

Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt

**Elimination von Arzneimitteln und organischen
Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und
innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren
Vergabenummer 08-058/1**

**Abschlussbericht zur Phase 2
(Januar 2012 bis Juni 2013)**

**„Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen
Kläranlagen“**

gerichtet an das

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



Projektteam



Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
und Umwelttechnik



Abteilung für Hygiene, Sozial- und
Umweltmedizin



Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	IV
Kurzdarstellung	1
1. Einleitung	5
2. Zusammenfassung der ersten Projektphase	8
3. Untersuchungsziele der zweiten Projektphase	22
3.1 Zielsetzung und Ergebnisse der Voruntersuchungen	22
3.1.1 Charakterisierung der Abwässer für die Ozonierung	22
3.1.2 Potenzielle Auswirkung auf den Belebtschlamm durch Pulveraktivkohle- bzw. Ozonbehandlung im Rezirkulationsbetrieb	24
3.2 Zielsetzung der großtechnischen Untersuchungen.....	32
4. Beschreibung der großtechnischen Versuchsanlagen	34
4.1 KA Bad Sassendorf	34
4.2 KA Schwerte	38
4.3 KA Duisburg-Vierlinden	42
4.4 Allgemeine Methodik und Vorgehensweise	51
5. Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen	56
5.1 Ergebnisse der oxidativen Spurenstoffelimination	56
5.1.1 KA Bad Sassendorf	56
5.1.2 KA Schwerte	64
5.1.3 KA Duisburg-Vierlinden	91
5.2 Ergebnisse der kombinierten Ozonierung und Pulveraktivkohleadsorption im großtechnischen Betrieb	118
5.2.1 Kombinierte oxidative (2 bzw. 5 mgO ₃ /L) und adsorptive (5 mgPAK/L) Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb.....	118
5.2.2 Kombinierte oxidative (2 mgO ₃ /L) und adsorptive (10 mgPAK/L) Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb	120
5.3 Ergebnisse der Simulationsstudien	125
5.3.1 CFD-Simulation.....	125

5.3.2	SIMBA-Simulation des Rezirkulationsbetriebes.....	158
5.4	Ergebnisse der hygienischen Untersuchungen.....	169
5.4.1	KA Duisburg-Vierlinden	171
5.4.2	KA Bad Sassendorf	173
5.4.3	KA Schwerte	176
5.5	Ergebnisse des Intensivmonitoring der Demonstrationsphasen	183
5.5.1	Ergebnisse der KA Schwerte.....	185
5.5.2	Ergebnisse der KA Bad Sassendorf	186
5.5.3	Ergebnisse der KA Duisburg-Vierlinden	188
5.5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse des Demonstrationsbetriebs	190
5.5.5	Auswahl von Leitparametern für zukünftige Projekte	192
5.6	Anlagenübergreifende Bewertung der Eliminationsleistungen	196
5.6.1	Oxidationsverfahren	198
5.6.2	Adsorptionsverfahren	201
5.6.3	Kombiniertes oxidatives und adsorptives Verfahren	203
5.6.4	Einfluss der vorgeschalteten Kläranlage.....	206
6.	Vorgaben für die Bemessung, Planung und den Betrieb	211
6.1	Grundlagenermittlung.....	211
6.1.1	Behandlungswassermenge	211
6.1.2	Abwassercharakterisierung	213
6.1.3	Planerische Hinweise	216
6.2	Bemessungshinweise für die Abwasserozonierung	219
6.2.1	Reaktorvolumen	219
6.2.2	Auslegung des Ozoneintrags	223
6.3	Anlagendesign der Abwasserozonierung	226
6.3.1	Geometrie	226
6.3.2	Eintragungssystem.....	226
6.3.3	Kühlung.....	227
6.3.4	Messtechnik	228

6.3.5	Offgassystem	229
6.3.6	Arbeitssicherheit.....	229
7.	Kosten/Effektivitätsbetrachtung	231
7.1	Methodik	231
7.2	KA Schwerte	236
7.3	KA Bad Sassendorf.....	242
7.4	KA Duisburg-Vierlinden.....	246
8.	Bewertung der Möglichkeiten zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen	249
9.	Öffentlichkeitsarbeit	252
10.	Kapitelbearbeitung	254
11.	Literaturverzeichnis	255
12.	Anhang	264
	Anhang 3.1.2	265
	Anhang 5.1.2	267
	Anhang 5.1.3	278
	Anhang 5.2	291
	Anhang 5.3.1	294
	Anhang 5.4	301
	Anhang 5.5	304
	Anhang 7.2	327
	Anhang 7.3	337
	Anhang 7.4	340
	Anhang 9	341

Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
ADHS	Aufmerksamkeitsdefizit-/Hyperaktivitätsstörung	
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	g/L
AHTN	Tonalid (Moschusduftstoff)	
Arge	Arbeitsgemeinschaft	
ASM ³	Activated Sludge Model No. 3	
AVT	Aachener Verfahrenstechnik der RWTH Aachen	
BB	Belebungsbecken	
BET	Brunauer, Emmett, Teller	
BioStoffV	Biostoffverordnung	
CFD	Computational Fluid Dynamics	
CO ₂	Kohlendioxid	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/L]
DNA	Desoxyribonukleinsäure	
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)	[mg/L]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.	
E	Einwohner	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure	
EW	Einwohnerwerte	
F	Flüssigphase	
FWZ	Fremdwasserzuschlag	
G	Gasphase	
GenTSV	Gentechnik-Sicherheitsverordnung	
GV	Glühverlust	
GVO	Gentechnisch veränderter Organismus	
HHCB	Galaxolid (Moschusduftstoff)	
HRT	Durchflusszeit (Hydraulic Retention Time)	[min]
IPK	Leibniz-Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung	
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen	
ISAH	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Leibniz Universität Hannover	
ISV	Schlammindex	[mL/g]
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.	
IWA	International Water Association	
JAM	Jahresabwassermenge	
K	Freundlich-Koeffizient	
KA	Kläranlage	-
KBE	Koloniebildende Einheit	[n]
KL	Kooperationslabor Ruhrverband / Emschergenossenschaft & Lippeverband	-
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	-
LC	Flüssigchromatographie (liquid chromatography)	
Abschlussbericht	„Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“	

LOX	Liquid Oxygen	-
LV	Lippeverband	
MID	Magnetisch-induktive Durchflussmessung	-
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	
m_{PAK}/m_{bS}	Massenverhältnis Pulveraktivkohle zu belebtem Schlamm	-
MS	Massenspektrometrie	-
MW	Mittelwert	
NDIR	nichtdispersiver Infrarot-Absorptionsanalysator	-
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff	[mg/L]
NO _x -N	Nitrat- und Nitritstickstoff	[mg/L]
O ₃	Ozon	-
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt	[g oTS/L]
PAC	Polyaluminiumchlorid	
PAK	Pulveraktivkohle	
PFOA	Perfluorooctansäure (perfluoriertes Tensid)	
PFOS	Perfluorooctansulfonat (perfluoriertes Tensid)	
PNEC	Predicted No Effect Concentration	
P _{ges.}	Gesamtphosphor	[mg/L]
Q _m	Mischwasserzufluss	[m ³ /h],[L/s]
ppm	parts per million	
Q _t	Trockenwetterzufluss	[m ³ /h],[L/s]
RKM	Röntgenkontrastmittel	
RLS	Rücklaufschlamm	
RNA	Ribonukleinsäure	
RV	Ruhrverband	
RW	Regenwetter	-
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	[1/m]
SD	Standardabweichung	
SF	Sandfang	
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung	
T	Temperatur	[°C]
TCP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Flammschutzmittel)	
TN _b	Gesamt gebundener Stickstoff	[mg/L]
TRBA	Technische Regeln für Biologische Arbeitsstoffe	
TS	Trockensubstanzgehalt	[g TS/L]
ÜSS	Überschussschlamm	
UQN	Umweltqualitätsnorm	
V	Volumenstrom	[m ³ /h],[L/s]
V _{BB}	Volumen Belebungsbecken	[m ³]
V _{NK}	Volumen Nachklärung	[m ³]
V _{O3}	Volumen Kontaktreaktor (Ozonierung)	[m ³]
VE	Versuchseinstellung	
VIRADEL	Virus adsorption and elution	
VSV	Vergleichsschlammvolumen	[mL/L]
WBD	Wirtschaftsbetriebe Duisburg AöR	
Z _{spez.}	Spezifische Ozonzehrung	[mgO ₃ / mgDOC]

Kurzdarstellung

In der hier dargestellten Phase 2 der Untersuchungen (Januar 2012 bis Juni 2013) wurden die weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination auf den Kläranlagen Bad Sassendorf (nachgeschaltete Ozonierung: „Ozon“), Duisburg-Vierlinden (nachgeschaltete Ozonierung: „Ozon“) und Schwerte (PAK- und/oder Ozon-Dosierung beim Verfahren der „Dynamischen Rezirkulation“: „Rezi-PAK“, „Rezi-Ozon“, „Rezi-Ozon-PAK“) im großtechnischen Betrieb weiter untersucht. Die Arbeiten bauen auf der Phase 1 (Juli 2010 bis Juni 2011) auf [<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm>]. Wesentliche Zielsetzung der Phase 2 war die Weiterentwicklung der Verfahrenstechniken für eine verbesserte Bewertung der sogenannten „4. Reinigungsstufe“ als Handlungsoption zur Reduktion anthropogener Spurenstoffe im Wasserkreislauf. Dabei lag das Augenmerk insbesondere bei den erreichbaren Eliminationsleistungen, den Möglichkeiten der Steuerung bzw. Regelung, der Verbesserung des Ozoneintrags sowie der Minimierung des Energieverbrauchs, der Wirkung nachgeschalteter Stufen bei der Ozonierung (Wirbelbettreaktor, Schönungsteiche) und den Kostenstrukturen von Bau und Betrieb der errichteten Anlagen. Auf der Grundlage dieser Erfahrungen wurden Empfehlungen zur Bemessung, zu Planung, Bau und Betrieb derartiger Anlagen erarbeitet. Die Öffentlichkeitsarbeit und Kommunikation von (Zwischen-)Ergebnissen waren ein zentraler Bestandteil des Projektes.

Der Betrieb der großtechnischen Versuchsanlagen auf den Kläranlagen Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden und Schwerte und die begleitenden Untersuchungen ergaben im Ergebnis folgende wesentliche Erkenntnisse:

Modelle zur Beschreibung der Verfahren und Vorgänge (Strömungssimulation CFD und dynamische Stoff-Modellierung) wurden weiterentwickelt und angewendet. Hieraus ergeben sich, z. B. Hinweise zur Entwicklung sinnvoller Strategien zur Probenahme im Rahmen der (Selbst-) Überwachung. Mit den Strömungssimulationen ließen sich Verbesserungsmöglichkeiten für die Gestaltung der Eintragungssysteme und Reaktoren ableiten. Bei Kenntnis der stoff-spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon lassen sich Ablaufkonzentrationen dieser Stoffe im Modell abbilden.

Die mikrobiologischen Untersuchungen des Abwassers zeigten, dass sowohl die Ozonierung als auch der Einsatz von PAK, mit dem primären Ziel der Spurenstoffelimination und entsprechend kurzen Kontaktzeiten bzw. Expositionszeiten des Ozons, keinen wesentlichen Beitrag zur Hygienisierung des Abwassers lieferten. *E. coli* wurde bei der hier betriebenen Ozonierung lediglich um $1,0 \log_{10}$ (Bad Sassendorf) bzw. $1,5 \log_{10}$ (Duisburg-Vierlinden),

enterale humanpathogene Viren, quantifiziert als virale DNA, um maximal $3,0 \log_{10}$ ($0,1-3,0 \log_{10}$) reduziert. Die Reduktionsraten im Schönungsteich waren mit $1,7-2,3 \log_{10}$ für Bakterien höher als im eigentlichen Klärprozess, so dass im Ablauf des Schönungsteiches nur noch geringe Konzentrationen ($0-75 \text{ KBE}/100 \text{ ml}$) gemessen wurden.

Durch weitergehende labortechnische Untersuchungen sowie begleitende Untersuchungen des großtechnischen Betriebs konnte ausgeschlossen werden, dass bei der Ozonzugabe im Verfahren der „Dynamischen Rezirkulation“ eine Schädigung des belebten Schlammes durch Rückführung des ozonierten Abwassers oder durch PAK-Anreicherung im belebten Schlamm im Belebungsbecken zu besorgen ist. Dies zeigten sowohl die mikroskopischen Untersuchungen als auch die Ermittlung der Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung des belebten Schlammes der biologischen Stufe.

Die Dosierung von Ozon erfolgt sowohl beim nachgeschalteten Verfahren als auch bei der „Dynamischen Rezirkulation“ vorzugsweise als mengenproportionale Zugabe mit fest vorgegebenen Dosieraten (mgO_3/L). Sowohl die Dosierung in Abhängigkeit der Online-Ozon-, Östrogenitäts- oder SAK-Messung als Steuerung/Regelung als auch nach der Restozonkonzentration im Offgas erwiesen sich als unpraktikabel (Unterschreitung des Messbereichs an der Messstelle bzw. unsichere Online-Ergebnisse, undefinierte Massenströme („Tankatmung“)) oder als kritisch im Betrieb (hoher Wartungsaufwand). Die Online-DOC-Messung zeigte sich als handhabbar, hinsichtlich des Gesamtaufwands aber als unverhältnismäßig. Signifikante Verbesserungen gegenüber der mengenproportionalen Zugabe wurden insgesamt nicht festgestellt.

Die Eliminationsleistungen bzw. erreichbaren Ablaufkonzentrationen bei den Verfahren für die ausgewählten Spurenstoffe erwiesen sich als streng stoff- und dosierspezifisch. Es wurde eine regelbasierte Auswertung entwickelt, welche für jedes Verfahren die Dosierstufen

- Basisdosierung
- Mittlere Dosierung
- Hochdosierung

unterscheidet. Die Eliminationsleistung steigt mit zunehmender Dosierung deutlich an: bei der nachgeschalteten Ozonierung („Ozon“) für gut oxidierbare Stoffe (Diclofenac, Carbamazepin) von 75 auf etwa 95 %, für mäßig oxidierbare Stoffe (Metoprolol) von 30 auf 90 % - allerdings nicht für schlecht oxidierbare Stoffe (Amidotrizoesäure, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP)), die praktisch nicht weiter eliminiert wurden; diese Werte beziehen sich auf den Bilanzraum Ablauf Nachklärung/Ablauf Ozonierungsanlage. Für die

Ozonierung in der „Dynamischen Rezirkulation“ („Rezi-Ozon“) lagen die Eliminationsleistungen im Bilanzraum Zulauf Belebungsbecken/Ablauf Kläranlage für die gut oxidierbaren Stoffe zwischen 60 und 90 %, für die mäßig oxidierbaren Stoffe zwischen 55 und 75 %. Auch hier konnten die schlecht oxidierbaren Stoffe nicht vermehrt eliminiert werden. Bei der PAK-Dosierung in der „Dynamischen Rezirkulation“ („Rezi-PAK“) ergaben sich bei der mittleren Dosierung Eliminationsraten, die bei den meisten Stoffen (Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol, Sulfamethoxazol, 1*H*-Benzotriazol, Tonalid) in einem Bereich von 75 - 90 % lagen. Für diese Parameter ließ sich die Eliminationsleistung mit der Hochdosierung auf etwa 90 - 95 % steigern. Die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol sowie TCPP waren bei mittlerer Dosierung nur schlecht bis mäßig eliminierbar. Die Kombination PAK/Ozon („Rezi-PAK-Ozon“) zeigte bei vergleichsweise niedrigen Gesamtdosierungen, mit Ausnahme der untersuchten Röntgenkontrastmittel und phosphororganischen Verbindungen, bereits hohe Eliminationsraten von über 65 - 95 %, für die meisten Stoffe bei 70 %.

Die Eliminationsgrade für die einzelnen Stoffe sind auch deutlich von den Zulaufkonzentrationen beeinflusst.

Als bevorzugte Verfahrensvariante auf den einzelnen Anlagen wurde die nachgeschaltete Ozonierung („Ozon“) mit 2 mg/L (Bad Sassendorf) bzw. 5 mg/L O₃ (Duisburg-Vierlinden) und die alleinige PAK-Dosierung („Rezi-PAK“) mit 10 mg/L bei der „Dynamischen Rezirkulation“ (Schwerte) festgestellt und im Demonstrationsbetrieb zusätzlich untersucht.

Die Kostenstrukturen wurden für die untersuchten Verfahrenstechniken systematisch erhoben, an verschiedenen Bezugsgrößen gespiegelt und für insgesamt drei Kostenbetrachtungen dargestellt. Bei den vorgegebenen, klar definierten Kostenbetrachtungen spielte insbesondere die Investitionsförderung für die Anlagen eine Rolle, darüber hinaus auch die Frage einer Optimierung der Anlagentechnik gegenüber dem derzeitigen Bestand auf den großtechnischen Versuchsanlagen. Im Ergebnis ergaben sich Kosten für die jeweils im Demonstrationsbetrieb ausgewählte Verfahrenstechnik in Bad Sassendorf („Ozon“, 2 mg/L Ozonzugabe) zwischen 7 und 10 ct je m³ Abwasser als Jahresschmutzwassermenge bzw. 19 und 27 ct je m³ bezogen auf den Gebührenmaßstab, in Duisburg-Vierlinden („Ozon“, 5 mg/L Ozonzugabe) zwischen 12 und 21 ct je m³ Abwasser als Jahresschmutzwassermenge bzw. 12 und 20 ct je m³ bezogen auf den Gebührenmaßstab und in Schwerte („Rezi-PAK“, 10 mg/L PAK-Zugabe in den Rezirkulationsstrom) zwischen 10 und 18 ct je m³ Abwasser als Jahresschmutzwassermenge bzw. 20 und 35 ct je m³ bezogen auf den Gebührenmaßstab.

Auf die Erhöhung des Energieverbrauchs durch die Einführung der weitergehenden Verfahren ist besonders hinzuweisen. Diese lag im 'optimierten' Betrieb der bevorzugten Verfahrensvariante in Bad Sassendorf bei 6,25 kWh/ $EW_{CSB,mittel}$, in Schwerte bei 14,57 kWh/ $EW_{CSB,mittel}$ und in Duisburg-Vierlinden bei 6,27 kWh/ $EW_{CSB,mittel}$. Hierin enthalten sind neben dem Stromverbrauch für die Ozonerzeugung die notwendigen Pumpvorgänge. Im Rezirkulationsbetrieb (KA Schwerte) traten diese Effekte erwartungsgemäß deutlicher zu Tage. Hier entfielen 9,22 kWh/ $EW_{CSB,mittel}$ allein auf das Rezirkulationspumpwerk.

Hinsichtlich der Bemessungsvorgaben wurden Empfehlungen für die zu behandelnde Abwassermenge bzw. den Bemessungszufluss (über behandelte Abwassermengen bzw. Frachten), das Reaktorvolumen bei der Ozonierung (über Restozonkonzentration) und die Ozonerzeugung (über DOC und $z_{spezifisch}$) abgeleitet. Für die Messtechnik wird die kontinuierliche Überwachung der Prozessströme Prozessgas, Offgas, und Abwasserstrom als Volumenstrommessung empfohlen.

Die Projektpartner haben eine intensive Öffentlichkeitsarbeit geleistet. Herausragender Beitrag sind etwa 90 Veranstaltungen mit verschiedenen Zielgruppen der Fachöffentlichkeit und der breiten Öffentlichkeit, davon etwa 50 Veranstaltungen vor Ort auf den Versuchsanlagen, sowie über 40 Vorträge und Veröffentlichungen über die Ergebnisse und Erfahrungen aus dem Projekt.

1. Einleitung

Mit dem Ergänzungsvertrag über das Untersuchungs- und Forschungsvorhaben „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“ zwischen dem Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz NRW (MKULNV, vormals MUNLV) und der Arbeitsgemeinschaft „Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (nachfolgend „Arge“), unterzeichnet am 20.12.2011 bzw. 28.12.2011, erhielt die Arge den Auftrag zur Durchführung der Phase 2 vorgenannten Vorhabens. Das Vorhaben ist eingebunden in den Themenschwerpunkt des MKULNV „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ (Vergabe-Nr. 08/058.1). Die hier beschriebenen Arbeiten basieren auf dem Angebot der Arge vom 21.06.2011, welches mit der Ergänzung vom 28.10.2011 Grundlage des Vertrages ist.

Die Arge hatte sich zur Durchführung des Vorhabens in der Phase 1 und 2 nach Auftragserteilung zur Phase 1 im Juni/Juli 2010 als Gesellschaft bürgerlichen Rechts aus der Bietergemeinschaft für die Ausschreibung des MKULNV zum o. g. Themenschwerpunkt eigens gegründet. Zur Geschäftsführung der Arge wurde der Ruhrverband Essen bestimmt. Die Phase 1 der Untersuchungen des gleichlautenden Vorhabens war mit dem Schlussbericht Phase 1 der Arge in der Fassung vom 21.09.2011 abgeschlossen worden.

Der Schlussbericht Phase 1 ist auf der Homepage des LANUV verfügbar (<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm>).

Das Vorhaben wurde gemäß Vorgabe des MUNLV in 2 Phasen geteilt, die inhaltlich, formal und finanziell zu trennen waren. Der hiermit vorgelegte Schlussbericht umfasst die Arbeiten und Ergebnisse der Phase 2.

Spurenstoffe (Mikroschadstoffe, Mikroverunreinigungen) im Wasserkreislauf sind derzeit zunehmend in der Diskussion hinsichtlich ihrer Bedeutung für die menschliche Gesundheit und ihres ökotoxikologischen Potenzials. Dabei werden auch Prinzipien des Umwelt- und Gesundheitsschutzes wie Vorsorge und Besorgnis berührt. Zusätzlich geht es bei diesen Fragen aber auch um mögliche Technologien, deren Einsatzmöglichkeiten und -grenzen sowie den erforderlichen Aufwand bei entsprechenden Maßnahmen. Die kommunale Abwasserbehandlung nimmt in dieser Diskussion eine wichtige Rolle ein, kann aber nicht alleiniger Ansatz sein: Über kommunale Kläranlagen wird zwar ein großer Anteil von Spurenstoffen in den natürlichen Wasserkreislauf eingetragen, ihr Ursprung ist aber vorgelagert und vorzugsweise möglichst bereits am Anfallort zu minimieren. Mit dem Ablauf kommunaler Kläranlagen gelangen insbesondere folgende Substanzen in die Gewässer:

- Humanarzneimittel und deren Reststoffe,
- Körperpflegemittel,
- Haushalts- und viele Industriechemikalien.

Die Auswirkungen einer sogenannten „4. Reinigungsstufe“ als weitergehende Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser auf die Gebührenbelastung der Bürgerinnen und Bürger sowie von Industrie und Gewerbe und die Auswirkungen auf andere Umweltbereiche (mögliche Bildung schädlicher Transformationsprodukte, erhöhter Energieverbrauch und damit u. a. auch Emission klimarelevanter Gase etc.) werden dabei intensiv und kontrovers diskutiert. Dabei ist neben der Bearbeitung technischer Fragestellungen in einem politisch-gesellschaftlichen Diskurs auch deutlich zu machen, dass es Null-Emissionen und Null-Expositionen nicht geben kann und eine vollständige Entfernung von Stoffen bei Verfahren der Wasser- und Abwasseraufbereitung nicht möglich sein wird [Bode et al., 2010].

Neben der kommunalen Abwasserbeseitigung sind als alternative, ergänzende oder zu kombinierende Strategien für die Spurenstoffproblematik folgende Ansatzpunkte in der Diskussion:

- Produktion und Einsatz,
- Indirekteinleiterbereich,
- Entwicklung und Verschreibung von nach Möglichkeit umweltfreundlichen Medikamenten,
- Chemikalieneinsatz und -politik,
- diffuse Quellen wie Land- und Forstwirtschaft, Industrie, Verkehr etc.
- oder die Trinkwasseraufbereitung im Hinblick auf die menschliche Gesundheit.

Die jüngste Diskussion um prioritäre Stoffe [Bode, 2012] geht um die Bewertung ausgewählter Stoffe im Wasserkreislauf bzw. in den Gewässern. Diese Stoffe, deren Regelung europaweit einheitlich erfolgt, dienen der Bewertung des chemischen Gewässerzustands über sogenannte Umweltqualitätsnormen (UQN) als ökotoxikologisch abgeleitete Konzentrationsanforderungen [Viotoris, 2013]. Sie sind deshalb nahezu unabhängig von gewässernutzungsbezogenen Anforderungen - auch der Trinkwassergewinnung -, da sie v. a. auch dem Umstand Rechnung tragen, dass aquatische Organismen ständig mit diesen Stoffen in Kontakt sind.

In der derzeitigen Diskussion um die Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) gibt es allerdings Hinweise, dass die Erreichung des „guten ökologischen Zustands“

auch durch das Vorhandensein von Spurenstoffen und nicht allein aufgrund der hydro-morphologischen Bedingungen erschwert ist. So erscheinen die gewässertypspezifische Taxa und Abundanz von Fischfauna und Makrozoobenthos als biologische Qualitätskomponenten für den ökologischen Zustand bei Vorhandensein von Spurenstoffen in entsprechenden Konzentrationen eingeschränkt [Ochsenbein et al., 2012; Fässler et al., 2013]. Insofern bestehen aktuell Planungen, auch vorwiegend abwasserbürtige Spurenstoffe mit Umweltqualitätsnormen für die Beschreibung des ökologischen Zustands zu belegen (Anhang 5 der Oberflächengewässerverordnung) [Irmer, 2012].

Für eine Einschätzung des Handlungsbedarfs und möglicher Handlungsoptionen ist deshalb eine sichere Bewertung der technischen Möglichkeiten bei der kommunalen Abwasserbehandlung notwendig. Bisherige Arbeiten erbrachten einen wesentlichen Fortschritt sowohl in der verfahrenstechnischen Entwicklung als auch in der wissenschaftlichen Bewertung [Abegglen und Siegrist, 2012; Kapp, 2012; Metzger, 2010; Pinnekamp et al., 2010], eine systematische Untersuchung unter Praxisbedingungen sowohl hinsichtlich der Reinigungsleistung, der betrieblichen Randbedingungen als auch der Kostenstrukturen und deren Optimierungspotenziale war aber bislang nicht verfügbar.

2. Zusammenfassung der ersten Projektphase

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

Die Wirkung einer Dosierung sowohl von Ozon als auch von PAK in konventionell gereinigtes kommunales Abwasser ist aufgrund der jeweiligen Stoffeigenschaften stark stoffspezifisch.

In der Öffentlichkeit oftmals diskutierte „Nullkonzentrationen“ sind nicht zu erwarten, zumal die Bestimmungsgrenzen der chemischen Analytik durch den wissenschaftlichen Fortschritt weiter abnehmen. Die Dosiermengen des Ozons und der PAK haben einen signifikanten Einfluss auf den Eliminationsgrad einiger Stoffe.

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

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

Die Steuerung der Ozonierung erschien während Phase 1 noch nicht befriedigend. Eine SAK-gestützte Steuerung oder Regelung hat sich noch nicht als zielführend erwiesen, sodass eine mengenproportionale Dosierung mit fest eingestellten Dosiermengen (mgO_3/L) praktikabel war.

Zielsetzung der Arbeiten der Phase 1 waren insbesondere:

- Etablierung von weitergehenden Verfahren der Spurenstoffelimination auf großtechnischen, kommunalen Kläranlagen als Ablaufozonierung und als Verfahren mit dynamischer Rezirkulation
- Durchführung eines Intensiv-Screenings der Abläufe der drei zu untersuchenden Kläranlagen als Grundlage für eine gezielte Auswahl von Leitparametern zur Beurteilung

der Verfahrenstechniken bei verschiedenen Versuchseinstellungen einschließlich der Besonderheiten der Analytik, Probenahme, -aufbereitung und -logistik

- Durchführung von labortechnischen Vorversuchen zur PAK-Auswahl und -Dosierung und zum Einfluss auf den belebten Schlamm bei Einsatz weitergehender Verfahren
- Entwicklung, Kalibrierung und Verifizierung von Modellen zur Strömungssimulation (CFD) und dynamischen Simulation der Prozesse der weitergehenden Verfahren bzw. der beeinflussten Prozesse der biologischen Abwasserbehandlung
- Identifikation von Einflussfaktoren auf die Eliminationsleistung von Spurenstoffen
- Entwicklung von Hinweisen für Bemessung, Planung, Bau und Betrieb (einschließlich Steuerung) der untersuchten Verfahren
- Zusammenarbeit mit anderen Teilprojekten des MKULNV im Rahmen der o. g. Ausschreibung, insbesondere zum Teilprojekt 10 des gleichen Themenschwerpunkts „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“.

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

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

Ergebnisse des Anlagenscreenings

Zunächst ist auf allen drei Kläranlagen ein Intensivscreening jeweils über eine volle Woche bei Trockenwetterverhältnissen durchgeführt worden. Ziel des Screenings war die Ermittlung von projektbezogenen Leitparametern, welche in den folgenden Versuchsphasen als Leitsubstanzen betrachtet werden können. Dazu war es erforderlich, über den Zeitraum von einer Woche mengenproportionale 24-Stunden Mischproben des jeweiligen Kläranlagenablaufs auf verschiedene Parameter zu untersuchen. Insgesamt wurden 65 Arzneimittel, sieben

endokrine Stoffe, zehn Flammschutzmittel, elf Moschusduftstoffe, zehn Psychopharmaka und sieben Röntgenkontrastmittel untersucht. Darüber hinaus wurde dieses Programm durch die Untersuchung von jeweils einem Biozid und Weichmacher, drei Benzotriazolen, elf perfluorierten organischen Tensiden, zwei Komplexbildnern und sechs Konservierungsstoffen und Desinfektionsmitteln ergänzt. Insgesamt konnten 134 Parameter erfasst werden, aufgrund einer Anfrage des Auftraggebers zusätzlich der Parameter Ritalinsäure. Im Rahmen des Intensivscreenings wurden auch die abwassertechnischen Basisparameter mit erfasst.

Beispielhaft sind die Ergebnisse einer Wochenuntersuchung der KA Duisburg-Vierlinden für einige Stoffe in Bild 2-1 wiedergegeben.

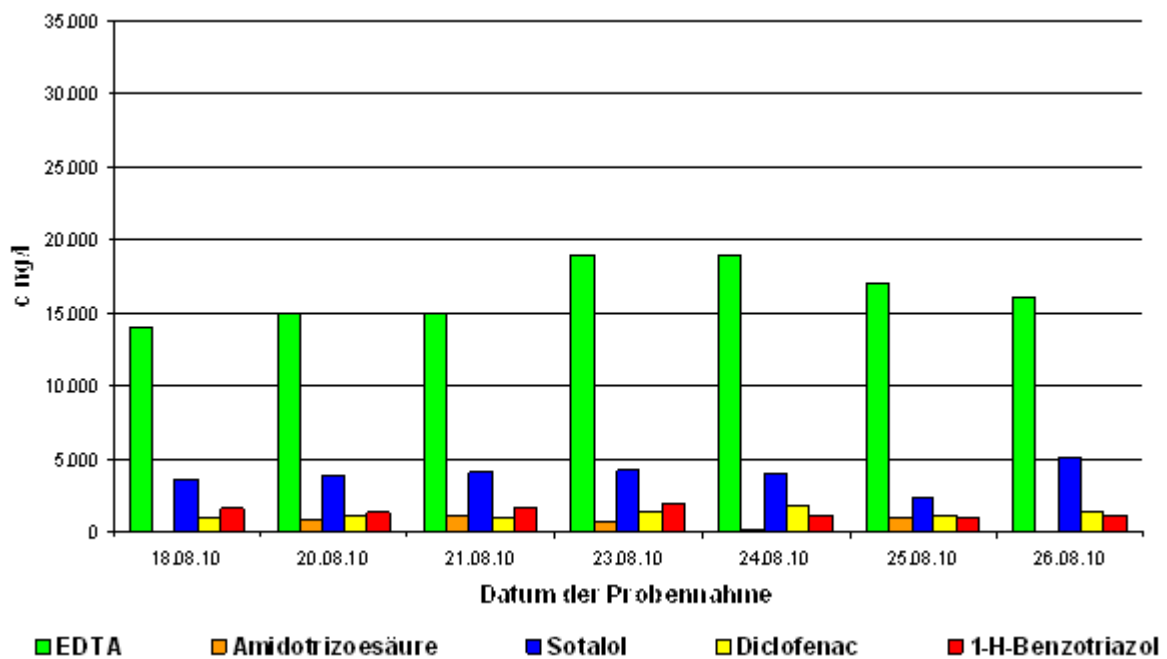


Bild 2-1: Beispiel für die Ergebnisse des Intensivscreenings auf der KA Duisburg-Vierlinden (Ablauf Nachklärung)

Tabelle 2-1 zeigt eine Zusammenfassung der gemeinsam mit dem Auftraggeber ausgewählten Leitparameter mit den jeweiligen Konzentrationen in ng/L.

