Metoprolol	84,12	58,17	n. a.	529,10	578,72	276,81
Sulfamethoxazol	112,20	53,02	n. a.	574,41	108,80	287,07
Benzotriazol	153,52	70,94	n. a.	540,16	619,09	296,05
Bisphenol A	63,72	48,24	n. a.	536,84	618,25	235,77
Amidotrizoesäure	n. a.	95,32*	n. a.	485,99	506,88	n. a.
TCP	n. a.	117,59*	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
EDTA	n. a.	138,43*	n. a.	510,26	n. a.	n. a.

*extrapoliert, n. a.: nicht auswertbar

Tabelle 3-3 zeigt die berechneten **optimalen Betriebspunkte** und den sich daraus ergebenden jeweiligen Energiebedarf. Demnach liegt für O₃/H₂O₂ die spezifische Ozondosis

bei 0,5-0,6 g_{O₃}/g_{DOC}, wobei überstöchiometrisch Wasserstoffperoxid zu dosiert werden sollte. Der Energiebedarf liegt abhängig von der organischen Belastung des behandelten Abwassers bei 0,09-0,10 kWh/m³. Die Transmission hat bei O₃/H₂O₂ einen untergeordneten Einfluss. Der Einsatz von UV/H₂O₂ ist hingegen nur bei sehr hoher Transmission des Abwassers sinnvoll, bei Abwasser mit einer ca. 70%-igen Transmissionen liegt der Energieverbrauch mit 0,50 kWh/m³ noch deutlich über dem für O₃/H₂O₂. Bei der Anwendung von O₃/UV kommt zum Tragen, dass durch eine Behandlung mit Ozon die Transmission des Abwassers zunimmt. UV-Licht kann somit effizienter eingesetzt werden. Der Energieverbrauch liegt allerdings um das Vier- bis Siebenfache über dem von O₃/H₂O₂.

Tabelle 3-3: Energieverbrauch der untersuchten AOPs bei den optimierten Betriebspunkten.

KA	Verfahren	z _s [g/g]	H ₀ [J/m ²]	d _{s,H2O2} bzw. d _{H2O2/z} [g/g]	EE _{O3} [Wh/m ³]	EE _{UV} [Wh/m ³]	EE _{H2O2} [Wh/m ³]	EE _{Gesamt} [Wh/m ³]
HTK	O ₃ /H ₂ O ₂	0,5	-	0,5	99,49	-	4,13	103,62
	UV/H ₂ O ₂	-	n. a.	n. a.	-	n. a.	n. a.	n. a.
	O ₃ /UV	0,41	11.400	-	81,58	592,80	-	674,38
Neuss-Süd	O ₃ /H ₂ O ₂	0,62	-	0,35	81,61	-	3,58	85,19
	UV/H ₂ O ₂	-	8.560	5	-	447,29	54,61	501,90
	O ₃ /UV	0,62	4.960	-	81,61	375,81	-	457,42

n. a.: nicht auswertbar

Anhand der in den Versuchen generierten Daten wurden die **Kosten** der betrachteten AOPs für eine Kläranlage mit 100.000 EW (Jahresabwassermenge: 10,3 Mio. m³/a) abgeschätzt. Ein Teil der Betriebskosten kann dabei mit dem angenommenen Preis für Strom von 0,15 €/kWh direkt aus dem in den Versuchen ermittelten Energiebedarf berechnet werden. Für Wasserstoffperoxid wurden die Kosten für den Kauf angesetzt. Zusätzlich wurden bei UV-basierten AOPs Strahlerersatzkosten ermittelt.

Die Investitionskosten wurden anhand von übertragbaren Literaturangaben abgeschätzt. Demnach wurden die Kosten der Bautechnik (Nutzungszeitraum 30 Jahre), Maschinenteknik (Nutzungszeitraum 15 Jahre), Elektrotechnik (Nutzungszeitraum 10 Jahre) und Nebenkosten für den Ausbau einer Kläranlage von 100.000 EW mit einer Ozonung ermittelt (TÜRK et al. 2013). Für die H₂O₂-Dosierung incl. eines H₂O₂-Tanks wurden 0,2 Mio. € (BAHR et al. 2007) und für die Investitionskosten einer UV-Anlage wurden 4,31 Mio. € angesetzt (STOWA 2009). Für eine UV-Desinfektion betragen die Investitionskosten für eine KA mit 100.000 EW ca. 1,2 Mio. € (DWA 2013). Somit liegen die Kosten für eine UV-Anlage für AOPs deutlich über denen einer Anlage zur Desinfektion. Die Berechnung der Gesamtinvestitionskosten für H₂O₂ und UV-Anlagen wurden mit einem Zinssatz von 3% und eine Laufzeit von 15 Jahren durchgeführt (nach Abschreibungstabelle (Absetzung von Abnutzungen (AfA)) des Bundesministeriums der Finanzen). Die Personalkosten wurden in Abhängigkeit der Investitionskosten bestimmt (1% der Baukosten, 4% der Maschinenteknik,

2% der Elektrotechnik (MERTSCH et al. 2013) bzw. 2,5% der Gesamtinvestitionskosten (BAHR et al. 2007)).

