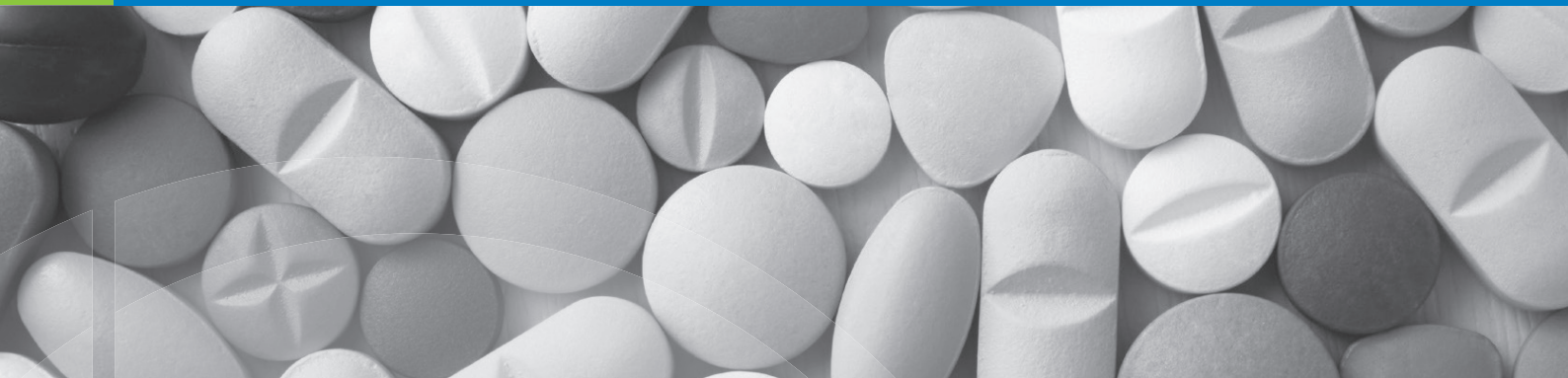


Entfernung von Spurenstoffen – Handreichung für Betreiber von Kläranlagen



Impressum:

Herausgeber

DWA-Landesverband Nord-Ost
Halberstädter Straße 40a
39112 Magdeburg
Deutschland

Tel. +49 391 9901 8290/91

Fax: +49 391 9901 8294

Internet: www.dwa-no.de

30. November 2020

© DWA-Landesverband Nord-Ost 2020

Redaktion

Prof. Dr.-Ing. Matthias Barjenbruch, TU Berlin,
FG Siedlungswasserwirtschaft
Katrín Sens, DWA Nord-Ost, Magdeburg
Ralf Schüler, DWA Nord-Ost, Magdeburg
Michael Stapf, Kompetenzzentrum Wasser Berlin

Fotos:

Titelbild (oben): Fotografia Basica / iStock,
Fotos: CWPharma, DWA Nord-Ost

Inhaltsverzeichnis

Einleitung in das CWPharma-Projekt	2
1. Einführung in die Technologien.....	2
2. Spurenstoffe - Spurenstofflisten	3
3. Techniken der Spurenstoffelimination	6
3.1 Ozonung.....	7
3.1.1 Verfahrenstechnik der Ozonung.....	7
3.2 Adsorptionsverfahren.....	10
3.2.1 Verfahren mit Pulveraktivkohle.....	11
3.2.2 Verfahren mit Granulierter Aktivkohle.....	13
3.3 Kombinationsverfahren aus Ozonung und Adsorptionsverfahren	16
4. Betrachtungen zu den Verfahren mit Ozon und Aktivkohle	17
4.1 Verfahrensanlagen in Deutschland und in der Schweiz	19
4.2 Kosten der gezielten Spurenstoffelimination	19
5. Übersicht zu den Informationsquellen.....	20
6. Fazit	21
Literaturverzeichnis	23

Einleitung in das CWPharma-Projekt

CWPharma (Clear Waters from Pharmaceuticals) ist ein EU-gefördertes Projekt, welches im Rahmen des Programms Interreg 2 (Baltic Sea Region) realisiert wird. Im CWPharma-Projekt geht es um eine systematische Untersuchung von Arzneimittelinträgen in die Ostsee. Zudem werden Untersuchungen der Wirksamkeit von technischen sowie nicht-technischen Maßnahmen zur Reduzierung von Arzneimittelmissionen vorgenommen. Ein ganzheitliches Bild über die Eintragspfade, Emissionen und umweltrelevanten Konzentrationen von aktiven pharmazeutischen Wirkstoffen (API = Active Pharmaceutical Ingredients) in der Ostseeregion wird entstehen. Die Laufzeit des Projektes beträgt 3 Jahre (10/2017 - 11/2020). Insgesamt sind 15 Projektpartner aus 7 Ostseeanrainerstaaten beteiligt.

Das übergeordnete Ziel des CWPharma-Projekts besteht darin, die Belastung der aquatischen Umwelt und insbesondere der Ostsee mit pharmazeutischen Wirkstoffen zu verringern und neue Leitlinien für die weitergehende Abwasserbehandlung zu entwickeln.

Ziele des CWPharma-Projektes:

- Einschätzung der aktuellen API-Emissionen in der Ostseeregion
- Entwicklung neuer Leitlinien für die weitergehende Abwasserbehandlung zur Rückgewinnung von Arzneimitteln
- Empfehlungen für Low-Tech-Maßnahmen zur Verringerung von Emissionen und deren Nachhaltigkeit
- Aktionsplan für die besten Maßnahmen der Emissionsminderung von Arzneimitteln

1. Einführung in die Technologien

Kommunale Kläranlagen werden als bedeutender Eintragspfad für viele Spurenstoffe, Mikroschadstoffe und Arzneimittel in die Gewässer angesehen, da sie das Abwasser aus öffentlichen Haushalten, Krankenhäusern und der Industrie behandeln [1]. In der Umwelt können diese Stoffe unerwünschte Wirkungen verursachen. Ohne deren Reduzierung kann ein guter ökologischer Zustand der Gewässer häufig nicht erreicht werden [2].

In dieser Broschüre werden bestehende Kenntnisse und praktische Erfahrungen zusammengefasst, um eine effektive Elimination zahlreicher Mikroschadstoffe, Arzneimittelinträge und Spurenstoffe in den kommunalen Kläranlagen zu erzielen.

In den mechanisch-biologischen Kläranlagen, die nur zur Kohlenstoff- und Nährstoffelimination ausgelegt sind, werden die Abwasserinhaltsstoffe teilweise eliminiert oder umgewandelt. Der Eliminationsgrad in den Kläranlagen ist abhängig von den Prozessbedingungen und den Stoffeigenschaften [3]. Daher kann die Reduzierung eines breiten Spektrums von Wirkstoffen nur durch gezielte weitergehende Behandlungstechniken erreicht werden.

Die Herausforderungen liegen darin, die Verfahren an die Anforderungen der kommunalen Abwasserreinigung anzupassen und effizient zu betreiben. Für die Mikroschadstoffelimination haben sich insbesondere die Ozonung und die Behandlung mit pulverisierter bzw. granulierter Aktivkohle als großtechnisch und wirtschaftlich umsetzbar herausgestellt [4]. Für die Anwendung dieser Verfahren in der Abwasserreinigung bestehen ein aktueller Stand der Technik und einschlägige Regelwerke für die sichere Auslegung, Bemessung und den Betrieb (*siehe 5. Kapitel: Übersicht zu den Informationsquellen*).

Im Projekt CWPharma wurden diese Hauptverfahren ebenfalls näher untersucht und bilden die Schwerpunkte in dieser kompakten Zusammenstellung von Daten, Kenntnissen und Erfahrungen aus Deutschland als betriebliche Handreichung für Kläranlagenbetreiber.

2. Spurenstoffe - Spurenstofflisten

Als Spurenstoffe - auch Mikroschadstoffe, Mikroverunreinigungen genannt - werden anorganische und organische Stoffe bezeichnet, die im Bereich von Nanogramm bis Mikrogramm pro Liter in der aquatischen Umwelt vorkommen [5]. Sie bilden eine sehr heterogene, umfangreiche Stoffgruppe mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften und somit variabler Abbaubarkeit [2]. Stoffe wie Arzneimittelwirkstoffe, Röntgenkontrastmittel, Hormone, Pestizide u.a. werden in zunehmendem Maße verwendet und sind kritisch zu betrachten. Bereits bekannte Effekte der Auswirkungen von Spurenstoffen auf die aquatische Umwelt rechtfertigen Maßnahmen gegen den Eintrag dieser Spurenstoffe in Gewässer [4].

Spurenstoffe unterliegen im Gewässer neben der biologischen Transformation auch abiotischen Reaktionen wie Hydrolyse und Photolyse. Der Abbau der Spurenstoffe erfolgt meist in mehreren Stufen. Im Primärabbau wird der Ausgangsstoff strukturell verändert, um ggf. in nachfolgenden Stufen vollständig mineralisiert zu werden. Das Ausmaß der jeweiligen Transformationsprozesse ist von einer Vielzahl von externen Faktoren sowie der Substanz abhängig. Mit genormten Testverfahren lässt sich dieses Ausmaß ermitteln, wie z.B. dem Wasser-Sediment-Test (OECD 308), der Hydrolyse als Funktion des pH-Wertes (OECD 111) und der Phototransformation von Chemikalien im Wasser (OECD 316) [3].

Mit den Verfahren zur gezielten Spurenstoffentfernung (z.B. Ozonung, Aktivkohleverfahren) steht primär der Rückhalt oder die Entfernung biologisch nicht oder schlecht abbaubarer gelöster organischer Spurenstoffe im Vordergrund. Für den Nachweis der Reinigungsleistung gemäß den behördlichen Anforderungen müssen Proben im Zu- und Ablauf der Kläranlage gezogen und analysiert werden. Für eine Optimierung der Verfahrensstufe zur Spurenstoffentfernung bedarf es einer zusätzlichen Messstelle im Zulauf des jeweiligen Verfahrens. Darüber hinaus sollten die zu untersuchenden Spurenstoffe in mindestens der fünffachen Konzentration ihrer Bestimmungsgrenze für Kläranlagenablaufproben vorliegen, um eine Spurenstoffentfernung von 80 % sicher nachweisen zu können [6].

Leitsubstanzen, die für den Nachweis einer ausreichenden Entfernung der Spurenstoffe herangezogen werden, werden von den Bundesländern und der Schweiz unterschiedlich definiert (**vgl. Tabelle 1**). Die Stofflisten überschneiden sich nur für die vier Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol. Für eine bessere Einschätzung der Spurenstoffentfernung werden mindestens 2 weitere Stoffe aus der Tabelle 1 empfohlen [6].

In einer weiteren Spurenstoffliste (**vgl. Tabelle 2**) sind neben den Arzneimittelwirkstoffen und deren Transformationsprodukten z.B. auch Röntgenkontrastmittel, Hormone, Pestizide und Perfluorierte Tenside aufgeführt. Bei Bedarf ist die Zusammenstellung der Spurenstoffe um lokal relevante Stoffe zu erweitern [1].

Für die Überwachung der Verfahren zur Spurenstoffelimination (Ozonung, Pulveraktivkohleverfahren) hat sich der spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK_{254}) als geeigneter Parameter herausgestellt. Damit lassen sich Reinigungsprozesse kontinuierlich überwachen und SAK_{254} -Entfernungsschwellenwerte angeben. Der prozentuale SAK_{254} -Rückgang korreliert mit der prozentualen Verringerung einzelner Spurenstoffe. Die Korrelation ist abwasserspezifisch und muss deshalb für jedes Abwasser individuell ermittelt werden. Die Veränderung der Abwasserzusammensetzung kann diese Korrelation ändern. Eine kontinuierliche Messung des SAK_{254} im Zu- und Ablauf des jeweiligen Verfahrens zur Spurenstoffelimination erlaubt eine dauerhafte Überwachung und bietet die Möglichkeit, auf Änderungen zeitnah Einfluss zu nehmen [1, 6].