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der Konzentrationen der Leitparameter der verschiedenen Kläranlagen-abläufe in ng/L während der Phase des Intensivscreenings

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

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

Beschreibung der Versuchsanlagen und Ergebnisdarstellung

Die Kläranlagen Schwerte des Ruhrverbandes, Bad Sassendorf des Lippeverbandes und Duisburg-Vierlinden der Wirtschaftsbetriebe Duisburg AöR wurden eigens als großtechnische Versuchsanlagen zur weitergehenden Spurenstoffelimination ausgerüstet. Die Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden arbeiten nach dem Verfahren der nachgeschalteten Ozonierung, die KA Schwerte nach dem Verfahren der dynamischen Rezirkulation mit Zugabe von Ozon und/oder Pulveraktivkohle in den Rezirkulationsstrom vom Ablauf der Nachklärung in das Belebungsbecken. Optional besteht bei der KA Schwerte die Möglichkeit zur Rückführung des Rezirkulationsstroms in den Zulauf zur Nachklärung sowie zur rein nachgeschalteten Ozonierung. Eine detailliertere Beschreibung erfolgt im Kapitel 4.

Ergebnisse der KA Schwerte

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

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

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

Bild 2-2 gibt die Ergebnisse beispielhaft für Sulfamethoxazol und den SAK₂₅₄ wieder.

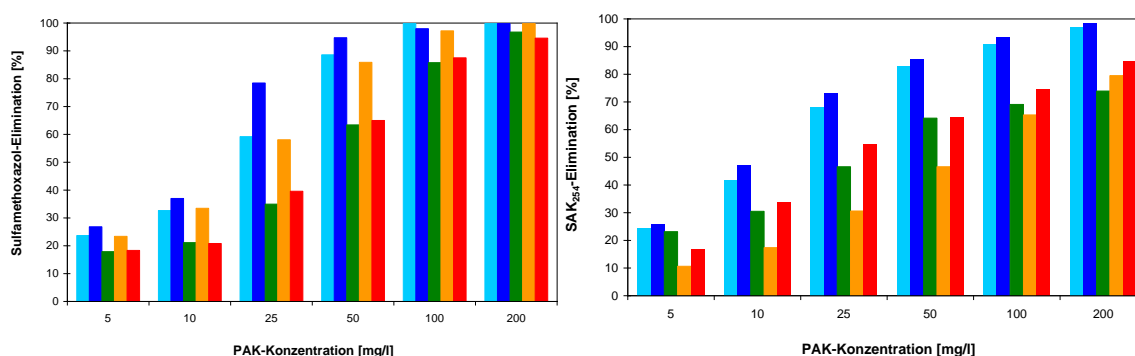


Bild 2-2: Eliminationsraten für Sulfamethoxazol (links) und SAK₂₅₄ (rechts) nach 24-h-Kontaktzeit bei verschiedenen Pulveraktivkohlekonzentrationen mit Ablauf der KA Schwerte (DOC = 4,2 mg/L) (■ Jacobi-Aqua Sorb 5000 PAC-F, ■ Donau Carbon - Carbopal AP, ■ CarboTech - PAK C 1000 S, ■ CSC - HKP 1050, ■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

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

Für die Simulation des Rezirkulationsbetriebes bei Pulveraktivkohledosierung wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches als Basis das international etablierte Activated Sludge Model No. 3 (ASM³) der International Water Association verwendet. Das im Vorhabensabschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

ben weiterentwickelte Modell beinhaltet die ASM³-Prozesse für Kohlenstoff- und Stickstoffabbau zusammen mit neuen Prozessen zur Beschreibung der PAK-Adsorption und der Ozonoxidation, beispielhaft für die Stoffe Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol. Für ein ganzheitliches Verständnis des Rezirkulationsbetriebes in Schwerte war neben der biochemischen Prozessmodellierung zusätzlich eine erweiterte Simulation des Schlammabsetzverhaltens im Nachklärbecken erforderlich.

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

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

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

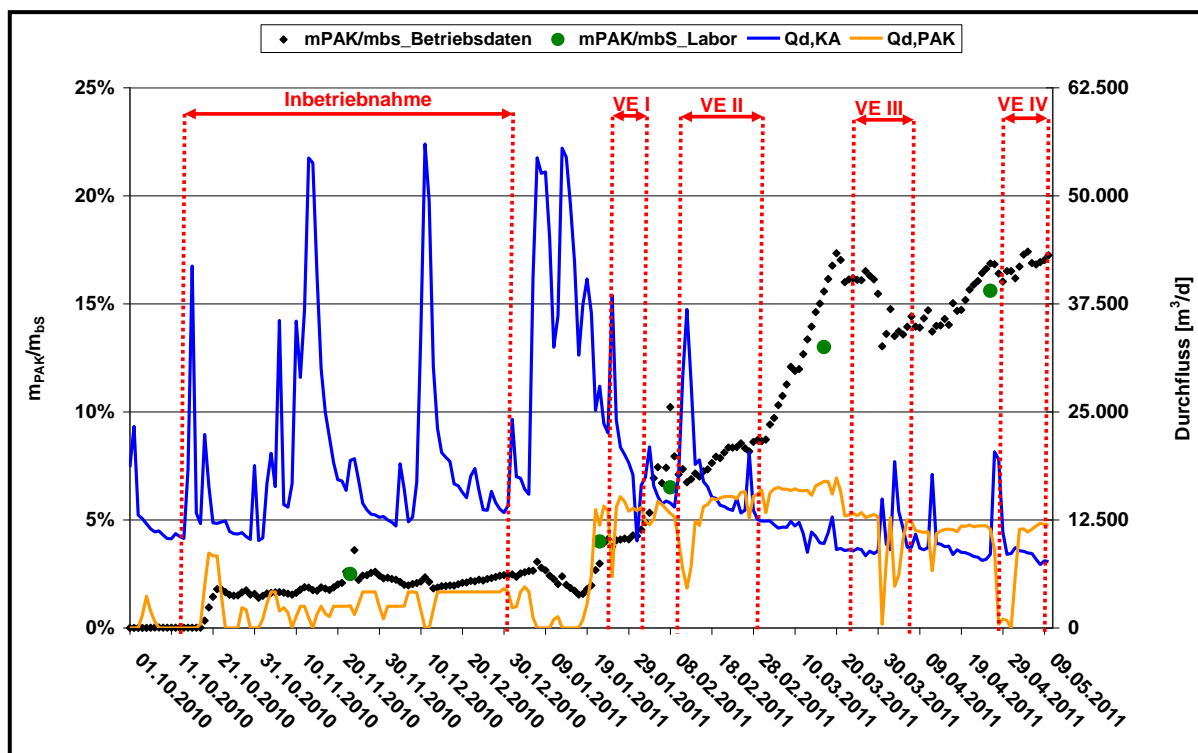


Bild 2-3: Entwicklung des Massenanteils $m_{\text{PAK}}/m_{\text{bS}}$ in der Belebungsstraße 2 und Zuordnung der einzelnen Versuchseinstellungen zur Pulveraktivkohleadsorption im Rezirkulationsbetrieb für den Zeitraum vom 01.10.2010 bis 10.05.2011 (KA Schwerte)

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

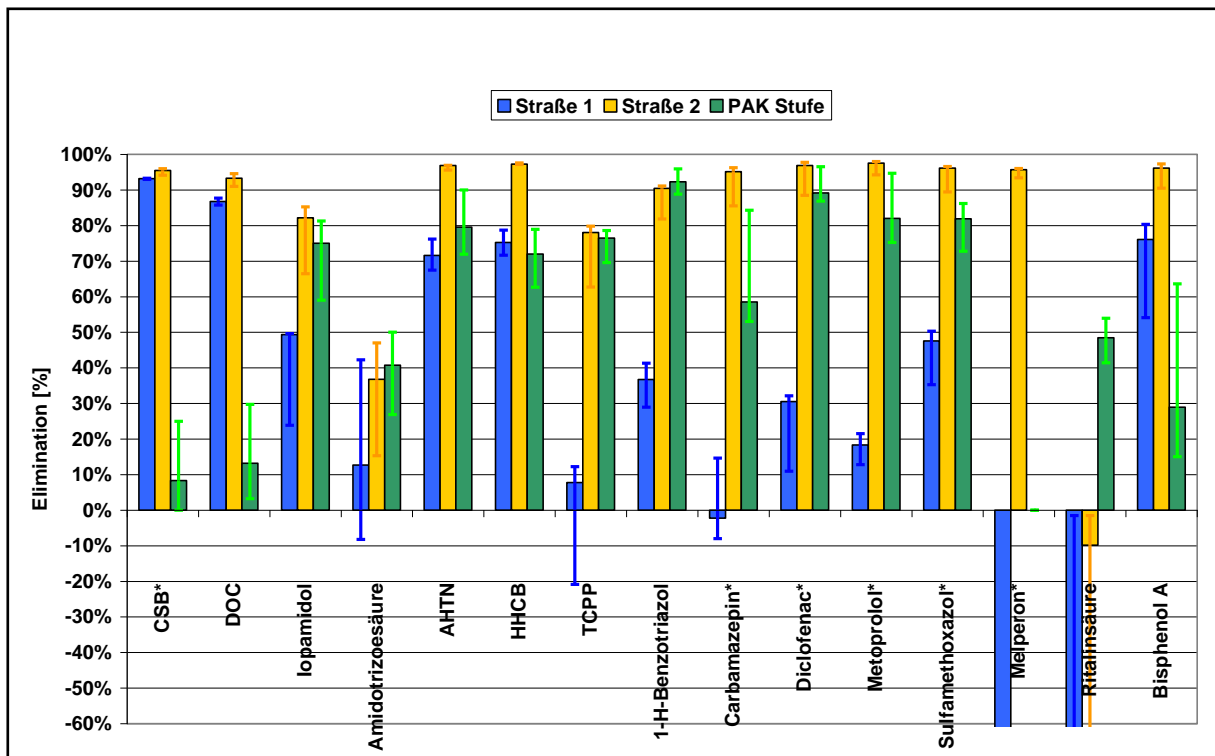


Bild 2-4: Mittlere frachtbezogene Elimination (Median) der Versuchseinstellung III ($c_{PAK} = 15 \text{ mg/L}$; dynamischer Rezirkulationsbetrieb) sowie Angabe der maximalen und minimalen frachtbezogenen Elimination (KA Schwerte)

Der Vergleich der erzielten Eliminationsgrade in Bild 2-5 zeigt, dass für die Pharmazeutika die höchste Steigerung der Eliminationsgrade zwischen den VE I ($c_{PAK} = 5 \text{ mg/L}$) und VE II ($c_{PAK} = 10 \text{ mg/L}$) vorliegt. Die Steigerung lag zwischen 9 % (Metoprolol und Melperon) und 27 % (Carbamazepin). Für die beiden Diagnostika Iopamidol und Amidotrizoesäure konnte rechnerisch eine um 9 % höhere Elimination bei der VE II im Vergleich zur VE I erzielt werden. Innerhalb der VE III ($c_{PAK} = 15 \text{ mg/L}$) wurde für die Pharmazeutika eine Steigerung im Vergleich zur VE II ermittelt, die in einem Bereich von 6 % (Carbamazepin) bis 19 % (Sulfamethoxazol) lag. Für Iopamidol konnte die Elimination um rund 30 % erhöht werden, für die Amidotrizoesäure wurde keine Zunahme beobachtet bzw. lag eine rechnerische Abnahme der Elimination um 2 % vor. Die VE IV ($c_{PAK} = 20 \text{ mg/L}$) führte für keinen der aufgeführten Stoffe zur Steigerung der Elimination.

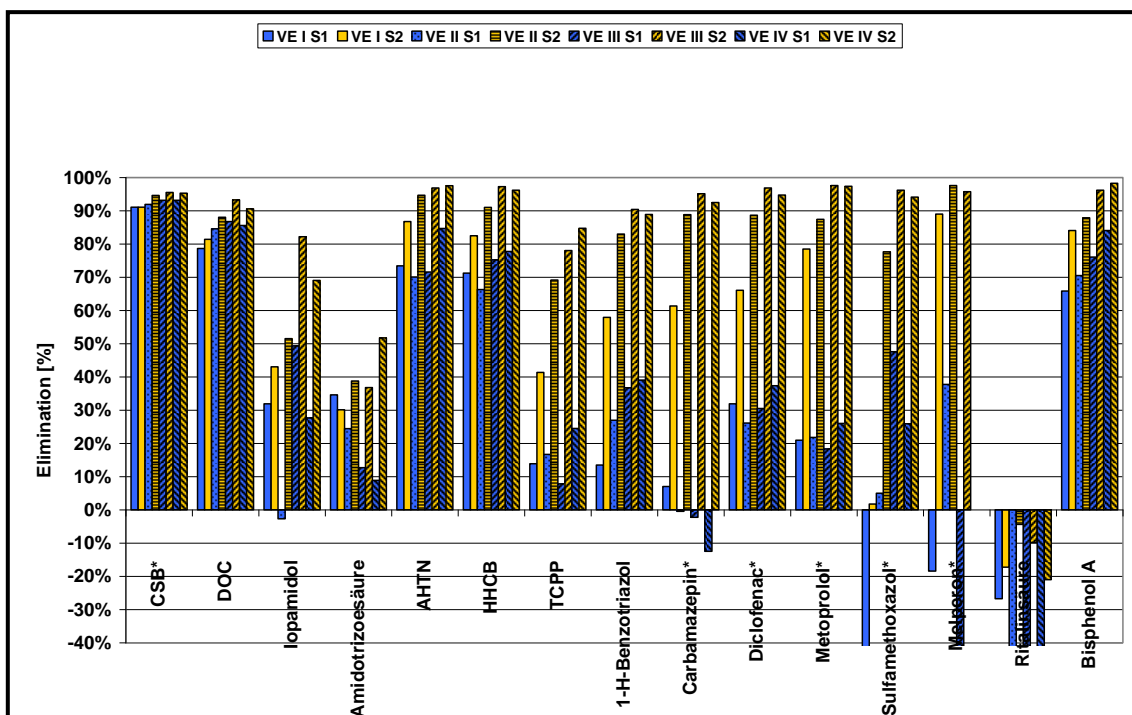


Bild 2-5: Zusammenfassende Darstellung der mittleren frachtbezogenen Elimination (Median) der Versuchseinstellung 1 bis 4 im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (KA Schwerte)

Im Zuge des Vorhabens wurde aufgrund der Umwandlungsprozesse von Sulfamethoxazol in der biologischen Reinigungsstufe für die letzten drei Untersuchungstage der Versuchseinstellung IV auch dessen Hauptmetabolit N⁴-Acetylsulfamethoxazol mit analysiert, um dessen Abbau in der Referenzstraße beurteilen zu können. Unter Berücksichtigung des Hauptmetabolits ergibt sich demnach eine Elimination für die Referenzstraße von 69 %, für die Belebungsstraße 2 liegt der Eliminationsgrad bei 96 %.

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

Auf Basis der ersten Auswertungen konnte auch auf eine verbesserte Stickstoffelimination ($\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_x\text{-N}$) für die Straße 2 geschlossen werden. Ausgehend hiervon wurden für alle Versuchseinstellungen des dynamischen Rezirkulationsbetriebs für ausgewählte Trockenwetter- und Niederschlagsperioden die emittierten Ammonium- und Nitratstickstofffrachten ermittelt. Infolge der Pulveraktivkohledosierung in der dynamischen Rezirkulation weist die Belebungsstraße 2 im Vergleich zur Referenzstraße bei Trockenwetterzufluss und bei Mischwasserzufluss geringere Ammonium- und Nitratstickstofffrachten auf.

Ergebnisse der KA Bad Sassendorf

Für die Versuchseinrichtungen zur nachgeschalteten Ozonierung der KA Bad Sassendorf wurde ein Simulationsmodell erstellt, welches sowohl die Hydrodynamik des Zwei-Phasen-Systems für ein Wasser/(Sauerstoff/Ozon)-Gemisch als auch den Stoffübergang für beide Gase sowie die Kinetik des Ozons mit den organischen Wasserinhaltsstoffen und den ausgewählten drei Mikro-Spurenstoffen Diclofenac, Metoprolol und Amidotrizoesäure abbildet (s. Schlussbericht Phase 1).

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

1. Mengenproportionale Zugabe ($2 \text{ mgO}_3/\text{L}$)
2. SAK-basierte Zugabe ($2 \text{ mgO}_3/\text{L}$)
3. Mengenproportionale Zugabe ($5 \text{ mgO}_3/\text{L}$)
4. SAK-basierte Zugabe ($5 \text{ mgO}_3/\text{L}$) (Anmerkung: Dieser Versuch musste aufgrund des Ausfalls der SAK-Sonde abgebrochen werden. In Phase 2, nach der Kalibrierung der SAK-Sonden, wurde diese Versuchseinstellung wiederholt)
5. Mengenproportionale Zugabe von $7 \text{ mgO}_3/\text{L}$ bei gleichzeitiger Drosselung des Zuflusses auf $150 \text{ m}^3/\text{h}$ (Anmerkung: Durch die Drosselung des Zulaufs wird die Aufenthaltszeit erhöht. Ziel war es, höhere Ozondosierungen zu realisieren, ohne kritische Werte für Ozon im Ablauf zu erhalten.)

Für den Sollwert von $2 \text{ mg O}_3/\text{L}$ wurden während der Probenahmen Konzentrationsschwankungen von $1,5$ bis $2,4 \text{ mg O}_3/\text{L}$ festgestellt. Aufgrund von DOC-Tageswerten wurde bei diesen Versuchen ein $z_{\text{spez.}}$ zwischen $0,26$ und $0,48 \text{ mgO}_3/\text{mg DOC}$ berechnet.

Für Carbamazepin und Diclofenac können schon bei Zugabe von 2 mgO₃/L Abbauraten von rund 90 % erzielt werden. Für Stoffe mit einer deutlich längeren Reaktionszeit, wie z. B. Metoprolol, ergeben sich geringere Abbauraten von ca. 30 %. Genauere Werte für die Abbauraten der untersuchten Spurenstoffe lassen sich aus Bild 2-6 ablesen. Zur Effizienz bezüglich der Spurenstoffelimination in Abhängigkeit von der Ozoneintragsstrategie (mengenproportional vs. SAK-basiert) liefert Phase 1 noch keine eindeutigen Aussagen.

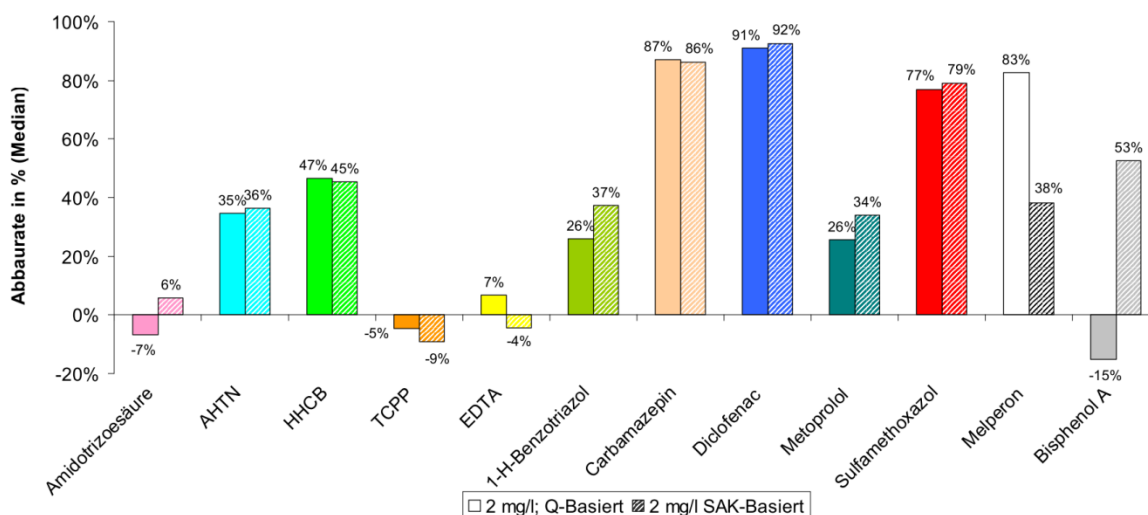


Bild 2-6: Eliminationsleistung der untersuchten Spurenstoffe bei Zugabe von 2 mgO₃/L mengenproportional und SAK-basiert (KA Bad Sassendorf)

Für den Sollwert von 5 mgO₃/L wurden Konzentrationsschwankungen von 2,1 bis 5,3 mgO₃/L festgestellt. Aufgrund von DOC-Tageswerten wurde bei diesen Versuchen ein $z_{spez.}$ zwischen 0,44 und 1,20 mgO₃/mg DOC berechnet.

Für die abflussgesteuerte Zugabe von 5 mgO₃/L konnten für Carbamazepin und Diclofenac noch einmal leicht verbesserte Eliminationsraten (um 95 %) erzielt werden. Für die langsam reagierenden Stoffe fiel diese Verbesserung wesentlich deutlicher aus, so konnte nun auch Metoprolol um ca. 95 % reduziert werden. Des Weiteren wurde während der Versuchsreihe mit 5 mgO₃/L zusätzlich noch Ritalinsäure mit untersucht. Hierfür ergab sich eine Reduzierungsleistung von ca. 70 %.

Die Ergebnisse sind in Bild 2-7 dargestellt.

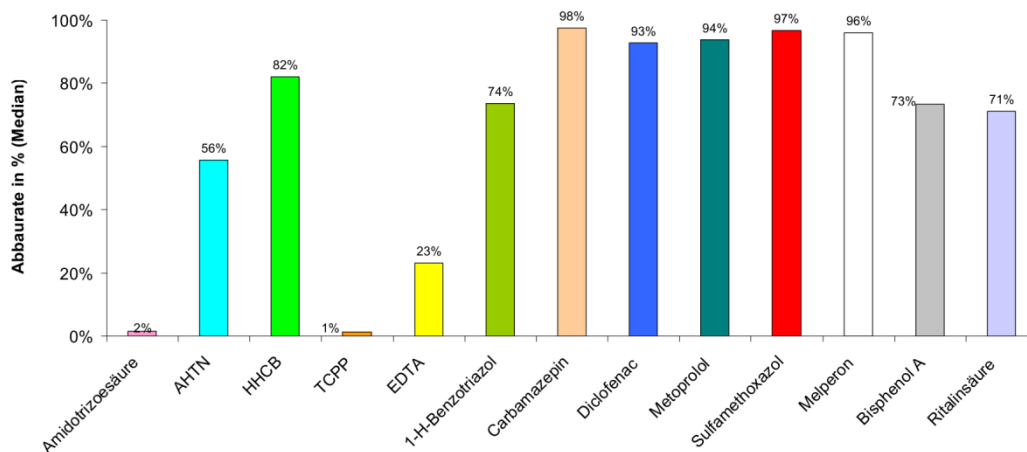


Bild 2-7: Eliminationsleistung der untersuchten Spurenstoffe bei Zugabe von 5 mgO₃/L mengenproportional (KA Bad Sassendorf)

Weiterhin wurde der Zusammenhang zwischen der Zugabefracht Ozon [kg/d] und der abgebauten Fracht ausgewählter Spurenstoffe [g/d] genauer untersucht. In Bild 2-8 sind diese Ergebnisse beispielhaft für Metoprolol dargestellt.

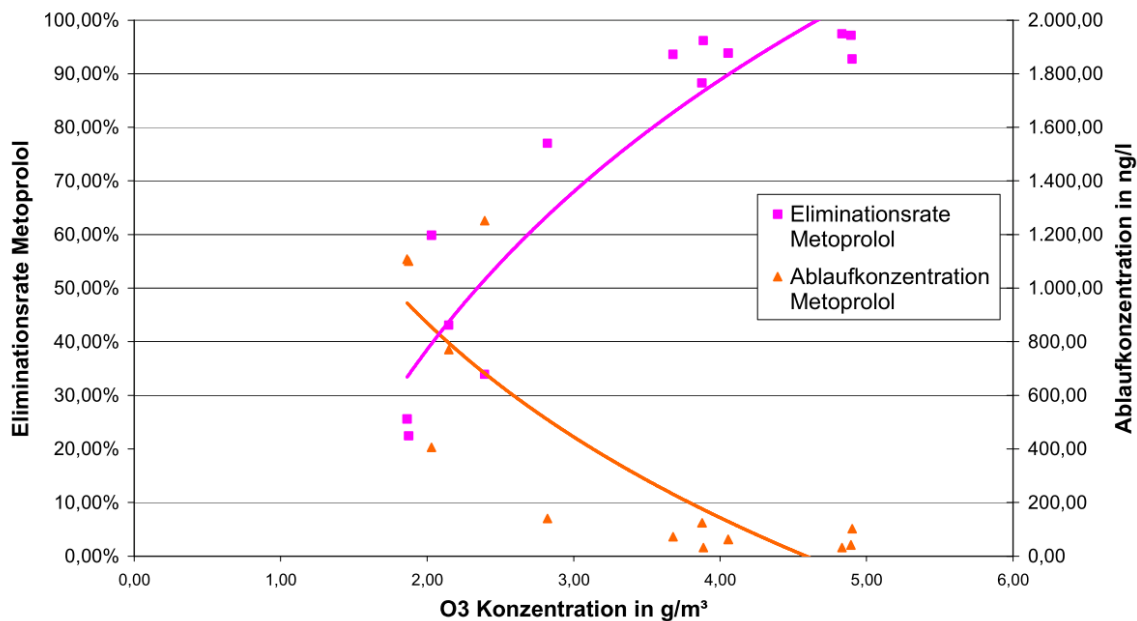


Bild 2-8: Reduzierung und Ablaufkonzentration Metoprolol in Abhängigkeit von der umgesetzten O₃-Konzentration (KA Bad Sassendorf)

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

Die Steuerung der Ozondosierung über den SAK-Wert zeigte gegenüber einer mengenproportionalen Steuerung keine eindeutige Verbesserung hinsichtlich der Spurenstoffelimination.

Ergebnisse der KA Duisburg-Vierlinden

Da die Versuchsanlage in Duisburg-Vierlinden aufgrund erheblicher Verzögerungen im Bauablauf nicht verfügbar war, konnten in Phase 1 keine großtechnischen Untersuchungen durchgeführt werden. Auf Grundlage des bereits beschriebenen numerischen Strömungssimulationsmodells und des Ozonzehrungsverhaltens der organischen Wasserinhaltsstoffe der KA Bad Sassendorf wurden erste Simulationen für die KA Duisburg-Vierlinden durchgeführt, die im Weiteren in Phase 2 des Forschungsvorhaben an experimentellen Daten kalibriert und verifiziert wurden. Als Besonderheit ist hier zu beachten, dass es sich auf den beiden Straßen um unterschiedliche Ozoneintragssysteme (Diffusor/Injektor) handelt. Bild 2-9 zeigt beispielhaft Ergebnisse der Simulation.

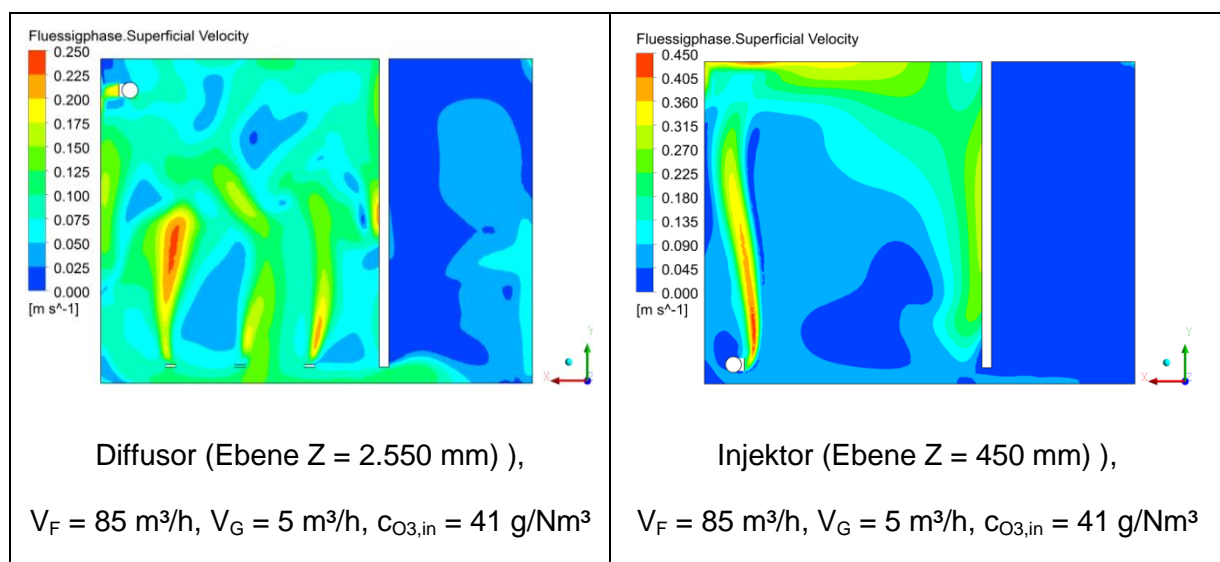


Bild 2-9: Geschwindigkeits-Kontur der KA Duisburg-Vierlinden, Ergebnisse der numerischen Strömungssimulation

Nach Inbetriebnahme der Anlage Ende Mai 2011 wurden bislang einige Spurenstoffanalysen zu Prozessanalytikzwecken vorgenommen. Es wurden in einem ersten Versuch am 25.05.2011 kurzzeitig 20 mgO₃/L eingetragen, dieser Versuch musste wegen erhöhter O₃-Werte im Ablauf abgebrochen werden.

Zur Steuerung der Abwasserbehandlungsanlage und insbesondere zur Anpassung der Ozondosis an die jeweilige Abwasserqualität sollten zusätzlich die Messsignale der Biosensoren zur summarischen Erfassung der Östrogenität evaluiert und optimiert werden. Hierzu

wurden grundlegende Arbeiten zur Etablierung eines solchen neuartigen Online-Messverfahrens durchgeführt.

Grundlage für diese Arbeiten ist das von der Fa. Quo data GmbH vertriebene und zusammen mit dem Leibniz-Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung (IPK) entwickelte Messgerät EstraMonitor. Basis für die mikrobielle Sensorkomponente ist die transgene Hefe *Arxula adenivorans*. Das wirkungsspezifische Messsignal kann zur Onlinemessung und somit zur Steuerung der Ozonierung verwendet werden. Für den Einsatz des EstraMonitor auf der KA Duisburg-Vierlinden wurden die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen diskutiert, da für diesen Biosensor der Aufstellungsort nach Biostoffverordnung (BioStoffV), Technische Regeln für Biologische Arbeitsstoffe (TRBA) und Gentechnik-Sicherheitsverordnung (GenTV) baulich und technisch der niedrigsten Schutzstufe (S1) genügen muss.

3. Untersuchungsziele der zweiten Projektphase

3.1 Zielsetzung und Ergebnisse der Voruntersuchungen

3.1.1 Charakterisierung der Abwässer für die Ozonierung

In ozonbasierten Oxidationsprozessen reagiert ein großer Teil des gelösten Ozons mit gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC). Bei diesen Reaktionen wird Ozon z. T. in hochreaktive Hydroxylradikalen ($\cdot\text{OH}$) umgesetzt. Da $\cdot\text{OH}$ unselektiv und sehr schnell mit einer Vielzahl anthropogener Verbindungen reagieren, ist über diesen Reaktionsweg in vielen Fällen der Abbau ozonrefraktärer Schadstoffe möglich.

In der Abwasserozonierung steht nahezu die gesamte organische Abwassermatrix, ausgedrückt als DOC, in Konkurrenz zur Oxidation von Spurenstoffen durch Ozon und $\cdot\text{OH}$, während $\cdot\text{OH}$ zudem durch Carbonat und Bicarbonat abgefangen werden können. Die Menge an Oxidationsmittel, die unter Berücksichtigung dieser Nebenreaktionen für den Schadstoffabbau zur Verfügung steht, wird als Oxidationsmittelexposition bezeichnet. Damit sind die Hydroxylradikal- und Ozonexposition zwei wichtige Leitparameter, um die Wirksamkeit einer bestimmten Ozondosierung zu beurteilen. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Matrix eines aufzubereitenden Rohwassers kann die Ozon- und $\cdot\text{OH}$ -Exposition ohne gezielte rohwasserspezifische Untersuchungen kaum abgeschätzt werden. Informationen zur Ozonzehrung, Ozon- und $\cdot\text{OH}$ -Bildung sind jedoch hilfreiche Werkzeuge für die Optimierung von Betriebsparametern einer großtechnischen Ozonierungsanlage (z. B. Optimierung der Ozondosierung sowie der hydraulischen Verweilzeit). Daher wurden diese Parameter im Rahmen umfassender Laboruntersuchungen im TP 10 untersucht [Teilprojekt10].