Es ist zu beachten, dass standortabhängige Kosten (Installation eines Hebewerks, Anpassung von Infrastruktur etc.) unberücksichtigt bleiben. Weiterhin wurde keine (biologische) Vor- und/oder Nachbehandlung betrachtet. Die sich ergebenden spezifischen Kosten schwanken von ca. 5 bis 21 €-Cent/m³. O₃/H₂O₂ stellt sich dabei am ökonomischsten dar, mit spezifischen Kosten von 4,6-5,2 €-Cent/m³. Die Jahreskosten steigen bei einer zunehmenden organischen Belastung von 9 auf 13 mg/l relativ moderat um ca. 63.000 € an. Dieser Anstieg ist bei Verwendung von UV-Licht deutlicher ausgeprägt. So steigen die Jahreskosten bei O₃/UV um über 413.000 € und somit um über das Sechsfache der Steigerung bei O₃/H₂O₂ an.

Abbildung 3-1 zeigt die spezifischen Kosten der betrachteten AOPs nach Investitions- und Betriebskosten aufgeschlüsselt. Die höchsten Kosten entstehen demnach durch den Betrieb einer UV-Behandlung. Den größten Betrag nimmt darin der Energieverbrauch der Strahler ein. Dieser liegt um das Zwei- bis Dreifache über den Kosten für den Strahlerersatz. Durch eine niedrigere organische Belastung können bei O₃/UV die Kosten um ca. 4 €-Cent/m³ gesenkt werden. Allerdings liegen die spezifischen Kosten bei der Anwendung von UV-Licht dennoch um das Drei- bis Vierfache über denen von O₃/H₂O₂. Durch die niedrige Dosierung von H₂O₂ bei O₃/H₂O₂, sind die Kosten einer zusätzlichen Dosierung von Wasserstoffperoxid sehr gering. Mit zunehmender H₂O₂-Dosis nehmen auch die Betriebskosten für H₂O₂ stark zu (siehe UV/H₂O₂).

Von den untersuchten AOPs sind nur die Kosten von O₃/H₂O₂ mit den Kosten einer alleinigen Anwendung von Ozon bzw. der Anwendung von PAK vergleichbar. Die Kosten für die alleinige Anwendung von Ozon bzw. der Anwendung von PAK wurden dabei anhand von Kostenfunktionen für eine Kläranlage mit 100.000 EW ermittelt (MERTSCH et al. 2013).