Tabelle 1: Leitsubstanzen für die Nachweisführung einer ausreichenden Spurenstoffentfernung (verändert nach [6])

Stoffgruppe	Stoff	Schweiz	Nordrhein-Westfalen ^{c)}	Baden-Württemberg	Berlin ^{d)}	Referentenentwurf Gesetz zur Modernisierung des AbwAG
Arzneimittel-wirkstoffe und Transformations- produkte (TP) von Arzneimittel-wirkstoffen	Amisulprid	X				
	Carbamazepin	X	X	X	X	X
	Candesartan	X			X	
	Chlorothiazid ^(TP)				X	
	Citalopram	X				
	Clarithromycin	X	X		X	X
	Diclofenac	X	X	X	X	X
	Formylamino-antipyrin (FAA) ^(TP)				X	
	Gabapentin				X	
	Hydrochlorothiazid	X		X	X	X
	Irbesartan	X		X		X
	Metoprolol	X	X	X	X	X
	Olmesartan				X	
	Oxipurinol ^(TP)				X	
	Sulfamethoxazol ^{a)}		X			X
	Tramadol				X	
	Tramadol N-oxid ^(TP)				X	
	Valsartan				X	
	Valsartansäure ^(TP)				X	
	Venlafaxin	X				
Korrosions-schutzmittel	Benzotriazol ^{b)}	X	X	X	X	X
	Σ 4+5-Methyl-benzotriazol ^{b)}	X		X		X

a) Um die Entfernung von Sulfamethoxazol zu bewerten wird empfohlen zusätzlich N4-Acetyl-Sulfamethoxazol zu analysieren.

b) Die relative Entfernbarkeit von Benzotriazol und Σ 4+5-Methylbenzotriazol im Vergleich mit den anderen, in Tabelle 1 dargestellten Substanzen, ist vom Aktivkohleprodukt abhängig.

c) Liste der relevanten Substanzen ist mit der zuständigen Behörde abzustimmen:

- Bei Kläranlagen mit relativ vielen Einleitungen aus Gewerbe oder Industrie ist die Liste gegebenenfalls zu erweitern.
- Stoffe der Liste mit sehr geringen Ausgangskonzentrationen sind sinnvoll zu ersetzen.

d) Berliner Spalte: Es sind 10 Pharmawirkstoffe, fünf Transformationsprodukte von Pharmaka [generiert aus Oxidation (Chlorothiazid und Tramadol N-oxid) oder Metabolisierung (Human bzw. Umwelt)) und die Industriechemikalie Benzotriazol zur Bewertung vorgeschlagen. Die Substanzen lassen sich mit der DIN 38407 F47 -2017-07 direkt in einem Verfahren bestimmen. Sollte es da zu einem Vorschlag kommen, wird es auch Firmen geben, die für interessierte Labore genau diesen Standard mit den vorgeschlagenen Substanzen herstellen. Die Substanzen sind so gewählt, dass eine Aussage über die Entfernung zu einem Verfahren einer weitergehenden Abwassereinigung (Oxidation mit biologischer Nachreinigung oder Sorption mit Aktivkohle) getroffen werden kann.

Tabelle 2: Spurenstoffliste A 2017 KOMS [1]

Stoffgruppe	Nr.	Einzelsubstanz	BG _{Ablauf} [µg/L]
Arzneimittelwirkstoffe und Metabolite	1	10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,025
	2	Azithromycin	0,05
	3	Bezafibrat	0,05
	4	Candesartan	0,05
	5	Carbamazepin	0,025
	6	Ciprofloxacin	0,05
	7	Clarithromycin	0,05
	8	Dehydrato-Erythromycin A	0,05
	9	Diclofenac	0,025
	10	Erythromycin A	0,05
	11	Gabapentin	0,05
	12	Guanylharnstoff	0,25
	13	Hydrochlorothiazid	0,05
	14	Ibuprofen	0,025
	15	Irbesartan	0,05
	16	Metformin	0,05
	17	Metoprolol	0,025
	18	Sulfamethoxazol	0,025
Röntgenkontrastmittel	19	Amidotrizoesäure	0,05
	20	Iohexol	0,05
	21	Iomeprol	0,05
	22	Iopamidol	0,05
	23	Iopromid	0,05
Estrogene	24	17-alpha-Ethinylestradiol	0,0001
	25	17-beta-Estradiol	0,0001
	26	Estron	0,0001
Pestizide	27	Carbendazim	0,025
	28	DEET	0,025
	29	Mecoprop	0,025
	30	Terbutryn	0,025
Korrosionsschutzmittel	31	Benzotriazol	0,05
	32	Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	0,05
Komplexbildner	33	DTPA	1,0
	34	EDTA	1,0
	35	NTA	1,0
Weitere Chemikalien	36	Melamin	0,1
Perfluorierte Tenside	37	PFBA	0,005
	38	PFBS	0,005
	39	PFOA	0,005
	40	PFOS	0,005
Synthetische Duftstoffe	41	AHTN	0,025
	42	HHCB	0,025
Flammschutzmittel	43	TCEP	0,05
	44	TCP	0,05
Synthetische Süßstoffe	45	Acesulfam	0,1
	46	Cyclamat	0,1
	47	Sucralose	0,1

3. Techniken der Spurenstoffelimination

Insbesondere in Deutschland und in der Schweiz sind die Verfahren zur Spurenstoffelimination, Ozonung und Aktivkohlebehandlung, mehrfach umgesetzt worden. Diese Verfahren können als Hauptverfahren klassifiziert werden, benötigen aber weitere Schritte in der Nachbehandlung bei der praktischen Anwendung. Eine biologisch aktive Nachbehandlung im Anschluss einer Ozonung und die Filtration nach dem Einsatz der Pulveraktivkohle können hier angeführt werden. Um das Spektrum der zu eliminierenden Spurenstoffe zu erweitern oder die Auslegung zu optimieren, ist es möglich, die beiden Hauptverfahren untereinander zu kombinieren, was bisher wenig untersucht wurde [1, 4].

Das Eliminationsziel einer Kläranlage zur gezielten Spurenstoffbehandlung richtet sich häufig auf die Elimination von 80 % für ausgewählte Indikatorsubstanzen. Bei sehr geringen Ausgangskonzentrationen von Substanzen muss geprüft werden, ob diese sinnvoll durch eine andere Indikatorsubstanz ersetzt werden kann [4].

In der **Abbildung 1** werden die 30 kommunalen Kläranlagen in Deutschland aufgezeigt, die bereits eine gezielte Spurenstoffelimination durchführen. Eine Präferenz für ein bestimmtes Hauptverfahren ist nicht gegeben [7].

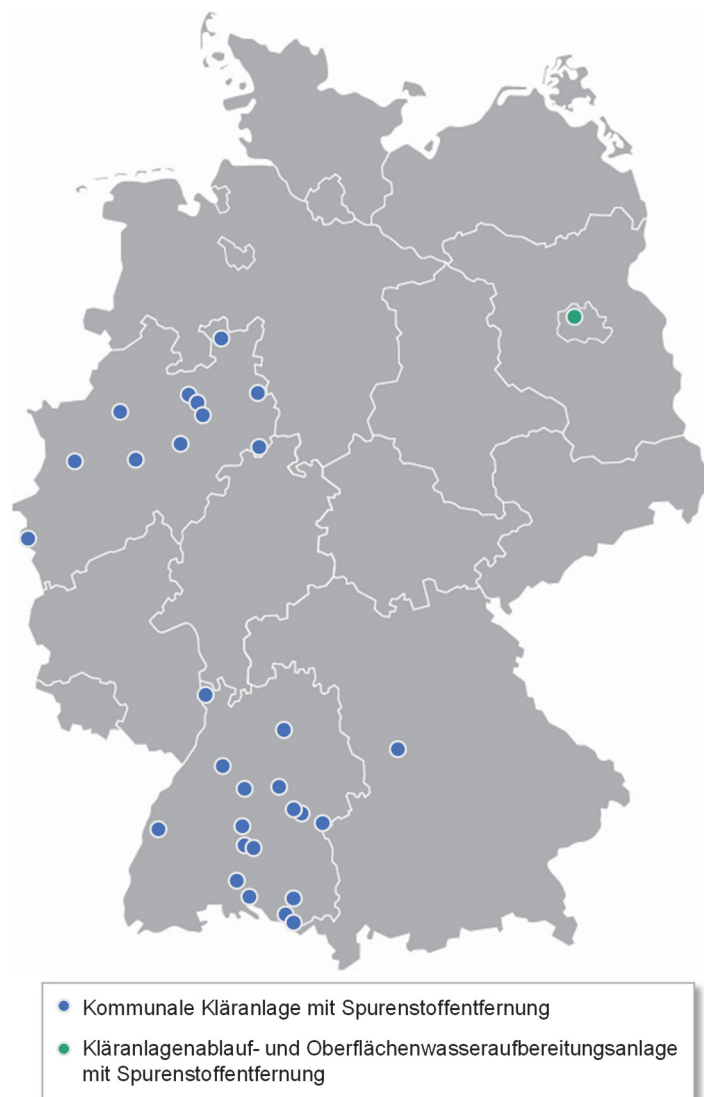


Abbildung 1: Ist-Situation kommunale Kläranlagen mit gezielter Spurenstoffentfernung; Stand: August 2020 [7]

3.1 Ozonung

Als eine Technologie für die Entfernung von gelösten organischen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen hat sich die Oxidation mittels Ozon als vielversprechend herausgestellt [7].

Unter Ozonung wird die Behandlung eines Wassers mit Ozon verstanden, d.h. das Zusammenbringen von gasförmigem Ozon oder eines an Ozon hochkonzentrierten Teilwasserstroms mit Wasser [8].

Ozon (O_3) ist ein instabiles, blaues, stechend riechendes, giftiges Gas. Es ist schwerer als Luft und weist aufgrund seiner hohen Reaktivität eine kurze Lebensdauer auf. Als sehr instabiles Gas kann es nicht transportiert werden, sondern muss am Einsatzort erzeugt werden [5]. Ozon wird als starkes Oxidationsmittel in der Wasser- und Abwasseraufbereitung eingesetzt [3]. Bei der technischen Anwendung hängt die Löslichkeit und Stabilität von Ozon im Wasser vom Ozon-Partialdruck, der Wassertemperatur, dem pH-Wert und dem Gehalt an organischen Verbindungen ab [5].

Der Einsatz von Ozon führt zur partiellen Oxidation des organischen Hintergrundes (DOC = dissolved organic carbon) und zur oxidativen Transformation von organischen Spurenstoffen [3]. Die Ozonung bewirkt somit die Umwandlung von biologisch schwer abbaubaren Substanzen in leichter abbaubare Stoffe. Die Transformationsprodukte, die bei Reaktionen mit den organischen Spurenstoffen (Zielstoffe) während der Ozonung entstehen, können teilweise ökotoxikologisch relevante Effekte induzieren. Neben den Transformationsprodukten bilden sich aus unerwünschten Reaktionen mit anorganischen und organischen Verbindungen Oxidationsnebenprodukte. Daher wird zur Elimination von Transformations- und Oxidationsnebenprodukten eine biologisch aktive Nachbehandlungsstufe nach der Ozonung als erforderlich erachtet [8].

Die **Abbildung 2** zeigt die Einbindung der Ozonung in den Klärprozess und die Stellen der Probenahme, die in Abhängigkeit zur Ausbausituation der Kläranlage an jeweils unterschiedlichen Stellen des Reinigungsprozesses zu erfolgen hat. Für den Nachweis der ausreichenden Spurenstoffentfernung sind durchfluss- oder volumenproportionale Mischproben über eine Zeitdauer von mindestens 24 Stunden zu nehmen [1]. Die Ozonung wird in der Regel der biologischen Stufe nachgeschaltet, um eine stabile Nitrifikation zu erhalten, da durch Ozon Nitrit zu Nitrat chemisch oxidiert und somit die Effizienz der Ozonung eingeschränkt wird. Zudem ist eine niedrige DOC-Konzentration nach der biologischen Stufe ebenfalls ausschlaggebend für eine effiziente Wirkung von Ozon [4, 5].