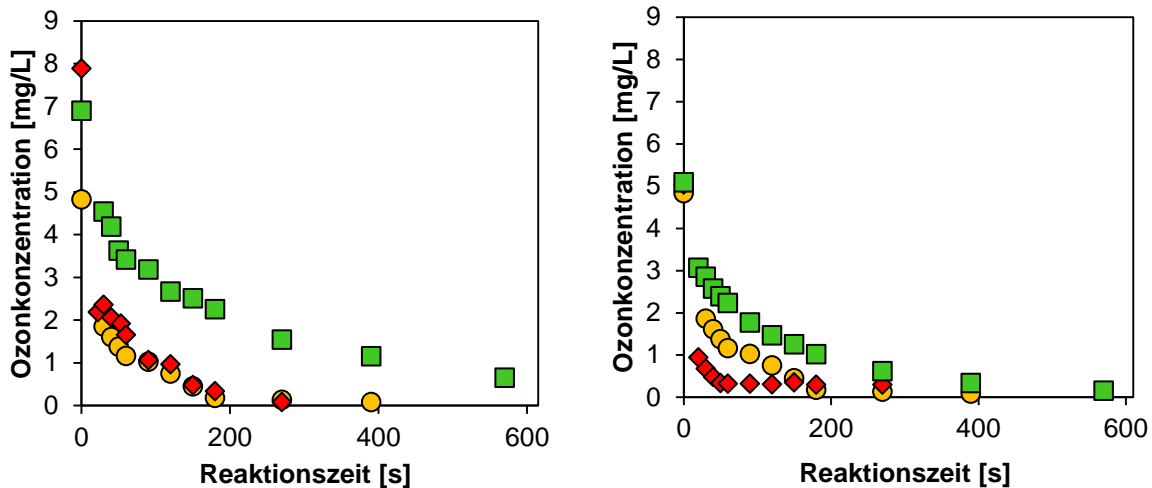


Bild 3-1: Ozonabbau bei einer Ozondosierung von $z_{spez.} = 1$ (links); absolute Ozondosierungen Duisburg-Vierlinden (8 mg O₃/L; Rauten), Bad Sassendorf (5 mg O₃/L; Kreise) und Schwerte (7 mg O₃/L; Quadrate) und bei einer festen Ozondosierung von 5 mg/L (rechts); Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt (20 - 25 °C)

Bild 3-1 zeigt exemplarisch einige Ozonprofile, die im Rahmen dieser Laborversuche ermittelt wurden.

Die Ozonprofile zeigen eine sprunghafte Ozonzehrung innerhalb der ersten Sekunden der Reaktionszeit. Dies ist auf Fraktionen des DOC zurückzuführen, die eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon aufweisen. Bei $z_{spez.} = 1$ unterscheiden sich die Ozonprofile im Abwasser Duisburg-Vierlinden und Bad Sassendorf nach dieser Phase kaum, was auf eine ähnliche Zusammensetzung des DOC hinweist. Es ist jedoch anzumerken, dass für den gleichen Oxidationserfolg bzw. die gleiche spezifische Dosierung ($z_{spez.} = 1$) in der KA Duisburg-Vierlinden deutlich höhere Ozondosierungen (≈ 8 mg O₃/L) erforderlich sind, als es in Bad Sassendorf (≈ 5 mg O₃/L) der Fall ist. Demnach ist die Zusammensetzung des organischen Kohlenstoffs (DOC) zwar nahezu gleich, die Konzentrationen sind aber unterschiedlich. Hingegen ist auf der KA Schwerte die Reaktivität des organischen Kohlenstoffs deutlich geringer.

Eine detaillierte und umfassende Zusammenstellung weiterer Ergebnisse sowie eine Beschreibung der Methodik zu den prozessorientierten Untersuchungen sind im Abschlussbericht des TP 10 zu finden [Teilprojekt 10].

3.1.2 Potenzielle Auswirkung auf den Belebtschlamm durch Pulveraktivkohle- bzw. Ozonbehandlung im Rezirkulationsbetrieb

Die auf der KA Schwerte durchgeführten Versuchsphasen gliedern sich in die separate Anwendung von PAK-Dosierung und Ozonierung sowie die kombinierte Anwendung beider Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen. Es wird ein Teilstrom des Ablaufs Nachklärung der Straße 2 behandelt und in das Belebungsbecken der Straße 2 rezirkuliert. Neben den erwarteten positiven Aspekten des Rezirkulationsbetriebs wie effizientere Ausnutzung der Adsorptionsfläche von Aktivkohle, biologischer Teilabbau der Transformationsprodukte, soll untersucht werden, ob sich die Rezirkulation von PAK bzw. Rest-Ozon schädigend oder möglicherweise stimulierend auf die Abbauleistung der Biozönose des belebten Schlammes auswirken kann. Zu diesem Zweck wird zeitlich gekoppelt an die Versuchsphasen auf der KA Schwerte die spezifische Umsatzleistung der autotrophen und heterotrophen Mikroorganismen des Belebtschlammes der modifizierten (Straße 2) mit der der Referenzstraße (Straße 1) verglichen und das mikroskopische Bild beider Belebtschlämme einander gegenübergestellt.

Batchuntersuchungen zur Ozonschädigung des belebten Schlammes

Ein weiteres Ziel der labortechnischen Untersuchung war die Ermittlung der Ozonkonzentration, bei der es zu einer messbaren Abnahme der Umsatzleistung und damit zur Schädigung der Biozönose des Belebtschlammes kommt. Da der Rezirkulationsbetrieb des ozonierten Ablaufs eine noch wenig erprobte Verfahrensvariante der Spurenstoffelimination darstellt, ist es vorab nicht auszuschließen, dass Restozonkonzentrationen ins Nitrifikationsbecken gelangen und eine Abnahme der biologischen Aktivität verursachen. Bei den Laboruntersuchungen zur Ozonschädigung wurde vor der Projektphase „Oxidative Behandlung im Rezirkulationsbetrieb“ in Batchversuchen der belebte Schlamm der Referenzstraße mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen beschickt und anschließend die Nitrifikationsleistung gemessen. Zusätzlich wurde nach der Versuchsphase mit Ozondosierung die Zusammensetzung der Biozönose mittels mikroskopischer Untersuchungen überprüft.

Im großtechnischen Pilotbetrieb auf der KA Schwerte war geplant, den Ablauf der Nachklärung mit Ozondosis in einem Bereich zwischen 1 und 10 mg/L zu behandeln. Mit der Annahme, dass nicht abreagiertes Ozon in voller Konzentration mit dem Rezirkulationsstrom als Stoßbelastung ins Nitrifikationsbecken eingeleitet wird, wurde die theoretische O₃-Schlammbelastung im Belebungsbecken für eine nochmals 50 % höhere Dosierungsbandbreite von 1 - 15 mg/L berechnet. Bei einem Rezirkulationsstrom von 270 L/s, Nitrifi-

kationsbeckenvolumen von 4.567 m³ und einer TS-Konzentration von 3,7 g/L ergibt sich eine O₃-Schlammbelastung im Belebungsbecken von 0 - 0,86 mgO₃/(gTS*h).

Um abzuschätzen, ab welcher O₃-Schlammbelastung eine Schädigung am belebten Schlamm zu erwarten ist, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Labelle et al. (2011) haben mittels der Sauerstoffzehrungsrate und fluoreszenzmikroskopischer Bestimmung der aktiven Biomasse eine Schädigungen der Biomassenaktivität um 15 - 50 % bei einer Ozonkonzentration von 2,6 - 10,5 mgO₃/gTS festgestellt. Paul und Debellefontaine (2007) haben den Schwellenwert für die Schlammsschädigung bei 10 mg O₃/g CSB_{Schlamm} angegeben.

Für die Batchuntersuchungen wurde der belebte Schlamm der Referenzstraße (Straße 1) mit fünf verschiedenen Ozonmengen von 0,1 bis 6,0 mgO₃/gTS beschickt, die sechste Belebtschlammprobe diente als Referenz. Bei kontinuierlicher Durchmischung wurde eine definierte Menge des Stammlösungsvolumens von 46 mgO₃/l zugegeben, um die gewünschte O₃-Schlammbelastung im Batch-Reaktor (mgO₃/gTS) zu erhalten. Anschließend wurde die Nitrifikationsleistung sowohl von der Referenzschlammprobe als auch von den behandelten Belebtschlammproben aufgenommen und miteinander verglichen (s. Bild 3-2). Die Referenzprobe wies eine Nitrifikationsleistung von 3,8 mgN/(goTS*h) auf. Die Nitrifikationsleistungen der Belebtschlammproben, die mit einer Ozonkonzentration von 0,1 -3,0 mgO₃/gTS behandelt wurden, waren mit der Nitrifikationsleistung der Referenzprobe vergleichbar. Erst bei der Ozon-Schlammbelastung von 6,0 mgO₃/gTS zeigte sich eine Abnahme der Nitrifikationsleistung des ozonbehandelten Belebtschlammes im Vergleich zur Referenzprobe bezogen auf NO_x-N-Zunahme um etwa 15 %. Wurde die Nitrifikationsrate bezogen auf die NH₄-N-Abnahme berechnet, zeigte sich ein Rückgang der Nitrifikationsleistung im Vergleich zur Referenzprobe um 30 % (nicht dargestellt).

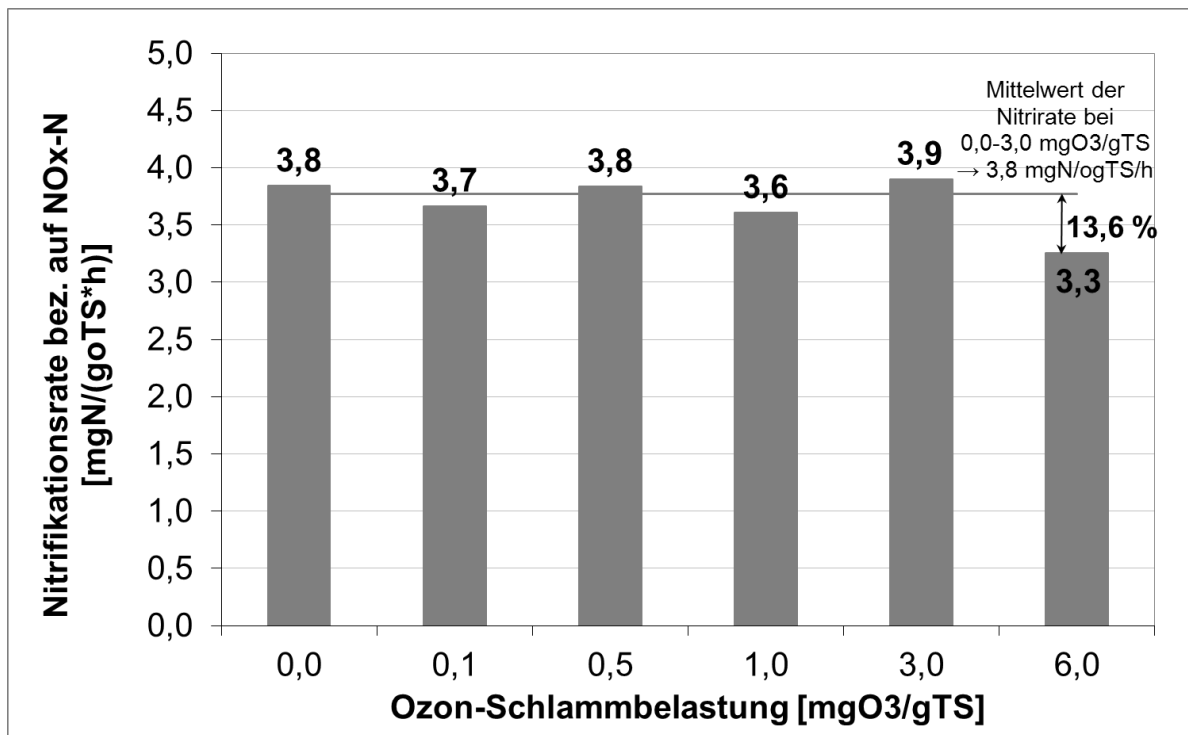


Bild 3-2: Ergebnisse der Batchversuche zur Nitrifikationsleistung der Referenzprobe und der ozonbehandelten Belebtschlammproben

Nach der Ozonbehandlung wurden die Schlammproben auch den mikroskopischen Untersuchungen unterzogen. In der Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse dargestellt. Bei der Ozon-Schlammbelastung von 6,0 mgO₃/gTS nahm die Häufigkeit der meisten Mikroorganismen ab, was auf die Verödung des Schlammes, verursacht durch Ozon, hindeutet. Bei der Schlammbelastung von 0,0 - 3,0 mgO₃/gTS war die Flockenbeschaffenheit kompakt und dicht bei einem mittleren Flockendurchmesser von 250 µm; bei 6,0 mgO₃/gTS veränderte sich die Struktur zu kleinen, nicht zusammenhängenden Flocken. Die vergleichsweise niedrige Nitrifikationsrate des belebten Schlammes nach der Ozonbehandlung, die Abnahme der Organismendichte und der Zerfall der Schlammflocken zeigt, dass bei einer Ozon-Schlammbelastung über 3,0 mgO₃/gTS mit Einbußen der Schlammaktivität und schlechteren Absetzeigenschaften zu rechnen ist.

Die vorliegenden Untersuchungen zur Ozonschädigung des belebten Schlammes wurden im Rahmen eines Batchsystems untersucht. Da in einem Batchansatz eine bestimmte Ozonmenge einmalig zugegeben wird, kann damit die Wirkung einer Stoßbelastung eines kontinuierlich betriebenen Systems näherungsweise nachgebildet werden. Es wurde festgestellt, dass eine Schädigung des belebten Schlammes bei einer Schlammbelastung über 3,0 mgO₃/gTS auftreten kann. Es ist unwahrscheinlich, dass im großtechnischen Betrieb mit dem Rezirkulationsstrom eine ähnlich hohe Ozon-Belastung ins Nitrifikationsbecken gelangen wird. Somit wurde mit Hilfe der labortechnischen Untersuchungen vorab sichergestellt,

dass durch die Rezirkulation des ozonierten Ablaufs der Nachklärung in die Belebungsstufe keine Abnahme der Schlammaktivität oder Verschlechterung der Absetzeigenschaften zu erwarten war.

Tabelle 3-1: Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen vom belebten Schlamm nach der Behandlung mit Ozon

Nicht fädige Bakterien, Protozoen und Metazoen		Ozon-Schlammbelastung [mg O ₃ /g TS]					
		0	0,1	0,5	1,0	3,0	6,0
Bakterien	Spirochaeten						
Amöben	<i>Arcella sp.</i>						
	<i>Euglypha sp.</i>						
Sessile Ciliaten (Wimperntierchen)	<i>Epistylis sp.</i>						
	<i>Vorticella convallaria</i>						
	<i>Tokophrya sp.</i>						
Vagile Ciliaten (Wimperntierchen)	<i>Holophrya sp.</i>						
	<i>Trachelophyllum sp.</i>						
	<i>Aspidisca cicada</i>						
	<i>Aspidisca lynceus</i>						
Flagellaten (Geißeltierchen)	<i>Bodo sp.</i>						
	<i>Peranema sp.</i>						
Metazoen	Rädertierchen						
	Fadenwürmer						

Legende:	Häufigkeit der Zeigerorganismen	0	1	1-2	2	2-3	3
----------	---------------------------------	---	---	-----	---	-----	---

Batchuntersuchungen begleitend zum großtechnischen Rezirkulationsbetrieb

Vor der Inbetriebnahme der großtechnischen Versuchsanlage, die verfahrenstechnisch ausschließlich mit Straße 2 verbunden ist, wurde zur Ermittlung des Grundzustands belebter Schlamm aus den beiden Belebungsstraßen entnommen und im Labor die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung der beiden Schlammproben bestimmt (Methodenbeschreibung s. Anhang 3.1.2). Die Ergebnisse der maximalen Nitrifikations- und Denitrifikationsleistungen für den Grundzustand sind in der Bild 3-3 dargestellt. Im Grundzustand zeigte der belebte Schlamm der Straße 2 mit 4,4 mgN/(g oTS*h) eine um 16 % höhere Nitrifikationsleistung als der Referenzschlamm der Straße 1. Hinsichtlich der Denitrifikation war der belebte Schlamm der Straße 2 deutlich leistungsfähiger (43 %) als der Referenzschlamm aus der Straße 1. Die Prüfung der Betriebsdaten ergab, dass die beiden Straßen in Bezug auf die Schlammbelastung, O₂-Versorgung und Milieubedingungen weitgehend identisch betrieben wurden. Die unterschiedliche maximale Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung beider Schlämme im Grundzustand muss bei der Interpretation der Ergebnisse zum Einfluss der PAK- und Ozon-Dosierung in Straße 2 beachtet werden, um eine Fehlinterpretation der falsch-positiven bzw. falsch-negativen Effekte des Rezirkulationsbetriebs zu vermeiden.

Zur Prüfung des Einflusses der Pulveraktivkohlezugabe, der Ozonierung und des kombinierten Betriebes aus Pulveraktivkohle und Ozonierung auf die autotrophe und heterotrophe Stickstoffumsatzleistung wurden die belebten Schlämme aus den beiden Belebungsstraßen zum Zeitpunkt der höchsten Dosierung entnommen. Bei der Versuchseinstellung der PAK-Dosierung lag die maximale Dosis bei 20 mg/L in den Rezirkulationsstrom, bei der Ozonzugabe lag sie bei 5 mg/L, beim kombinierten Betrieb lag sie für Ozon bei 1 mg/L und bei 10 mg/L für PAK. Zum Zeitpunkt der Probenahme war bei den beiden Versuchseinstellungen mit Pulveraktivkohlezugabe der Zustand einer konstanten Konzentration der Pulveraktivkohle im Belebtschlamm der Straße 2 erreicht: bei der Versuchseinstellung PAK lag der Anteil an PAK im Belebungsbecken der Straße 2 bei 14 % und bei der Versuchseinstellung Ozon/PAK lag der Anteil bei 9 %, bezogen auf die Trockenmasse (TS) des belebten Schlammes. Für die Berechnung der Umsatzleistungen wurde der PAK-Anteil im belebten Schlamm entsprechend herausgerechnet und die Umsatzrate auf den organischen Trockensubstanzgehalt des belebten Schlammes bezogen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass bei allen drei Versuchseinstellungen kein signifikanter Unterschied der maximalen Umsatzraten im Vergleich zwischen der Referenz- und der behandelten Straße festzustellen war (s. Bild 3-3):

- PAK-Dosierung: Der belebte Schlamm der Straße 2 zeigte mit 3,8 mg N/(g oTS*h) eine um 8 % höhere Nitrifikationsleistung als der Referenzschlamm der Straße 1. Hinsichtlich der Denitrifikation war der belebte Schlamm der Straße 2 um 6 % leistungsfähiger als der Referenzschlamm aus der Straße 1.
- Ozon-Dosierung: Der belebte Schlamm der Straße 2 zeigte mit 3,5 mg N/(g oTS*h) eine um 3 % höhere Nitrifikationsleistung als der Referenzschlamm der Straße 1. Hinsichtlich der Denitrifikation war der belebte Schlamm der Straße 2 um 6 % leistungsfähiger als der Referenzschlamm aus der Straße 1.
- Ozon/PAK-Dosierung: Der belebte Schlamm der Straße 2 zeigte mit 4,6 mg N/(g oTS*h) eine um 2 % höhere Nitrifikationsleistung als der Referenzschlamm der Straße 1. Hinsichtlich der Denitrifikation war der belebte Schlamm der Referenzstraße um 7 % leistungsfähiger als der belebte Schlamm aus der Straße 2.

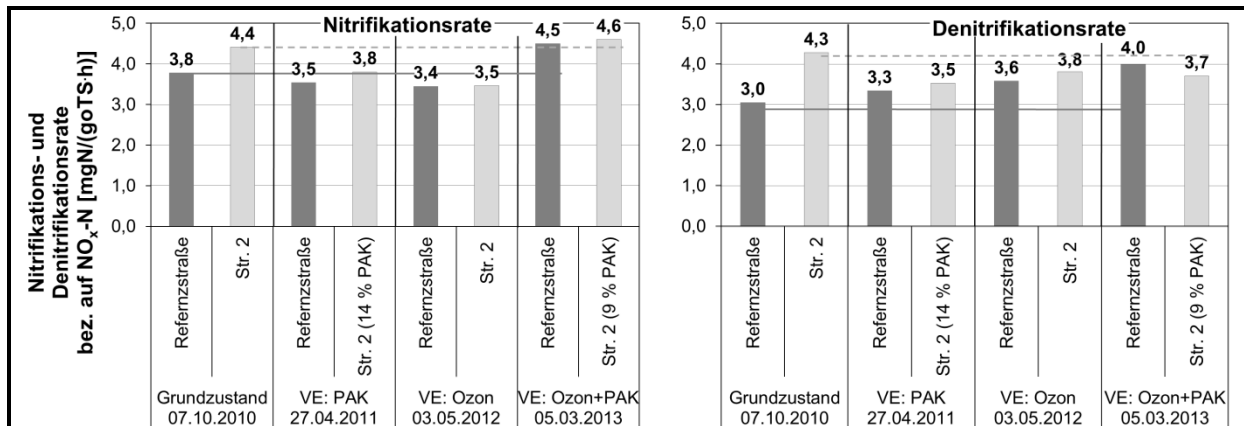


Bild 3-3: Maximale De- und Nitrifikationsleistung belebter Schlämme bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen im großtechnischen Betrieb auf der KA Schwerte

Um die Untersuchungsergebnisse zur maximalen Nitrifikations- und Denitrifikationsrate bekräftigen zu können, wurden die belebten Schlämme mikroskopisch untersucht. Im Grundzustand und bei den drei Versuchseinstellungen wiesen die belebten Schlämme beider Straßen untereinander keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Anzahl fadenförmig wachsender Bakterien, der Flockenstruktur und der Besiedlung mit ein- und mehrzelligen Organismen auf. Eine Verödung der Biozönose (verstärkte Abnahme von mehrzelligen Organismen) des belebten Schlammes der Straße 2 konnte nicht festgestellt werden. Die Tabelle 3-2 zeigt die Häufigkeit ausgewählter Zeigerorganismen für typische Milieubedingungen des Belebungsverfahrens im Grundzustand und bei den drei Versuchseinstellungen. In keiner der untersuchten Belebtschlammproben wurde eine kritische Häufung von Zeigerorganismen, die bei Nährstoffmangel, Geruchs- oder Schaumbildung vermehrt auftreten können, festgestellt. Als empfindliche Zeigerorganismen für Gifte oder Hemmstoffe gelten die Ciliata (Wimpertierchen). In allen untersuchten Zuständen wurden mindestens drei Arten der Ciliata (in der Tabelle 3-2 ist nur die Art dargestellt, die in allen Schlammproben vertreten war) in relativ hoher Zahl festgestellt, was auf ungestörte Verhältnisse deutet. Auffällig ist die Dominanz der Einzeller der Gattung Amöbe im Grundzustand; bei der PAK- bzw. Ozon-Dosierung verschiebt sich die Zusammensetzung der Mikroorganismen zur Dominanz der einzelligen Flagellaten (Geißeltierchen). Beide Zeigerorganismen sind typisch für das Belebtschlammverfahren; da die Veränderung der Zusammensetzung parallel in beiden Straßen stattfindet, ist der Effekt nicht auf den Rezykulationsbetrieb zurückzuführen.

Tabelle 3-2: Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen ausgewählter Zeigerorganismen der Belebtschlammproben begleitend zum großtechnischen Rezirkulationsbetrieb

			Grundzustand 07.10.2010		VE: PAK bei 20 mg/L 27.04.2011		VE: Ozon bei 5 mg/L 02.05.2012		VE: Ozon/PAK bei 1/10 mg/L 05.03.2013	
Nicht fädige Bakterien, Protozoen und Metazoen			Referenzstr.	Str.2	Referenzstr.	Str.2	Referenzstr.	Str.2	Referenzstr.	Str.2
Bakterien	Spirochaeten	m								
Amöben	Nacktamöbe	m								
	Schalenamöbe	a								
	<i>Arcella sp.</i>	a								
Vagile Ciliaten	<i>Aspidisca lynceus</i>	b								
Flagellaten	<i>Bodo sp.</i>	m								
	<i>Hexamita sp.</i>	m								
	<i>Trigonomonas sp.</i>	m								
Metazoen	Rädertierchen	a								

Legende:

Zeigerorganismen für typische Milieubedingungen im Belebungsbecken			Häufigkeit der Zeigerorganismen					
Zonen mit Sauerstoffmangel	Niedrige Schlammbelastung	Niedrige Schlammbelastung und hohes Schlammalter						
m	b	a	0	1	1-2	2	2-3	3

Die Flockenstruktur der Schlammproben der Referenzstraße glich in der mikroskopischen Struktur den Proben aus Straße 2: offene Flockenstruktur mit vielen Ciliaten und korkenzieherförmigen Bakterien. Die lockere Flockenstruktur war ebenfalls von fädigen Bakterien durchzogen. Für alle untersuchten Schlammproben wurde die Häufigkeit der fadenförmigen Bakterien, die bei übermäßiger Anzahl die Absetzeigenschaften des Schlammes mindern, bestimmt (Methodenbeschreibung s. Anhang 3.1.2). Für alle untersuchten Schlammproben wurde die Fädigkeitsstufe 3 vergeben (auf einer Skala von 0- „keine bis wenige Fäden“ bis 7- „ausschließlich Fäden“). Es konnte kein positiver oder negativer Effekt aus Rezirkulationsbetrieb auf die Fädenhäufigkeit nachgewiesen werden.

Aus den Laboruntersuchungen zum makroskopischen Schlamm bild wurde jedoch eine signifikante Verbesserung der Absetzeigenschaften des Schlammes durch die Zugabe der Pulveraktivkohle festgestellt (s. Tabelle 3-3). Der Schlammindex, ein Maß für die Absetzeigenschaften des Schlammes, betrug bei der Versuchseinstellung PAK für die Referenzstraße 130 mL/g TS Schlammvolumen nach 30-minütigem Absetzen und 106 mL/g TS für die Straße 2. Ab einem Schlammindex >120 mL/g TS spricht man von mäßigen Absetzeigenschaften des Schlammes. Bei der Versuchseinstellung Ozon/PAK ist der Schlammindex der Referenzstraße um 20 % höher. Zum Zeitpunkt der höchsten PAK-Dosierung im dynamischen Betrieb war der Schlamm makroskopisch durch den Einsatz der Pulveraktivkohle stark schwarz gefärbt.

Mikroskopisch waren Einschlüsse feinsten PAK-Partikel in den Flocken zu erkennen; größere PAK-Partikel waren am Flockenrand über fädige Bakterien angeheftet sowie in die Flocke eingebaut oder trieben vereinzelt in der Wasserphase. In den dichteren Zentren der Flocken waren viele feinste PAK-Partikel in allen fokussierbaren Ebenen eingebaut.

Tabelle 3-3: Versuchseinstellung im großtechnischen Betrieb auf der KA Schwerte zum Zeitpunkt der Schlammprobenahme und -untersuchung

		Grundzustand 06.10.2010		VE: PAK bei 20 mg/L 27.04.2011		VE: Ozon bei 5 mg/L 02.05.2012		VE: Ozon/PAK bei 1/10 mg/L 05.03.2013	
		Refe- renzstr.	Str. 2	Refe- renzstr.	Str. 2	Refe- renzstr.	Str. 2	Refe- renzstr.	Str. 2
Trockensubstanz	g/L	3,2	2,5	4,3	4,1 (14%)*	3,2	3,9	3,1	3,0 (9%)*
Glühverlust	%	62	63	70	73	66	66	67	70
Schlammindex	mL/g	113	92	130	106	108	102	108	86
Säurekapazität	mmol/l	3,3	3,1	4,6	4,4	3,2	3,5	3,9	3,6
Schwimmschlamm	mL/l	0	0	~10	<10	0	0	0	0

*PAK-Anteil im belebten Schlamm

Insgesamt konnten bei den Rezirkulationsbetrieb begleitenden labortechnischen Untersuchungen über den Zeitraum von zwei Jahren keine signifikanten Unterschiede in der Schlammcharakteristik und bei der Schlammbesiedlung zwischen den beiden Belebungsstraßen beobachtet werden. Das Vorkommen von fädigen Organismen war zwischen den beiden Straßen bei allen Versuchseinstellungen vergleichbar, durch die Pulveraktivkohle konnten im Vergleich zur unbehandelten Straße (Referenzstraße) die Absetzeigenschaften des Schlammes der Straße 2 jedoch deutlich verbessert werden. Die Unterschiede der maximalen autotrophen und heterotrophen Stickstoffumsatzleistungen lagen bei allen Versuchseinstellungen im Bereich der Messungengenauigkeit, sodass die Nitrifikations- und Denitrifikationsleistungen der beiden Straßen unter Laborbedingungen als gleich angesehen werden.

3.2 Zielsetzung der großtechnischen Untersuchungen

Mit den praxisnahen Untersuchungen der Phase 1 und 2 dieses Vorhabens soll die Basis für eine technische Entwicklung und Bewertung von Oxidationsverfahren mit Ozon und Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle als weitergehende Verfahren zur Spurenstoffelimination bei der kommunalen Abwasserbehandlung geschaffen werden. Für den möglichen zukünftigen Einsatz dieser Verfahren ist es wichtig, abgesicherte Erkenntnisse über deren Leistungsfähigkeit bei wechselnden Betriebsbedingungen zu besitzen, Bemessungs- und Betriebsregeln zu kennen und erprobt, deren Wirtschaftlichkeit optimiert zu haben und die Verfahren in die Verfahrenstechnik und die Prozesse auf kommunalen Kläranlagen möglichst weitgehend und aufwandsminimiert zu integrieren.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Phase 1 standen dabei in Phase 2 nunmehr folgende Arbeitspunkte im Vordergrund:

- großtechnische Untersuchung der Ozonierung auf der KA Duisburg-Vierlinden, aufbauend auf den Erfahrungen bei der KA Bad Sassendorf, mit Schwerpunkten bei der Eliminationsleistung, dem Ozoneintrag bzw. Energiebedarf zweier unterschiedlicher Eintragungssysteme, der Wirkung einer separaten nachgeschalteten biologischen Stufe als Wirbelbettreaktor und möglicher abwasserspezifischer Besonderheiten
- großtechnische Untersuchung der Ozondosierung im Rezirkulationsbetrieb auf der KA Schwerte
- großtechnische Untersuchung der Kombination von Ozon- und Aktivkohledosierung im Rezirkulationsbetrieb auf der KA Schwerte
- Weiterentwicklung, Anwendung und Vergleich von Steuer- und Regelungsstrategien zum Ozoneintrag auf den Kläranlagen Bad Sassendorf, Schwerte und Duisburg-Vierlinden und zum Aktivkohleeintrag auf der Kläranlage Schwerte
- Ermittlung der für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von verschiedenen Verfahrensvarianten der nachgeschalteten Ozonierung und AktivkohleadSORPTION maßgebenden Investitions- und Betriebskosten
- Erarbeitung von praxisrelevanten Empfehlungen zur Bemessung, zur Planung, zum Bau und Betrieb und zur Effizienz derartiger Anlagen
- Kommunikation und Öffentlichkeitsarbeit, Dokumentation der Ergebnisse des Gesamtvorhabens

Darüber hinaus wurden weiterhin die Möglichkeiten zur Untersuchung von Sekundäreffekten der weitergehenden Verfahren, insbesondere hinsichtlich der Bildung von Transformationsabschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

produkten (bzw. Metaboliten) bei der Ozonierung, geschaffen. Von daher ist ein enger Bezug zu anderen Einzelprojekten des Themenschwerpunkts der Ausschreibung gegeben.

Wie in Phase 1 wurden auch in Phase 2 die laufenden Arbeiten zum Vorhaben mit dem LANUV abgestimmt. Zur Durchführung des Vorhabens wurden regelmäßige Projektworkshops angesetzt, auf denen alle fachlichen Fragestellungen, der Stand der laufenden Arbeiten und die Planung zukünftiger Arbeiten sowie die formalen und organisatorischen Notwendigkeiten diskutiert und entschieden werden. Darüber hinaus erfolgte ein intensiver Austausch zwischen den Projektpartnern in Besprechungen und über E-Mail. Die Dokumentation wurde im Wesentlichen über den an der RWTH Aachen eingerichteten BSCW-Server (<http://barentssee.lfi.rwth-aachen.de/bscw/bscw.cgi/204340>) durchgeführt.

Zentrale Elemente des Vorhabens sind die Untersuchungen auf den großtechnischen Versuchsanlagen Bad Sassendorf (Lippeverband), Schwerte (Ruhrverband) und Duisburg-Vierlinden (Wirtschaftsbetriebe Duisburg AöR), die eigens zu diesem Zweck mit entsprechenden Einrichtungen zur weitergehenden Elimination von Spurenstoffen ausgerüstet wurden.

4. Beschreibung der großtechnischen Versuchsanlagen

4.1 KA Bad Sassendorf

Die KA Bad Sassendorf behandelt das Abwasser von etwa 12.000 E. Das Einzugsgebiet der Kläranlage (die Gemeinde Bad Sassendorf) hat mit 1.200 Betten in sechs Kliniken einen sehr hohen Anteil an Klinikabwasser. Das Durchschnittsalter liegt signifikant über dem Landesdurchschnitt. Das Abwasser im Zulauf der KA Bad Sassendorf ist kommunal geprägt und weitgehend frei von industriellen Einflüssen.