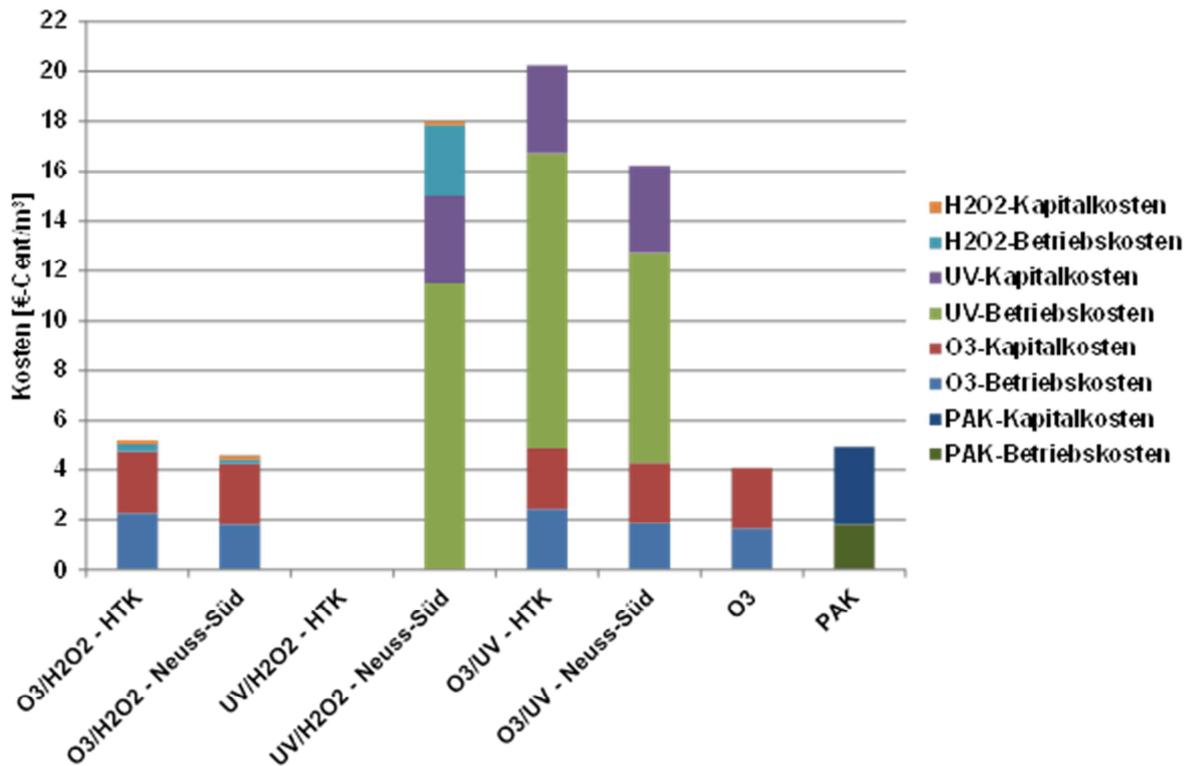


Abbildung 3-1: Spezifische Kosten der untersuchten AOPs bei optimalen Betriebspunkten kalkuliert für eine Kläranlage mit 100.000 EW (10,3 Mio. m³/a).

3.2 Öko- und gentoxikologische Parameter

Für keine der Proben konnte im Algenwachstumshemmtest, Daphnienimmobilisationstest oder umu-Test eine hemmende Wirkung festgestellt werden. Es stellten sich daher auch keine Unterschiede zwischen den korrespondierenden Proben von Zuläufen, Abläufen und sandfiltrierten Abläufen dar. Keines der verwendeten Verfahren führte zu einer Veränderung des toxischen Potentials der Proben.

Insgesamt ist bei Einsatz von Ozon eine Abnahme der östrogenen und androgenen Wirksamkeit erkennbar. Allerdings kommt es in vereinzelt ozonierten Proben auch zu einer Zunahme bzw. keiner erkennbaren Abnahme der östro- und androgenen Wirksamkeit durch Ozon. Diese widersprüchlichen Ergebnisse sind auch an anderer Stelle beobachtet worden und bedürfen weiterer Untersuchungen (SCHMIDT et al. 2011). Der Einsatz von UV-Licht scheint sowohl auf die östrogene, als auch auf die androgene Wirksamkeit einen geringen Einfluss zu haben. Ob es durch den Einsatz von UV-Licht tatsächlich zu einer Bildung von Östro- bzw. Androgenität kommt, muss ebenfalls in weiteren Studien untersucht werden.

3.3 Mikrobiologische Parameter

Zur Bewertung der Desinfektionsleistung der eingesetzten AOPs hinsichtlich **bakteriologischer Parameter**, wurden Proben des Zu- und Ablaufs der Pilotanlage auf Clostridien, Enterokokken sowie E. coli und coliforme Bakterien untersucht. Die mikrobielle Eingangsbelastung mit den untersuchten Stämmen war bei den Probenahmen im Ablauf der KA Neuss-Süd relativ homogen, wobei die quantitative Belastung mit den einzelnen untersuchten Arten im Bereich von 364 bis 3.308 KBE/100 ml lag. Alle drei Verfahrenskombinationen zeigten bei fast allen untersuchten Gattungen eine Reduktion zwischen Zulauf und Ablauf von etwa 1-2 Log₁₀-Stufen. Lediglich durch O₃/H₂O₂ konnte die Zahl der kultivierbaren Clostridien nicht reduziert werden. Die beiden Verfahren mit UV-Behandlung scheinen dabei effektiver zu sein, als die Behandlung mit O₃/H₂O₂ in den eingesetzten Konzentrationen.

Die Proben, bei denen der Zulauf aus der HTK-Neuss stammte, zeigen eine deutlich weitere Schwankungsbreite der mikrobiellen Belastungen als dies bei den Proben der KA Neuss-Süd der Fall war. Je nach untersuchter Gattung lagen die Konzentrationen zwischen 93 und > 100.000 KBE/100 ml. Alle angewendeten Verfahren zeigten eine Wirkung, teilweise jedoch nur eine geringe. O₃/UV zeigte mit einer Reduzierung der Belastung um bis zu 3,6 Log₁₀-Stufen durchweg die besten Ergebnisse. Die Auswirkungen der anschließenden Filtration mit einem Anthrazitfilter scheinen sowohl gattungs- als auch konzentrationsabhängig zu sein. Der Anthrazitfilter kann dabei anscheinend sowohl als Senke als auch als Reservoir dienen, wobei die Funktion als Senke in den ausgeführten Experimenten deutlich überwog.