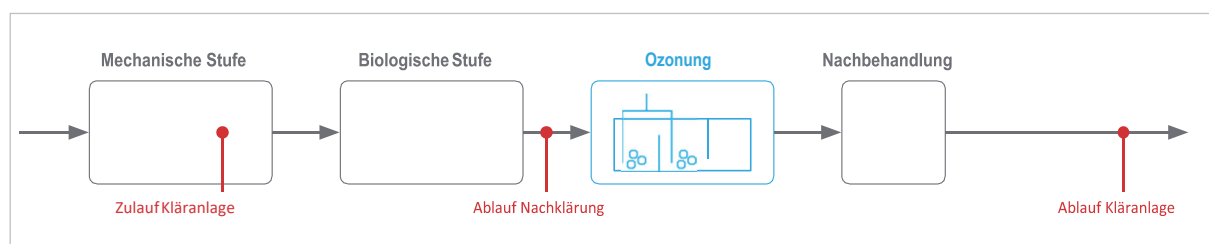


Abbildung 2: Einbindung einer Ozonung (verändert nach [1]); in Rot sind die Stellen der Probenahme angezeigt.

3.1.1 Verfahrenstechnik der Ozonung

Die verfahrenstechnischen Bestandteile einer Ozonung werden in die vier Prozesse Ozonproduktion, Ozoneintrag, Ozonvernichtung und Nachbehandlung unterteilt, die in der **Abbildung 3** schematisch dargestellt sind und folglich näher beschrieben werden [9].

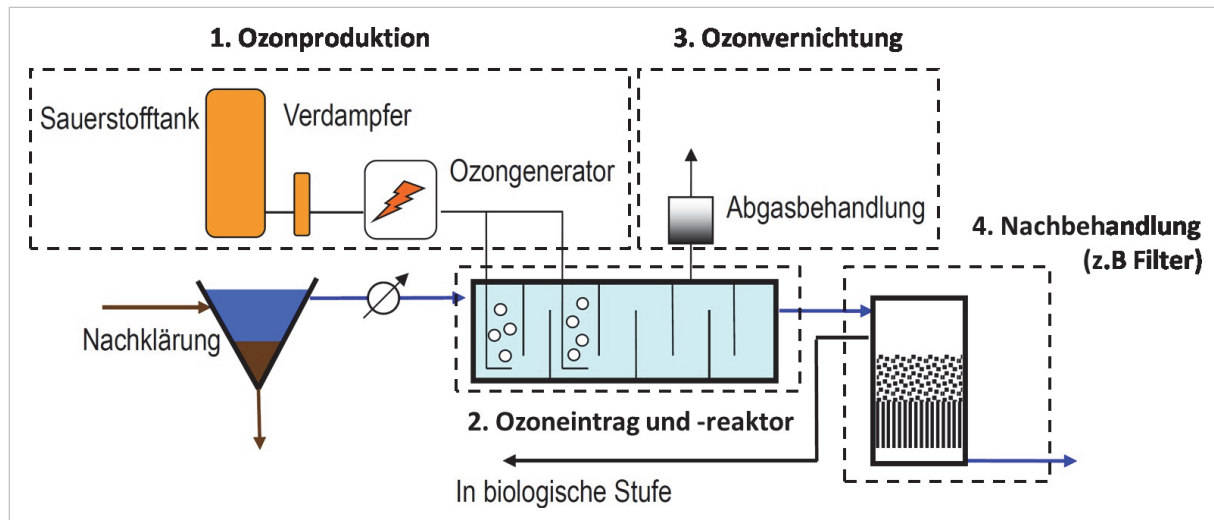


Abbildung 3: Schema einer Ozonungsanlage zur Spurenstoffelimination [9].

Ozonproduktion

Ozon, als sehr instabiles Gas, muss entsprechend vor Ort aus gelagertem Reinsauerstoff oder gereinigter Luft erzeugt werden. Es entsteht über die stille elektrische Entladung aus Sauerstoff, daher ist die Ozonproduktion sehr energieintensiv. Die dabei in Wärme umgewandelte Energie (ca. 90 %) muss demzufolge abgeführt werden [5, 9].

Die Versorgung mit Sauerstoff kann z.B. durch die Lagerung von Reinsauerstoff in Flüssigsauerstofftanks (LOX) oder über Pressure Swing Adsorption Anlagen (PSA) erfolgen. Der Sauerstoff wird nach anschließender Verdampfung und Druckreduktion zum Ozongenerator geführt. Der entstehende ozonhaltige Gasstrom wird anschließend in den Ozonreaktor mittels Diffusoren oder Venturi-Injektor eingetragen. Die Spanne zwischen minimalem und maximalem Ozonbedarf (g O₃/h) muss bei der Auslegung des Ozongenerators berücksichtigt werden [5, 9].

Ozoneintrag und -reaktor

Im Ozonreaktor erfolgt die Reaktion des Ozons mit den Abwasserinhaltsstoffen. Die Ausgestaltung des Ozonreaktors spielt eine entscheidende Rolle. Hierbei ist auf den Reaktortyp, die Reaktortiefe, eine feinblasige Begasung, Einblastiefe und Anzahl der Einblasstellen zu achten [5, 9].

Eine vollständige Ozonzehrung wird erreicht, wenn das Reaktorvolumen entsprechend groß gewählt und genügend Aufenthaltszeit (10 - 30 min) gewährleistet wird. Der effektive Einsatz von Ozon ist abhängig von der Abwassermatrix, der noch vorhandenen organischen Hintergrundbelastung (DOC), der zu oxidierenden Spurenstoffe und des angestrebten Wirkungsgrades. Gegebenenfalls muss der Restgehalt an Nitrit mitberücksichtigt werden. Als spezifische Ozondosis wird der Bereich zwischen 0,6 - 0,9 mg O₃/mg DOC angegeben [5, 9].

Bei der Ozonung werden die Inhaltsstoffe des Abwassers nicht vollständig mineralisiert, sondern zu neuen Transformationsprodukten umgewandelt. Das Umweltverhalten und die Toxizität dieser Transformationsprodukte sind noch nicht gänzlich geklärt, daher wird eine biologisch aktive Nachbehandlung empfohlen [4, 8].

Zudem sind entsprechende Sicherheitsmaßnahmen aufgrund der toxischen Wirkung des Ozons bei hohen Konzentrationen durchzuführen. Der Ozonreaktor ist gasdicht abzudichten und der Gasraum über der Wasserphase kontinuierlich abzusaugen [9].

Ozonvernichtung

Das ozonhaltige Gas aus dem Gasraum des Ozonreaktors wird in einen Restozonvernichter geleitet, in dem Ozon in Sauerstoff umgewandelt wird. Zur Ozonvernichtung werden zwei Verfahren angeführt. Beim thermischen Restozonvernichter zerfällt Ozon bei 310°C vollständig. Beim katalytischen Restozonvernichter wird die Transformation von Ozon in Sauerstoff durch den Einsatz von Katalysatoren (z.B. Palladium) induziert. Das ozonhaltige Gas wird dabei auf 40 bis 80°C erwärmt. Es gibt keine generelle Empfehlung für oder gegen eines dieser beiden Verfahren [9].

Nachbehandlung

Die bei der Ozonung entstandenen Transformationsprodukte können in einer biologisch aktiven Nachbehandlungsstufe teilweise abgebaut werden. In der **Abbildung 4** sind die verschiedenen Nachbehandlungsverfahren und Versuchsstandorte von pilot- und großtechnischen Anlagen aufgezeigt. Dabei wurden die Raumfilter, wie z.B. Sandfilter und GAK-Filter, häufiger eingesetzt als die Verfahren in Wirbel- und Festbettreaktoren [9].

Nachbehandlung	Biol. aktive Raumfilter		Sonstige Verfahren:
	Konventionell (Sand, Anthrazit, Blähton) * optional mit Flockung	Granulierte Aktivkohle * optional mit Flockung	• Rückführung in Biologie • Schönungsteich (ST) • Festbett (FB) • Wirbelbett (WB)
Standorte	- Berlin-Münchehofe* - Berlin-Ruhleben* - Neuss - Neugut - Vidy, Lausanne - Wüeri, Regensburg - Darmstadt-Süd - Wien - Eriskirch	- Berlin-Ruhleben* - Darmstadt-Süd - Wien - Neugut - Eriskirch	- Schwerte (Rückführung) - Bad Sassendorf (ST) - Neugut (FB + WB) - Duisburg-Vierlinden (WB) - Basel (ProRheno, WB)

Abbildung 4: Übersicht der untersuchten biologischen Nachbehandlungsstufen [9]

Neben der Betrachtung der Transformationsprodukte müssen bei der Auswahl und Planung einer Ozonung auch ökotoxikologische Untersuchungen im Hinblick auf genotoxische Effekte, hormonelle Wirkungen und Algenhemmung durchgeführt werden [4].

Zudem muss beachtet werden, dass die Ozonung von bromidhaltigen Abwässern zur Bildung von Bromat führen kann. Bromat wird als potenziell kanzerogen eingestuft und kann die Anwendung der Ozonung von kommunalen Abwasser limitieren [4]. In der Nachbehandlung ist Bromat unter den üblichen aeroben Bedingungen nicht entfernbar. Somit können erhöhte Bromidkonzentrationen ein Ausschlusskriterium für die Auswahl des Ozonverfahrens sein [7].

Messen, Steuern und Regeln

Zur Gewährleistung der Anlagen- und Betriebsüberwachung sowie der Prozesssteuerung werden bei Ozonungsanlagen Onlinemessungen eingesetzt. Die am häufigsten untersuchten Strategien zur Ozondosierung sind in **Abbildung 5** schematisch dargestellt. Durch die Anpassung der Ozondosis wird die Abweichung zwischen der Regelgröße (Istwert) und der Führungsgröße (Sollwert) reduziert [9].

Verfahrenstechnisch unterscheiden sich die Begriffe Steuerung und Regelung. Bei der Steuerung basiert die Ozondosis ausschließlich auf den Eingangsgrößen (z.B. Durchfluss, DOC). Bei der Regelung existiert ein geschlossener Wirkungskreislauf, bei dem Istwert und Sollwert regelmäßig abgeglichen werden [9].

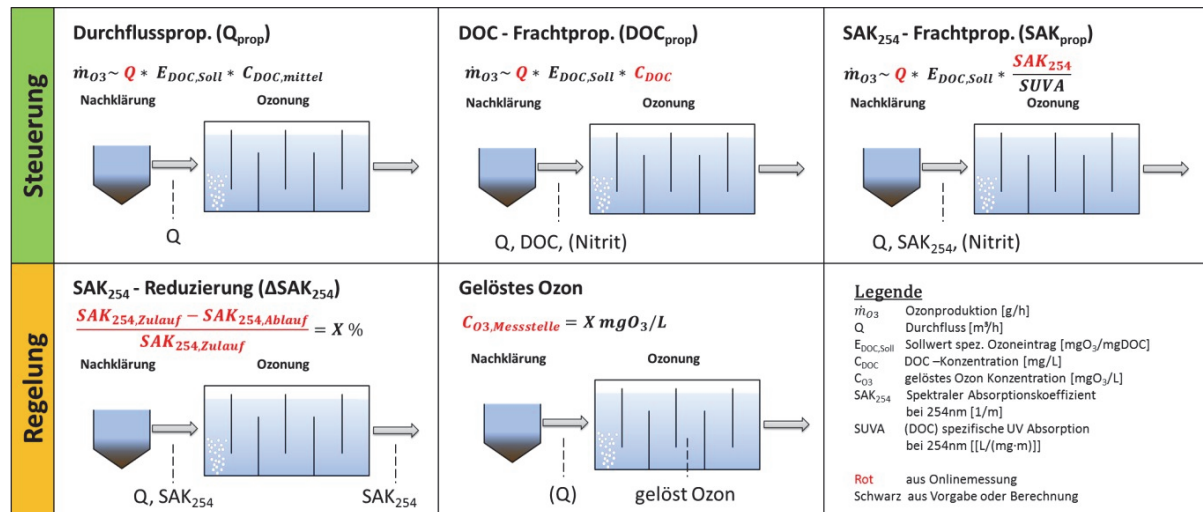


Abbildung 5: Schematische Darstellung der am häufigsten untersuchten Steuerungs- und Regelungsstrategien [9]

3.2 Adsorptionsverfahren

Eine weitere Technologie für die Elimination von gelösten organischen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen stellt die Adsorption an Aktivkohle dar [7].