Die Ozonierung in Bad Sassendorf wurde im Ablauf der Kläranlage, zwischen der Nachklärung und dem Schönungsteich, errichtet und ist auf eine Wassermenge von 300 m³/h (entspricht dem Trockenwetterzufluss) ausgelegt. In Bild 4-1 ist das Verfahrensschema der KA Bad Sassendorf und der Ablaufozonierung dargestellt.

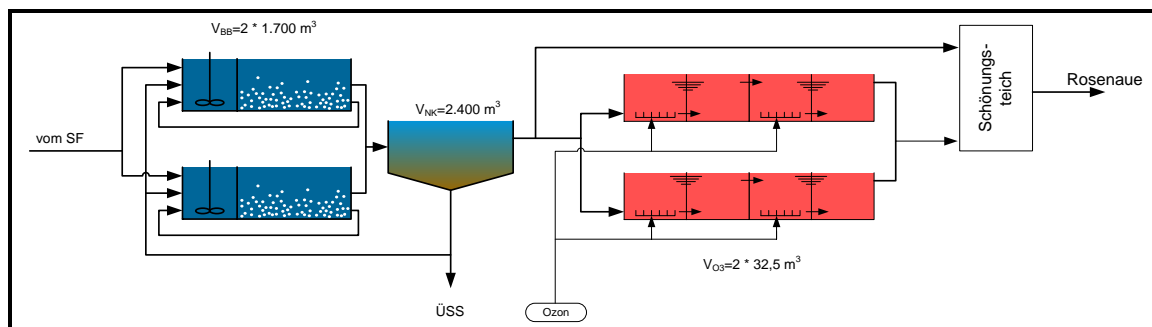


Bild 4-1: Verfahrensschema der KA Bad Sassendorf

Das zu behandelnde Abwasser wird zunächst in einen abgedeckten Kontaktreaktor geleitet. Das Becken ist zweistraßig konstruiert und besitzt ein Gesamtvolumen von 65 m³. Jede Straße ist in vier nacheinander durchströmte Kompartimente unterteilt, wovon das erste und dritte Kompartiment begast werden kann. Die Aufenthaltszeit des Abwassers im Reaktionsbecken beträgt 13 min beim Auslegungszufluss von 300 m³/h. Die Wassermenge wird durch ein IDM erfasst und durch einen Schieber automatisch geregelt. Die überschüssige Wassermenge wird über eine Wehrschwelle direkt zum Kläranlagenablauf geleitet. Eine hydraulische Beaufschlagung des Beckens mit bis zu 650 m³/h (entspricht dem Mischwasserabfluss) ist bei entsprechender Reduktion der mittleren hydraulischen Verweilzeit im Reaktor möglich. Aufgrund der hydraulisch günstigen Verhältnisse vor Ort muss das Wasser nicht gepumpt werden und die gesamte Anlage wird im freien Gefälle durchflossen.

Der Eintrag des Ozons erfolgt durch Keramik-Diffusoren an der Beckensohle. Die Gas-mengen der einzelnen Stränge des Eintragungssystems können weitgehend unabhängig vonein-

ander eingestellt werden. Der Ozongenerator wurde für Dosierungen zwischen 5 und 20 mgO₃/L ausgelegt. Nach der Ozonbehandlung wird das Abwasser dem vorhandenen Nachbehandlungsteich zugeführt, wo neben der weiteren „Schönung“ des gereinigten Abwassers die gebildeten Oxidationsprodukte einer biologischen Behandlung zugänglich gemacht werden. Tabelle 4-1 zeigt die Auslegungsgrößen der Ozonanlage Bad Sassendorf.

Tabelle 4-1: Maßgebende Bemessungsgrundlagen der Ozonanlagen Bad Sassendorf

Parameter	Einheit	Bemessungswert Bad Sassendorf
EW	E	12.000
Abwasserprägung	-	Kommunal
Auslegungsfluss	m ³ /h	300
AFS im Zulauf	mg/L	< 20
Ozonanlage		
Regelbereich Ozondosis	mg/L	5 – 20
Reaktionszeit	Min	13
Ozoneintragssystem	-	Diffusor
Nachbehandlung	-	Schönungsteich

Abweichend von der Auslegung wurden im Untersuchungszeitraum auch geringere Ozondosen appliziert (2 mg/L). Tabelle 4-2 fasst die Online-Messtechnik der Ozonanlage Bad Sassendorf zusammen. Die Ozonanlage Bad Sassendorf kann in Abhängigkeit der UV-Absorption (SAK bei 254 nm) gesteuert bzw. überwacht werden. Die Online-Messgeräte werden regelmäßig geprüft, kalibriert und gewartet.

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der ausgeführten Onlinemesstechnik

Bad Sassendorf	
Zulauf	Volumenstrom (E+H) SAK (Hach-Lange)
Ozonanlage	Volumenstrom Prozessgas (ABB) Ozongehalt Prozessgas (Xylem) Ozongehalt Offgas (BMT Messtechnik) Abgas (Xylem)
Ablauf	SAK (Hach-Lange)

Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten die zugegebene Ozonmenge zu variieren:

- Ozonzugabe mit variabler Ozonkonzentration im Prozessgas: dabei wird der Volumenstrom des Prozessgases konstant gehalten.
- Ozonzugabe mit variablem Volumenstrom des Prozessgases: dabei wird die Ozonkonzentration im Prozessgas konstant gehalten.

Aufgrund der spezifischen Kosten der Ozonherstellung besteht das erste Ziel in der Minimierung des Gasvolumenstromes. Erst wenn hier das betriebliche Minimum aufgrund der Auslegung der Diffusoren erreicht ist, wird die Ozonkonzentration im Prozessgas verringert. Neben der mengenproportionalen Ozonzugabe kann in Bad Sassendorf die Vorgabe der Ozondosis anhand der SAK-Onlinemessungen erfolgen. Das Regelungskonzept der Ozonanlage Bad Sassendorf ist in Bild 4-2 angegeben.

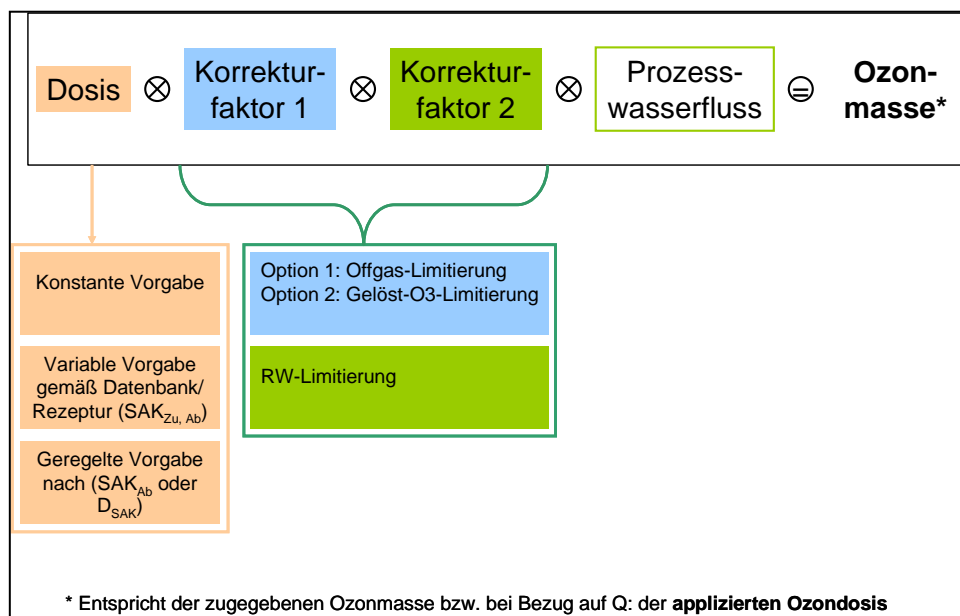


Bild 4-2: Regelungskonzept "Dosis-Berechnung"

Über zwei Korrekturfaktoren ist bereits eine bedarfsorientierte Regelungskomponente unter Standardbedingungen implementiert. Als Konsequenz ergibt sich für den Versuchsbetrieb eine Abweichung der tatsächlich applizierten Ozondosis von der Solldosis. In der Regel wird in Bad Sassendorf die Solldosis nicht vollständig erreicht, da der Ozoneintrag entweder aufgrund hoher Abflüsse (Korrekturfaktor 2, RW-Limitierung) oder infolge eingeschränkter Stoffübergangs oder eingeschränkter Ozonzehrung (Korrekturfaktor 1, Offgas-Limitierung oder Gelöstozon-Limitierung) nach unten korrigiert wird. Eine detaillierte Vorstellung der SAK-basierten Ozonzugabe in Bad Sassendorf findet sich bei [Lyko & Jagemann, 2011].

Folgende Probenahmestellen wurden auf der KA Bad Sassendorf im Rahmen des F+E-Projektes untersucht:

- Zulauf Ozonanlage (= Ablauf Nachklärung)
- Ablauf Ozonanlage
- Ablauf Schönungsteich

Es wurden mehrheitlich mengenproportionale 24-h-Mischproben entnommen.

4.2 KA Schwerte

Die weitergehende Verfahrenstechnik auf Straße 2 der KA Schwerte besteht aus einem Re-zirkulationsstrom vom Ablauf der Nachklärung in den aeroben Teil des Belebungsbeckens (optional in den Zulauf der Nachklärung) mit Dosiereinrichtungen und Reaktionsvolumina, sowohl für die oxidative Behandlung mittels Ozon, als auch für eine Adsorption an Pulver-aktivkohle (PAK) (s. Bild 4-3). Die oxidative Behandlung erfolgt in sechs Reaktoren, von denen jeweils drei Reaktoren mit vier Diffusoren zum Ozoneintrag ausgerüstet sind. Die anderen drei Reaktoren der Ozonierungsstufe dienen als Ausgasungsreaktor. Die Reaktoren haben ein Volumen von je 32 m³, das Gesamtvolumen der Ozonierungsstufe beträgt 192 m³. Die adsorptive Behandlung erfolgt in drei mit Rührwerken ausgerüsteten Reaktoren, die ein Volumen von je 150 m³ aufweisen. Das Gesamtvolumen der Adsorptionsstufe beträgt 450 m³.

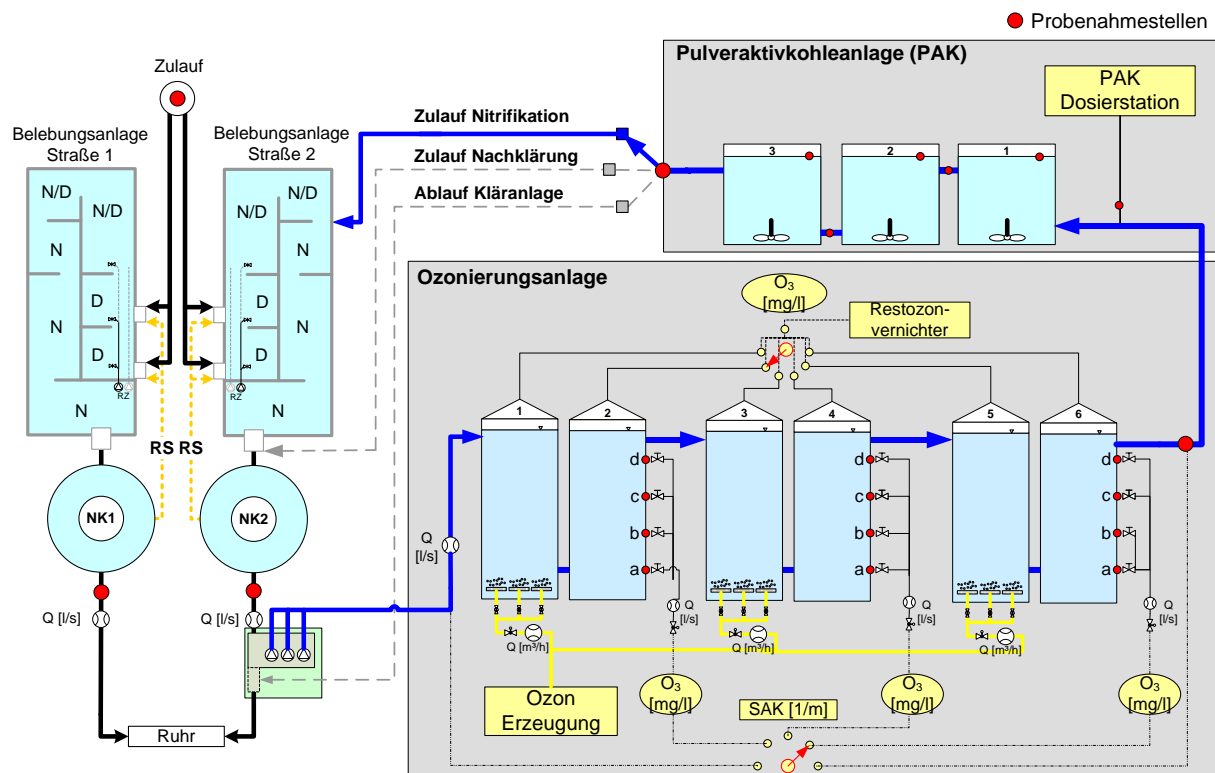


Bild 4-3: Fließschema der großtechnischen Versuchsanlage der Kläranlage Schwerte (N: Nitrifikationsbereich, D: Denitrifikationsbereich, NK: Nachklärung, O₃: Ozonmessung, PAK: Pulveraktivkohle, PN: Probenahmestelle, Q: Durchflussmessung, RS: Rücklaufschlamm, SAK: Messung Spektraler Absorptionskoeffizient)

Der Re-zirkulationsstrom wird den Zuflussverhältnissen dynamisch mit dem Ziel einer fortwährenden konstanten hydraulischen Beaufschlagung der Nachklärung angepasst. Dies bedeutet, dass sich bei Trockenwetterzufluss und damit einhergehend bei hohen stofflichen Belastungen ein hohes Re-zirkulationsverhältnis einstellt und bei höherem Zufluss und nie-

drigeren Konzentrationen der Rezirkulationsstrom entsprechend heruntergeregelt wird (dynamische Rezirkulation), um bei vollem Mischwasserzufluss schließlich auf null zu kommen.

Zur Produktion des Ozons aus Sauerstoff kommt ein wassergekühlter Röhrenozonerzeuger des Typs SMO 700 X der Fa. Wedeco zum Einsatz. Die Ozonerzeugung beruht auf dem Prinzip der elektrischen Entladung, bei dem die Bindung der Sauerstoffmoleküle gebrochen wird und sich Ozon bildet. Der flüssige Sauerstoff wird der redundanten Verdampfereinheit zugeführt. Anschließend erfolgt die Druckreduzierung des gasförmigen Sauerstoffs auf den Betriebsdruck des Ozonerzeugers (ca. 1,2 bar). Die erreichbare Ozonkonzentration liegt bei rund 13 Gewichtsprozent. Die optimale Ozonkonzentration im Produktgas liegt bei $148 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, die maximal erreichbare Ozonkonzentration bei knapp $200 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$. Die Anlage ist auf einen maximalen Gasdurchsatz von $56 \text{ Nm}^3/\text{h}$, entsprechend einem Ozonmassenstrom von $8.288 \text{ gO}_3/\text{h}$ bei einer Produktgaskonzentration von $148 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, ausgelegt. Aufgrund des hohen Reinheitsgrads des zugeführten Sauerstoffs (99,95 %) ist eine Zudosierung von Stickstoff erforderlich, um die Herstellerspezifikationen an das Einsatzgas zu erfüllen (Sauerstoffgehalt: 99,5 bis 99,9%). Der Stickstoff wird über Druckluft in den Ozonerzeugungsprozess eingespeist. Zur Abführung der bei der Ozonerzeugung entstehenden Wärme sind ein Wärmetauscher und zwei Kühlkreisläufe vorhanden. Der erste Kühlkreislauf ist geschlossen ausgeführt mit einem Wasser/Glykol-Gemisch als Kühlmedium. Der zweite Kühlkreislauf wird über die im Zulaufpumpwerk installierte Kühlwasserpumpe mit Abwasser versorgt. Die Kühlwasserpumpe des zweiten Kreislaufs wird mit konstanter Förderleistung betrieben. Das Kühlwasser läuft vom Plattenwärmetauscher der Ozonanlage in die Ablaufleitung zur Ruhr. Im Betriebsmodus „Rezirkulationsbetrieb“ wird das Kühlwasser in die Nitrifikationsstufe der Belebungsstraße 2 zurückgeführt.

Der gaseitige Ozoneintrag erfolgt über je vier Keramikdiffusoren (ENVICON, Typ EKS), die in den Reaktoren 1, 3 und 5 installiert sind. Die Belüfterelemente der Reaktoren 3 und 5 können einzeln betrieben werden. Die Mindestbeaufschlagung je Belüfterelement beträgt $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$, die maximale Beaufschlagung je Belüfterelement liegt bei $8 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Der Gehalt des Ozons im Gasvolumenstrom (Offgas), das nicht in die wässrige Phase übergegangen ist, wird photometrisch bestimmt. In der Offgas-Sammelleitung ist zur Kondensatabscheidung ein Tropfenabscheider (Demister) eingebaut. Der katalytische Restozonvernichter (Hydroxid) ist mit einem Wärmetauscher ausgestattet, der den eintretenden Gasvolumenstrom auf die erforderliche Reaktionstemperatur erwärmt.

In den Reaktoren 2, 4 und 6 sind jeweils eine amperometrische Onlinemessung der Fa. Dr. Kuntze zur Erfassung der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase installiert. Die Messung des spektralen Absorptionskoeffizients (SAK_{254}) erfolgt in einem Messtopf (Quelltopf),

in dem die Messsonde (STIP-scan CAM74/CAS74 der Fa. Endress + Hauser) installiert ist. Dieser ist mit der Zulaufleitung des Reaktors 1 sowie mit den Reaktoren 2, 4, und 6 durch jeweils eine Probenahmeleitung verbunden. Der Quelltopf kann jedoch immer nur mit dem Probenahmestrom aus einem Reaktionsbehälter oder dem Zulauf beschickt werden. Die Ansteuerung des Quelltopfs kann durch einen manuell zu bedienenden Drei-Wege-Hahn in jeder Probenahmeleitung eingestellt werden. Eine Übersicht der maschinentechnischen Ausstattung und der wichtigsten Messgrößen des Prozesses ist in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3: Übersicht der maschinentechnischen Ausstattung der großtechnischen Versuchsanlage auf der KA Schwerte

Prozess	Aggregate	Messgrößen
Zulaufpumpwerk	Zulaufpumpen Kühlwasserpumpe Ozongenerator Wasserstrahlpumpe PAK-Dosierung	Wasserspiegellage Frequenz Zulaufpumpen
Sauerstoffbevorratung	Sauerstofftank Verdampfeinheit Druckminderer	Füllstand Druck (O ₂) Temperatur (O ₂)
Ozonerzeugung	Ozongenerator Wärmetauscher (Generator) Prozesssteuerung	Druck (O ₂) Gasvolumen- und Massenstrom (O ₂) Gastemperatur (O ₂) Gasvolumen- und Massenstrom (O ₂ /O ₃) Ozonkonzentration (O ₂ /O ₃) Volumenstrom Kühlwasser (Sekundär-Kreislauf) Temperatur (Primär-Kreislauf) Temperatur (Sekundär-Kreislauf) Leistungsaufnahme Generator
Ozonierung	Ozoneintragsreaktor Reaktoren 1, 3 und 5 Ausgasungsreaktor Reaktoren 2, 4 und 6	Gasvolumenstrom je Reaktor (O ₂ /O ₃) Temperatur je Reaktor Ozongehalt wässrige Phase je Reaktor SAK-Messung (Zulauf und Ablauf Reaktoren)
Offgassystem	Restozonvernichtung (katalytisch) Wärmetauscher	Ozonkonzentration Offgas
PAK-Bevorratung	PAK-Silo Stickstoffbevorratung	Füllstand Temperatur
PAK-Dosierung	Vibrationsaustragsboden Zellenradschleuse Vorlagebehälter Feindosierschnecke Einspülrichter Wasserstrahlpumpe	Drehzahl Zellenradschleuse Füllstand Vorlagebehälter Frequenz Feindosierschnecke Füllstand Einspülrichter
Adsorption	PAK-Reaktoren 1, 2 und 3 mit Rührwerken	

Für die Pulveraktivkohlebevorratung steht ein PAK-Silo mit ca. 70 m³ zur Verfügung. Als Sicherheitsmaßnahme ist während des Befüllungsvorgangs (➔ Gefahr einer Staubexplosion) Stickstoff vorzuhalten, der im Brandfall in das Silo geleitet wird. Unter dem Silo sind in der

Silostandzarge alle Ausrüstungen für die PAK-Dosierung installiert. Die PAK-Dosierung erfolgt mittels einer Silo-Austragshilfe (Vibrationsaustragsboden), einer pneumatisch absperrbaren Absperrklappe, einer Zellenradschleuse, eines Feindosierers mit Vorlagebehälter und Feindosierschnecke, sowie eines Einspültrichters zum Einspülen der Pulveraktivkohle in die nachgeschaltete Wasserstrahl-Feststoffpumpe. Die Dosierung der PAK erfolgt durch Drehzahlregelung der Feindosierschnecke. Die maximale Dosierungsmenge liegt bei $42 \text{ kg}_{\text{PAK}}/\text{h}$. Die PAK/Wasser-Suspension wird in der Verbindungsleitung zwischen Ozonreaktor 6 und Adsorptionsbehälter 1 dem Abwasserstrom zugegeben. Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Pulveraktivkohle SAE Super der Firma Norit eingesetzt.

4.3 KA Duisburg-Vierlinden

Die KA Duisburg-Vierlinden ist eine mechanisch-biologische Kläranlage zur Stickstoffelimination mit einer Ausbaugröße von ca. 30.000 E. Das Abwasser ist ausschließlich kommunaler Herkunft.

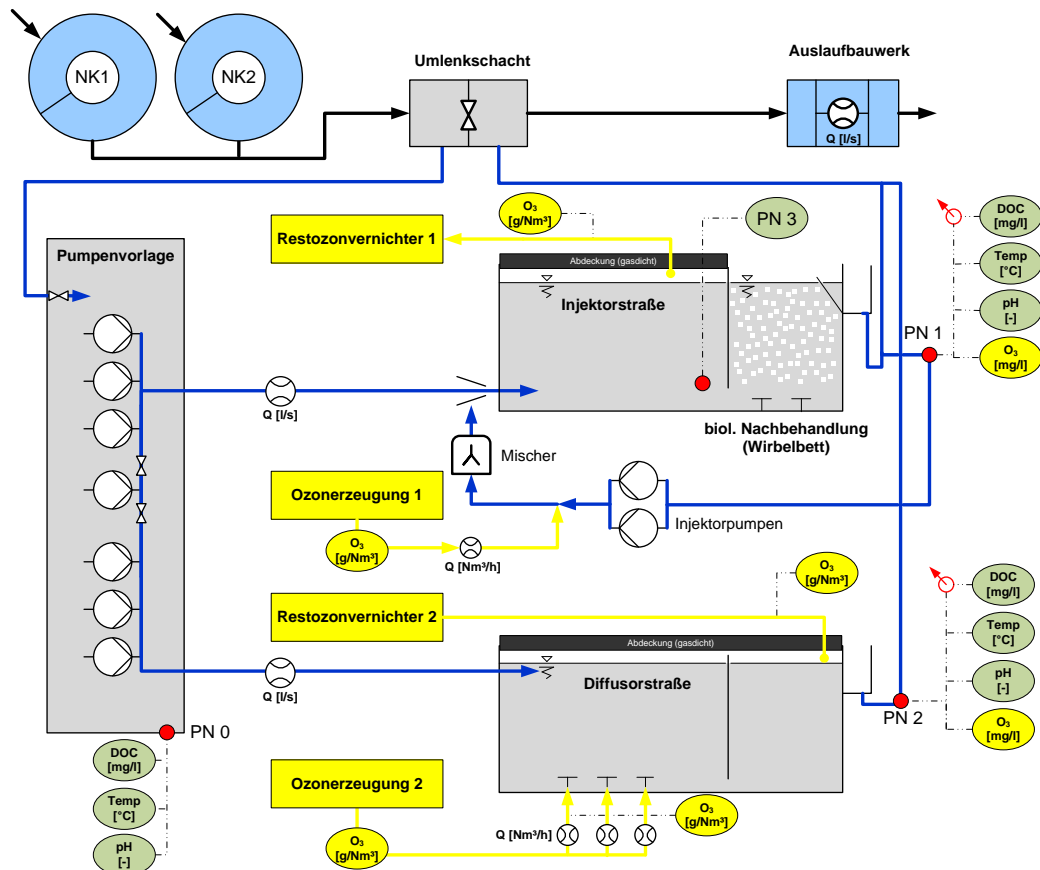


Bild 4-4: Verfahrensfliessbild der Ozonanlage auf der KA Duisburg-Vierlinden

Die Anlage zur Abwasserozonierung auf der KA Duisburg-Vierlinden ist zweistraßig aufgebaut und der biologischen Stufe nachgeschaltet. Jede Straße kann unabhängig voneinander betrieben werden. Der Ablauf der beiden Reaktionsbecken wird über eine Rinne und anschließende Rohrleitung dem Auslaufbauwerk zugeführt. In den zwei Straßen sind unterschiedliche Ozoneintragssysteme installiert. Das Ozon wird in einer Straße mittels Pumpe-Injektor und in der anderen Straße über Diffusoren eingetragen. Die Gesamtanlage ist errichtet für den Trockenwetterzufluss von $400 \text{ m}^3/\text{h}$, d. h. $200 \text{ m}^3/\text{h}$ je Straße. Dies entspricht der maximal zu behandelnden stündlichen Abwassermenge bei Trockenwetter. Im Regenwetterfall ($800 \text{ m}^3/\text{h}$) werden $400 \text{ m}^3/\text{h}$ an der Anlage im Bypass vorbeigeführt. In Bild 4-4 ist das Verfahrensfliessbild der Ozonanlage dargestellt. Eine Übersicht der maschinen- und messtechnischen Ausstattung ist in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Übersicht der maschinen- und messtechnischen Ausstattung der Ozonanlage auf der KA Duisburg-Vierlinden

Prozess	Aggregate	Messgrößen
Zulaufpumpwerk	Zulaufpumpen Kühlwasserpumpe zum Wärmetauscher mit Filtereinheit	Wasserspiegellage Frequenz Zulaufpumpen, Durchfluss DOC Temperatur
Sauerstoffbevorratung	Sauerstofftank Verdampfeinheit Druckminderer	Füllstand Druck (O ₂) Temperatur (O ₂)
Ozonerzeugung	2 Ozongeneratoren Wärmetauscher (Generator) Kühlwasserpumpen Ozongenerator Prozesssteuerung	Druck (O ₂) Gasvolumen- und Massenstrom (O ₂) Gastemperatur (O ₂) Gasvolumen- und Massenstrom (O ₂ /O ₃) Ozonkonzentration (O ₂ /O ₃) Volumenstrom Kühlwasser (Sekundär-Kreislauf) Temperatur (Primär-Kreislauf) Temperatur (Sekundär-Kreislauf) Leistungsaufnahme Generator
Reaktionsbecken und Ozoneintragssystem	Injektorstraße: Injektor-Pumpe-System und Mischer Ozoneintragsreaktor mit nachgeschalteter biologischer Nachbehandlung Diffusorstraße: 3 separate Diffusorstränge Ozoneintragsreaktor mit nachgeschaltetem Ausgasungsreaktor	Gasvolumenstrom (O ₂ /O ₃) Temperatur, pH.Wert Ozongehalt wässrige Phase DOC-Messung (Zulauf und Ablauf) Gasvolumenstrom (O ₂ /O ₃) je Diffusorstrang Temperatur, pH.Wert Ozongehalt wässrige Phase DOC-Messung (Zulauf und Ablauf)
Offgassystem	Restozonvernichtung (katalytisch) Wärmetauscher	Ozonkonzentration Offgas

Trennschacht und Zulaufpumpwerk

Für den Zu- und Ablauf der Ozonanlage wurde ein Trennschacht mit integrierter Notüberlaufschwelle in die vorhandene Kläranlagenablaufleitung (Ablauf Nachklärung) erstellt. Über entsprechende Überfallwehre werden Rückflüsse in die Ozonanlage verhindert. Über Absperrarmaturen im Schacht wird gewährleistet, dass im Notfall bzw. für den Fall der Außerbetriebnahme der Ozonanlage eine Weiterleitung des Abwassers in den bestehenden Ablaufkanal sichergestellt ist.

Um die anfallenden Abwassermengen in die Straßen der Ozonanlage zu fördern, ist ein mit Tauchmotorpumpen (2 x zwei Grundlastpumpen mit 30 - 140 m³/h, 2 x eine Nachtzuflusspumpe mit 10 - 65 m³/h, eine Reservepumpe 10 - 80 m³/h) ausgerüstetes Pumpwerk installiert, das auf die Trockenwettermenge von $Q_t = 111 \text{ L/s}$ bzw. 400 m³/h ausgelegt ist. Die Pumpen sind mit Frequenzumrichtern ausgestattet.

Über eine Höhenstandsmessung in der Pumpenvorlage erfolgt bei Regenwetterereignissen ($Q > Q_t$) die Begrenzung/Drosselung der Zulaufpumpen des Ozonreaktionsbeckens auf Q_t . Durch den in Folge auftretenden Rückstau wird das zufließende Abwasser aus der Nachklärung direkt zum bestehenden Auslaufschacht geführt. Die Abwasserverteilung in die zwei Beckenstraßen erfolgt mittels einer über MID geregelten Pumpensteuerung. In der Pumpenvorlage des Zulaufpumpwerks sind unterschiedliche Messungen, wie z. B. DOC und Durchfluss, gemäß Bild 4-4 eingebaut.

Reaktionsbecken und Ozoneintragssystem

Die Abwasserozonierung ist in zwei hydraulisch getrennten und separat steuerbaren Reaktorstraßen aus Beton aufgeteilt. Die Aufenthaltszeit beträgt 0,5 Stunden bei $Q_{\max, \text{Ozon}} = 400 \text{ m}^3/\text{h}$. Daraus resultiert ein Netto-Beckenvolumen je Straße von $2 \times 100 \text{ m}^3$. Die Wassertiefe beträgt 5,00 m. Die Rechteckbecken sind mit einer gasdichten und ozonbeständigen Abdeckung aus Aluminium zur Fassung und sicheren Ableitung des unverbrauchten Ozons zur Restozonvernichtung errichtet.

Die zwei Reaktorstraßen sind mit zwei verschiedenen Ozoneintragssystemen ausgerüstet. Das in der Straße 1 (Injektorstraße) eingebaute Injektor-Pumpe-System arbeitet nach dem Teilstromverfahren zum Eintrag des Ozon/Sauerstoff-Gemisches in das zu behandelnde Wasser und besteht aus

- einer Kreiselpumpe zur Druckerhöhung eines Teilstromes auf den erforderlichen Treibwasserdruck für den Injektor,
- einem Flüssigkeitsstrahl-Gasverdichter (Injektor) zum Ansaugen, Vermischen und Verdichten des Ozon/Sauerstoff-Gemisches und
- einem Hauptstrommischer zum Vermischen des ozonierten Teilstroms mit dem Abwasserhauptstrom.

Das mit Ozon versetzte Abwasser wird druckseitig in die Zuführleitung der Straße 1 eingeleitet. In diesem Becken befindet sich lediglich eine fest installierte Tauchwand, die das letzte Drittel des Beckens abtrennt, in das ein Wirbelbettreaktor als biologische Nachbehandlungsstufe eingebaut ist.

In der Straße 2 (Diffusorstraße) werden als Belüftungssystem Domdiffusoren aus Keramik eingesetzt. Diese haben einen Gasdurchsatz von min. 0,3 bis max. $2,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Es sind drei Belüfterstränge bei einer Bestückung der Stränge mit fünf/vier/fünf Belüftern eingesetzt. Das Abwasser wird im oberen Bereich in das Becken geführt, wo es im Gegenstrom mit dem Ozon in Kontakt gebracht wird. Das letzte Drittel des Beckens ist durch eine feststehende

Tauchwand abgetrennt und wird als Entspannungsbecken genutzt. Hier besteht die Möglichkeit, ggf. wie in Straße 1 eine biologische Nachbehandlung zu installieren.

Ozonerzeuger

Die Ozonerzeugung für die beiden Straßen erfolgt in separaten Ozonerzeugern. Die zwei eingesetzten Ozonerzeuger (Nennleistung 1.950 gO₃/h, Ozonkonzentration im Gas 148 gO₃/Nm³) decken jeweils den Ozonbedarf einer Straße ab. Für die Anlagenauslegung wurde ein DOC-Wert zwischen 4 bis 8 mg/L ermittelt und eine variierbare Spannweite des spezifischen Verhältnisses Ozon zu DOC ($z_{\text{spez.}}$) zwischen 0,4 und 1,2 mgO₃/mgDOC angenommen. Die Ozonerzeugung erfolgt aus technischem Sauerstoff. Der Sauerstoff wird in einem Flüssiggastank mit einer Kapazität von 20.000 kg O₂ gelagert, dem ein Verdampfer nachgeschaltet ist. Die Ozonerzeuger werden mit filtriertem Abwasser aus dem Ablauf der Kläranlage gekühlt.