Bei den Probenahmen mit Ablauf der HTK für die **virologischen Untersuchungen** wurden humane Enteroviren lediglich zeitweise gefunden, und konnten mit beiden angewendeten UV-Verfahren bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden. Noroviren der Genogruppe II wurden bis auf eine Ausnahme bei allen Probenahmen in Konzentrationen von 1,2x10³ bis 2,8x10⁴ gen. equ./l nachgewiesen, wobei die Belastung bei fünf von sieben Verfahren bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden konnte. Humane Adenoviren wurden ebenfalls in allen bis auf eine Probe nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Behandlungen von Abwasser der KA Neuss-Süd konnte hier bei keinem der Verfahren eine vollständige Elimination erreicht werden. Lediglich Reduzierungen im Bereich bis etwa 1 Log₁₀-Stufe konnten mit zwei Verfahrenskombinationen erzielt werden. Humane Polyomaviren wurden bei fünf von sieben Probenahmen in Größenordnungen von 3x10³ bis 3x10⁴ gen. equ./l nachgewiesen.

Bei Verwendung von Abwasser der KA Neuss-Süd zeigte sich, dass alle untersuchten Virenarten zumindest zeitweise nachweisbar waren. Somatische Coliphagen wurden dabei in allen untersuchten Proben in einer Größenordnung von 8x10⁴ bis 10⁵ pfu/l nachgewiesen und mit allen angewendeten AOPs bis auf unter die Nachweisgrenze reduziert. Humane Adenoviren konnten ebenfalls in allen Proben in einer Größenordnung von 3x10³ bis

6×10^5 gen. equ./l nachgewiesen werden. Bis auf eine Probe konnte auch hier bei allen angewendeten Verfahren eine Reduzierung bis unter die Nachweisgrenze erreicht werden. Bis auf eine Probe konnten auch hier bei allen angewendeten Verfahren eine Reduzierung von zumindest $1,8 \text{Log}_{10}$ -Stufen erreicht werden, obwohl dasselbe Verfahren, allerdings bei geringerer Ausgangsbelastung, bei einem Versuch ebenfalls eine vollständige Elimination bewirken konnte. Humane Enteroviren konnten lediglich bei einem Versuch nachgewiesen werden und wurden durch das angewendete Verfahren bis auf unter die Nachweisgrenze reduziert. Humane Polyomaviren wurden ebenfalls bei allen Probenahmen in einer Spanne von $2,5 \times 10^3$ bis 3×10^4 gen. equ./L nachgewiesen. Bei allen Verfahren, bei denen mit Ozon gearbeitet wurde, konnten die Belastungen unter die Nachweisgrenze reduziert werden. Mit UV/H₂O₂ wurde eine leichte Reduzierung um etwa 0,2 bis 0,3 Log_{10} -Stufen beobachtet. Noroviren der Genogruppe II wurden lediglich bei einem Versuch gefunden und mit der verwendeten Methode bis unter die Nachweisgrenze reduziert. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Abwasser der KA Neuss-Süd konnte bei den Versuchen mit Abwasser der HTK bei keinem der Verfahren, auch nicht bei den ozonbasierten, eine vollständige Elimination erreicht werden. Trotzdem waren die Eliminationsraten mit circa 0,5 Log_{10} Stufen für die ozonbasierten Verfahren im Vergleich am höchsten. Wie auch bei den Untersuchungen zu den bakteriellen Mikroorganismen zeigte sich, dass der nachgeschaltete Sandfilter sowohl als Senke als auch als Quelle dienen kann.

4 Zusammenfassung

Zur Elimination von Spurenstoffen fanden auf kommunalen Kläranlagen bislang vor allem Untersuchungen zur Anwendung von Aktivkohle und Ozon statt (ABEGGLEN et al. 2009, SCHAAR et al. 2011, BORNEMANN et al. 2012; ARGE 2014). Weitere Verfahren, die zur Spurenstoffelimination angewendet werden können, aber für kommunale Kläranlagen noch nicht zum großtechnischen Erprobungseinsatz gekommen sind, sind die in diesem Projekt betrachteten AOPs.

AOPs zeichnen sich durch eine Kombination von beispielsweise jeweils zwei der Verfahren UV-Bestrahlung, Wasserstoffperoxiddosierung und Ozonung aus. Ihre Gemeinsamkeit und gleichzeitig ihr Vorteil gegenüber anderen Verfahren ist die Generierung hochreaktiver Hydroxylradikale. Mit diesen können theoretisch alle organischen Substanzen eliminiert und mineralisiert werden (ANDREOZZI et al. 1999). Die im Bereich kommunaler Kläranlagen zur Spurenstoffelimination eingesetzten Dosierungen an UV-Licht, Ozon und Wasserstoffperoxid sind aber aus ökonomischen Gründen in der Regel zu gering, um eine vollständige Elimination oder eine Mineralisation zu erzielen (PINNEKAMP et al. 2012). Somit kommt es durch die Anwendung von AOPs, wie auch bei der alleinigen Ozonung, zur Umwandlung der Ausgangssubstanz in Transformationsprodukte.