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung eines Moleküls (Adsorptiv) aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an die Oberfläche eines festen Stoffes (Adsorbens). Aktivkohle eignet sich aufgrund ihrer großen, spezifischen Oberfläche als Adsorbens für nicht-polare, organische Stoffe und hat somit einen signifikanten Einfluss auf die Elimination der meisten organischen Mikroschadstoffe [5].

Unter Aktivkohle versteht man ein kohlenstoffhaltiges Material, das über einen Karbonisierungsprozess und einen Aktivierungsprozess so hergestellt wird, dass es über die Ausbildung von Poren eine hohe spezifische innere Oberfläche aufweist [10]. Bei der Aktivierung der Kohle werden flüchtige Rohstoffkomponenten abgebaut und es entstehen Risse, Spalten und Poren. Diese erhöhen die Oberfläche der Aktivkohle und steigern damit die Adsorptionsfähigkeit. Aktivkohle wird aus natürlichen, kohlenstoffhaltigen Materialien, wie z.B. Holz, Stein-, Braunkohle, Torf oder Kokosnussschalen hergestellt und kommt vorrangig in zwei verschiedenen Formen zum Einsatz: Pulveraktivkohle (PAK) und granulierte Aktivkohle (GAK). Im Wesentlichen bestimmen die Molekülstruktur, das Molekulargewicht, die Löslichkeit, die Polarität, die Ionisation, der pH-Wert und die Temperatur die Adsorption der organischen Spurenstoffe an die Aktivkohle [5].

Die Anwendung von Aktivkohle erfolgt als Pulveraktivkohle im Einrührverfahren oder als granulierte Aktivkohle in durchströmten Filtern [8]. Der Umfang der Eliminationsleistung von Spurenstoffen wird von der im Prozess verfügbaren, noch nicht beladenen Aktivkohle bestimmt [10]. Es bestehen mehrere Verfahrensoptionen mit Aktivkohle, die im Folgenden näher beschrieben werden.

3.2.1 Verfahren mit Pulveraktivkohle

Pulveraktivkohle (PAK) hat einen Partikeldurchmesser im Bereich von ca. 5 bis 100 µm [5].

Verfahren mit Pulveraktivkohle gestatten, im Gegensatz zum Einsatz von GAK-Filtern, eine zielgerichtete Dosierung des frischen Adsorbens. Der Einsatz der Pulveraktivkohle kann sowohl in als auch nach der biologischen Stufe einer Kläranlage erfolgen [5, 10]. Eine effiziente Nutzung der Adsorptionskapazität setzt eine geringe organische Hintergrundbelastung (DOC) des zu behandelnden Abwassers voraus [4]. Bei der zweistufigen Anwendung wird die Pulveraktivkohle in die biologische Stufe zurückgeführt. Dies erlaubt eine höhere Beladung der Pulveraktivkohle und somit deren effizientere Ausnutzung [10].

Pulveraktivkohle kann nicht wiederverwendet werden. Sie wird meist mit dem Überschussschlamm abgezogen, der anschließend verbrannt werden muss [10].

Im Weiteren werden die drei gängigen Verfahren zur Dosierung von Pulveraktivkohle zur Spurenstoffelimination näher erläutert.

Verfahrensoption 1: Simultandosierung von Pulveraktivkohle

Die direkte Dosierung der Pulveraktivkohle in die biologische Stufe (**vgl. Abbildung 6**) stellt eine verfahrenstechnisch einfache Art der Pulveraktivkohleanwendung dar [10]. Die beiden Mechanismen Adsorption und mikrobieller Abbau werden dabei kombiniert und können sich gegenseitig verstärken. Der Anteil biologisch nicht abbaubarer Spurenstoffe wird durch die Pulveraktivkohle verringert [5]. Die in den Belebtschlamm eingebaute Pulveraktivkohle verweilt mehrere Tage in der biologischen Stufe und kann die Schlammabsatzeigenschaften verbessern. In der Nachklärung bedarf es keiner weiteren Zugabe eines Flockungsmittels. Die Pulveraktivkohle wird mit dem Überschussschlamm abgezogen und einer thermischen Verwertung zugeführt. Für den Rückhalt der in den abfiltrierbaren Stoffen enthaltenen Pulveraktivkohle bedarf es der Nachschaltung eines Filters [10].

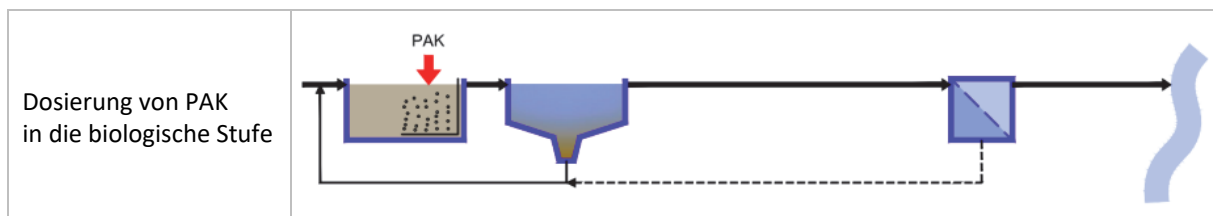


Abbildung 6: Verfahrensschema zur gezielten Spurenstoffentfernung mittels PAK-Dosierung direkt in die biologische Stufe (verändert nach [6])

Verfahrensoption 2: PAK-Dosierung vor einen Filter

Bei der Verfahrensoption der Direktdosierung von Pulveraktivkohle vor einen Filter handelt es sich um eine zweistufige Anwendung der Pulveraktivkohle. Hier wird in der nachgeschalteten adsorptiven Stufe eine Fortsetzung des Beladungsvorgangs durch Anreicherung des Adsorbens im Filter ermöglicht [10].

Nach der Nachklärung erfolgt die Dosierung der Pulveraktivkohle (**vgl. Abbildung 7**) entweder in den Überstau eines Filters oder eines separat vorgeschalteten Beckens [10]. Die Pulveraktivkohle dringt in das Filterbett ein und die Spurenstoffe werden im Überstau und im Filterbett absorbiert [5]. Für den sicheren Rückhalt des Adsorbens bedarf es der Dosierung eines Fällmittels (FM) vor dem Filter. Die mittlere Verweilzeit der im Filterbett zurückgehaltenen Pulveraktivkohle entspricht dabei der halben Dauer eines Filtrationszyklus. Mit der Rückspülung wird die beladene Pulveraktivkohle aus dem Filter

entfernt. Durch die Rückführung des Schlammwassers in die biologische Reinigungsstufe kann die Adsorptionskapazität der Pulveraktivkohle optimal ausgenutzt werden. Hier wird sie in den Belebtschlamm eingebaut und in der Nachklärung mit dem Überschussschlamm abgezogen [5, 10].

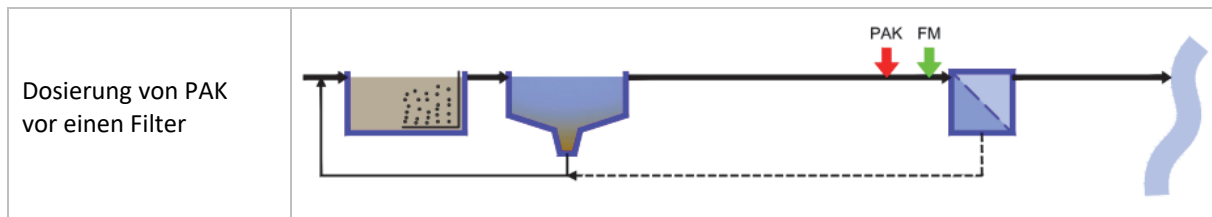


Abbildung 7: Verfahrensschema zur gezielten Spurenstoffentfernung mittels PAK-Dosierung nach der Nachklärung (verändert nach [6])

Verfahrensoption 3: PAK-Dosierung in eine nachgeschaltete Stufe

Die Verfahrensoption der nachgeschalteten Dosierung von Pulveraktivkohle in ein Kontaktbecken ist eine weitere Möglichkeit für den Einsatz dieser nach der Nachklärung (vgl. **Abbildung 8**). Es handelt sich um eine zweistufige Anwendung der Pulveraktivkohle mit Führung des Adsorbens im Gegenstromprinzip [10].

Die Pulveraktivkohle wird in das Kontaktbecken dosiert und intensiv eingerührt. In der anschließenden Sedimentationsstufe sedimentiert die Pulveraktivkohle und wird in das Kontaktbecken rückgeführt. Es bedarf der Nachschaltung eines Filters, da in der Sedimentation die Pulveraktivkohle nicht vollständig abgetrennt wird [5].

Für die Flockenbildung wird ein Fällmittel (FM) in das Kontaktbecken gegeben. Die Verweilzeit im Kontaktbecken muss so gewählt werden, dass eine optimale Elimination der zu entfernenden Spurenstoffe erreicht wird. Dabei hat sich eine Verweilzeit von 30 min als günstig erwiesen, wobei längere Verweilzeiten die Adsorption langsam adsorbierender Stoffe begünstigen [5].

Am Ende des Kontaktbeckens ist eine Zugabe von Flockungshilfsmitteln (FHM) erforderlich, um die Feinstfraktion der Pulveraktivkohle besser an den abzutrennenden Kohleschlamm zu binden. Zur weiteren Beladung des Adsorbens und zur Erhöhung der Verweilzeit wird der im Sedimentationsbecken abgesetzte Kohleschlamm in das Kontaktbecken zurückgeführt. An die Sedimentationsstufe schließt sich eine Filtration an, um die Pulveraktivkohle nahezu vollständig zurückzuhalten und einen feststofffreien Kläranlagenablauf sicherzustellen. Die in der Filtration zurückgehaltene Pulveraktivkohle wird mit dem Schlammwasser der biologischen Stufe zugeführt, um die Adsorptionskapazität der Pulveraktivkohle weitestgehend auszunutzen. Das Verfahren mit einem Sedimentationsbecken ist in der Abwasserpraxis auch als „Ulmer Verfahren“ bekannt [10].

Eine andere Möglichkeit zur Separation der Pulveraktivkohle für deren Anreicherung ist der Einsatz eines Membranfilters. Die Membranseparation benötigt keine weiteren Hilfsstoffe, aber mittels Dosierung von Fällmittel lässt sich das Betriebsverhalten des Membranprozesses deutlich steigern [10].

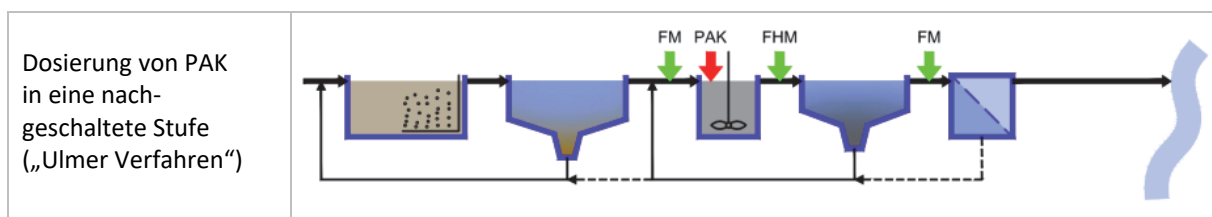


Abbildung 8: Verfahrensschema zur gezielten Spurenstoffentfernung mittels nachgeschalteter PAK-Dosierung, Sedimentation und Filtration (verändert nach [6])

Betriebliche Auswirkungen beim Einsatz von Pulveraktivkohle

Bei der Anwendung von Pulveraktivkohle ergibt sich der Mehrschlammanfall aus der dosierten Pulveraktivkohlemenge sowie den adsorbierten Stoffen. Dieser kann zwischen 4 - 10 % betragen [10]. Die abfiltrierbaren Stoffe (AFS) werden bei einem Rückhalt der Pulveraktivkohle nahezu vollständig zurückgehalten und bedingen somit ebenfalls einen Mehrschlammanfall [11].