Messtechnik, Steuer- und Regelungsmöglichkeiten

Die installierte Messtechnik der Ozonanlage ist in Bild 4-4 dargestellt. Der Ozoneintrag kann wahlweise auf Grundlage einer vorgegebenen Ozondosis oder einem spezifischen Verhältnis Ozon zu DOC ($z_{\text{spez.}}$) gesteuert werden. Zur Steuerung ist im Zulauf jeder Straße ein MID installiert. Die Steuerung nach $z_{\text{spez.}}$ erfordert zudem eine DOC-Messung. Das eingesetzte DOC-Messgerät wird aus der Pumpenvorlage des Zulaufpumpwerks im Bypass kontinuierlich beschickt. Zur Abscheidung der partikulären Stoffe wird das Abwasser des Probenstroms vor der DOC-Messung mit einer Membranplatte filtriert.

Im Ablauf der Ozonreaktionsbecken sind zur Anlagenüberwachung und Feinjustierung baugleiche Messungen wie im Zulauf zur Anlage installiert sowie zusätzlich eine O₃-gelöst Messung. Zudem erfolgt eine O₃-Messung im Offgas vor der Restozonvernichtung.

Zur sicherheitstechnischen Überwachung der Raumluft bzw. zur Leckagedetektion sind im Betriebsgebäude zudem eine Ozon- und Sauerstoffmessung installiert.

Ferner sind im Zulauf der Ozonanlage und im Ablauf jeder Straße automatische Probennehmer installiert. Bei der Injektorstraße wurde für den Zeitraum der wissenschaftlichen Untersuchungen temporär ein weiterer Probennehmer zwischen dem Reaktionsbecken und der biologischen Nachbehandlung angeordnet.

Östrogenitätsmessungen

Zur wirkungsspezifischen Vor-Ort-Überwachung der östrogenen Aktivität vor und nach der Ozonzugabe wurde der EstraMonitor als neuartiges Online-Messverfahren evaluiert. In dem Gerät werden durch die mikrobielle Sensorkomponente auf Basis der transgenen Hefe *Arxula adenivorans* östrogene Effekte der Probe summarisch bestimmt. Die Hefezellen, die den humanen Östrogenrezeptor α konstitutiv exprimieren, tragen das Gen für das Reporterprotein Phytase unter der Kontrolle des Östrogens responsiven Elementes (ERE). Nur in Gegenwart von östrogenaktiven Substanzen, die an den Rezeptor binden, wird Phytase exprimiert und ins Medium sezerniert. Die anschließende Umsetzung des zugegebenen Substrates durch die Phytase wird amperometrisch analysiert. Hierbei korrelieren die Phytaseaktivität und die östrogene Wirkung, die sich in östrogene Aktivität, bezogen auf 17β -Estradiol, berechnen lässt und als 17β -Estradiol Äquivalente (EEQ) angegeben wird. Die Hefezellen werden in einem Gel aus Polyvinylalkohol immobilisiert, als sogenannte Lentikat-Linse, im als autarkes, geschlossenes System konzipierten EstraMonitor kultiviert. Jeweils acht der in nachfolgender Abbildung (s. Bild 4-5) dargestellten Hefelinsen befinden sich in den beiden Sensorkammern und können bis zu zehnmal wiederverwendet werden. Zur Kontrolle der Funktion des Messgerätes und der Leistungsfähigkeit der Lentikat-Linsen wurde zeitlich parallel zu jeder Abwasserprobe eine Standardlösung mit 17β -Estradiol (E2) als Positivkontrolle gemessen. Anschließend erfolgt in beiden Sensorkammern gleichzeitig die Bestimmung von Negativkontrollen, in denen anstelle der Probe bzw. der Referenzlösung Reinstwasser in die Sensorkammer gefüllt wird. Der Ablauf eines Messzyklus ist in Tabelle 4-5 dargestellt. Es können mehrere Zyklen hintereinander durchgeführt werden.

Tabelle 4-5: Programmablauf EstraMonitor

Ablauf eines Messzyklus

1. Bestimmung der Probe und der Referenz parallel in jeweils einer Sensorkammer (1,2 mL)

Sensorkammern werden geleert, 267 μL Hefeminimalmedium wird in beide Kammern gefüllt, 348 μL Probe werden in Kammer 1 gefüllt, 348 μL Referenzlösung werden in Kammer 2 gefüllt. Inkubation für 4 h und Begasung über Membranpumpen. 235 μL Substrat wird dosiert und für 5 min inkubiert. Sensorsignale werden für 5 min aufgezeichnet (Probe und Positivkontrolle).

2. Waschen und Regeneration der Hefezellen und der Messkammern

Sensorkammern werden geleert, 267 μL Hefeminimalmedium und 348 μL anschließend Wasser werden in beide Kammern gefüllt und für 2 min inkubiert.

3. Bestimmung der Negativkontrolle

Sensorkammern werden geleert, 267 μL Hefeminimalmedium und anschließend 348 μL Wasser werden in beide Kammern gefüllt und für 2 min inkubiert. Anschließend wird der Messwert beider Sensorkammern als Negativkontrolle aufgezeichnet.

4. Zyklus Ende
-

Im Rahmen des Projektes wurde die Aufstellung des EstraMonitors im Messtechnikraum des Ozonierungsgebäudes bei der Bezirksregierung Düsseldorf angezeigt. Gemäß der Gentechnik-Sicherheitsverordnung (GenTSV) musste der Raum baulich und technisch nur der niedrigsten Sicherheitsstufe (S1) einer gentechnischen Anlage gemäß Gentechnik-Gesetz (GenTG) genügen, da bei sachgemäßem Umgang mit den gentechnisch veränderten Hefezellen keine Gefahr für Mensch und Umwelt besteht. Weitere Details zur Funktionsweise des EstraMonitors und den behördlichen Anforderungen zur Einrichtung der gentechnischen Anlage sind im Abschlussbericht zu Phase I aufgeführt [ARGE, 2011].



Bild 4-5: Transgene Hefezellen immobilisiert in einem Gel aus Polyvinylalkohol, sogenannte Lentikat-Linsen

Bei der Installation des EstraMonitor wurde dieser im Bypass an die Membranfiltereinheit (Porenweite von $0,45\ \mu\text{m}$) des vorhandenen DOC-Messgerätes angeschlossen. Dies konnte über ein einfaches T-Stück realisiert werden (s. Bild 4-6).

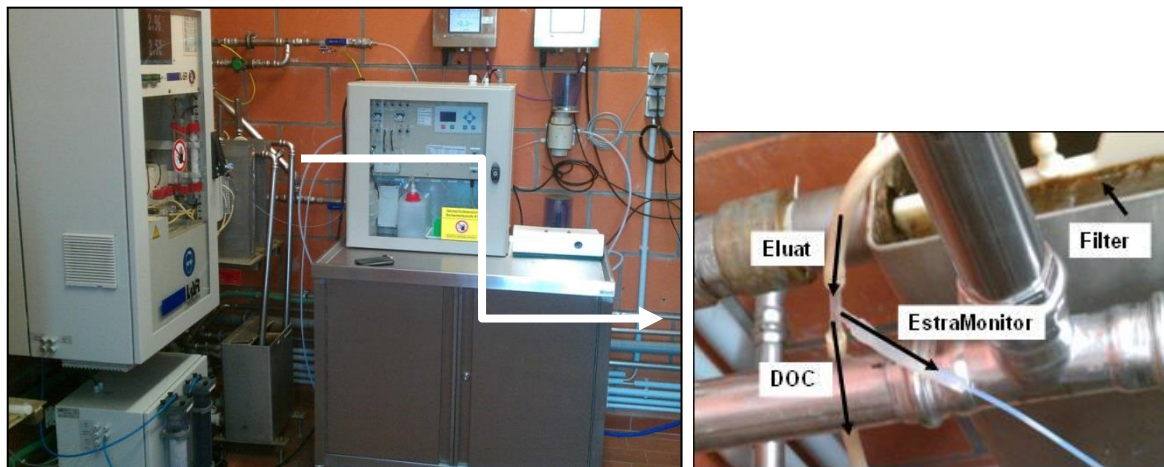


Bild 4-6: links: Aufstellung des EstraMonitors im Messtechnikraum des Ozonierungsgebäudes der KA Duisburg-Vierlinden; rechts: Anschluss im Bypass an die bestehende Filtrationseinheit der DOC-Messgeräte

Im Rahmen des IGF-Forschungsvorhabens Nr. 16145 BG „EPASGO“ wurde zur Senkung der laufenden Betriebskosten des EstraMonitors ein alternatives Substrat zum bereits etablierten p-Aminophenylphosphat getestet [Türk et al., 2012]. Ascorbinsäure-2-phosphat (AA2P) liefert elektrochemisch vergleichbare Eigenschaften zum ca. zehnfach teureren Substrat p-Aminophenylphosphat (pAP) und zeichnet sich durch eine höhere Lagerstabilität aus (s. Bild 4-7).

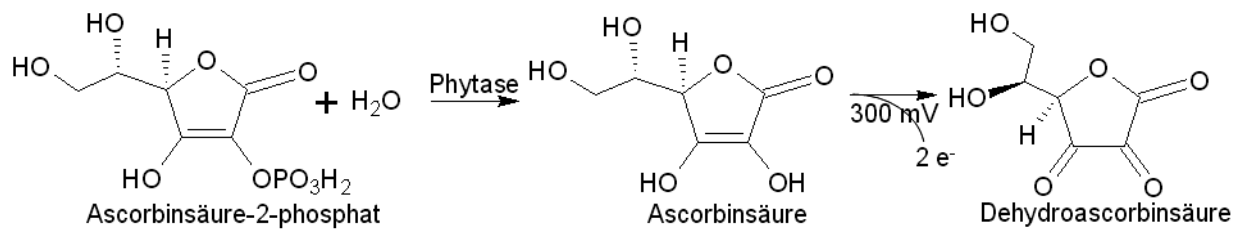


Bild 4-7: Reaktionsweg der Phytasereaktion mit Ascorbinsäure-2-phosphat und Anregung des biochemischen Endproduktes Ascorbinsäure durch das Anregungspotenzial von 300 mV

Im Gegensatz zu den Laboruntersuchungen in Phase I wurde für die weiterführenden Experimente an der KA Duisburg-Vierlinden nun ausschließlich das neue Substrat verwendet.

Restozonvernichtung

Ozonhaltiges Offgas aus den Reaktionsbecken wird über Gebläse zwei Restozonentfernungsanlagen zugeführt. Bei der Restozonvernichtung wird Ozon mittels Katalysatoren in molekularen Sauerstoff umgewandelt und wieder in die Umgebungsluft abgegeben. Dabei ist gewährleistet, dass eine Ozonkonzentration von $\leq 0,1$ ppm nach der Restozonvernichtung nicht überschritten wird.

Biologische Nachbehandlung

Die biologische Nachbehandlung befindet sich im letzten Drittel der Straße 1 (Injektor), und ist durch eine Tauchwand mit darunter befestigtem Lochblech vom übrigen Becken getrennt. Hier erfolgt eine aerobe Behandlung des bereits ozonierten Wassers, um die organische Restfracht und ggf. entstehende Transformationsprodukte mittels sessiler Organismen (Wirbelbett) zu eliminieren.

Um ein Absinken der Füllkörper zu vermeiden, wurde ein mit fünf Belüfterelementen grob-/mittelblasiges Lufteintragssystem installiert, das speziell für die Begasung und Durchmischung von Schwebebettkörpern eingesetzt wird. Die Prozessluft der biologischen Nachbehandlung wird von einem außen aufgestellten Drehkolbengebläse mit verstärkter Schallhaube erzeugt. Die PP-Schwebebett-Füllkörper haben eine spezifische Oberfläche von $750 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bei einer Dichte von ca. $1 \text{ kg}/\text{m}^3$ und weisen einen Volumenanteil von ca. 30 % auf.

4.4 Allgemeine Methodik und Vorgehensweise

Im Rahmen der Untersuchungen auf den drei kommunalen Kläranlagen werden anlagenübergreifende Kenngrößen und Bilanzierungsräume zur Bewertung der weitergehenden Behandlung definiert. Ein direkter Vergleich der weitergehenden Stufen auf den Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden mit der Verfahrenskombination auf der KA Schwerte ist nicht in allen Punkten möglich, da sowohl eine unterschiedliche Prozesseinbindung als auch eine unterschiedliche bau- und verfahrenstechnische Ausführung der Ozonierungsstufe vorliegt. Hieraus ergeben sich folgende unterschiedliche Randbedingungen für die Ozonierungssysteme:

Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden

- Ozonierung des Ablaufs der Nachklärung
- Beckenbauweise
 - Geringe Wasserspiegelschwankungen im Reaktor infolge wechselnder Zulaufwassermengen
- Zwangsentlüftung des Gasraums durch das Einblasen von Umgebungsluft
 - Der austretende Gasvolumenstrom ist um ein vielfaches (4 bis 5-faches) höher als der eintretende Produktgasvolumenstrom

Schwerte

- Ozonierung des Ablaufs der Nachklärung und Rückführung in die biologische Reinigungsstufe (Betriebseinstellung: Ozonierung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb)
 - niedrigere Zulaufkonzentration zur Versuchsanlage infolge der Rezirkulation
 - Gesamtelimination (Zulauf/Ablauf KA) ist geringer als die Elimination der weitergehenden Behandlungsstufe im Rezirkulationsstrom (Zulauf/Ablauf Versuchsanlage)
- Behälterbauweise
 - Hohe Wasserspiegelschwankungen im Behälter infolge wechselnder Zulaufwassermengen ➔ Bei Abfall des Wasserspiegels kann Umgebungsluft über das Offgassystem angesaugt werden
- Keine gezielte Entlüftung des Gasraums und der Teilstränge des Offgassystems
 - Der austretende Gasvolumenstrom ist kleiner gleich als der eintretende Produktgasvolumenstrom

Ein Vergleich der Reinigungsleistung der unterschiedlichen Verfahrensansätze kann anhand der Ablaufkonzentration der weitergehenden Behandlungsstufe erfolgen. Eine vergleichende

Beurteilung der Leistungsfähigkeit anhand der Elimination ist aus den o. g. Gründen nicht direkt möglich, da bei einer verfahrenstechnischen Einbindung der Ozonierung als dynamische Rezirkulation der mikrobiologische Abbau und die Sorption an den belebten Schlamm mit erfasst wird, während eine nachgeschaltete Ozonierung ohne den Abbau in der vorgelagerten biologischen Stufe bilanziert werden kann.

Bilanzräume

Aufgrund der unterschiedlichen Prozesseinbindung der Ozonierungsstufe auf den Kläranlagen Bad Sassendorf/Duisburg-Vierlinden und Schwerte wurden für die Auswertung zwei Bilanzräume festgelegt. Der Bilanzraum I umfasst ausschließlich die weitergehende Verfahrensstufe und wird durch die Probenahmestellen Zulauf Versuchsanlage und Ablauf Versuchsanlage definiert. Aufgrund unmittelbarer Kopplungen zwischen der weitergehenden Verfahrensstufe im Rezirkulationsstrom und der biologischen Stufe - insbesondere bei Zugabe von Aktivkohle - wird für die Untersuchungen auf der KA Schwerte ein zusätzlicher Bilanzraum II (Zulauf_{BB2}/Ablauf_{NK2}) festgesetzt. Weiterhin wird für die KA Schwerte der Bilanzraum I im Rezirkulationsstrom (Zulauf/Ablauf der Ozonierungsanlage bzw. PAK-Anlage) betrachtet (s. Bild 4-8).

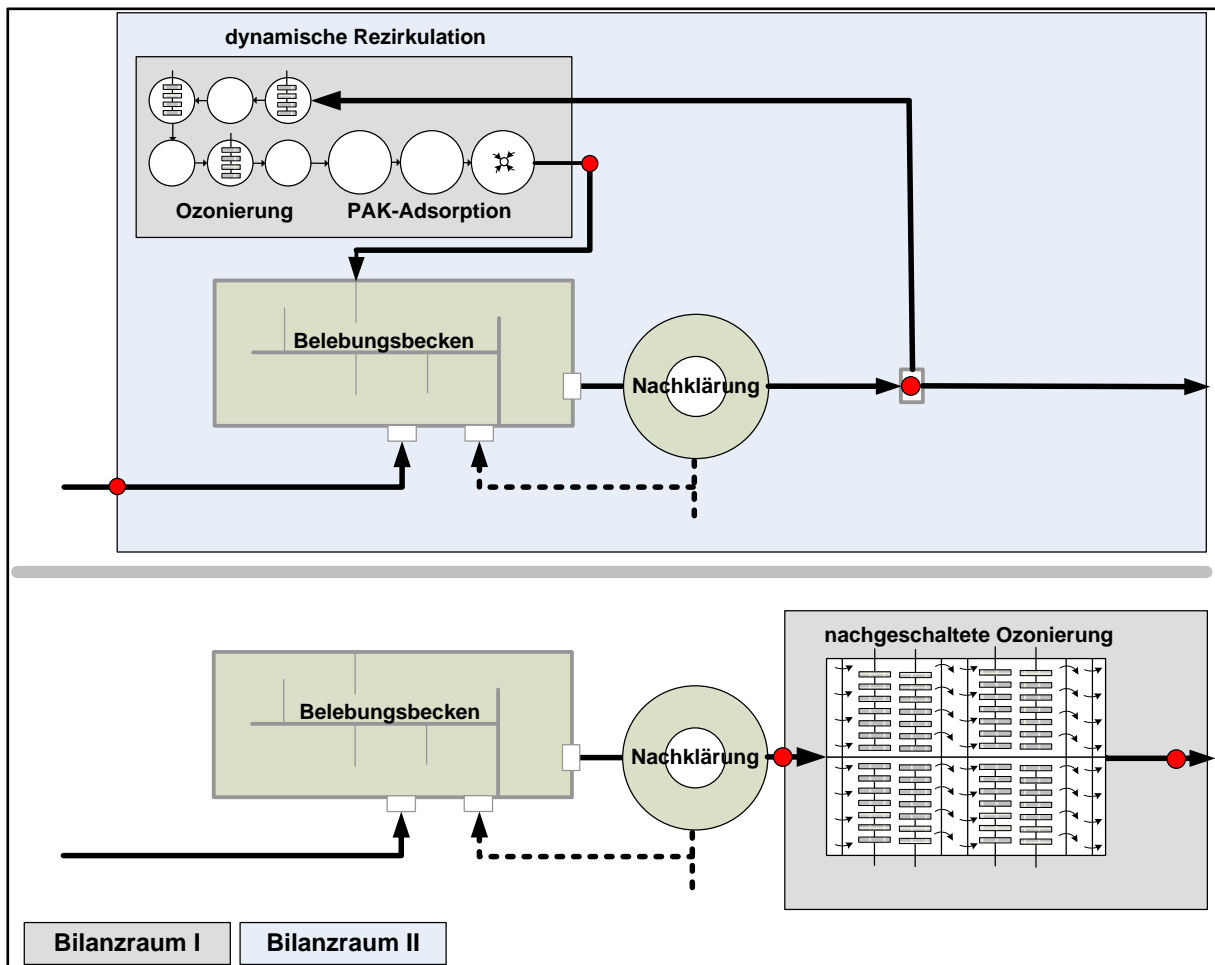


Bild 4-8: Bilanzgrenzen der dynamischen Rezirkulation und der nachgeschalteten Verfahren

Die Effizienz bezüglich des Ozoneintrags und der Elimination wird für alle drei Anlagen nach den im Bild 4-9 aufgeführten Kenngrößen ermittelt. Bei der Ermittlung der Effizienz des Ozoneintrags in Schwerte wird der austretende Gasvolumenstrom dem eintretenden Gasvolumenstrom gleichgesetzt.

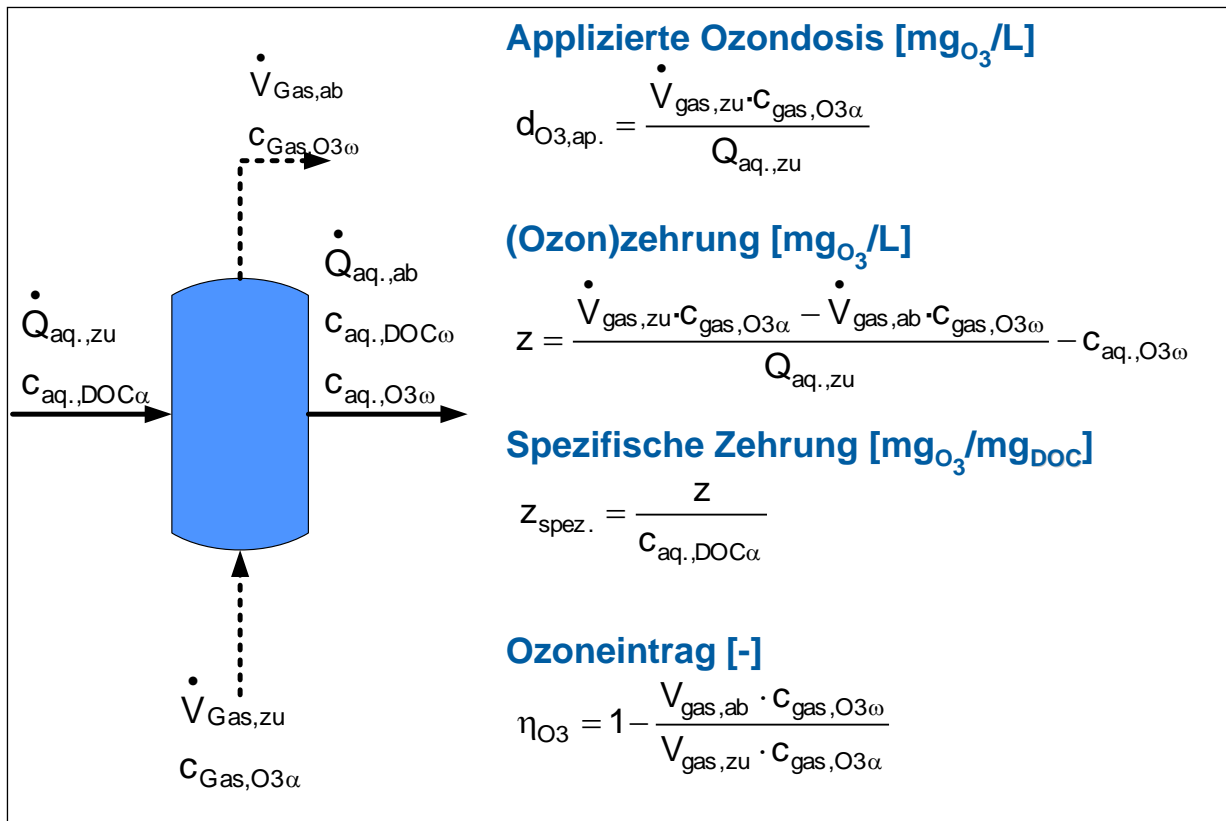


Bild 4-9: Bilanzierungs- und Kenngrößen der Abwasserozonierung

Ermittlung der Eliminationsleistung (η)

In den Fällen, in denen die Konzentrationen im Ablauf unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) lagen, wurde zur Ermittlung der Elimination die halbe Bestimmungsgrenze angesetzt. In diesen Fällen wird damit eine rechnerische Mindestelimination ausgewiesen und durch * gekennzeichnet.

Steuerung und Regelung des Ozoneintrags

Die drei Ozongeneratoren auf den kommunalen Kläranlagen Bad Sassendorf, Schwerte und Duisburg-Vierlinden haben im Steuer- bzw. Regelkonzept die gleichen Strategien zum Eintrag des Ozons in die wässrige Phase hinterlegt. Die Steuerung der Ozonproduktion erfolgt auf Basis der vorgegebenen Ozondosis und der Beschickungswassermenge. Hierbei besteht die Möglichkeit, den Gasvolumenstrom bei konstanter Produktgaskonzentration entsprechend der erforderlichen Ozonmasse anzupassen (Eintragsstrategie I). Ist eine Absenkung des Gasvolumenstroms nicht mehr möglich - der Mindestgasvolumenstrom für das Eintragsystem liegt vor - erfolgt eine Absenkung der Ozonkonzentration im Produktgas. Die Eintragsstrategie II sieht die Möglichkeit vor, durch Anpassung der Produktgaskonzentration bei konstantem Gasvolumenstrom den erforderlichen Ozonmassenstrom bereitzustellen.

Die Regelungsmöglichkeiten des Ozoneintrags sind auf den drei Anlagen teilweise unterschiedlich ausgeführt. Bei allen Anlagen kann die Ozonzugabe in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration im Offgas und der Konzentration an gelöstem Ozon in der wässrigen Phase im Ablauf geregelt werden. Auf der KA Bad Sassendorf kann zudem eine Regelung auf Basis des Ablauf-SAK oder anhand der SAK-Differenz des Zu- und Ablaufs erfolgen. In Schwerte besteht die Möglichkeit, die Ozonzugabe in Abhängigkeit des SAK im Zu- oder im Ablauf zu regeln. In Duisburg-Vierlinden kann die Ozonzugabe auf Basis der DOC-Konzentration im Zulauf erfolgen.

5. Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen

5.1 Ergebnisse der oxidativen Spurenstoffelimination

5.1.1 KA Bad Sassendorf

Seit der offiziellen Inbetriebnahme im November 2009 wird die Ozonanlage Bad Sassendorf vom Lippeverband kontinuierlich betrieben. Während der dreijährigen wissenschaftlichen Begleitung des großtechnischen Betriebes wurden in Bad Sassendorf insgesamt mehr als 65 Probenahmekampagnen durchgeführt - davon allein 20 Probenahmen in Phase 1 des Forschungsvorhabens [Arge, 2011]. Mehrheitlich wurden zeitproportionale 24h-Mischproben entnommen. Damit wurde ein sehr breites Spektrum an Betriebseinstellungen analytisch abgedeckt. Sowohl Schwachlastphasen, gekennzeichnet durch geringe Ozondosen und lange mittlere Verweilzeiten von bis zu 40 min als auch Hochlastphasen mit hohen Ozondosen oder geringer mittlerer Verweilzeit wurden analytisch erfasst (s. Bild 5-1).

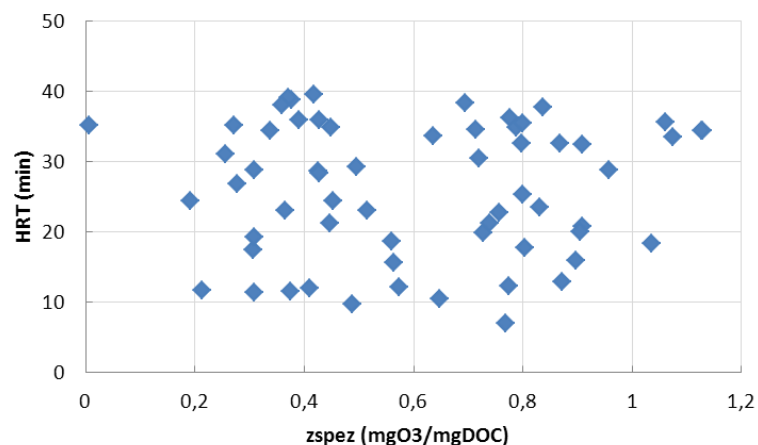


Bild 5-1: Grenzen des Untersuchungsbereiches der Ozonanlage Bad Sassendorf

Dieses breite Untersuchungsspektrum erlaubt für die Ozonanlage Bad Sassendorf eine Darstellung der Oxidation von Spurenstoffen in Abhängigkeit wesentlicher Einflussgrößen:

- Ozondosis
- Spezifische Ozondosis (z_{spez})
- Regelungskonzept (SAK, Offgas, Gelöstozon)

5.1.1.1 Einfluss der (spezifischen) Ozondosis

Den zu erwartenden Einfluss der Ozondosis auf die Oxidation der Leitsubstanzen zeigen Bild 5-2 und Bild 5-3. Beim Vergleich der beiden Darstellungen bezüglich mengenproportionaler Ozondosis in mg/L (s. Bild 5-2) und spezifischer Ozondosis $z_{\text{spez.}}$ in mgO₃/mgDOC (Bild 5-3) wird deutlich, dass für die Ozonierung des kommunalen Kläranlagenablaufes der KA Bad Sassendorf beide Dosisangaben gleichwertig eingesetzt werden können. Dies liegt im Wesentlichen darin begründet, dass mengenproportionale und spezifische Ozondosierung bei annähernd gleichförmigem Abwasser gut korrelieren. Lediglich bei Trocken- und Mischwasserzufluss dürften sich Veränderungen des DOC als Bezugsgröße für die ozonspezifische Dosierung ergeben. Die weitaus überwiegende Zahl der Probenahmen erfolgte jedoch bei Trockenwetterverhältnissen.

Lediglich drei der gewählten Leitsubstanzen - die bekanntermaßen schnell mit Ozon reagierenden Substanzen Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol - lassen sich bereits mit geringeren Ozondosen kleiner 2 mg/L zu über 80 % oxidieren. Für drei Leitsubstanzen (Metoprolol, 1*H*-Benzotriazol, Bisphenol A) lässt sich mit höheren Ozondosen größer 5 mg/L eine Oxidation von etwa 80 % erreichen. Vier der gewählten Leitsubstanzen (Amidotrizeosäure, Iopamidol, EDTA, TCPP) lassen sich auch mit höheren Ozondosen kaum oxidieren.