Die organische Belastung des zu behandelnden Wassers hat entscheidenden Einfluss auf die erfolgreiche Anwendung von AOPs. Bei hoher organischer Belastung kommt es verstärkt zu unerwünschten Reaktionen zwischen den erzeugten Hydroxylradikalen und der organischen Hintergrundbelastung. Somit stehen für das eigentliche Ziel der Elimination von Spurenstoffen weniger Hydroxylradikale zur Verfügung. Zur Spurenstoffelimination bei hoher organischer Belastung werden daher hohe Mengen der zur Elimination verwendeten Oxidationsmittel benötigt, was letztlich auch den Energiebedarf erhöht. Bei der Anwendung von UV-Licht hat zusätzlich die Transmission entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von AOPs. Bei niedriger Transmission dringen UV-Strahlen weniger tief ins bestrahlte Abwasser hinein. Bei zwei Abwässern mit unterschiedlicher Transmission, die mit derselben UV-Lampe bestrahlt werden, ergeben sich daher unterschiedliche eingetragene UV-Dosen und Eliminationsgrade.

Im Rahmen dieses Projektes wurde ermittelt, welche Dosiermengen für die Anwendung der betrachteten AOPs auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffelimination benötigt werden und wie sich diese Dosiermengen auf den Energieverbrauch und die Kosten der Verfahren auswirken. Darüber hinaus wurden hygienische Untersuchungen durchgeführt, um eine potentielle desinfizierende Wirkung der AOPs bewerten zu können. Zusätzlich dazu wurden aber auch toxikologische Untersuchungen durchgeführt, um die Bildung bedenklicher Transformationsprodukte zu untersuchen.

Die Versuche wurden mit den Abläufen der halbtechnischen Kläranlage (HTK) Neuss (DOC: 13 mg/l, Transmission: 54%) und der Kläranlage (KA) Neuss-Süd (DOC: 9 mg/l, Transmission: 67%) durchgeführt, um die Einflüsse der unterschiedlichen organischen Belastung und der Transmission zu bewerten. Mit Ausnahme von UV/H₂O₂ konnten in beiden untersuchten Abwässern die untersuchten Pharmaka zu über 90% bzw. bis unter die Bestimmungsgrenze (10 ng/l) eliminiert werden. Im Abwasser der HTK konnten mit UV/H₂O₂ keine hohen Eliminationen erreicht werden. Daher ist für Abwasser mit Transmissionen unter 60% die Anwendung von UV/H₂O₂ nur mit sehr hohem Energieaufwand für die UV-Strahler erfolgreich durchführbar und als nicht praktikabel einzustufen. Im Gegensatz dazu verbessert sich durch die Kombination einer UV-Bestrahlung mit Ozon die Anwendbarkeit für Abwässer mit niedriger Transmission. Von Vorteil ist hierbei, dass durch das Ozon eine Entfärbung erzielt wird und die Transmission des Abwassers im UV-C-Bereich erhöht wird. Bei Versuchen mit Abwasser der HTK konnte die eintragbare UV-Dosis durch den Einsatz von Ozon gegenüber Wasserstoffperoxid im Mittel um 55% gesteigert werden.

Die Industriechemikalien TCPP und EDTA wurden auch bei hohen Dosiermengen aller AOPs nur zu ca. 70% eliminiert. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure konnte durch den Einsatz von UV-Licht zu über 80% eliminiert werden. Ohne UV-Bestrahlung ist eine sehr hohe Ozonzehrung ($z_s > 0,6$ g/g) und Wasserstoffperoxidosis ($d_{H_2O_2}/z > 0,8$ g/g) nötig, um eine Elimination von über 50% zu erzielen. O₃/H₂O₂ kann allerdings auch bei niedriger Transmission angewendet werden und ist somit für solche Abwässer gegenüber UV-basierten AOPs zu bevorzugen, wenn die niedrige Elimination von Stoffen wie Amidotrizoesäure in Kauf genommen wird.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse und die Gegenüberstellung der untersuchten AOPs mit einer Ozonung deuten darauf hin, dass die Anwendung von AOPs gegenüber der alleinigen Ozonung nur bei angestrebter Elimination ozonrefraktärer Substanzen (z. B. Amidotrizoesäure) gerechtfertigt ist. Der Großteil der untersuchten Stoffe lässt sich auch mit Ozon hinreichend (>90%) eliminieren.