Bei PAK-Verfahren zur Spurenstoffelimination gelangt die Pulveraktivkohle in der Regel in die biologische Stufe und wird dort in den Belebtschlamm eingebaut. Dies hat einerseits zur Folge, dass bei Beibehaltung des abgezogenen Volumens an Überschussschlamm der Feststoffgehalt erhöht wird. Andererseits wird bei der Beibehaltung des Feststoffgehalts das Schlammalter in der Biologie verkürzt. Durch die Rückführung der Pulveraktivkohle in die biologische Stufe wurden noch keine negativen Effekte auf die biologischen Prozesse beobachtet [10].

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zugabe von Pulveraktivkohle zum Belebtschlamm keine nachteiligen Auswirkungen auf dessen Absetzverhalten hat. Indes wurde berichtet, dass es zu einer Verbesserung des Schlammindex kam, welche sich auf die Beschwerung der Schlammflocke durch den Einbau der PAK zurückführen lässt [10].

3.2.2 Verfahren mit Granulierter Aktivkohle

Granulierte Aktivkohle hat eine Partikelgröße von 0,5 bis 4,0 mm [5].

Der Einsatz der granulierten Aktivkohle erfolgt als Schüttung in Filtern, durch die das biologisch vorge-reinigte Abwasser gefördert wird. Die Aktivkohlefilter können parallel sowie in Reihe betrieben werden und in geschlossener als auch in offener Bauweise erfolgen [8].

In der Aktivkohleschüttung bilden sich für die spezifische Abwasserzusammensetzung und die gewählten Verfahrensparameter ein charakteristisches, stoffspezifisches Konzentrations- und Beladungsprofil aus. Mit der Laufzeit verändert sich im Filter die örtliche Lage dieser Profile. Entsprechend des durchgesetzten Abwasservolumens nimmt die substanzspezifische Elimination durch den GAK-Filter sukzessive ab. Die granulierte Aktivkohle muss ausgetauscht werden, wenn die Abscheideleistung nicht mehr ausreichend ist. Im Unterschied zur Pulveraktivkohle kann die granulierte Aktivkohle thermisch reaktiviert und anschließend wiederverwendet werden. Durch Transport, Handling und Reaktivierung treten Aktivkohleverluste auf, die durch frische GAK ausgeglichen werden müssen [8].

Die Anordnung des GAK-Filters (**vgl. Abbildung 9**) kann im Ablauf einer gut funktionierenden Nachklä-rung oder im Ablauf einer zusätzlichen Filtrationsstufe, wie z.B. mit Raumfilter, Tuchfilter oder Mikro-

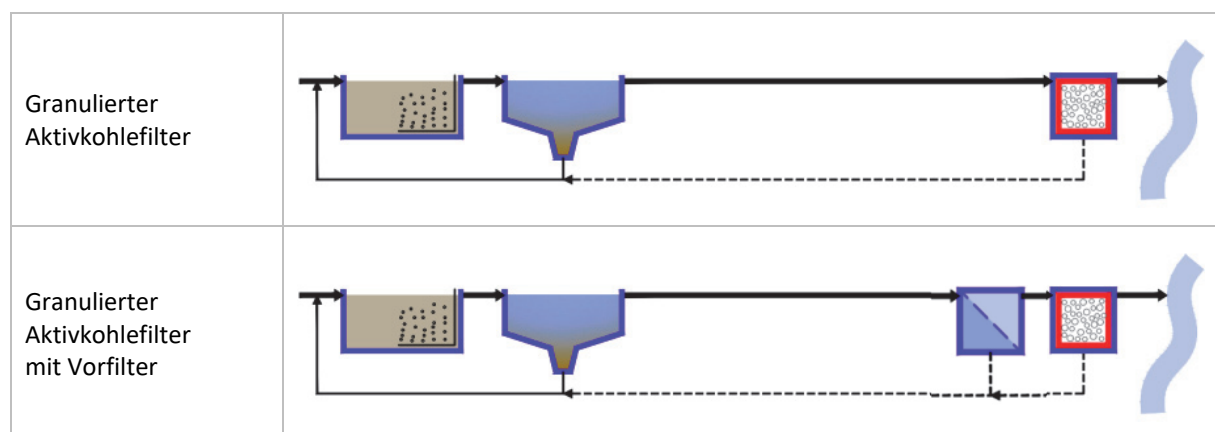


Abbildung 9: Verfahrensschemen zur gezielten Spurenstoffentfernung mittels GAK-Filter (verändert nach [6])

sieb erfolgen. Das Abwasser muss weitgehend frei von Feststoffen sein, da die granulierte Aktivkohle selbst eine feststofffilternde Wirkung hat und zu hohe Beschickungen mit Feststoffen eine häufige Rückspülung der GAK-Filter erfordern [10].

Es bestehen mehrere Verfahrensoptionen, die sich im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb der Aktivkohlefilter unterscheiden. Zu den diskontinuierlich betriebenen Aktivkohlefiltern zählen der offene GAK-Filter (aufwärts und abwärts durchströmt) und der GAK-Druckfilter [12]. Hier muss nach der maximalen Beladung der granulierten Aktivkohle mit Feststoffen das GAK-Filterbett mittels Rückspülung gereinigt werden, um die ursprünglich hydraulische Filterwirkung wiederherzustellen. Bei kontinuierlich betriebenen GAK-Filtern muss die Filtration zum Zwecke der Spülung nicht unterbrochen werden [10].

Verfahrensoption 1: GAK-Filtration, abwärts und aufwärts durchströmt

In der **Abbildung 10a** ist eine abwärts durchströmte einschichtige GAK-Filtration dargestellt. Der Filtrationsprozess, vor allem bei hydraulisch offenen Filtern, wird nur vom hydrostatischen Druck der Filterüberstauhöhe getrieben. Die Filterdüsen, die sich unter dem Filterbett befinden, kommen nur mit dem filtrierten Abwasser in Berührung. Ein Verstopfen ist daher praktisch nicht möglich [10].

Das GAK-Filterbett muss nach der maximalen Beladung mit Feststoffen mittels Rückspülung gereinigt werden. Die Elimination der Spurenstoffe erfolgt durch die Adsorption an die granulierte Aktivkohle. Durch die Rückspülung ist dieser Prozess nicht reversibel [10]. Ist die Abscheideleistung durch den GAK-Filter nicht mehr ausreichend, muss die erschöpfte granulierte Aktivkohle ausgetauscht werden. Diese granulierte Aktivkohle kann der Reaktivierung zugeführt und wiederverwendet werden [8].

Durch die Filterrückspülung ordnen sich die einzelnen Körner der granulierten Aktivkohle neu im Filterbett an. Dabei verteilen sich die Körner mit größerem Durchmesser weiter unten und die kleineren Körner vermehrt oben im Filterbett. Bei hohen Konzentration von abfiltrierbaren Stoffen bildet sich im oberen Filterbett schnell ein Filterkuchen aus. Dies hat häufigere Rückspülungen und demzufolge verkürzte Filtrationsintervalle zur Folge [10].

In der **Abbildung 10b** wird eine aufwärts durchströmte einschichtige GAK-Filtration gezeigt. Im Zuge der Rückspülung erfolgt das eben beschriebene Filtrationsverhalten. Die Strömungsrichtung des zu filtrierenden Wassers verläuft jedoch von unten nach oben und kann einen besseren Raumfiltrationseffekt sowie ein längeres Filtrationsintervall erzielen als mit einem abwärts durchströmten GAK-Filter (feine GAK-Körner sind oben). Jedoch besteht eine potentielle Verstopfungsgefahr der Filterdüsen durch Feststoffe aus der Nachklärung bei der Durchströmung von unten [10].

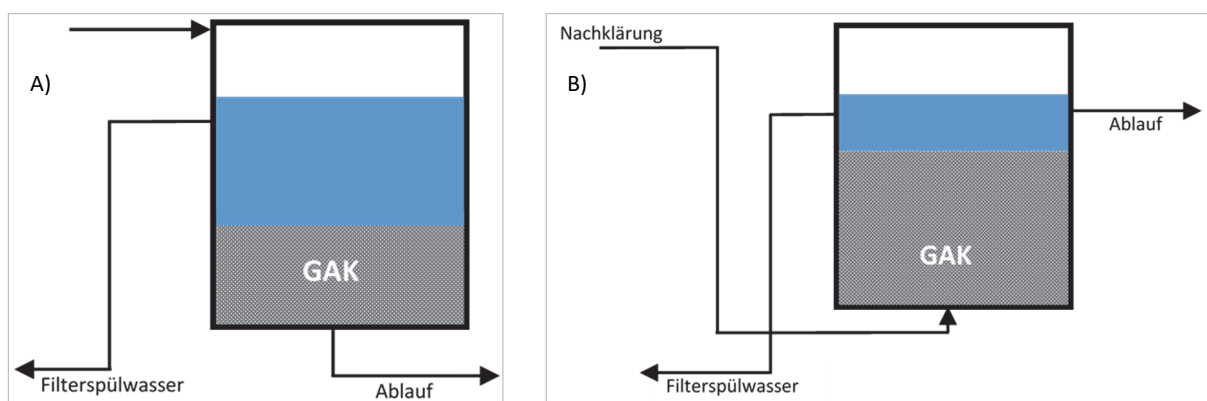
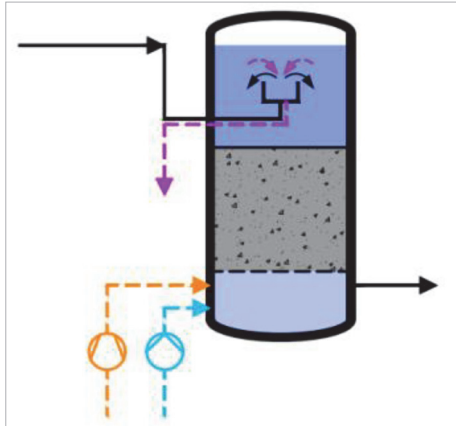


Abbildung 10: GAK-Filtrationsstufe: A) abwärts durchströmt und B) aufwärts durchströmt (verändert nach [10])

Verfahrensoption 2: GAK-Filtration im Druckfilter

Die GAK-Filtration im Druckfilter (vgl. **Abbildung 11**) ist ein bewährtes und betriebssicheres Verfahren in vielen Bereichen der Wasseraufbereitung. Das GAK-Filterbett wird mit Pumpendruck durchströmt. Dadurch können größere Schichthöhen und höhere Filtergeschwindigkeiten gewählt werden.



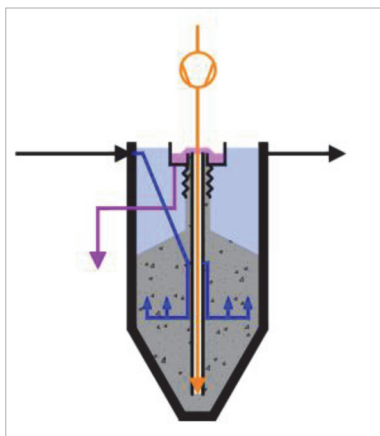
Die Druckfilter werden in der Regel abwärts durchströmt und können eine höhere Feststoffbeladung erzielen, ohne die Filtrationsintervalle zu verkürzen [10].

Eine Durchströmung mehrerer Filtereinheiten in Reihe wird durch den Pumpendruck ermöglicht. Dies führt erfahrungsgemäß zur Trennung von Feststoffabscheidung und Adsorption in zwei aufeinander folgenden Verfahrensstufen. Erste Anlagen dieser Variante befinden sich bereits in Bau und in Betrieb [10].