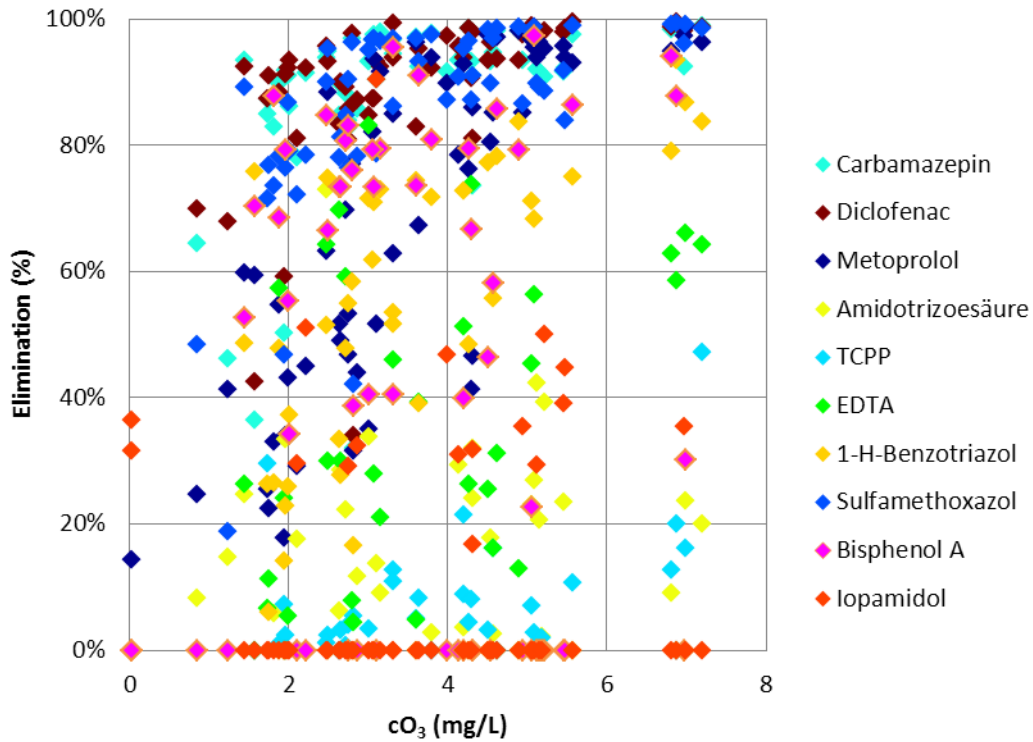


Bild 5-2: Einfluss der Ozondosis auf die Oxidation der Leitsubstanzen

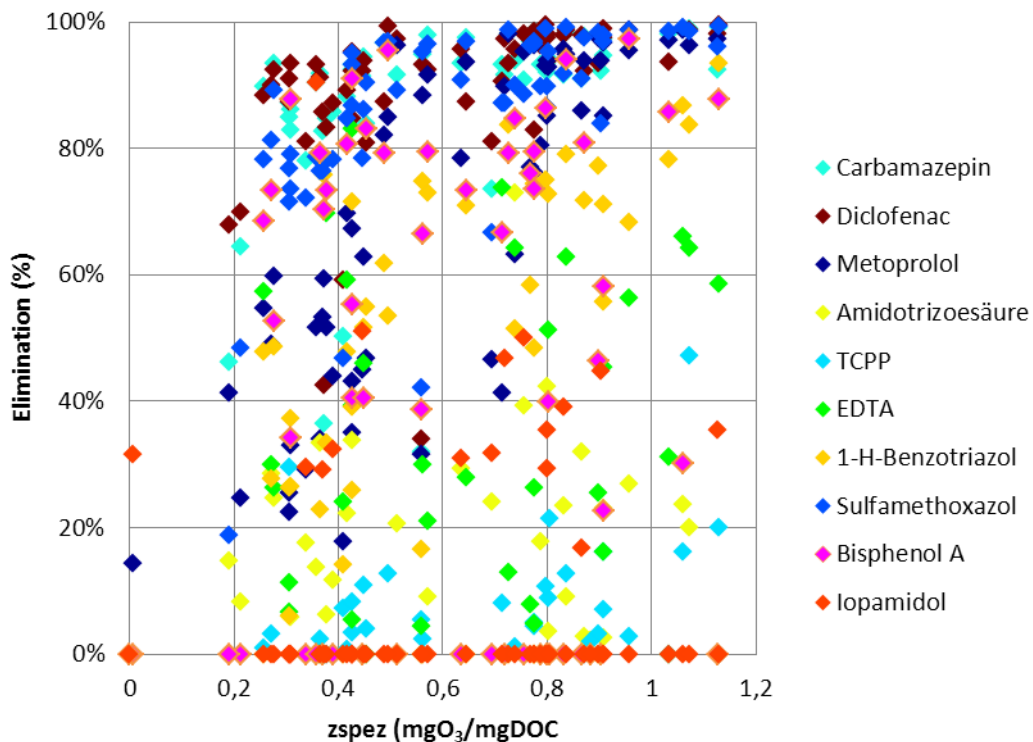


Bild 5-3: Einfluss der spezifischen Ozondosis (z_{spez}) auf die Oxidation der Leitsubstanzen

Bei der Interpretation der Eliminationsraten einer Ozonierung (s. Bild 5-2, Bild 5-3) muss beachtet werden, dass nur ein sehr geringer Teil der oxidierten Leitsubstanzen mineralisiert wird. Dies wird deutlich beim Vergleich der Summenparameter CSB und DOC (s. Bild 5-4). Auch bei hohen Ozondosen lässt sich kein signifikanter Unterschied für den DOC im Zulauf und Ablauf der Ozonanlage feststellen. Auch wenn der Anteil der Leitsubstanzen am Summenparameter DOC vernachlässigt werden kann, so muss der allgemeine Mineralisierungsgrad unter den Prozessbedingungen als sehr gering eingeschätzt werden. Im Wesentlichen werden unbekannte Oxidations- bzw. Transformationsprodukte gebildet. Im Ablauf des Schönungsteiches lässt sich eine geringe Verringerung des DOC feststellen. Dies kann als Hinweis für die Bildung von assimilierbarem organischen Kohlenstoff (AOC) durch die Ozonierung gewertet werden [Bahr et al., 2007]. Für eine quantitative Bewertung der Prozesse im Schönungsteich – auch bezüglich des unterschiedlichen Verhaltens der Leitsubstanzen (s. Bild 5-2, Bild 5-3) gegenüber den Summenparametern (s. Bild 5-4) - sind gesonderte Untersuchungen notwendig, um die Randbedingungen entsprechend zu berücksichtigen. Die DOC-Messungen werden durch die CSB-Messungen bestätigt. Methodisch bedingt werden als CSB nur die oxidierbaren Substanzen erfasst. Da bei der verwendeten DIN-Methode kein Ozon als Oxidationsmittel eingesetzt wurde, sind Einschränkungen der Aussagekraft des Parameters CSB zur Beschreibung der Abwasserzonierung unvermeidlich.

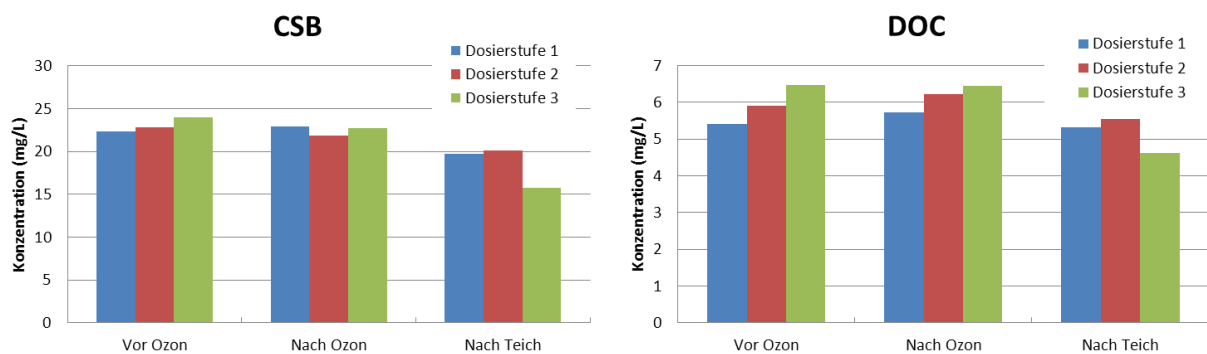


Bild 5-4: Summenparameter CSB (links) und DOC (rechts) in Abhängigkeit der Dosierstufe

Die insgesamt sehr ausgeprägte Schwankungsbreite der Analyseergebnisse wird auf die Vielzahl an Einflussgrößen im großtechnischen Betrieb zurückgeführt. Insbesondere Einflüsse aus Abwasserzusammensetzung und Probenahme sind bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

5.1.1.2 Einfluss des Regelungskonzeptes

Der Effekt der SAK-basierten Zugabe des Ozons kann einer mengenproportionalen Zugabe gegenübergestellt werden. Ausgehend von den Ergebnissen für die Leitsubstanzen wird der Vergleich des Regelungskonzeptes anhand von drei Leitsubstanzen, repräsentativ für schnell reagierende Substanzen (Diclofenac), moderat reagierende Substanzen (Metoprolol) sowie langsam reagierende Substanzen (Amidotrizoesäure), durchgeführt (s. Bild 5-5, Bild 5-6, Bild 5-7). In keinem Fall lässt sich ein signifikanter Einfluss feststellen. Unabhängig von der Zugabe des Ozons zeigt sich das bereits bekannte dosisabhängige Verhalten für die unterschiedlichen Leitsubstanzen. Es ist außerdem unabhängig, ob das Regelungskonzept auf einer Steuerung oder Regelung auf Basis der Zulauf- oder Ablauf SAK-Messung erfolgt. Ähnliche Ergebnisse wurden mit einer Zugabe auf Basis der Ozonkonzentration im Offgas bestimmt. Im Gegensatz zur SAK-basierten Ozondosierung kann die Offgas-gesteuerte Ozonzugabe nur mit Hilfe einer hinterlegten Datenbank/Rezeptur erfolgen. Unter Vorgabe von Korrekturfaktoren in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Offgas wird so die applizierte Ozondosis entsprechend abgemindert bzw. erhöht (s. Bild 4-2). Bild 5-8 verdeutlicht, dass sich bezüglich Offgas-basierter und mengenproportionaler Ozonzugabe keine signifikanten Unterschiede in der Oxidation der Leitsubstanzen feststellen lassen. Gleiche spezifische Ozondosen ($z_{\text{spez.}}$) bewirken auch hier sehr ähnliche Eliminationsraten. Eine Zugabe auf Basis der Gelöstozon-Messung war aufgrund der geringen Konzentrationen an gelöstem Ozon im Ablauf des Reaktors nicht praktikabel. Auch bei hohen Ozondosen erschien das Messsignal nicht ausreichend belastbar, um darauf ein Regelungskonzept aufzubauen.

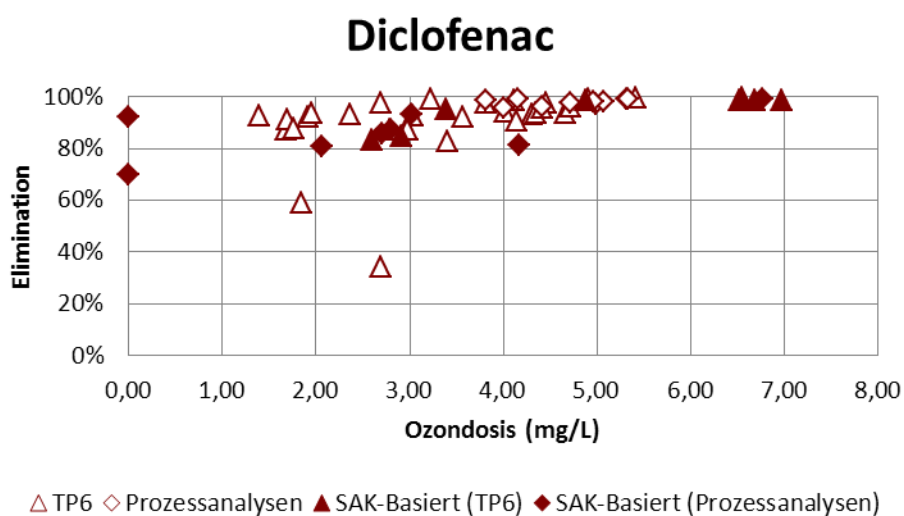


Bild 5-5: Einfluss des Regelungskonzeptes auf die Oxidation schnell reagierender Substanzen (Diclofenac)

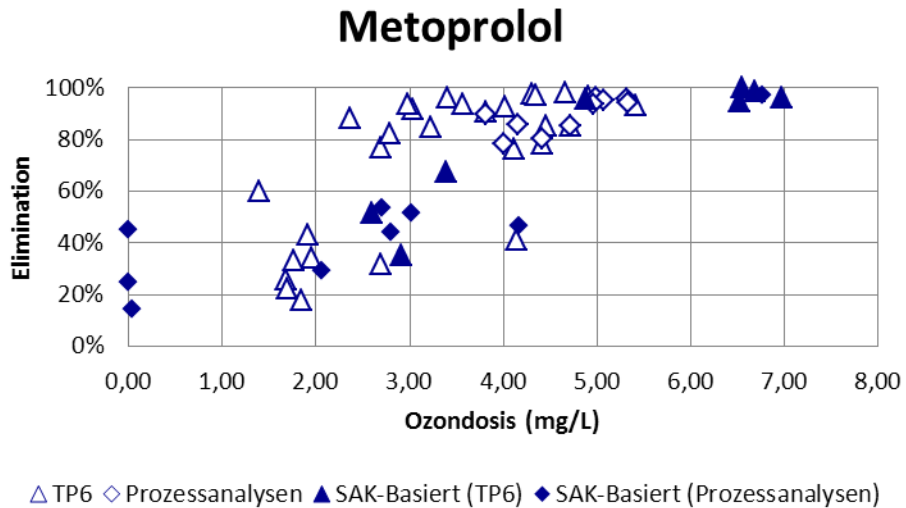


Bild 5-6: Einfluss des Regelungskonzeptes auf die Oxidation moderat reagierender Substanzen (Metoprolol)

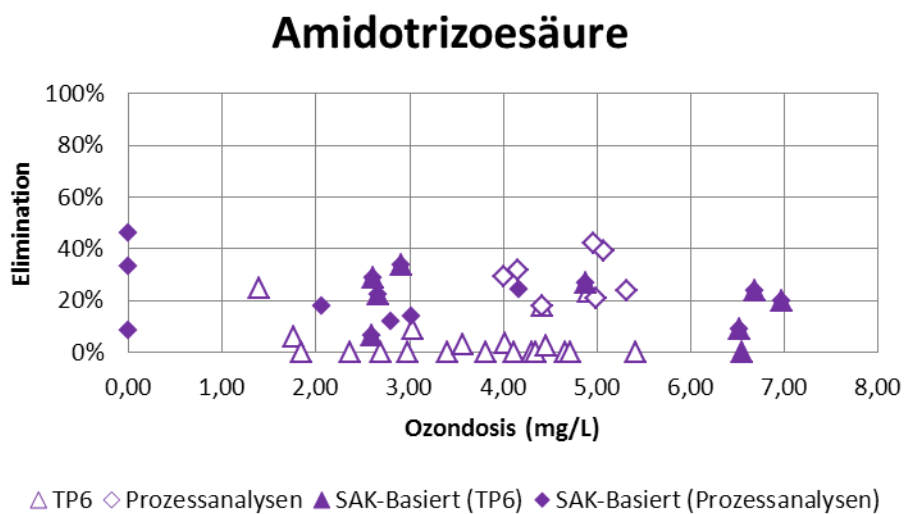


Bild 5-7: Einfluss des Regelungskonzeptes auf die Oxidation langsam reagierender Substanzen (Amidotrizesäure)

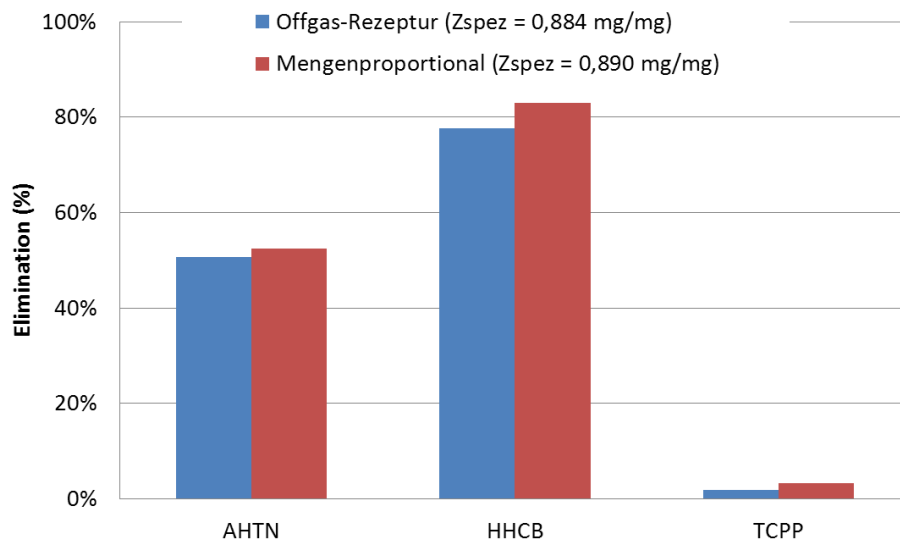


Bild 5-8: Vergleich Offgas-basierter und mengenproportionaler Ozonzugabe zur Oxidation von Leitsubstanzen

Eine Zugabe des Ozons in Abhängigkeit des SAK-Wertes führte für keine der ausgewählten Leitsubstanzen zu einer verbesserten Oxidation. In diesem Fall müssten die Eliminationsraten der SAK-basierten Versuchsphasen (ausgefüllte Symbole in Bild 5-5, Bild 5-6, Bild 5-7) bei gleicher Dosiermenge höher liegen. Da dies nicht auftritt, kann für die untersuchten Betriebseinstellungen nicht von einer „gezielteren“ Dosierung basierend auf SAK-Online-messungen gesprochen werden. Als Gründe für das in Bild 5-5, Bild 5-7-6 und Bild 5-8-7 festgestellte Verhalten werden neben großtechnisch unvermeidlichen Schwankungen infolge Probenahme und Abwasserzusammensetzung vor allem Herausforderungen der Online-Messtechnik (SAK-Sonden) gesehen. Nur bei regelmäßiger Wartung der Sonden ist ein plausibles Messsignal zu erzielen, welches eine darauf aufbauende Ozonzugabe ermöglicht. Derzeit übersteigt dieser betriebliche Wartungsaufwand noch den möglichen Nutzen einer bedarfsorientierten Ozonzugabe.

Als wesentliches Projektergebnis kann aber festgehalten werden, dass es erstmalig gelungen ist, eine großtechnische Anlage zur Ablaufozonierung von kommunalem Abwasser über SAK-Onlinemessungen in Echtzeit zu steuern bzw. zu regeln.

Der Einsatz von Onlinesonden des SAK₂₅₄ im Zulauf und Ablauf der Ozonanlage kann hilfreich sein, da die so kalkulierbare und damit online erfassbare SAK-Elimination zumindest für schnell und moderat reagierende Substanzen wie Diclofenac und Metoprolol belastbare Korrelationen erlaubt [Gerrity et al., 2012]. Im Gegensatz zur aufwendigen instrumentellen Analytik (GC-MS und HPLC-MS/MS) organischer Spurenstoffe erlaubt die einfacher bestimmbare UV-Absorption eine praktikable Überwachung des Betriebes großtechnischer Ozonanlagen zur Behandlung kommunaler Kläranlagenabläufe. Bild 5-9 zeigt, dass sich Abschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

infolge der Korrelation zwischen SAK_{254} und DOC ebenfalls eine passable Abschätzung der DOC-basierten Ozondosis $z_{spez.}$ ergibt. Dies kann zur Prozesskontrolle entsprechend genutzt werden.

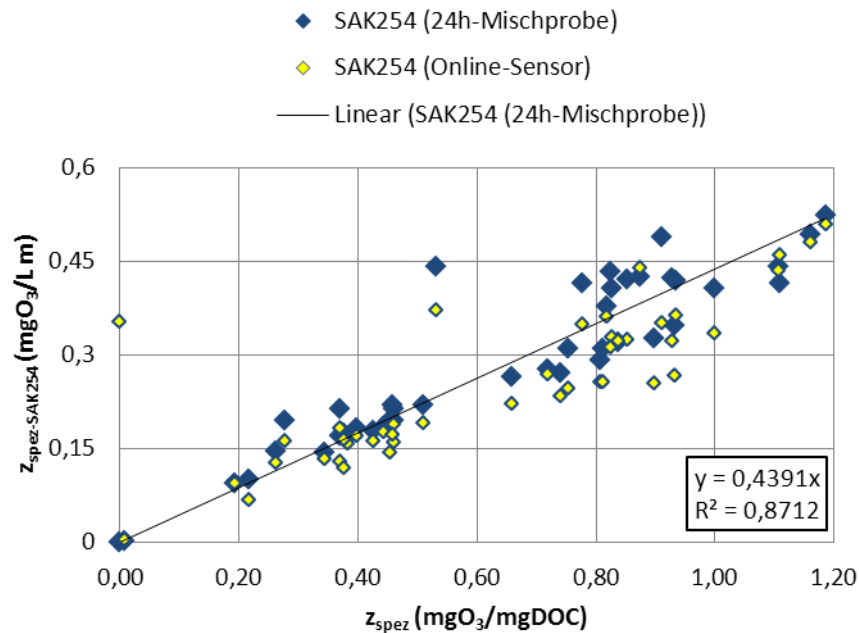


Bild 5-9: Korrelation zwischen $z_{spez.}$ basierend auf DOC und SAK_{254}

5.1.2 KA Schwerte

Die Untersuchungen zur oxidativen Spurenstoffelimination gliedern sich in vier Untersuchungsphasen. Zusätzlich zu den Hauptuntersuchungsphasen wurden vorab orientierende Versuche durchgeführt. Neben der mengenproportionalen Ozonzugabe wurde die Ozonzugabe in Abhängigkeit der Offgaskonzentration, des gelösten Ozons in der wässrigen Phase und des SAK_{254} im Ablauf der Ozonierungsstufe untersucht. Die Analyse der Spurenstoffe erfolgte in der Regel aus volumenproportionalen Tagesmischproben an den im Bild 5-10 aufgeführten Probenahmestellen. Vereinzelt wurden auch 4 h- und 6 h-Misch- sowie Stichproben analysiert.

Die untersuchten Regelungskonzepte „Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Offgas“ und „Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase“ basieren darauf, dass bei gleichbleibender Dosierung und Eintragseffizienz eine Abnahme/Erhöhung der Ozonzehrung des Abwassers zu einer Erhöhung/Abnahme der Ozonkonzentration im Offgas bzw. in der wässrigen Phase führt. Somit kann also eine in Abhängigkeit der beiden Regelgrößen an die Abwasserzehrung angepasste Ozondosierung erfolgen. Bei der SAK_{254} -basierten Ozonzugabe erfolgt die Regelung der Ozondosis über den Sollwert des SAK_{254} im Ablauf der Ozonierungsstufe.

5.1.2.1 VE 0: Orientierende Untersuchungen im statischen Rezirkulationsbetrieb

Die orientierenden Untersuchungen erfolgten bei konstanter Rezirkulationswassermenge unter Variation der applizierten Ozondosen von 1 bis 6 mgO_3/L , wobei Ab- und Zulauf der Versuchsanlage sowie der Ablauf der Reaktoren 2 und 4 mit einem eingeschränkten Parametersatz analysiert wurden. Die Gesamtelimination der Ozonierungsstufe, die innerhalb dieser Versuchseinstellung erreicht werden konnte, ist in Bild 5-10 aufgeführt.

Stoffe, die schnell mit Ozon reagieren, wie Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin, konnten schon bei geringer Dosis von 1 mgO_3/L um mehr als 50 % eliminiert werden. Bei einer Ozonzugabe von 6 mgO_3/L konnte für alle Stoffe, mit Ausnahme der Röntgenkontrastmittel, eine Konzentrationsabnahme bis unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) erzielt werden (s. Bild 5-10). Trotz annähernd konstanter hydraulischer Zuflussbedingungen zur Kläranlage wiesen die Konzentrationen im Zulauf der Versuchsanlage Schwankungen auf, so dass auch die Eliminationsgrade davon beeinflusst sind.

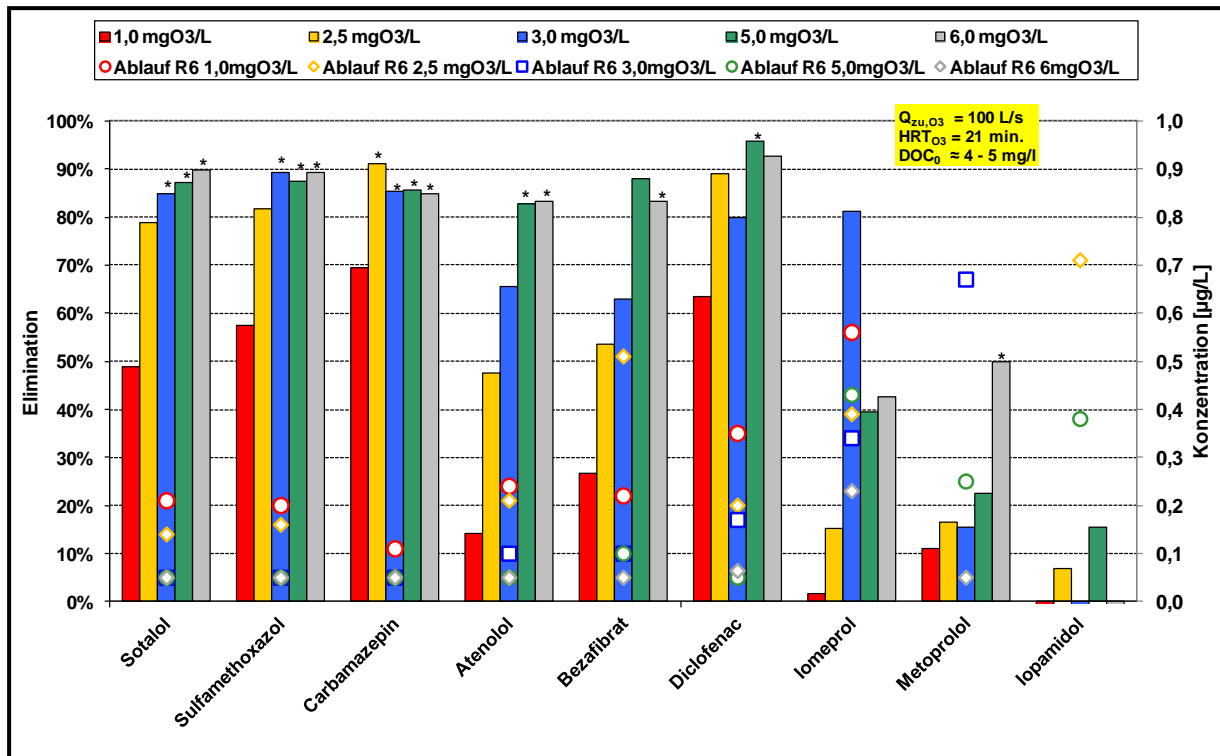


Bild 5-10: Eliminationsgrade und Ablaufkonzentrationen der Ozonierungsstufe (Bilanzraum I; Zulauf_{O₃}/Ablauf_{O₃}) für unterschiedliche Ozondosen im statischen Rezirkulationsbetrieb (* = Mindestelimination)

5.1.2.2 VE 1: Mengenproportionale Ozonzugabe

Die maßgeblichen Randbedingungen der beiden Versuchseinstellungen sind in Tabelle 5-1 aufgeführt. Die Ozonzugabe wurde proportional zur Rezirkulationswassermenge in einer Menge von 2 und 5 mgO₃/L vorgenommen. Die durchschnittlichen Eliminationsgrade und Ablaufkonzentrationen der Versuchsanlage (Bilanzraum I; Zulauf/Ablauf der Ozonierungsanlage) für die beiden Versuchseinstellungen sind in Bild 5-11 aufgeführt, ein Vergleich der Gesamtelimination der Referenzstraße (Straße 1) und der Versuchsstraße (Straße 2) hinsichtlich Elimination und Ablaufkonzentration der Straße 2 ist in Bild 5-12 aufgeführt. Die Ausweisung der Ablaufkonzentrationen kann aufgrund des unterschiedlichen Konzentrationsniveaus (µg/L bis mg/L) nicht für alle Substanzen in einer Abbildung erfolgen. Hier wurden hauptsächlich die Arzneimittelwirkstoffe berücksichtigt. Die dosisspezifische Auswertung und die durchschnittlichen Stoffkonzentrationen sind für alle Probenahmestellen und betrachteten Substanzen im Anhang 5-I aufgeführt. Aufgrund des ausgeprägten Wochengangs der Röntgenkontrastmittel wurden an mehreren Untersuchungstagen für die iodierten Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iomeprol bereits im Zulauf der biologischen Stufe Konzentrationen ermittelt, die unterhalb der BG von 0,2 µg/L lagen.

Tabelle 5-1: Randbedingungen und Kenngrößen der Versuche zur mengenproportionalen Ozonzugabe im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Solldosis	2 mgO ₃ /L	5 mgO ₃ /L
	Trockenwetter	Trockenwetter
Zulaufwassermenge Kläranlage	8.272 - 9.450 m ³ /d	7.583 - 11.259 m ³ /d
Zulaufwassermenge Ozonierungsstufe	16.338 - 17.973 m ³ /d	15.155 - 17.577 m ³ /d
DOC-Konzentration Zulauf Ozonierungsstufe	4,7 - 7,2 mgDOC/L	5,9 - 7,3 mgDOC/L
Hydraulische Verweilzeit	15,5 - 17,3 min	15,4 - 18,5 min.
Rezirkulationsrate	4,0 - 4,6	3,6 - 4,7
applizierte Ozonmasse	32,0 -34,9 kgO ₃ /d	57,0 - 83,8 kgO ₃ /d

Durch die Zugabe einer geringen Ozondosis von $2 \pm 0,3$ mg O₃/L kann für die gut oxidierbaren Arzneimittelrückstände Diclofenac, Carbamazepin und Sulfamethoxazol eine Elimination von größer 90 % erreicht werden. Infolge der Erhöhung der Ozondosis kann die Elimination der mäßig mit Ozon reagierenden Substanzen, wie bspw. Metoprolol, Melperon, Bisphenol A, die Moschusstoffe HHCB und AHTN sowie 1*H*-Benzotriazol, deutlich gesteigert werden. Die schlecht bzw. gar nicht mit Ozon reagierenden Verbindungen TCPP (< 30%) und das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure (≈ 10 %) werden nur im geringen Umfang eliminiert. Die Elimination der iodierten Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iomeprol konnte bei einer Ozonzugabe von 5 mgO₃/L von 10 % auf knapp 70 % (Iopamidol) bzw. von 20 % auf 40 % (Iomeprol) gesteigert werden. Zu beachten ist, dass bei Ablaufkonzentrationen, die nahe oder unterhalb der BG liegen, der rechnerische Eliminationsgrad zum überwiegenden Teil von der jeweiligen Zulaufkonzentration abhängt. Dies erklärt die Tatsache, dass für einige Stoffe (bspw. Diclofenac, Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Bezafibrat und Sotalol) geringere Eliminationsgrade bei höheren Ozondosen bzw. gleichbleibende Eliminationsgrade ermittelt werden, als bei der Applikation einer geringeren Ozondosis. In diesen Fällen ist aber i.d.R. die durchschnittliche Ablaufkonzentration geringer. Die Abnahme der Absorbanz (SAK₂₅₄) innerhalb der Ozonierungsstufe beträgt bei der mengenproportionalen Ozonzugabe im Mittel 25 % mit einer Dosis von 2 mgO₃/L bzw. 43 % mit einer Dosis von 5 mgO₃/L (Anhang 5.1.2.2).

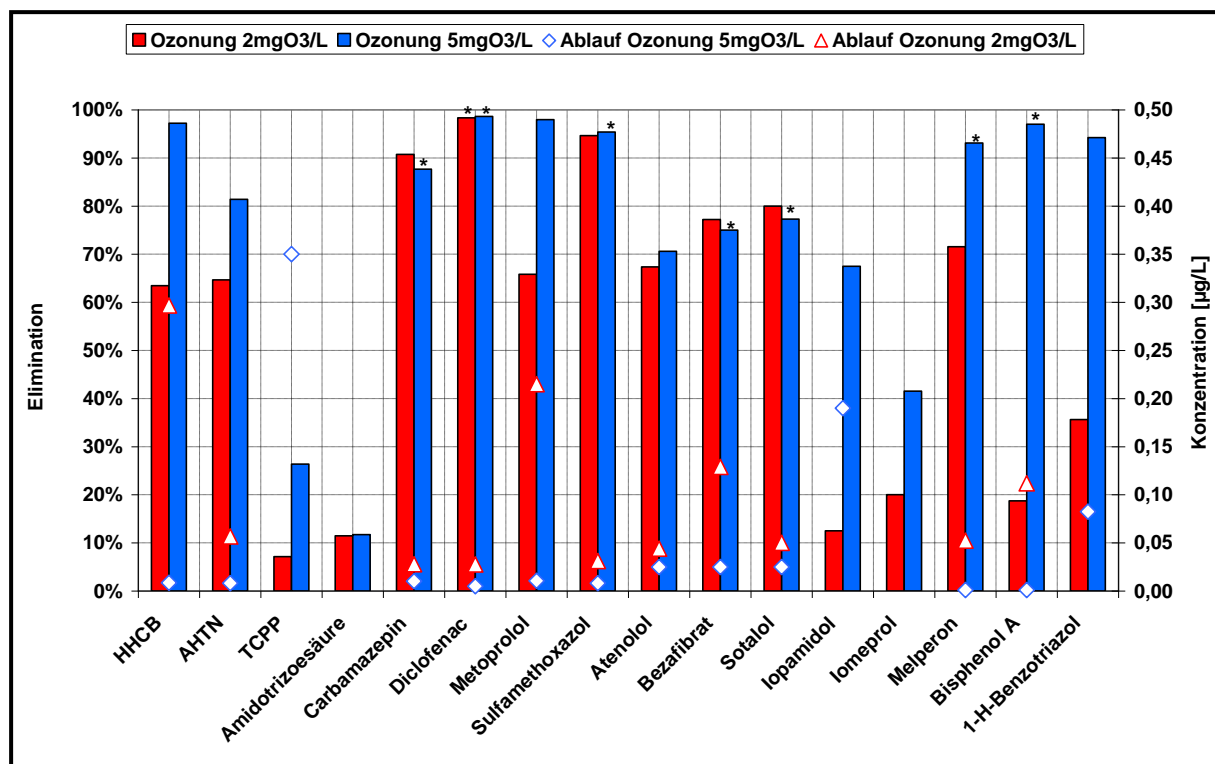


Bild 5-11: Durchschnittlicher Eliminationsgrad und Ablaufkonzentrationen der Ozonierungsstufe (Bilanzraum I; Zulauf_{O₃}/Ablauf_{O₃}) bei volumenproportionaler Ozonzugabe von 2 und 5 mg_{O₃}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb (* = Mindestelimination)

Beim Vergleich der Gesamtelimination der Straße 2 (s. Bild 5-12; Bilanzraum II) für die beiden Ozondosen ist die geringere Gesamtelimination bei einer Ozonzugabe von $5 \pm 0,5$ mg_{O₃}/L im Vergleich zu 2 mg_{O₃}/L für die Stoffe Carbamazepin und Diclofenac auffallend, gleichwohl der Eliminationsgrad der Ozonierungsstufe (Bilanzraum I) für diese Stoffe bei der höheren Ozondosis leicht angestiegen bzw. gleich geblieben ist. Ursächlich hierfür ist primär das unterschiedliche Konzentrationsniveau im Zulauf der Kläranlage und im Rezirkulationsvolumenstrom (Zulauf Ozonierung) an den jeweiligen Untersuchungstagen. Für Diclofenac konnte durch die Erhöhung der Ozondosis die durchschnittliche Ablaufkonzentration der Straße 2 von 0,75 µg/L auf 0,6 µg/L abgesenkt werden. Für die meisten Parameter liegt die durchschnittliche Elimination bei einer applizierten Ozondosis von 5 mg O₃/L unterhalb von 70 %. Lediglich für die Moschusstoffe und den Lipidsenker Bezafibrat konnte eine durchschnittliche Elimination von etwa 80 % erzielt werden.