Um die Auswirkungen des unvollständigen Abbaus organischer Stoffe durch die AOPs (Transformationsprodukte) bzw. die Entstehung unerwünschter Substanzen (Nebenprodukte) zu beurteilen, wurden verschiedene öko- und gentoxikologische Untersuchungen durchgeführt. Es wurden ein Daphnienimmobilisationstest, ein Algenwachstumshemmtest und der umu-Test durchgeführt. Dabei konnte für keine Zu- oder Ablauf-Probe in keinem Test eine Wirkung auf das Testsystem festgestellt werden. Somit hat keines der untersuchten AOPs zu einer mit den verwendeten Testsystemen erkennbaren Bildung ökotoxikologisch relevanter Produkte geführt. Dieses Ergebnis stützt Ergebnisse von TÜRK et al. (2011). Untersuchungen hinsichtlich der Andro- und Östrogenität lassen vermuten, dass die Verwendung von Ozon zu einer Reduzierung dieser beiträgt, UV-Strahlung hingegen

keine Auswirkungen hat. Allerdings wurden diesbezüglich auch verstärkte Effekte nach ozon- und UV-basierten AOPs festgestellt. Diese widersprüchlichen Ergebnisse sind auch bei anderen Untersuchungen (SCHMIDT et al. 2011) aufgetreten und bedürfen weitergehender Untersuchungen, die im Rahmen dieses Vorhabens nicht vorgesehen waren. Durch die untersuchten AOPs konnte keine Bildung von Bromat aus Bromid festgestellt werden. In allen untersuchten Proben lag die Bromatkonzentration unter der Bestimmungsgrenze (0,1 mg/l), wobei die Bromidkonzentration im Ablauf der HTK bei ca. 0,2 mg/l lag. In anderen Untersuchungen konnte durch den Einsatz von Ozon ebenfalls keine relevante Bildung von Bromat festgestellt werden (SCHMIDT et al. 2011).

Ein Vorteil von AOPs gegenüber der Ozonung bzw. dem Aktivkohleeinsatz zur Spurenstoffentfernung besteht in einer zusätzlichen Desinfektionswirkung des UV-Lichts, da die für die AOPs verwendete UV-Dosis ($> 4.000 \text{ J/m}^2$) die für die Desinfektion verwendete Dosis (400 J/m^2) um ein Vielfaches übertrifft. Somit haben AOP-Anlagen das Potential zur Desinfektion, bestehende UV-Desinfektionsanlagen aber nicht die Eignung, um ohne weiteres als AOPs genutzt werden zu können.

Zur Bewertung der Desinfektionsleistung von AOPs wurden Clostridien, Enterokokken sowie E. coli und coliforme Bakterien im Zu- und Ablauf der AOP-Pilotanlage untersucht. Im Ablauf der KA Neuss-Süd konnten fast alle untersuchten Gattungen mit allen Verfahrenskombinationen eliminiert werden. Lediglich mit $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ konnten die Clostridien nicht eliminiert werden. Im Ablauf der HTK zeigten alle Verfahren eine desinfizierende Wirkung. Insgesamt zeigten alle UV-basierten Verfahren eine desinfizierende Wirkung, wobei teilweise eine vollständige Elimination der untersuchten Bakterien erreicht wurde. Enterokokken reagierten auf alle getesteten AOPs am empfindlichsten.

Zusätzlich fanden virologische Untersuchungen statt. Im Ablauf der HTK wurde mit ozonbasierten Verfahren nur eine geringe Elimination von humanen Adenoviren und humanen Polyomaviren erzielt ($< 1 \text{ Log}_{10}$). Humane Enteroviren konnten mit UV-basierten AOPs vollständig eliminiert werden. Im Ablauf der KA Neuss-Süd konnten die Coliphagen mit allen Verfahren vollständig eliminiert werden. Mit ozonbasierten Verfahren konnten im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Abwasser der HTK auch humane Adenoviren und humane Polyomaviren vollständig eliminiert werden. An den Ergebnissen wird deutlich, dass die relativ geringe organische Belastung des Abwassers der KA Neuss-Süd die Desinfektion begünstigt.

Durch die Anwendung von AOPs im Ablauf kommunaler Kläranlagen kommt es zu keiner Mineralisation der organischen Belastung, so dass der DOC im Ablauf konstant bleibt. Bei ozonbasierten AOPs kommt es allerdings zu einer leichten Verringerung des CSB/BSB₅-Verhältnisses, so dass von einer erhöhten biologischen Abbaubarkeit des behandelten Abwassers ausgegangen werden kann. Weiterhin zeigen die Versuchsergebnisse, dass

Überwachungsparameter kommunaler Kläranlagen (P_{ges} , N_{ges} , $\text{NH}_4\text{-N}$) durch AOPs nicht beeinflusst werden.

Aus energetischer und wirtschaftlicher Sicht ist $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ den UV-basierten AOPs ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV) vorzuziehen. So liegt der Energieverbrauch von $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ca. $0,1 \text{ kWh}/\text{m}^3$) deutlich unter dem für UV-basierte AOPs ($0,4\text{-}0,7 \text{ kWh}/\text{m}^3$). In der durchgeführten wirtschaftlichen Betrachtung wurden Dosierungen zugrunde gelegt, bei denen die schwer zu eliminierenden Stoffe in der Regel zu über 50% und die leicht zu eliminierenden Stoffe zu über 90% umgesetzt wurden.