Abbildung 11: GAK-Filtrationsstufe im Druckfilter, abwärts durchströmt (verändert nach [12])

Verfahrensoption 3: Kontinuierlich betriebene GAK-Filtration

In der **Abbildung 12** ist das Schema eines kontinuierlich betriebenen GAK-Filters dargestellt. Hier wird im unteren Drittel der Filtereinheit innerhalb der GAK-Schüttung das zu filtrierende Abwasser über ein Verteilungssystem in den GAK-Filter gegeben. Während das zu filtrierende Abwasser von unten nach oben durch die GAK-Schüttung strömt, wandert das GAK-Korn im Gegenstrom zur trichterförmigen Spitze der Filtereinheit nach unten. Dort wird es in einem Steigrohr durch den Eintrag von Luft abgezogen und vom Luft-Wassergemisch in eine spezifische Waschzelle geführt. Von Feststoffen befreit, fällt die granulierte Aktivkohle von oben wieder auf die GAK-Schüttung. Das mit Feststoffen belastete Spülwasser wird abgeleitet und in die biologische Stufe zurückgeführt [10].



Zum Zwecke der Spülung muss der Filtrationsprozess nicht unterbrochen werden. Die Rückspülung erfolgt kontinuierlich, kann aber auch zum Sparen von Energie und Wasser unterbrochen werden.

Durch die Bewegung des Filterbettes entsteht keine Schichtung der granulierten Aktivkohle, wie das bei den vorher beschriebenen diskontinuierlich betriebenen GAK-Filtern der Fall ist. Im bewegten Filterbett wird die granulierte Aktivkohle gleichmäßiger beladen. Die adsorptive Entnahme von Spurenstoffen und die Filtration von Feststoffen sind in einer verfahrenstechnischen Einheit möglich [10].

Abbildung 12: Verfahrensschema eines kontinuierlich betriebenen GAK-Filters (verändert nach [12])

Betriebliche Auswirkungen beim Einsatz von Granulierter Aktivkohle

Die Leistungsfähigkeit der Spurenstoffelimination bei der GAK-Filtration hängt von den betrieblichen Randbedingungen und den baulichen Strukturen der Kläranlage ab. Wichtige Faktoren sind die maximale Beschickung mit granulierter Aktivkohle, die Filterbetthöhe und die effektive Leerbettverweilzeit

(EBCT = Empty Bed Contact Time, min) [5]. Die EBCT ist die Aufenthaltszeit, die das Wasser als zu behandelndes Medium benötigt, um das vom GAK-Bett beanspruchte Volumen als leeres Volumen zu durchströmen [10]. Die GAK-Filter können mit einer Leerbettverweilzeit von 5 - 30 Minuten und einer Filtergeschwindigkeit von 5 - 15 m/h ausgelegt werden [4].

Eine Parallelschaltung von GAK-Filterzellen führt zu einer besseren Ausnutzung der verwendeten granulierten Aktivkohle. Bei einem zeitversetzten Filterbetrieb verlängert sich die Laufzeit jeder einzelnen Filterzelle. Nur der Filter mit der höchstbeladenen granulierten Aktivkohle wird sukzessiv gegen frische GAK ausgetauscht. Es ergibt sich eine höhere Beladung der einzelnen GAK-Filter und eine längere Standzeit der GAK-Schüttung [5, 10].

Der Vorteil bei der Anwendung von granulierter Aktivkohle ist, dass kein zusätzlicher Überschussschlamm anfällt und eine Zugabe von Fällmitteln sowie Flockungshilfsmitteln nicht erforderlich ist [5]. Werden die Eliminationsziele der organischen Spurenstoffe nicht mehr erreicht, ist die Adsorptionskapazität der granulierten Aktivkohle erschöpft. Beim Einsatz des Reaktivats müssen die entstandenen Verlustmengen von 10 - 20 % durch frische granulierten Aktivkohle ausgeglichen werden [4, 5, 10].

Probenahmestellen bei Adsorptionsverfahren

Die Stellen für die Probenahmen bei Adsorptionsverfahren sind in der **Abbildung 13** angezeigt, beispielhaft je ein Verfahren mit Pulveraktivkohle und granulierter Aktivkohle. Für den Nachweis der ausreichenden Entfernung der Spurenstoffe wird empfohlen, durchfluss- oder volumenproportionale Mischproben über eine Zeitdauer von mindestens 24 Stunden zu nehmen [1]. Die Aussagen zur Eliminationswirkung eines Verfahrens sollten auf dem Ergebnis von mehreren Probetagen beruhen [6].

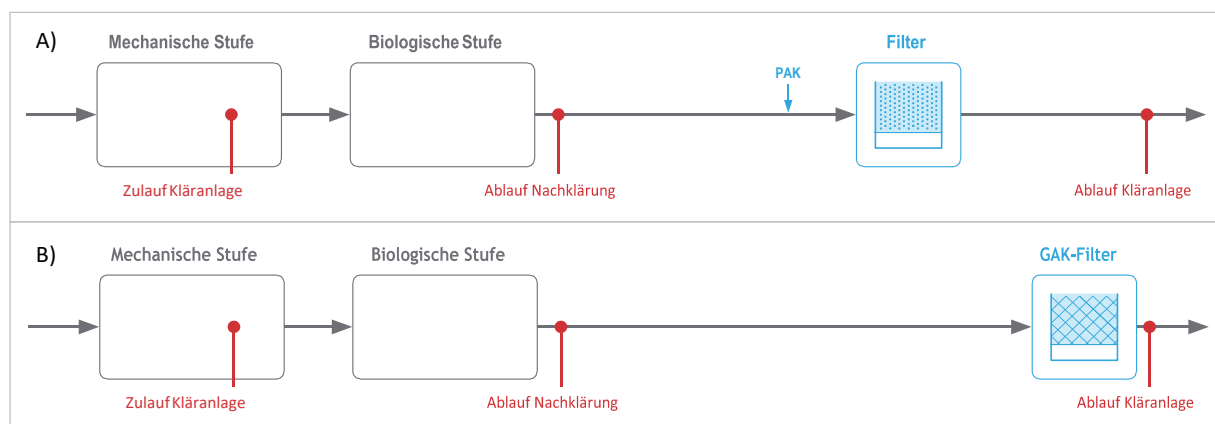


Abbildung 13: Probenahmestellen (rot) für Abwasseruntersuchungen auf Spurenstoffe A) im Verfahren der PAK-Dosierung vor einen Filter und B) im Verfahren der GAK-Filtration ohne Vorfilter (verändert nach [1])

3.3 Kombinationsverfahren aus Ozonung und Adsorptionsverfahren

Für die Elimination von Spurenstoffen kommen auf kommunalen Kläranlagen auch Kombinationsverfahren von Ozon und Aktivkohle zum Einsatz. In der **Abbildung 14** ist die Einbindung der Verfahren in den Fließweg der Kläranlage dargestellt [6].

Bei der Verfahrenskombination Ozonung und GAK-Filtration kommen vier Prozesse im Wesentlichen zum Tragen: 1. Oxidation von Abwasserinhaltsstoffen in der Ozonung (Transformation), 2. Adsorption im GAK-Filter (Entfernung), 3. biologischer Abbau von Abwasserinhaltsstoffen (Transformation) und 4. Feststoffrückhalt [10].

Bei der Verfahrenskombination Ozonung mit Dosierung der Pulveraktivkohle vor einen Filter finden diese Prozesse ebenfalls ihre Anwendung. Die Aktivkohle dient der weitergehenden Elimination von Spurenstoffen (Reduktion von Transformationsprodukten) und auch der Nachbehandlung des Abwassers [10].

Beide Verfahrenskombinationen sind bisher in pilot- oder großtechnischer Anwendung [1, 5, 10].

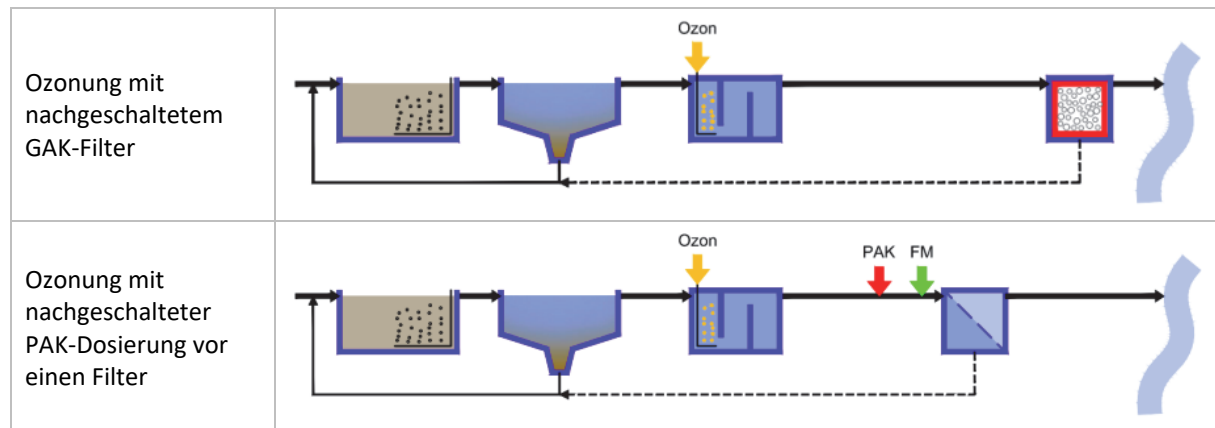


Abbildung 14: Verfahrensschemen zur gezielten Spurenstoffentfernung als Kombinationsverfahren (verändert nach [6])

4. Betrachtungen zu den Verfahren mit Ozon und Aktivkohle

Die bisherigen Erfahrungen und Erkenntnisse zu den Verfahren mit Ozon und Aktivkohle zeigen, dass mit beiden eine selektive Elimination von Spurenstoffen erreicht wird [5]. Mit jedem der beiden Betriebsmittel wird ein breites Stoffspektrum entfernt, wie die Gegenüberstellung der beiden Verfahren in **Abbildung 15** zeigt. Einige Spurenstoffe werden besser von Aktivkohle und andere besser mit Ozon aus dem zu reinigenden Abwasser beseitigt. Dies hängt letztendlich auch von der verwendeten Dosiermenge ab [7]. Dabei werden Eliminationen von teilweise über 90 % erzielt, jedoch werden einige Spurenstoffe selbst mit diesen Verfahren nicht wesentlich eliminiert [5].

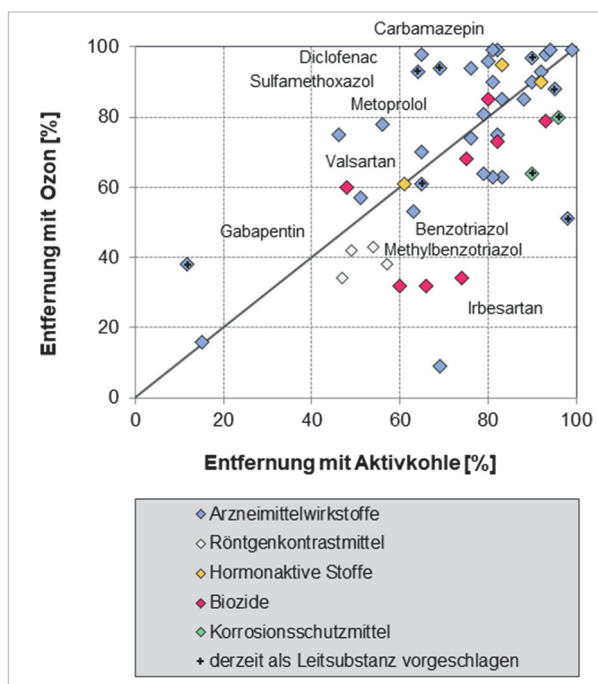


Abbildung 15: Gegenüberstellung der Entfernung von verschiedenen Einzelstoffen mit Aktivkohle und mit Ozon [7]

Bautechnische Gegebenheiten und betriebliche Randbedingungen einer Kläranlage bestimmen die Wahl eines bestimmten Eliminationsverfahrens. Viele Hauptkriterien und relevante verfahrensspezifische Aspekte müssen kommunale Kläranlagenbetreiber bei der Implementierung einer Spurenstoffelimination beachten und in die Entscheidungsfindung miteinbeziehen [5, 10]. Für eine bessere Orientierung, die diesen Prozess unterstützt, dient die folgende Übersicht mit den wichtigen Kriterien:

- Abwasserzusammensetzung
- angestrebte Reinigungsleistung
- positive Zusatzreinigungseffekte
- Neben-/Transformationsprodukte
- betrieblicher Aufwand
- Prozessstabilität
- vorhandene bau- und maschinentechnische Infrastruktur und deren Zustand
- Platzbedarf
- Erweiterungs-/Zukunftsfähigkeit
- Planungssicherheit durch Referenzen
- Wirtschaftlichkeit.