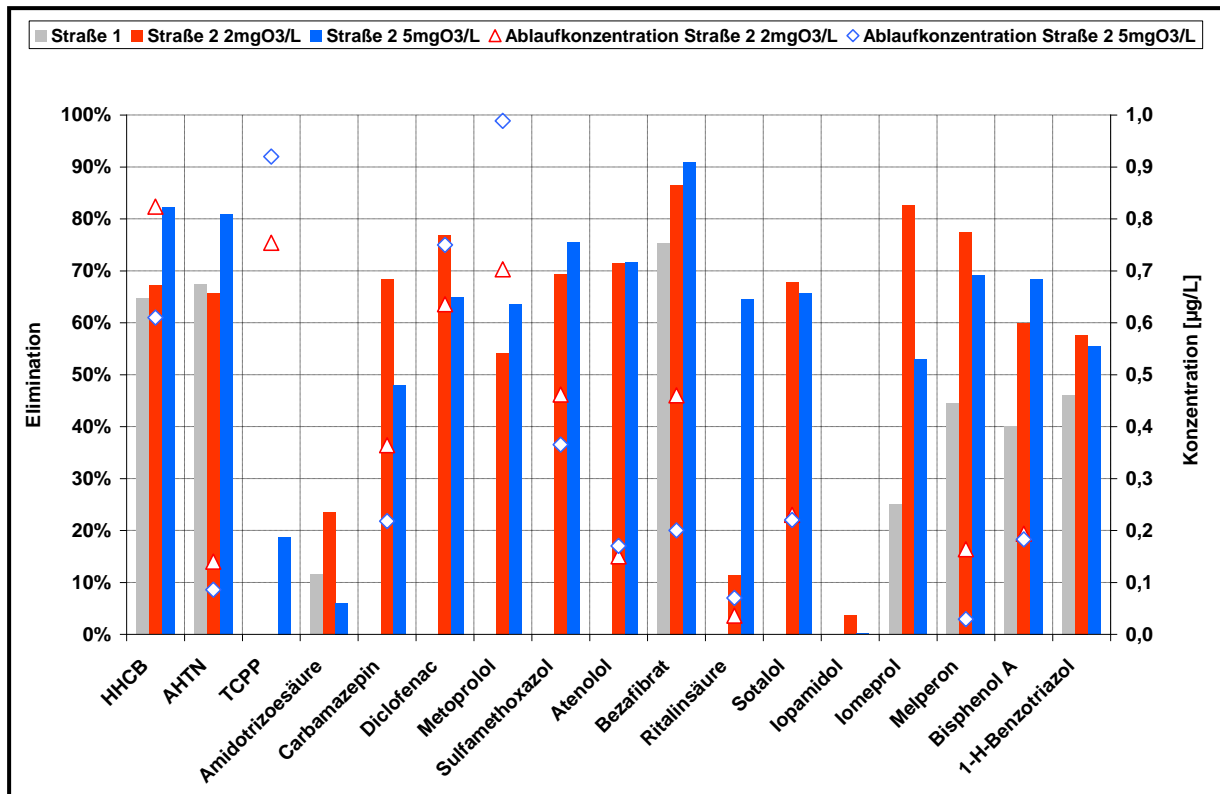


Bild 5-12: Durchschnittlicher Eliminationsgrad und Ablaufkonzentrationen der Straße 2 (Bilanzraum II; Zulauf_{BB}/Ablauf_{NK2}) bei mengenproportionaler Ozonzugabe von 2 und 5 mg_{O₃}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb und durchschnittliche Eliminationsgrad der Straße 1 (* = Mindestelimination)

Für Stoffe, die innerhalb der biologischen Reinigungsstufe keinem biologischen Abbau unterliegen (bspw.: Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Melperon, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol), erfolgt auf Basis der Eliminationsleistung der Ozonierungsstufe (s. Bild 5-12) und der mittleren Rezirkulationsrate die Ermittlung der theoretischen Gesamtelimination der Straße 2 gemäß:

$$\eta_{\text{Ges., Straße 2}} = \eta_{\text{O}_3} \cdot \frac{\text{RZ}}{1 + \text{RZ}}$$

$\eta_{\text{Ges., Straße 2}}$: Elimination Straße 2
RZ: mittlere Rezirkulationsrate

η_{O_3} : Elimination Ozonierung

Der Vergleich der abgeschätzten und der bilanzierten Elimination ist in Bild 5-13 dargestellt. Für Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol lässt sich bei einer Ozonzugabe von 2 mg_{O₃}/L eine gute Übereinstimmung zwischen der bilanzierten und der abgeschätzten Elimination erkennen, gleichwohl bei einer Ozondosis von 5 mg_{O₃}/L die bilanzierte Elimination deutlich geringer ist als die abgeschätzte Elimination. Für die RKM und Melperon liegt unabhängig von der Dosis eine hohe Abweichung zwischen bilanzierter und abgeschätzter Elimination vor.

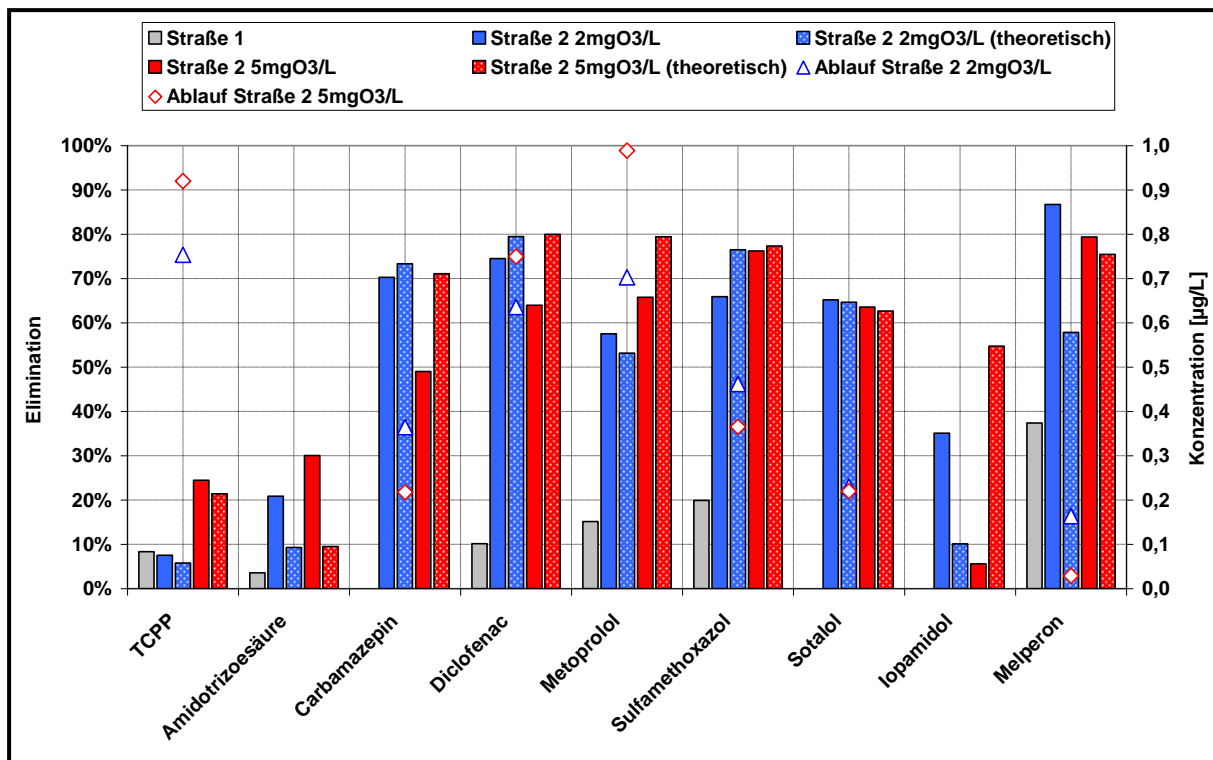


Bild 5-13: Bilanzierte und theoretische Elimination der Straße 1 und Straße 2 (Bilanzraum II) sowie die Ablaufkonzentrationen der Straße 2 bei mengenproportionaler Ozonzugabe von 2 und 5 mg_{O₃}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

5.1.2.3 VE 2: Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Offgas

Die Möglichkeiten einer angepassten Ozonzugabe in Abhängigkeit der Restkonzentration an Ozon im Offgas kann auf Basis der Untersuchungen in Schwerte aufgrund der konstruktiven Ausführung der Ozonierungsstufe nicht abschließend bewertet werden.

Infolge von Zulaufschwankungen kommt es in den Ozonreaktoren zu schwankenden Wasserspiegellagen. Die Wasserspiegellagen für unterschiedliche Wassermengen sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Bei einer Zuflussmenge von 80 und 160 L/s ergibt sich z. B. im Reaktor 1 eine Wasserspiegel-Differenz von ca. 20 cm, im Reaktor 6 von rund 15 cm. Die Regelung der Zulaufpumpen weist Schwankungen von ±15 % innerhalb von 30 Sekunden auf, sodass Wasserspiegel-Schwankungen von 5 cm vorliegen können. Infolge einer Differenz des Wasserspiegels, von 5 cm kommt es zu einer Volumenschwankung des Gasraums von 0,26 m³. In Abhängigkeit der Volumenschwankungen im Gasraum kann es zum Eintrag von Umgebungsluft kommen. Das Volumen der angesaugten Umgebungsluft kann um ein Vielfaches höher sein, als das Volumen des eingetragenen O₃/O₂-Produktgases. Der Verlauf der Ozonkonzentration im Offgas und der Wasserspiegellagen des Reaktors 6 sind in Bild 5-14 aufgeführt. In Folge des Abfalls des Wasserspiegels kommt es zur Ansaugung von Umgebungsluft. Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Umgebungsluft über das

Offgassystem eingetragen wird, da die Unterdrucksicherung erst nach dem Konzentrationsabfall im Offgas anspringt. Ferner kann nicht ausgeschlossen werden, dass es zur Ansaugung von Gas aus dem benachbarten Reaktor kommt, da bei geringer hydraulischer Belastung die Verbindungsleitungen R2/R3 und R4/R5 nicht vollgefüllt sind. Das hier beobachtete Phänomen wurde als „Tankatmung“ bezeichnet.

Tabelle 5-2: Wasserspiegellagen der Ozonreaktoren für unterschiedliche hydraulische Lastfälle

	UK Verbindung	OK Verbindung	LF 1: Q = 80 L/s	LF 2: Q = 160 L/s	LF 3: Q = 240 L/s
	m.ü.NN	m.ü.NN	m.ü.NN	m.ü.NN	m.ü.NN
Reaktor 1	-	-	111,917	112,124	112,355
Reaktor 2	111,25	111,95	111,914	112,110	112,325
Reaktor 3	111,25	111,95	111,910	112,096	112,293
Reaktor 4	111,25	111,95	111,907	112,082	112,263
Reaktor 5	111,25	111,95	111,903	112,068	112,231
Reaktor 6	111,60	112,10	111,900	112,055	112,201

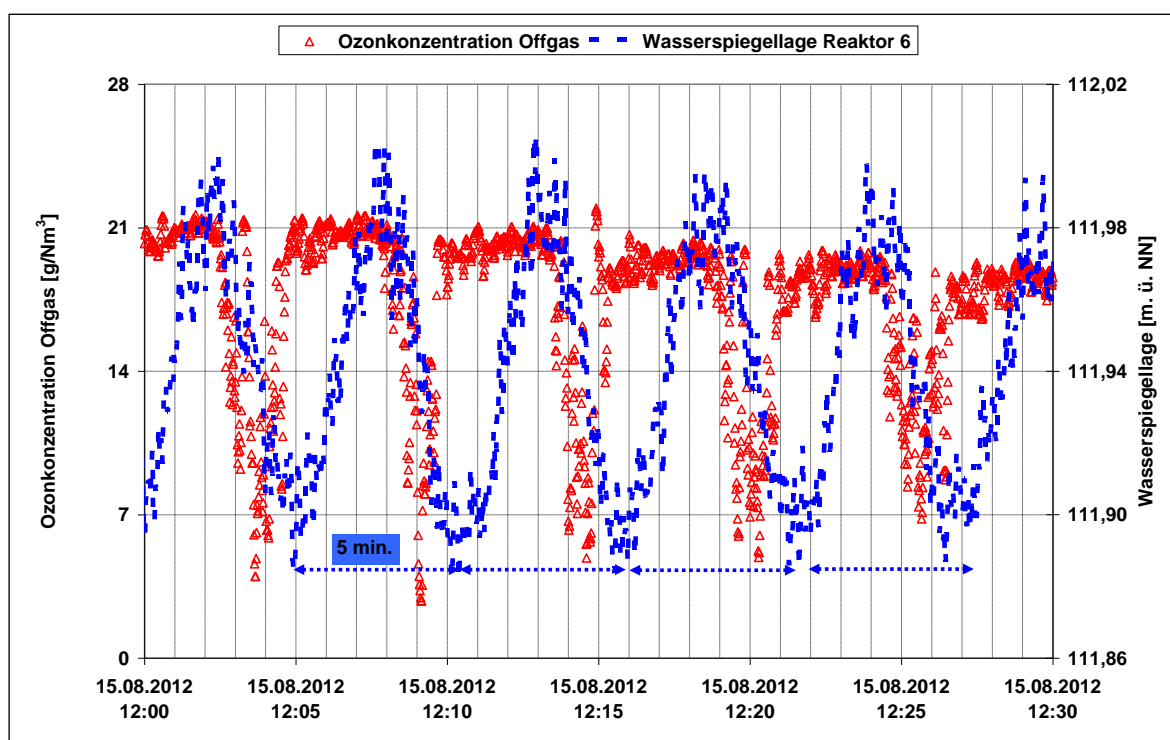


Bild 5-14: Verlauf der Ozonkonzentration im Offgas und der Wasserspiegellage des Reaktors 6

Zwar konnte durch die Erhöhung des eintretenden Gasvolumenstroms der Konzentrationsabfall im Offgas, der durch die wechselnden Wasserspiegellagen induziert wird, reduziert werden, der Betrieb der Ozonierungsstufe mit hohen Gasvolumenströmen und geringen Ozonkonzentration im Produktgas stellt aber keinen sinnvollen Betriebspunkt dar. Aus diesem Grund erfolgte keine weitere Untersuchung dieses Regelungskonzepts. Die Stan-

dardabweichung der Offgaskonzentration in Abhängigkeit des eintretenden Gasvolumenstroms ist im Anhang 5.1.2.3 (Bild 12-6) aufgeführt. Aufgrund der konstruktiven Ausführung der Ozonierungsstufe konnte eine Regelung des Ozoneintrags in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Offgas in Schwerte nicht implementiert werden.

5.1.2.4 VE 3: Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration der wässrigen Phase

Eine weitere Regelgröße für den Ozoneintrag stellt die Konzentration an gelöstem Ozon in der wässrigen Phase im Ablauf der Ozonierungsanlage dar. Das Konzept basiert darauf, dass eine sich ändernde Abwasserzusammensetzung ein verändertes Zehrungsverhalten zur Folge hat. Wird weniger im Wasser gelöstes Ozon bei der Reaktion mit den Abwasserinhaltsstoffen verbraucht (gezehrt), führt dies zum Anstieg der Konzentration an Ozon in der wässrigen Phase und die Ozonzugabe kann (wie auch im Fall einer vermehrten Zehrung und abfallender Ozonkonzentration im Ablauf) darauf hin angepasst werden. Die Online-Messung des gelösten Ozons in der wässrigen Phase erfolgte in Reaktor 2.

Zur Beurteilung der Messgenauigkeit der amperometrischen Ozon-Messung wurden Stichproben der Abläufe der Reaktoren 2, 4 und 6 genommen und auf den Ozongehalt hin analysiert. Der Ozongehalt der Stichproben wurde mittels zwei unterschiedlicher Analysemethoden gemessen. Zur Anwendung kamen die photometrische Bestimmungen mittels (N,N)-Diethyl-p-phenylendiamin (DPD) und mittels Indigotrisulfonat. Ein Vorteil der Indigomethode liegt darin, dass die Analyse nicht sofort nach Probenahme erfolgen muss. Der Vergleich der Onlinemesswerte und der Labormessungen ist in Tabelle 12-1 im Anhang 5.1.2.4 aufgeführt.

Demnach zeigt sich, dass die DPD-Methode durchweg die höchsten Ozonkonzentrationswerte aufweist und die relative Abweichung der Laborwerte nach der Indigotrisulfonatmethode zu den Onlinemesswerten am geringsten ist. Ferner weist die Onlinemessung des Reaktors 2 die höchste Messgenauigkeit auf. Warum es ab 14.11.2012 zu einem signifikanten Anstieg der relativen Abweichung kommt, konnte trotz mehrfacher Sondenkalibrierung nicht abschließend geklärt werden. Auffallend ist auch, dass ab dem 14.11.2012 die Messwerte der Sonde geringer sind als die Kontrollmessungen der Indigotrisulfonatmethode. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass die kontinuierliche Messung des Ozons in der wässrigen Phase sehr anspruchsvoll ist. Insbesondere bei der Installation der Sonden ist auf eine optimale Anströmung der Messelektrode zu achten.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde ausgehend von den festgesetzten Vorgabewerten der Gelöstozonkonzentration (s. Tabelle 5-3) die Ozonzugabe variiert. Aufgrund der Schwierigkeiten der Messung von Gelöstozon in der wässrigen Phase, insbesondere im unteren Konzentrationsbereich, wurden zur Überprüfung der prinzipiellen Regelungsmöglichkeit bewusst hohe Gelöstozonvorgabewerte für den Reaktor 2 gewählt. Durch ausreichendes Abklingvolumen der übrigen, nicht mit Ozon beaufschlagten Reaktoren, wurde im Ablauf des Reaktors 6 nur vereinzelt - bei applizierten Ozondosen von größer 6,5 mgO₃/L - Ozonkonzentrationen von c_{O₃,aq,R6} > 0,2 mg/L gemessen

Tabelle 5-3: Ozondosisvorgabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelösten Ozon in der wässrigen Phase im Reaktor 2

dynamische Rezirkulation 13./14.11.2012 und 15/16.11.2012		statische Rezirkulation 22/23.11.2012 und 25./26.11.2012	
Gelöstozon R2 [mg _{O₃} /L]	d _{O₃} [mg _{O₃} /L]	Gelöstozon R2 [mg _{O₃} /L]	d _{O₃} [mg _{O₃} /L]
0,40	5,50	0,20	6,00
0,50	5,00	0,30	5,50
0,55	4,50	0,35	5,25
0,60	4,25	0,40	5,00
0,65	4,00	0,50	4,50
0,75	3,50	0,55	4,00
0,85	3,00	0,60	3,50
0,90	2,50	0,65	3,00
0,95	2,50	0,70	2,00

Beim Vergleich der nachfolgenden Bilder (s. Bild 5-15 und Bild 5-16) wird ersichtlich, dass ein qualitatives Regelungsverhalten in Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase des Reaktors 2 erkennbar ist. Auffallend ist aber ein deutlich abweichender Verlauf der Prozessgrößen an den beiden Untersuchungstagen, obwohl die hydraulische Belastung der weitergehenden Behandlungsstufe sowohl absolut als auch hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs nahezu gleich war (s. Bild 5-17). Nachträglich konnte auf Basis der Laboranalysen eine unterschiedliche stoffliche Belastung festgestellt werden. Inwieweit diese aber die Ursache für den abweichenden Verlauf der Prozessgrößen ist, konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden, da kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar ist. Die starken Schwankungen zum Beginn des Versuches am 13./14.11.2012 könnten auf das Anfahrverhalten der Anlage zurückgeführt werden. In den ersten Stunden unterlagen die Zulaufwassermenge und die Produktgaskonzentration erheblichen Schwankungen (s. Bild 5-17). Im gleichen Zeitraum lagen auch die höchsten Abweichungen zwischen Ist-

und Soll-Dosis vor. Die Gasvolumenströme der beiden Versuchstage weisen hingegen kein abweichendes Verhalten untereinander auf (s. Bild 5-17).

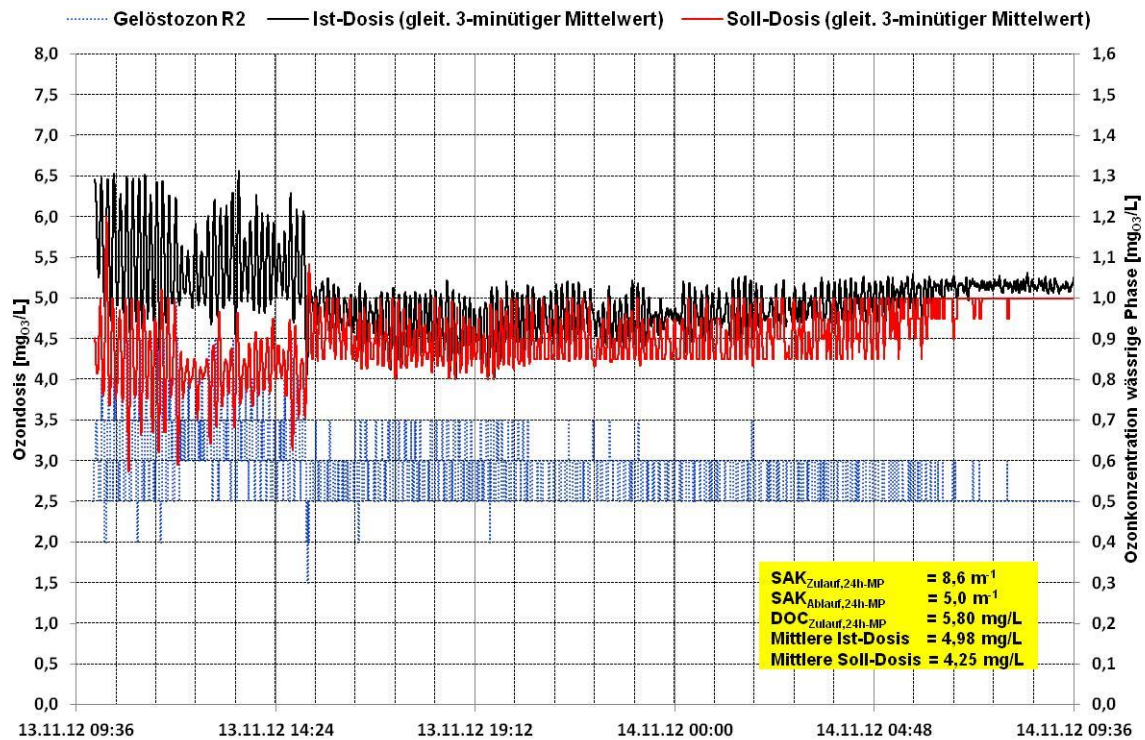


Bild 5-15: Verlauf der in Abhängigkeit der gemessenen Gelöstozonkonzentration des Reaktors 2 berechneten Soll-Dosis mit der tatsächlich applizierten Ist-Dosis am 13./14.11.2012

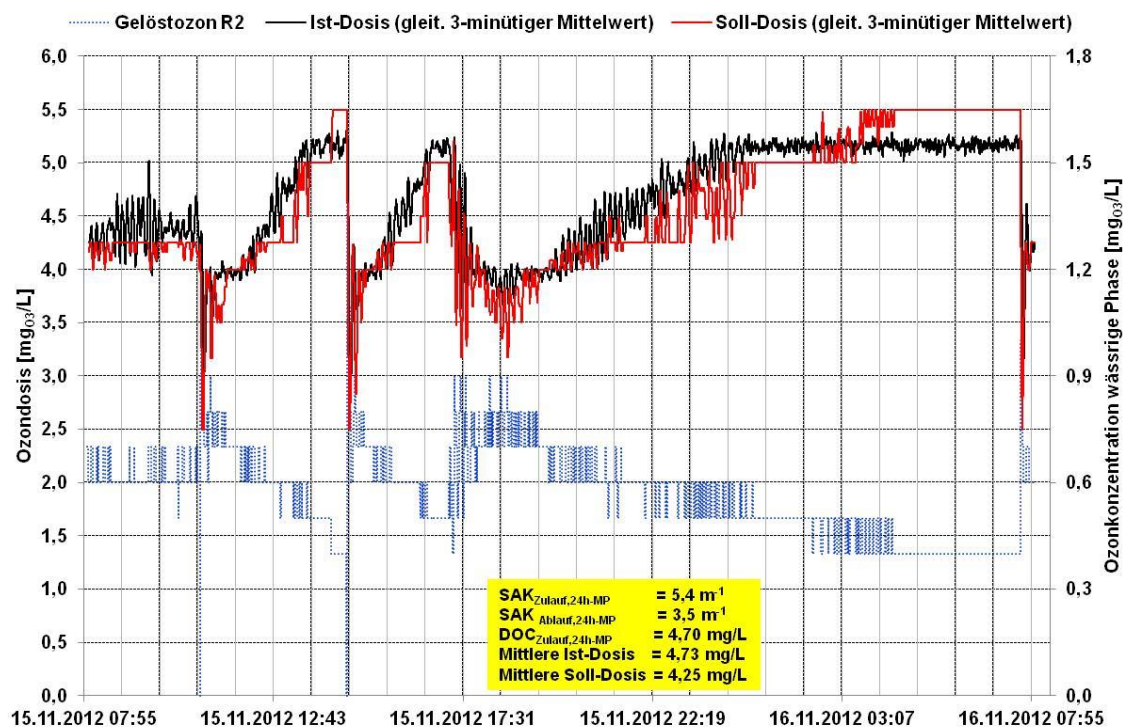


Bild 5-16: Verlauf der in Abhängigkeit der gemessenen Gelöstozonkonzentration des Reaktors 2 berechneten Soll-Dosis mit der tatsächlich applizierten Ist-Dosis am 15./16.11.2012

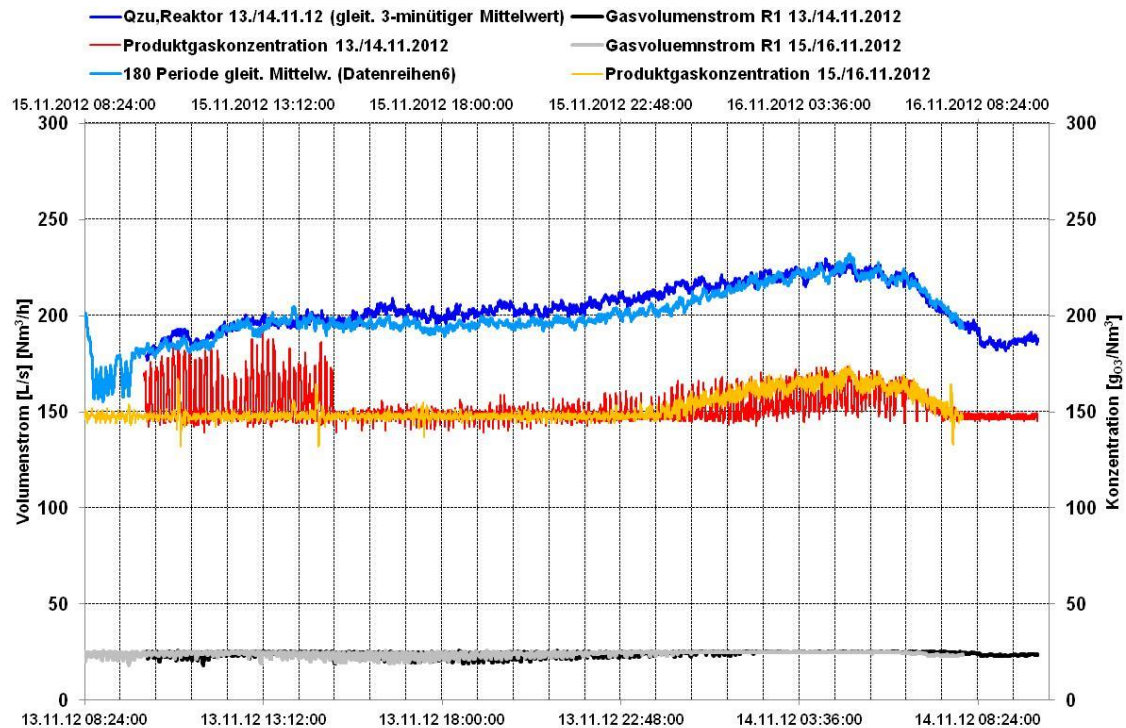


Bild 5-17: Hydraulische Belastung der Ozonierungsstufe sowie Gasvolumenstrom und Produktgaskonzentration am 13./14.11.2012 und am 15./16.11.2012

Weitere mögliche Ursachen können bspw. ungenaue Messwerte der Onlinemessung sowie Auswirkungen der dynamischen Betriebsweise sein. Aufgrund der schwankenden Wasserspiegellagen kann es zu Druckänderungen kommen, die Einfluss auf den Ozoneintrag (Phasenübergang) haben. Prinzipiell muss auch berücksichtigt werden, dass der Ozoneintrag (Reaktor 1) und die Messung des gelösten Ozons in der wässrigen Phase (Reaktor 2) an unterschiedlichen Stellen vorgenommen werden und die entsprechenden Totzeiten in Abhängigkeit der Zulaufwassermenge variieren und im Rahmen der Untersuchungen nicht berücksichtigt werden konnten.

Aus diesen Gründen wurden die Versuche zur Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase auch für die statische Betriebsweise ($Q_{zu,Reaktor} = 100 \text{ L/s}$) durchgeführt, um evtl. Rückschlüsse über den Einfluss der Betriebsweise auf die Prozessgrößen ziehen zu können. Aufgrund der höheren mittleren Verweilzeit wurde eine Anpassung der Vorgabewerte im Vergleich zur dynamischen Betriebsweise vorgenommen (s. Tabelle 5-3). Die Ergebnisse der Prozessdatenauswertung der Versuchsreihe im statischen Rezirkulationsbetrieb sind in Bild 12-7 (23.11.2012) und in Bild 12-8 (25.11.2012) des Anhangs 5.1.2.4 aufgeführt. Bei dieser Versuchseinstellung konnte ebenfalls ein qualitatives Regelungsverhalten beobachtet werden. Im Vergleich zu den Versuchen der dynamischen Betriebsweise ist ein deutlich gleichmäßigerer Verlauf der

Ozonkonzentration in der wässrigen Phase zu erkennen. Unabhängig von der Betriebsweise ist auffallend, dass bei höherer stofflicher Belastung - ausgedrückt als DOC-Konzentration im Zulauf der Ozonierungsstufe - die Abweichung zwischen Soll- und Ist-Dosis größer ist.

Die praktische Einsatzfähigkeit einer Regelung des Ozoneintrags in Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase ist demnach für diese Anlagenkonfiguration nur bedingt gegeben. Aufgrund der Unsicherheit der amperometrischen Messung konnte im Rahmen der Untersuchungen nur qualitatives Regelungsverhalten beobachtet werden. Die auf Basis dieser Versuche erreichte Reinigungsleistung und eine vergleichende Darstellung mit den Werten der volumenproportionalen Ozonzugabe in Höhe von $5 \text{ mgO}_3/\text{L}$ für den Bilanzraum I sind in Bild 5-18 für einen Tag exemplarisch aufgeführt. Der Vergleich zeigt, dass beide Versuchseinstellungen zu gleichen Eliminationsgraden für die untersuchten Stoffe führen. Eine signifikant effizientere Elimination (gleiche Elimination bei geringerer Ozonzugabe) für die Dosierung nach der Restozonkonzentration, die wegen der Berücksichtigung der Abwasserzehrung zu erwarten wäre, ließ sich im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen nicht belegen. Lediglich für die Diagnostika Amidotrizoesäure und Iopamidol wurden abweichende Eliminationsgrade ermittelt. Diese sind aber auf den existierenden Wochengang für diese Substanzen und somit auf schwankende Zulaufkonzentrationen zurückzuführen. Die Darstellung der gemittelten Stoffkonzentrationen an den Probenahmestellen ist im Anhang 5.1.2.4 enthalten.