Die höchsten Kosten fallen insgesamt für den Betrieb der UV-Strahler an. Somit liegen die berechneten Betriebskosten (einschließlich Kapitaldienst) für UV-basierte AOPs ($18\text{-}21 \text{ €-Cent}/\text{m}^3$) über denen für $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ca. $5 \text{ €-Cent}/\text{m}^3$). Wird nur Diclofenac betrachtet, ergeben sich für eine 90%-ige Elimination spezifische Kosten von ca. $4 \text{ €-Cent}/\text{m}^3$ ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) bzw. 15 bis $19 \text{ €-Cent}/\text{m}^3$ (UV-basierte AOPs).

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden.

- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
 - Außer Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA können alle untersuchten Spurenstoffe zu über 90 % eliminiert werden
 - Kann auch bei hoher organischer Belastung ($\text{DOC} > 10 \text{ mg/l}$) und niedriger Transmission ($T < 60 \%$) eingesetzt werden
 - Energetisch und monetär günstigstes der untersuchten Verfahren ($< 0,1 \text{ kWh}/\text{m}^3$, $< 6 \text{ Cent}/\text{m}^3$)
- $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
 - Außer Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA können alle untersuchten Spurenstoffe zu über 90 % eliminiert werden (Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA konnten zu über 70 % eliminiert werden)
 - Einsatz stark von Transmission abhängig (nur ab $T > 60 \%$)
 - Energetisch und monetär ungünstigstes der untersuchten Verfahren ($> 1 \text{ kWh}/\text{m}^3$, $> 18 \text{ Cent}/\text{m}^3$)
- O_3/UV
 - Außer Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA können alle untersuchten Spurenstoffe zu über 90 % eliminiert werden (Amidotrizoesäure, TCPP und EDTA konnten zu über 70 % eliminiert werden)
 - Auch bei niedriger Transmission anwendbar (Entfärbung durch Ozon)
 - $> 0,5 \text{ kWh}/\text{m}^3$, $> 15 \text{ Cent}/\text{m}^3$

Die Auswahl bzw. Bewertung eines AOPs zur Spurenstoffentfernung auf einer kommunalen Kläranlage hängt somit von den jeweiligen Vorgaben und der Zielsetzung ab (Tabelle 4-1).

So ist zwar O_3/H_2O_2 das energetisch günstigste Verfahren, erzielt aber hinsichtlich der Elimination mancher Stoffe, die durch Ozon und Hydroxylradikale nur unzureichend eliminiert werden können (z. B. Amidotrizoesäure) keine hohe Elimination. UV-Strahlung in Kombination mit O_3 oder H_2O_2 führt bei Diagnostika und Industriechemikalien zu deutlich höheren Eliminationsraten. Des Weiteren ist die Desinfektionswirkung UV-basierter AOPs höher als die von O_3/H_2O_2 . Liegt allerdings ein Abwasser mit niedriger Transmission vor, sind UV-basierte AOPs zu vermeiden bzw. sollte bestenfalls UV-Licht in Kombination mit Ozon (entfärbende Wirkung) angewendet werden.

Tabelle 4-1: Bewertung der untersuchten AOPs aufgrund der Versuchsergebnisse (Einteilung: -: schlecht, o: mäßig, +: gut).

Kriterium		UV/ H_2O_2	UV/ O_3	O_3/H_2O_2
Elimination	Pharmaka, Bisphenol A, Benzotriazol	+	+	+
	Diagnostika: Amidotrizoesäure	+	+	o
	Industriechemikalien: EDTA, TCPP	o	o	o
Wirtschaftlichkeit		-	-	+
Desinfektionswirkung		+	+	o
Öko- und gentoxikologische Wirkung		+	+	+
Bromatbildung		+	+	+
Anwendbarkeit bei hoher organischer Belastung (DOC>10 mg/l) und niedriger Transmission (< 60%)		-	+	+