Bei Bedarf werden diese Kriterien konkretisiert und erhöhen damit deren Aussagekraft. Hier ist ein geeignetes Maß abzustimmen, da mit fortschreitendem Detailgrad auch der planerische Aufwand bei der Ausarbeitung der Verfahrensvarianten steigt. Eine Matrix zur multikriteriellen Bewertung von Verfahrensvarianten hat sich in der Praxis bewährt [10].

In der **Abbildung 16** sind nun die kommunalen Kläranlagen in Deutschland aufgeführt, die derzeit ein in Betrieb oder in der Planung befindliches Verfahren zur gezielten Spurenstoffentfernung haben. Eine Präferenz für ein bestimmtes Hauptverfahren ist nicht gegeben (**vgl. Abbildung 16 rechts**). Gegenwärtig sind zwar mehr als die Hälfte der Anlagen mit Verfahren zur Pulveraktivkohle ausgestattet, aber die Verfahren mit Ozon sowie GAK-Filtern werden in naher Zukunft ähnlich oft auf Kläranlagen anzutreffen sein [7].

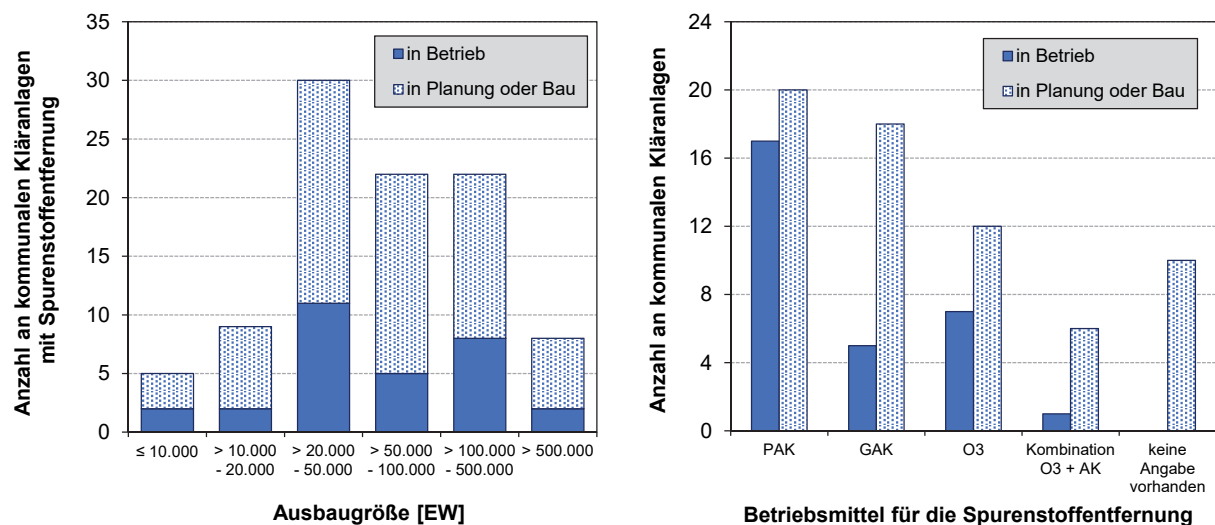


Abbildung 16: links: Ist-Situation in Betrieb und in Planung befindlicher kommunaler Kläranlagen mit einer gezielten Spurenstoffentfernung; rechts: Ist-Situation von angewandten Verfahren, Stand: 08/2020 [7]

4.1 Verfahrensanlagen in Deutschland und in der Schweiz

Einen Überblick über die Verfahrensanlagen zur gezielten Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland und in der Schweiz gibt die **Abbildung 17**. Darin sind die Verfahren mit Ozon, Pulveraktivkohle, granulierter Aktivkohle sowie Kombinationsverfahren eingezeichnet. Diese befinden sich entweder in Betrieb, in Planung/Bau oder als Versuchsanlage in Forschungsprojekten. Die nebenstehende Tabelle beinhaltet nur die kommunalen Kläranlagen, deren Verfahren zur Spurenstoffentfernung sich bereits dauerhaft in Betrieb befinden. Die entsprechende Ausbaugröße und der Einsatz des jeweiligen Betriebsmittels sind darin ebenfalls aufgeführt.

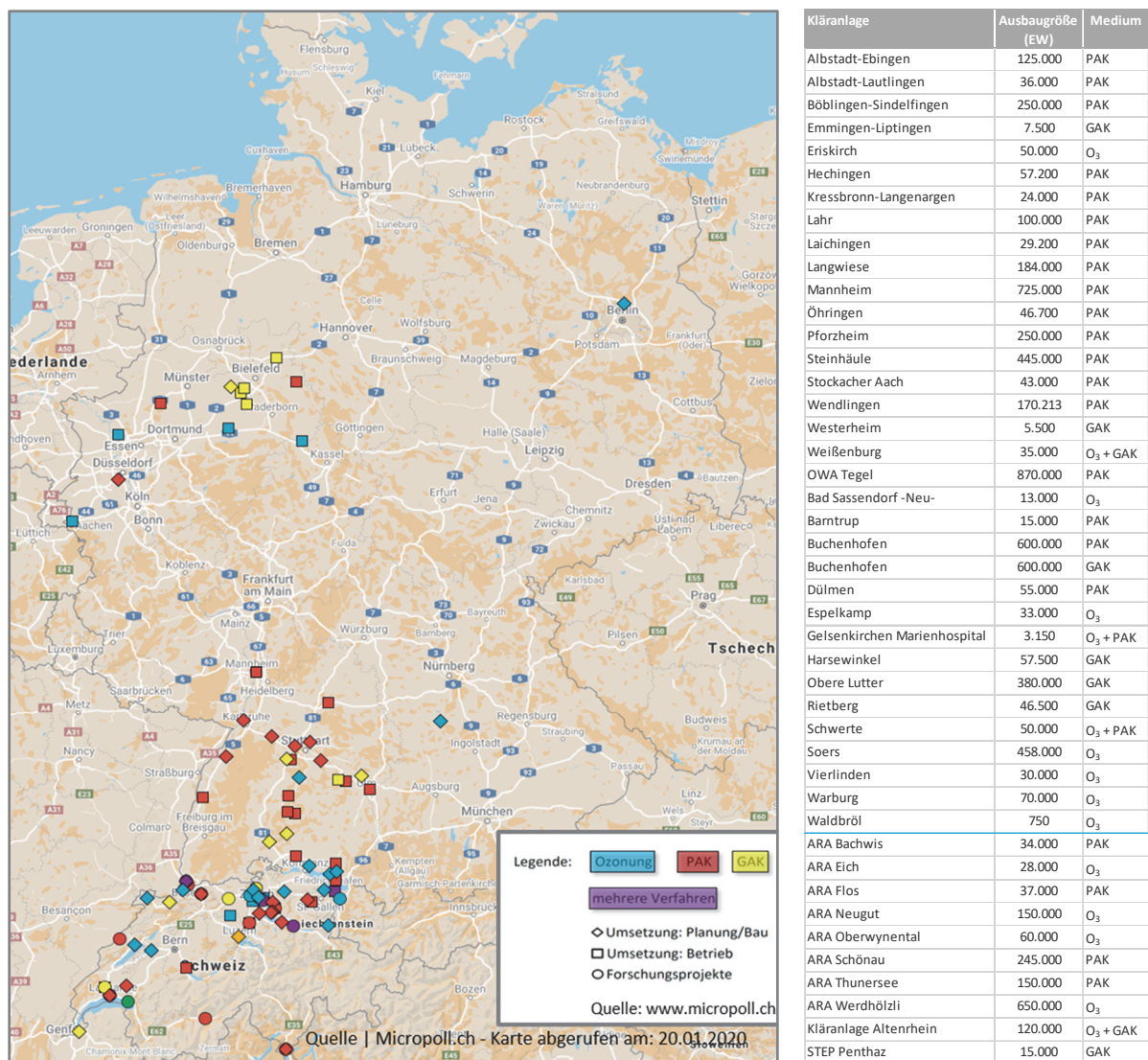


Abbildung 17: links: Überblick über kommunale Kläranlagen mit gezielter Spurenstoffentfernung für Deutschland und die Schweiz; rechts: Tabellenübersicht über kommunale Kläranlagen, deren Spurenstoffentfernung dauerhaft in Betrieb sind [13, Steffen Metzger]

4.2 Kosten der gezielten Spurenstoffelimination

In Bezug auf Verfahren zur Ozonung und Aktivkohleadsorption sind vielfältige Daten über deren Effizienz und Kosten vorhanden. Die Entscheidung für das passende Verfahren hängt von verschiedenen Bedingungen ab [5]. Einfluss auf die Kosten hat z.B. die Baugrundbeschaffenheit, die Flächenverfügbarkeit, die Abwassermatrix und die Anlagenauslegung auf Voll- oder Teilstrom. Die Kosten aus der

vorliegenden **Abbildung 18** wurden auf der Basis bereits realisierter Anlagen in der Schweiz, Süddeutschland und Nordrhein-Westfalen vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW erstellt und beinhalten die Komponenten, die für den Betrieb der Verfahrenstechnik notwendig sind. Es zeigt sich die Abhängigkeit der spezifischen Jahreskosten (netto) von der Anschlussgröße der Kläranlagen. Je größer eine Kläranlage ist, desto geringer sind die spezifischen Jahreskosten je m³ behandelten Abwassers [4].

Im Wesentlichen werden die Verfahren zur Spurenstoffelimination von den anteiligen Betriebskosten und hier maßgeblich von den Verbrauchsmitteln (Reinsauerstoff, Aktivkohle, Flockungshilfsmittel, Fällmittel u.a.) beeinflusst [5].

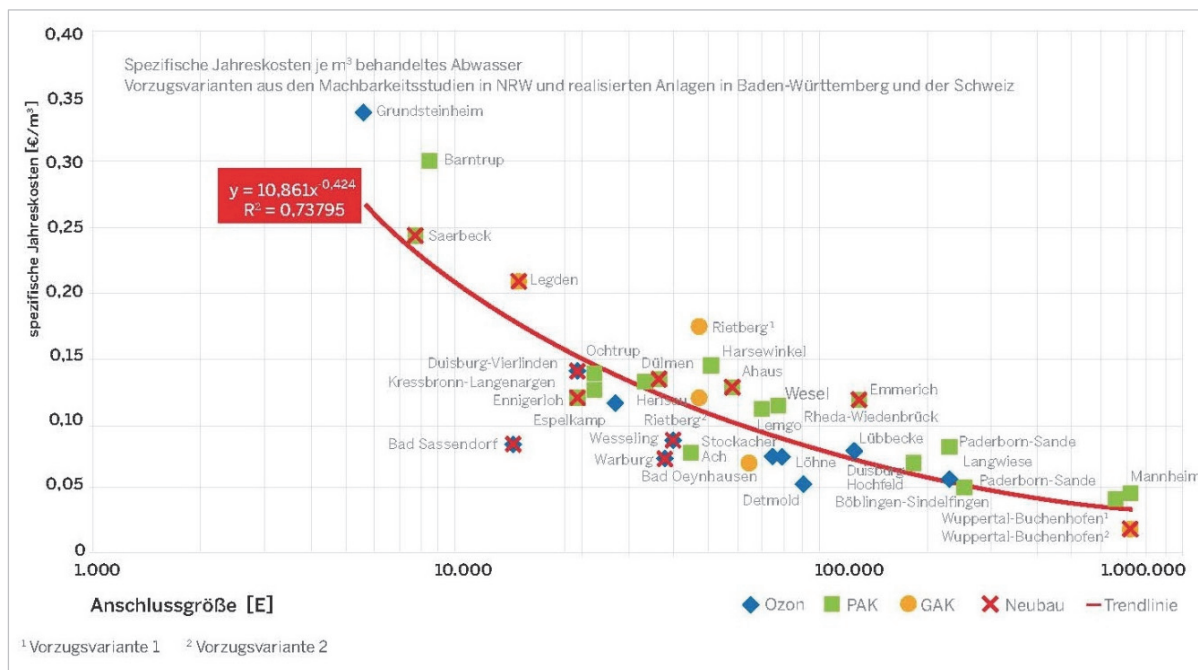


Abbildung 18: Spezifische Jahreskosten je m³ behandeltem Abwasser für Ozonung und Aktivkohleabsorption, Stand 2016 [4]

5. Übersicht zu den Informationsquellen

Der aktuelle Stand zu Verfahren der Spurenstoffelimination und deren Umsetzung sind auf den nachfolgenden Plattformen und in den DWA-Themen verfügbar (vgl. **Tabelle 3**).

Tabelle 3: Informationsquellen zu Spurenstoffeliminationsverfahren

Plattformen	DWA-Themenbände
 KOM S Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg: www.koms-bw.de	DWA-Themen (April 2015): Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen
 Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW: www.kompetenzzentrum-mikroschadstoffe.de	DWA-Themen (Januar 2017): Anthropogene Spurenstoffe, Krankheitserreger und Antibiotikaresistenzen im Wasserkreislauf - Relevanz, Monitoring und Eliminierung
 VSA VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“: www.micropoll.ch	DWA-Themen (Mai 2019): Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung - Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte

6. Fazit

Eine effiziente Entfernung von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen kann durch den Einsatz von weitergehenden Technologien wie Ozonung und Aktivkohleadsorption erreicht werden. Grundlagen, Verfahrensoptionen sowie die Vor- und Nachteile der verschiedenen Technologien wurden in den entsprechenden Abschnitten kurz beschrieben. Jede Kläranlage ist jedoch speziell und daher ist die Auswahl der optimalen Technologie zur Spurenstoffelimination von vielen Kriterien und Variablen abhängig. Neben Bau- und Betriebskosten sowie verfügbaren Strukturen auf den Kläranlagen können auch die gesetzlichen Randbedingungen und die Auswahl der zu reduzierenden Spurenstoffe (API's) relevant sein [14].

In den Leitlinien des CWPharma-Projektes werden die folgenden vier Module der **Abbildung 19** als Leitfaden für eine erfolgreiche Implementierung und den Betrieb einer weitergehenden Abwasserbehandlungsstufe (Ozonung und Aktivkohleadsorption) empfohlen.

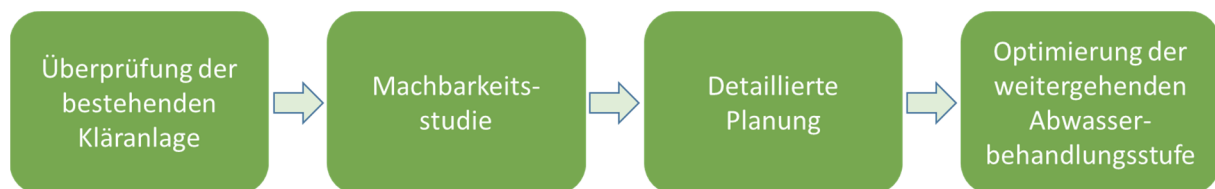


Abbildung 19: Vier Module für eine erfolgreiche Implementierung und den Betrieb einer weitergehenden Abwasserbehandlungsstufe (verändert nach [14])

Vor der Durchführung einer Machbarkeitsstudie und einer detaillierteren Planung sollte eine kurze *Überprüfung der bestehenden Kläranlage* (**Modul 1**) durchgeführt werden. Hier werden die Gesamtziele der weitergehenden Abwasserbehandlungsstufe definiert. Die potenziellen Hindernisse werden identifiziert und damit ggf. bestimmte Technologien bereits ausgeschlossen. Es wird der Bedarf an zusätzlichen Daten und Überwachungskampagnen ermittelt, die für eine Machbarkeitsstudie erforderlich sind.

Der Check der bestehenden Kläranlage kann nach den folgenden Punkten bewertet werden:

Festlegung der Gesamtziele der weitergehenden Abwasserbehandlungsstufe

- Sofern die Ziele nicht von der zuständigen Behörde definiert werden, kann der Schwerpunkt z.B. auf der Reduzierung der gesamten Spurenstoffemissionen aus Kläranlagen, auf Oberflächenwasser oder auf der Sicherung von Trinkwasserquellen liegen. Mögliche Synergien der weitergehenden Abwasserbehandlungsstufe mit anderen Zielen der Kläranlage (z.B. Verringerung der Phosphor-Emission, CSB-Emission, Desinfektion, Schwermetalle) sollten überprüft werden.

Überprüfung der Verfügbarkeit von Wasserqualitätsparametern

- Relevante und wichtige Parameter sind DOC, Nitrit, Bromid und suspendierte Feststoffe am Zulauf der weitergehenden Abwasserbehandlungsstufe.

Identifikation möglicher Hindernisse

- Ein Nachteil kann die gewünschte Entsorgung von Überschussschlamm in die Landwirtschaft sein (bei Pulveraktivkohle muss der Überschussschlamm verbrannt werden).
- Eine erhöhte Bromidkonzentration ($> 150 \mu\text{g/l}$) kann das Risiko einer erhöhten Bromatbildung bei einer Ozonung darstellen. In diesem Fall kann eine Verfolgung der Bromidquellen im Einzugsgebiet der Kläranlage erfolgen, um die Hotspots für Bromidemissionen zu identifizieren und mögliche Strategien zur Minderung zu erarbeiten.

- Eine erhöhte Nitritkonzentration verursacht einen zusätzlichen Bedarf an Ozon.
- Erhöhte DOC-Konzentrationen führen zu höheren Dosierungsmengen von Pulveraktivkohle und Ozon. Wenn die Kläranlage einen hohen Anteil an industriellem Abwasser aufweist, sollte eine Vorbewertung der lokalen Wassermatrix (z.B. Labortests) durchgeführt werden.
- Nur unzureichend arbeitende Kläranlagen können eine erhöhte Feststoff-Konzentration verursachen und die zukünftigen weitergehenden Abwasserbehandlungsstufen beeinflussen (z.B. häufigeres Spülen von GAK-Filtern, erhöhte Dosierungsmengen von Ozon und Pulveraktivkohle).

Identifizierte Hindernisse dürfen nicht automatisch zum Ausschluss der betroffenen Technologien führen, sondern können bei Bedarf ein Ausgangspunkt für detailliertere Untersuchungen zur Überwindung dieser Hindernisse sein.

Basierend auf den Überlegungen und Bewertungen des Moduls „Überprüfung der bestehenden Kläranlage“ kann eine *Machbarkeitsstudie* (**Modul 2**) durchgeführt werden. Ziele der Machbarkeitsstudie sind die Bewertung der Durchführbarkeit der Verfahrenstechnologien zur gezielten Spurenstoffentfernung, die Abschätzung der Kosten für deren Bau und Betrieb sowie die Bewertung verschiedener Szenarien.

Bei der Auswahl und Entscheidung für das optimale Verfahren zur gezielten Spurenstoffelimination sollten die Kläranlagenbetreiber nicht nur die Investitions- und Betriebskosten berücksichtigen. Kriterien wie Erfahrungen mit der entsprechenden Technologie, Platzbedarf, Wartungsaufwand, erforderliche Qualifikation des Personals und ökotoxikologische Untersuchungen sind ebenfalls relevant.

Nach dem Abschluss der Machbarkeitsstudie und der Auswahl des Verfahrens wird eine *detaillierte Planung* (**Modul 3**) empfohlen, um die erforderlichen Ausschreibungsunterlagen zu erstellen. Ziel dieser Phase ist es, Unsicherheiten in Bezug auf die endgültige Gestaltung zu reduzieren und ausführliches Wissen für die Verfahrenstechnologie aufzubauen.

Nach dem Bau und der Inbetriebnahme des Verfahrens zur gezielten Spurenstoffentfernung können verschiedene Aspekte bewertet werden, um diese *weitergehende Abwasserbehandlungsstufe zu optimieren* (**Modul 4**) und eine stabile Entfernung der organischen Spurenstoffe aufrechtzuerhalten [14].

Insgesamt hat das **CWPharma-Projekt** die Kenntnisse zur Entfernung von aktiven pharmazeutischen Wirkstoffen sowie ökotoxikologische Tests weiterentwickelt und sowohl technische als auch nicht-technische Empfehlungen gegeben. Zu diesen Empfehlungen gehören unter anderem Maßnahmen zur Vermeidung und Reduzierung von API's, Rückhaltesysteme von Human- und Tierarzneimitteln, gesellschaftliche Sensibilisierung, Umweltüberwachungssysteme, nationale Wissensplattformen und gezielte Forschungsprojekte.

Weitere Informationen und Publikationen der Ergebnisse zum CWPharma-Projekt finden Sie unter:

<https://www.cwpharma.fi/en-US> und <https://www.dwa-no.de/de/cwpharma.html>.

Literaturverzeichnis

- [1] KOM-S BW (2018): Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg - Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination, *Hrsg. Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg*
- [2] KOM-M NRW (2015): Mikroschadstoffentfernung machbar? - Wesentliche Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination, mit aktualisierter Stoffliste vom 01.09.2016, *Hrsg. ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW*
- [3] Jekel, M.; Dott, W. (2013): Leitfaden - Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf - Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“, *Bericht zum BMBF-Vorhaben RiSKWa, FKZ 02WRS1271*
- [4] KOM-M NRW (2016): Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination, 2. Auflage, *Hrsg. ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW*
- [5] DWA-Themen T3/2015: Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen, *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef*
- [6] DWA-Fachausschuss KA-8 (2020): Analytik und Betriebsdokumentation bei Verfahren zur gezielten Spurenstoffentfernung - Empfehlungen für einen systematisierten Verfahrensvergleich bezüglich Spurenstoffentfernung, Nebenprodukten und Desinfektion, *Korrespondenz Abwasser, Abfall 2020, 67 (10), 754 - 768*
- [7] DWA-Fachausschuss KA-8 (2020): Statusbericht - Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland, *Korrespondenz Abwasser, Abfall 2020, 67 (10), 769 - 779*
- [8] Pinnekamp, J.; Letzel, M.; Palmowski, L. (2015): RiSKWa-Leitfaden - Begriffe und Definitionen zu ausgewählten Technologien zur Elimination von Spurenstoffen und Krankheitserregern aus Abwasser - Ergebnisse des Querschnittsthemas „Abwassertechnik“, *Bericht zum BMBF-Vorhaben RiSKWa, FKZ 02WRS1271*
- [9] Stapf, M.; Schumann, P.; Völkel, J.; Miehe, U. (2017): Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon, *Hrsg. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH*
- [10] DWA-Themen T1/2019: Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung - Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte, *Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef*
- [11] DWA-M 285-2 (2020): Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen - Teil 2: Einsatz von Aktivkohle - Verfahrensgrundsätze und Bemessung, *Gelbdruck, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. Hennef*
- [12] Benstöm, F.; Metzger, S. (2019): Einsatz granulierter und pulverisierter Aktivkohle auf Kläranlagen, *DWA-Seminar: Weitergehende Abwasserreinigung, 7.11.2019 Göttingen*
- [13] Metzger, S. (2020): Persönliche Mitteilung am 25.08.2020 zur Übersichtskarte der Verfahrensanlagen und Betriebsmitteln
- [14] Stapf, M.; Miehe, U.; Bester, K.; Lukas, M. (2020): Guideline for advanced API removal. CWPharma project report for GoA3.4: Optimization and control of advanced treatment. Zenodo. <http://doi.org/10.5281/zenodo.4305935>

Publikationen der Ergebnisse und weitere Informationen zum
CWPharma-Projekt finden Sie unter:

<https://www.cwpharma.fi/en-US>

<https://www.dwa-no.de/de/cwpharma.html>



Partners