Literaturverzeichnis

- ABEGGLEN, C.; ESCHER, B.; HOLLENDER, J.; KOEPKE, S.; ORT, C.; PETER, A.; SIEGRIST, H.; VON GUNTEN, U.; ZIMMERMANN, S.; KOCH, M.; NIEDERHAUSER, P.; SCHÄRER, M.; BRAUN, C.; GÄLLI, R.; JUNGHANS, M.; BROCKER, S.; MOSER, R. UND RENSCH, D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich, in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. UND MAROTTA, R. (1999): Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51–59.
- ARGE (2014): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht zur Phase 2 der "Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6" (Arge)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), Vergabenummer 08/0581.1.
- BAHR, C.; ERNST, M.; JEKEL, M.; HEINZMANN, B.; LUCK, F. UND RIED, A. (2007): Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Kläranlagenabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion. Pilotox. Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, 1.2004 ff., Band 5.
- BORNEMANN, C.; HACHENBERG, M.; YÜCE, S.; HERR, J.; JAGEMANN, P.; LYKO, S.; BENSTÖM, F.; MONTAG, F.; PLATZ, C.; WETT, M.; BIEBERSDORF, N.; KAUB, J.M.; KOLISCH, G.; OSTHOFF, T.; TAUDIEN, Y.; ROLFS, T. UND STEPKES, H. (2012): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001E, Vergabenummer 08/0581.1.
- CANONICA, S.; MEUNIER, L. UND VON GUNTEN, U. (2008): Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research*, 42(1-2), 121–128.
- DERRINGER, G. UND SUICH, R. (1980): Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219.
- DWA (2013): Merkblatt DWA-M 205. Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall.
- ECOINVENT (2010): Ecoinvent version 2.2. Centre for Life Cycle Inventories. www.ecoinvent.org.
- GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A. UND SAUPE, A. (2010): Ozonation of water and waste water. A practical guide to understanding ozone and its applications. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl.
- MERTSCH, V.; HERBST, H. UND ALT, K. (2013): Kosten der Elimination von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen. In: Johannes Pinnekamp und Verena Kölling (Hg.): 46. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft "Ressourcenschutz als interdisziplinäre Aufgabe". 13. bis 15. März 2013 im Eurogress Aachen. Aachen: Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH (232).
- PEREIRA, V. J.; LINDEN, K. G. UND WEINBERG, H. S. (2007): Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, 41(19), 4413–4423.

- PINNEKAMP, J.; SCHULZE-HENNINGS, U.; MONTAG, D.; KAZNER, C.; KOCHAN, J.; JARDIN, N.; DOTT, W.; MÖLLER, M.; BRÜNSING, J.; STEPKES, H. UND HÜBNER, M. (2012): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen durch den Einsatz von Verfahren mit UV-Behandlung. Mikrolight - Phase 1 (TP 8)". gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001H, Vergabenummer 08/0581.1.
- SCHAAR, H.; KREUZINGER, N.; KNASMÜLLER, S.; FERK, F.; MIŠIK, M.; SOMMER, R.; SCHÜRHAGL, R.; GRILLITSCH, B.; ALTMANN, D.; MÖSTL, E. UND BARTEL, C. (2011): Endbericht zum Forschungsvorhaben "KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser. Heranführung an den Stand der Technik.". Herausgegeben vom Lebensministerium, Projektnummer A601819.
- SCHMIDT, T.C.; WERRES, F.; BALSAA, P.; KOWAL, S.; LUTZE, H.; NEUHAUS, U.; WIDMANN, R.; BESTER, K.; JANZEN, N.; TAVIAN, M.; SCHRÖDER, H.FR.; GEBHARDT, W.; TÜRK, J.; LUTHER, F.; BÖRGERS, A.; ZEDDA, M.; PORTNER, C.; DOPP, E.; RICHARD, J.; GERHARDS, M. ET AL. (2011): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon (TP 10)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001J, Vergabenummer 08/0581.
- STOWA (2009): Verkenning actief-kooladsorptie en geavanceerde oxidatietechnieken - Nageschakelde zuiveringstechnieken op de awzi Leiden zuid-west, rapport Nr. 33.
- TÜRK, J.; BESTER, K.; BÖRGERS, A.; DOPP, E.; ELTFELD, J.; VOM EYSER, C.; JANZEN, N.; RAAB, J.; RICHARD, J.; WOLFF, M. (2011): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zur Bewertung und Vermeidung von toxischen Oxidationsnebenprodukten bei der oxidativen Abwasserbehandlung“, gerichtet an das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, Vorhaben 15862 N.
- TÜRK, J.; DAZIO, M.; DINKEL, F.; EBBEN, T.; HASSANI, V.; HERBST, H.; HOCHSTRAT, R.; MATHEJA, A.; MONTAG, D.; REMMLER, F.; SCHAEFER, S.; SCHRAMM, E.; VOGT, M.; WERBECK, N.; WERMTER, P. UND WINTGENS, T. (2013): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren (TP 9)“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001I, Vergabenummer 08/0581.

Autorenverzeichnis (der Langfassung)

Autor: bearbeitete Kapitel inkl. der entsprechenden Anhänge und Unterkapitel der Langfassung

Heuer, N.: 3.6 / 3.7 / 7.2.1 / 7.2.2 / 7.2.3 / 7.3.1 / 7.3.2

Schulze-Hennings, U.: 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 6 / 7 / 8

Die Untersuchungen der Andro- und Östrogenität erfolgten am Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) durch Frau M. Sc. L. Gehrman.