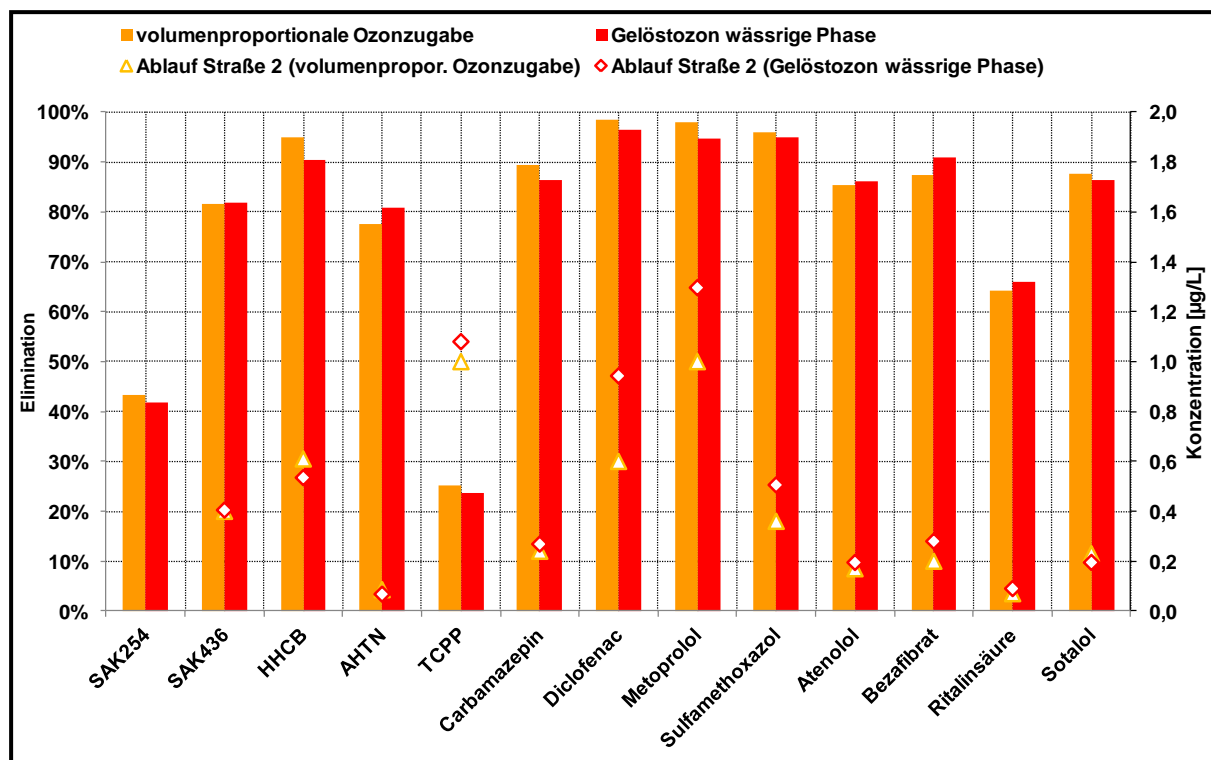


Bild 5-18: Gegenüberstellung der erreichbaren Elimination und Ablaufkonzentrationen (Bilanzraum I; Zulauf O_3 /Ablauf O_3) der mengenproportionalen ($d_{O_3} = 5,0 \text{ mg}_{O_3}/\text{L}$) und der Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase ($d_{O_3} = 4,6 \text{ mg}_{O_3}/\text{L}$)

Die maßgeblichen Randbedingungen der Versuche zur Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem Ozon in der wässrigen Phase sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Aufgrund des geringen Abwasserzuflusses zur Kläranlage wurde bei den Versuchen mit einer Soll-Dosis von $5 \text{ mg}_{O_3}/\text{L}$ im Anschluss an die dynamische Betriebsweise die statische Betriebsweise untersucht, um annähernd vergleichbare Rezirkulationsraten zu erhalten wie bei den Untersuchungen mit einer Soll-Dosis von $2 \text{ mg}_{O_3}/\text{L}$.

Tabelle 5-4: Randbedingungen und Kenngrößen der Versuche zur Ozonzugabe in Abhängigkeit der im Wasser gelösten Ozonkonzentration

Solldosis	2 mg_{O_3}/L		5 mg_{O_3}/L
	dynamische Rezirkulation		statische Rezirkulation
	Trockenwetter		Trockenwetter
Zulaufwassermenge Kläranlage	8.045 – 12.626 m^3/d	5.888 – 6.200 m^3/d	5.487 – 5.846 m^3/d
Zulaufwassermenge Ozonierungsstufe	12.466 – 14.092 m^3/d	16.377 – 17.300 m^3/d	8.640 m^3/d
DOC-Konzentration Zulauf Ozonierungsstufe	5,6 – 7,2 mg/L	4,7 – 5,8 mg/L	5,4 – 6,0 mg/L
Hydraulische Verweilzeit	22 – 24 min.	16 min.	32 min.
Rezirkulationsrate	3,1 – 4,2	7,0 – 8,0	3,9 – 4,2
applizierte Ozondosis	2,2 – 2,9 mg/L	4,6 – 4,7 mg/L	4,5 – 4,8 mg/L

Die stoffspezifischen Eliminationsgrade der Straße 2 sind in Bild 5-19 aufgeführt. Die geringeren Ablaufkonzentrationen der Stoffe Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol in Folge einer geringen Dosiszugabe von 2 mgO₃/L ist auf die höhere stoffliche Belastung zurückzuführen. So lag die Zulaufkonzentration an Carbamazepin beim ersten Versuch bei 0,8 µg/L, bei der anschließenden Versuchseinstellung bei rund 2,2 µg/L.

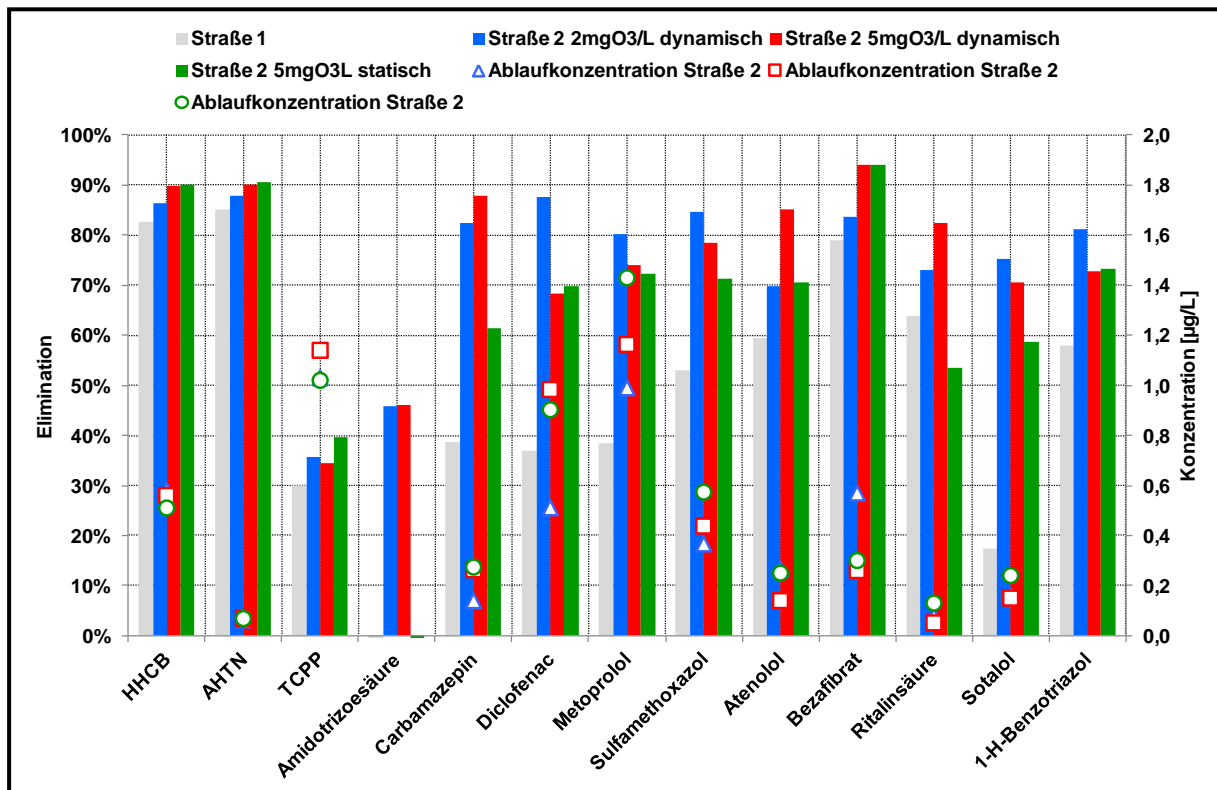


Bild 5-19: Eliminationsgrad und durchschnittliche Ablaufkonzentrationen der Straße 2 (Bilanzraum II; Zulauf_{BB}/Ablauf_{NK2}) bei den Versuchen zur Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem Ozon in der wässrigen Phase

Die Darstellung der gemittelten Stoffkonzentrationen an den Probenahmestellen sowie der versuchsspezifische Vergleich mit der Referenzstraße hinsichtlich der Elimination sind in Anhang 5.1.2.4 enthalten.

5.1.2.5 VE 4: Ozonzugabe in Abhängigkeit des SAK₂₅₄

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) bei einer Wellenlänge von 254 nm wird u. a. als einfach zu bestimmender Summenparameter verwendet, der Aussagen über die Konzentration organischer Substanzen in der gelösten Phase ermöglicht. Ziele der hier durchgeführten Untersuchungen sind die:

- Bewertung der Eignung des SAK als Größe, der eine Aussage über die erforderliche Ozondosis zulässt

- Bewertung der Eignung des SAK als Größe, der eine Aussage über die zu erwartende Elimination einzelner Spurenstoffe zulässt

Die Ermittlung der Wertepaare Ozondosis/SAK-Ablaufwert wurde auf Basis der bei mengenproportionaler Ozonzugabe ermittelten Abnahme der Absorbanz ($\Delta\text{SAK}_{254} \approx 25\%$ für $2\text{ mgO}_3/\text{L}$ und $\Delta\text{SAK}_{254} \approx 43\%$ für $5\text{ mgO}_3/\text{L}$) und des SAK_{254} im Zulauf der Ozonierungsstufe (Mittelwert SAK_{254} : 7 m^{-1}) vorgenommen. Für die beiden untersuchten Ozondosierungen 2 und $5\text{ mgO}_3/\text{L}$ ist die Zuordnung der Wertepaare in Tabelle 5-5 aufgeführt, die Randbedingungen der Versuchseinstellungen in Tabelle 5-6. Die SAK_{254} -Messung wurde im Ablauf der Ozonierungsanlage vorgenommen.

Tabelle 5-5: Ozondosisvorgabe in Abhängigkeit der SAK-Ablaufwerte der Ozonierungsstufe

Solldosis: $2\text{ mgO}_3/\text{L}$		Solldosis: $5\text{ mgO}_3/\text{L}$	
SAK_{254} Ablauf Ozonierung [m^{-1}]	d_{O_3} [mgO_3/L]	SAK_{254} Ablauf Ozonierung [m^{-1}]	d_{O_3} [mgO_3/L]
4,5	0,50	3,5	2,0
5,0	1,00	4,0	2,5
5,5	1,50	4,5	3,0
6,0	1,75	5,0	4,0
6,5	2,00	5,5	4,5
7,0	2,25	6,0	5,0
7,5	2,50	7,0	5,5
8,0	3,00	7,5	6,5
8,5	3,75	8,0	7,0

VE 4a Ozonzugabe in Abhängigkeit des SAK_{254} im statischen Rezirkulationsbetrieb

Während der Versuchsdurchführung lagen Trockenwetterbedingungen vor. Die Tagesabwassermenge der beiden Straßen der Kläranlage lag zwischen 5.740 bis $6.646\text{ m}^3/\text{d}$ ($Q_{\text{min},1\text{h}} = 20\text{ L/s}$; $Q_{\text{max},1\text{h}} = 155\text{ L/s}$). Die Zulaufwassermenge zur Versuchsanlage betrug 150 L/s , demnach konnte trotz statischer Betriebsweise ein hohes Rezirkulationsverhältnis ($\text{RV} = 5$ bis 6) erreicht werden. Innerhalb dieser Versuchseinstellung kam es aufgrund eines SAK-Anstiegs der Onlinemessung am 28.10. und 30.10.2012 zu hohen applizierten Ozondosen von bis zu $7,1\text{ mgO}_3/\text{L}$. Der Sondenwert wies SAK-Ablaufwerte auf, die durchweg zwischen 8 und 10 m^{-1} lagen. Labormessungen der Tagesmischproben wiesen lediglich eine Absorbanz des Ablaufs der Ozonierung in Höhe von rund 4 m^{-1} auf (s. Bild 5-20). Die Ursache für die Abweichungen zwischen der Online-Messung und der Laborbestimmung kann im Wasser vorhandenes gelöstes Ozon sein. Das Absorptionsmaximum von Ozon liegt bei einer Wellenlänge von 260 nm (s. Bild 5-21) und hat somit einen Einfluss auf die

SAK₂₅₄-Messung. Der Einfluss von im Wasser gelöstem Ozon auf die Messung des SAK₂₅₄ wurde auch von Kreuzinger und Schaar (2011) beschrieben.

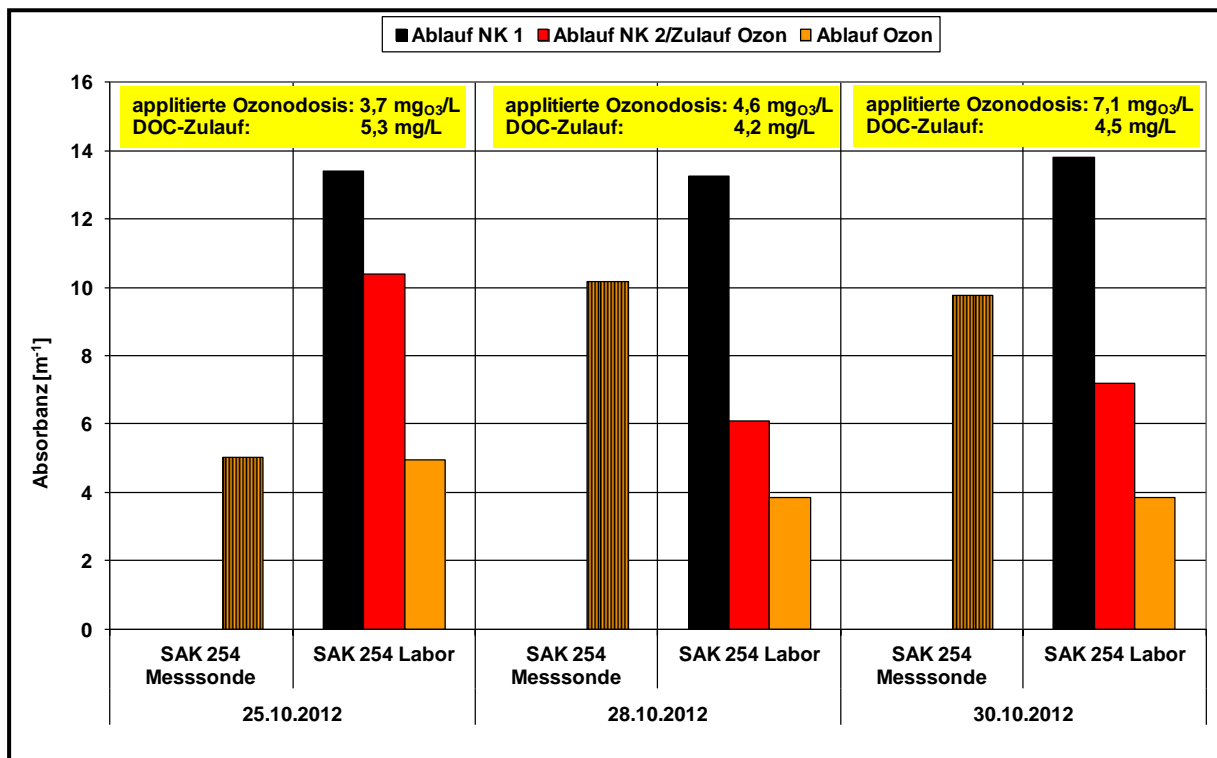


Bild 5-20: Gegenüberstellung der SAK₂₅₄-Werte der Messsonde (Ablauf Ozonierungsstufe) und der Laboranalysen der Tagesmischproben

Aufgrund der Überlagerung des Absorptionsmaximums von Ozon mit dem UV-Spektrum der SAK₂₅₄-Messung erfordert jede SAK₂₅₄-basierte Ozonzugabe eine Kompensation des Einflusses von im Wasser gelöstem Ozon. Hierbei ist eine Differenzierung zwischen der Strahlungsabsorption der Abwasserinhaltsstoffe und des Ozons notwendig. Eine kontinuierliche Differenzierung ist aufgrund der sich ändernden Abwasserzusammensetzung in der Praxis nur begrenzt möglich. Hierzu müsste bei der SAK₂₅₄-basierten Ozonzugabe eine Kompensation des gelösten Ozons erfolgen. Dies kann theoretisch durch eine weitere Messung des im Wasser gelösten Ozons erfolgen oder es wird sichergestellt, dass am Messort der SAK₂₅₄-Messung kein Ozon mehr in der wässrigen Phase vorhanden ist. Durch die zusätzliche Messung an im Wasser gelöstem Ozon kann in Zeiten, wo es zum Anstieg des SAK₂₅₄ und zum gleichzeitigen Anstieg der Konzentration an gelöstem Ozon innerhalb der Ozonierungsstufe kommt, die Ozonzugabe abgesenkt werden bis kein Gelöstozon im Wasser mehr detektiert werden kann.

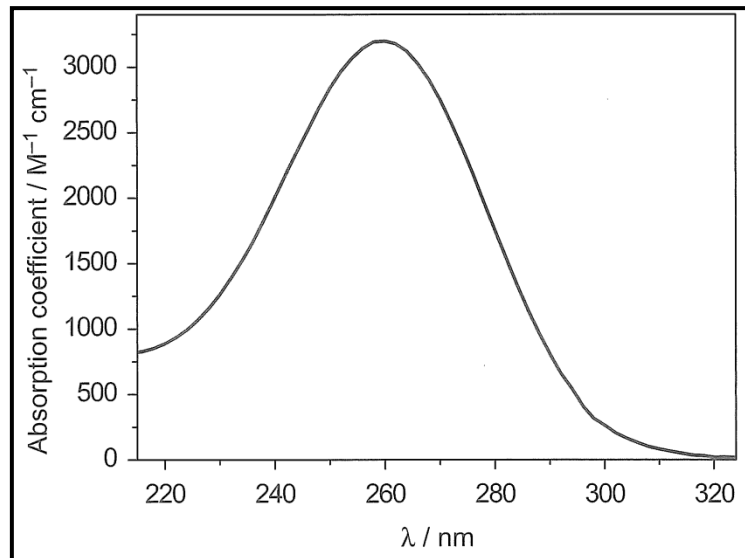


Bild 5-21: Absorptionskoeffizient [Mol⁻¹·cm⁻¹] von Ozon im Wellenlängenbereich von 215 nm bis 325 nm [von Sonntag und von Gunten, 2012]

Zur Überprüfung des Regelungsverhaltens ist ein Vergleich der SAK_{254} -abhängigen berechneten Soll-Dosis mit der applizierten Ist-Dosis für den Zeitraum 25.10. bis 26.10.2012 in Bild 5-22 aufgeführt. Beim Vergleich der Einzelwerte wird deutlich, dass hier geringe Abweichungen zwischen der Ist- und Soll-Dosis vorliegen, insbesondere im Dosisbereich von 3,0 bis 3,5 mgO₃/L. Ursächlich für die Abweichungen sind die schwankende Zulaufwassermenge infolge der Pumpensteuerung und die daraus resultierenden kurzen Zeitintervalle (30 sec.) zur Berechnung des erforderlichen Ozonmassenstroms. Bei der Darstellung der Einzelwerte als 3-minütiges gleitendes Mittel wird eine gute Annäherung der Soll- und der Ist-Dosis erkennbar. Auch ist es so möglich, einen nahezu konstanten SAK_{254} -Ablaufwert zu realisieren.

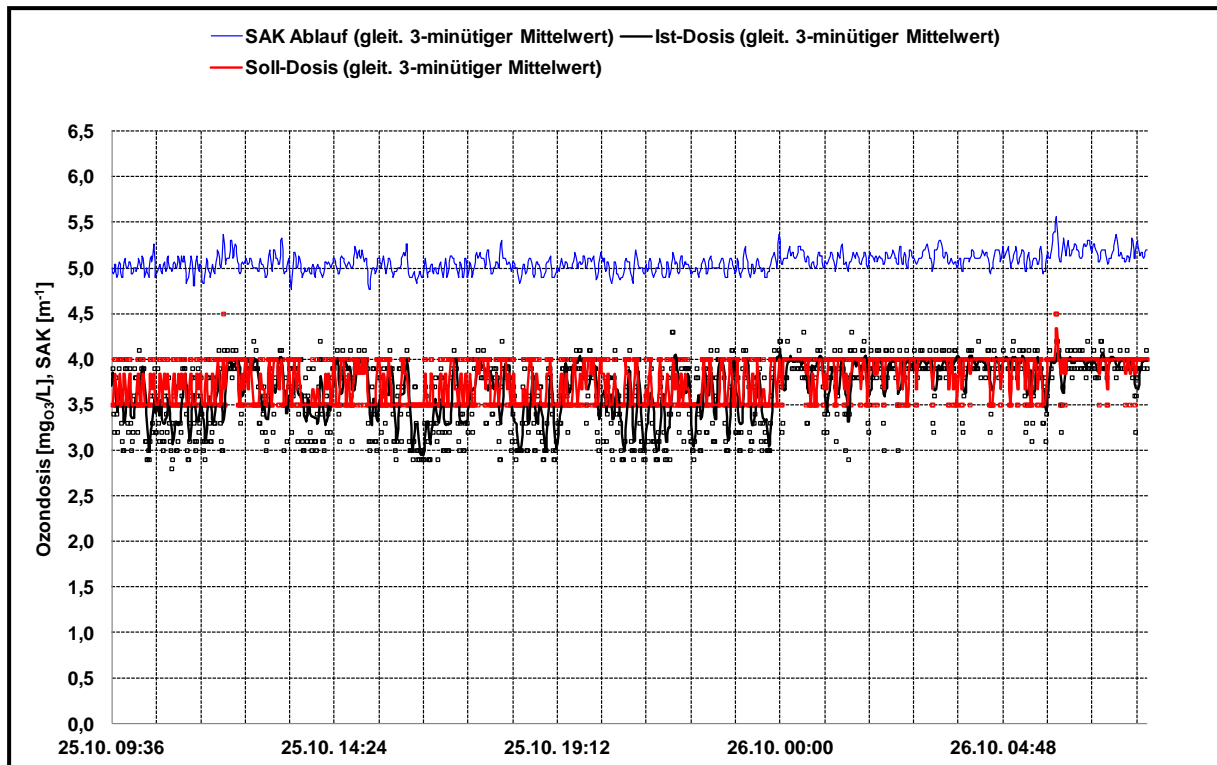


Bild 5-22: Verlauf der in Abhängigkeit des SAK₂₅₄-Ablaufwerts berechneten Soll-Dosis mit der tatsächlich applizierten Ist-Dosis

VE 4b Ozonugabe in Abhängigkeit des SAK₂₅₄ im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Die Randbedingungen der beiden Versuchseinstellungen zur SAK-basierten Ozonugabe im dynamischen Rezirkulationsbetrieb sind in Tabelle 5-6 aufgeführt. Bei den Versuchen mit einer Solldosis von 2 mgO₃/L konnte - durch intensive Wartung und Reinigung der Messsonde - ein ausreichend genaues Messsignal der Onlinemessung erreicht werden. Im Rahmen der Versuche, bei denen in Abhängigkeit des SAK₂₅₄-Ablaufwerts eine Solldosis von 5 mgO₃/L appliziert werden sollte, konnten lediglich zwei Probenahmetage realisiert werden, da es erneut zu einen Drift der Onlinemesswerte kam.

Tabelle 5-6: Randbedingungen und Kenngrößen der Versuche zur mengenproportionalen Ozonugabe in Abhängigkeit des SAK₂₅₄ im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

	SAK 2mg _{O₃} /L	SAK 5 mg _{O₃} /L
	Trockenwetter	Trockenwetter
Zulaufwassermenge Kläranlage	6.526 - 14.583 m ³ /d	5.780 - 10.730 m ³ /d
Zulaufwassermenge Ozonierungsstufe	12.466 - 15.825 m ³ /d	15.228 - 17.463 m ³ /d
DOC-Konzentration Zulauf Ozonierungsstufe	5,6 - 13 mg _{DOC} /L	3,4 - 3,8 mg _{DOC} /L
Hydraulische Verweilzeit	18 - 21 min.	16 -18 min.
Rezirkulationsrate	3,1 -6,7	3,4 - 5,0
applizierte Ozonmasse	31,5 - 42,7 kg _{O₃} /d	96,4 - 109,9 kg _{O₃} /d

Zur Beurteilung des Erfolgs der Ozonzugabe in Abhängigkeit des SAK_{254} im Ablauf der Ozonierungsstufe wurden die 1-sek.-Werte der Prozessdaten herangezogen. Die Auswertungen belegen erneut das gewünschte Regelverhalten, gleichwohl zeigt die Auswertung, dass es Fälle gab, bei denen es nicht zur Absenkung der Ozonkonzentration im Produktgas kam, wenn der Gasvolumenstrom den Mindestbeaufschlagungswert des Eintragungssystems erreichte. In Bild 5-23 ist der grafische Abgleich der Soll- und Ist-Dosis, sowie der korrespondierende SAK_{254} -Ablaufwert am Beispiel des ersten Versuchstages vom 06.12.2012 dargestellt. An diesen Tag war eine Absenkung der Produktgaskonzentration aufgrund der Belastungssituation nicht erforderlich.

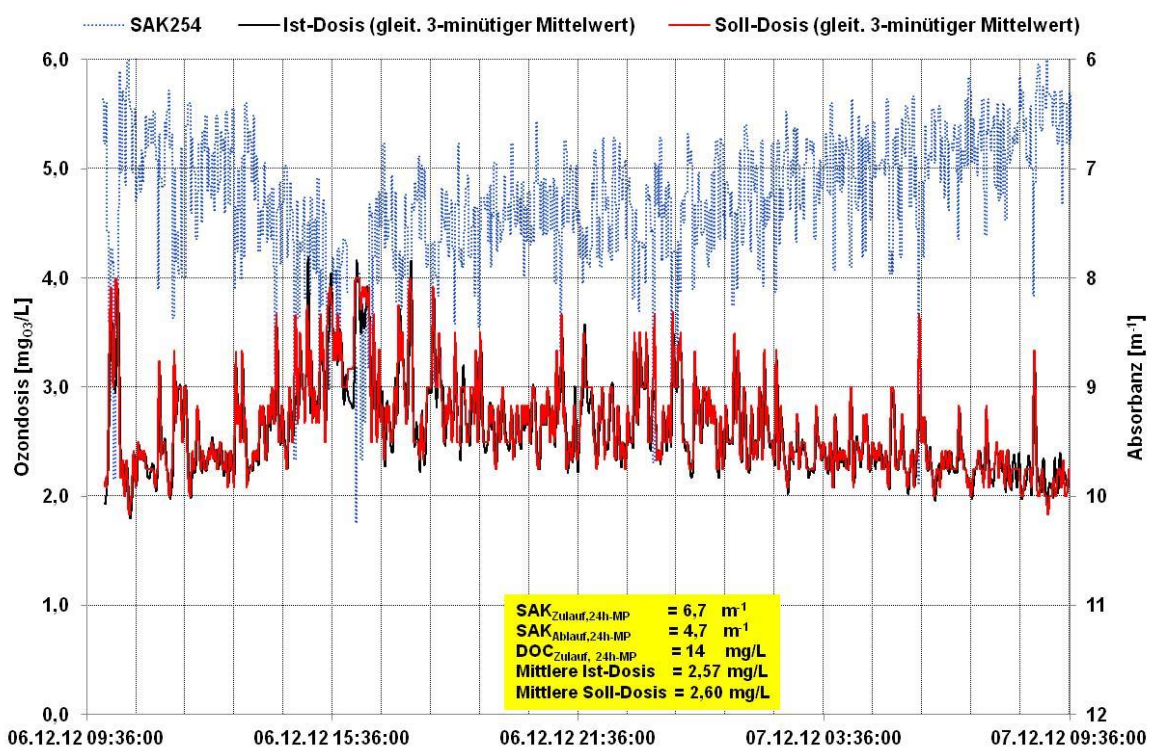


Bild 5-23: Verlauf der in Abhängigkeit des SAK_{254} im Ablauf des Reaktors 6 berechneten Soll-Dosis mit der tatsächlich applizierten Ist-Dosis am 06./07.12.2012

Durch Rücksprache mit dem Hersteller des Ozongenerators und einen Vor-Ort-Termin konnte die Ursache für diesen Effekt geklärt werden. Die weitergehenden Verfahrenstechniken der Ozon- und Pulveraktivkohlezugabe sind prozesstechnisch in zwei Hierarchiestufen gegliedert. Neben der lokalen SPS des Ozongenerators existiert zur Steuerung der Zulaufwassermenge der Reaktoren und der PAK-Zugabe eine zweite übergeordnete SPS. Auch die generelle Vorgabe von Soll-Werten für die Ozonierungsstufe erfolgt hier. Dadurch tritt der Effekt auf, dass unabhängig von der an der lokalen SPS gewählten Ozonstrategie die Vorgabewerte der übergeordneten SPS nicht angepasst werden. Dies führt zur Vorgabe einer

Produktgaskonzentration von $148 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$ unabhängig davon, ob der minimale Gasvolumenstrom anliegt oder nicht. Letztendlich erfolgt somit nur eine Regelung der Ozonzugabe über eine Anpassung des Gasvolumenstroms, solange das vom Eintragungssystem vorgegebene Beaufschlagungsminimum nicht erreicht wird.

In Bild 5-24 ist die Auswertung für einen Versuchstag dargestellt, bei dem eine Absenkung der Ozonkonzentration im Produktgas in der Zeit von etwa 09:00 bis 15:00 Uhr erforderlich gewesen wäre. Aufgrund der Drosselung des Rezirkulationsvolumenstroms (s. Bild 5-25) - infolge eines kurzzeitigen Mischwasserzuflusses - kam es zu hohen applizierten Ozondosen von bis zu rund $6,5 \text{ mgO}_3/\text{L}$, da während des Zeitraums der geringen stofflichen und hydraulischen Belastung der Mindestgasvolumenstrom bereits erreicht war und die Ozongaskonzentration des Produktgas konstant bei $148 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$ verharrte.

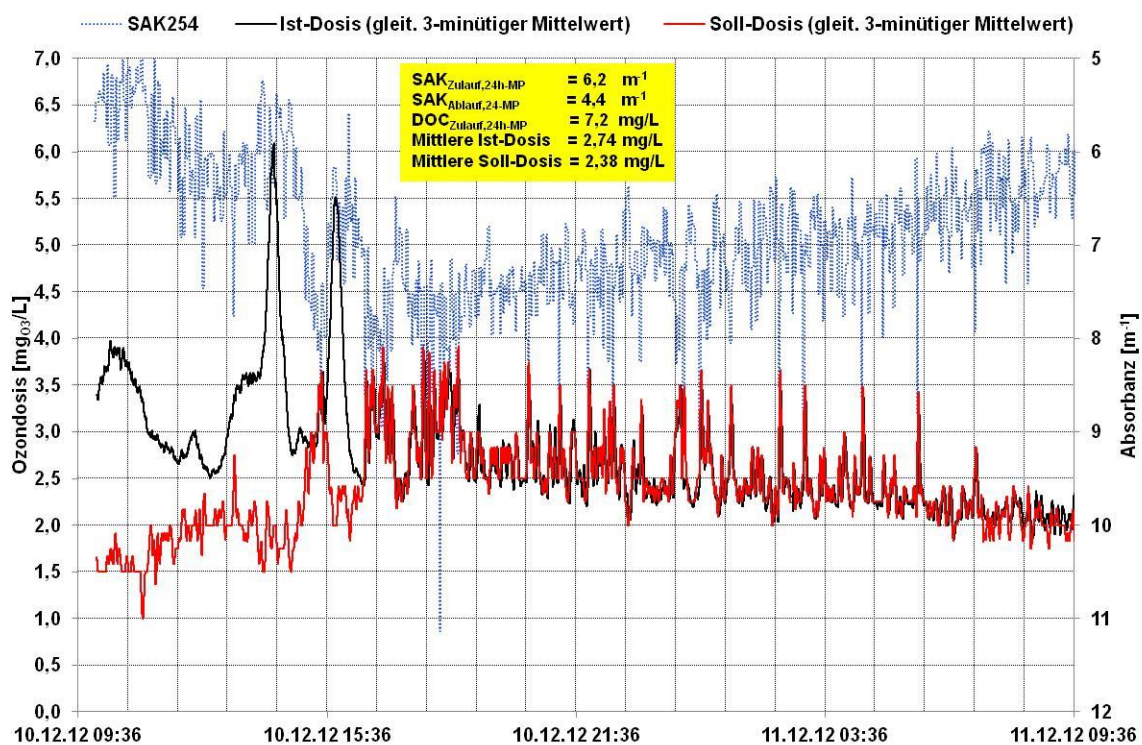


Bild 5-24: Verlauf der in Abhängigkeit des SAK254 im Ablauf des Reaktors 6 berechneten Soll-Dosis mit der tatsächlich applizierten Ist-Dosis am 10/11.12.2012

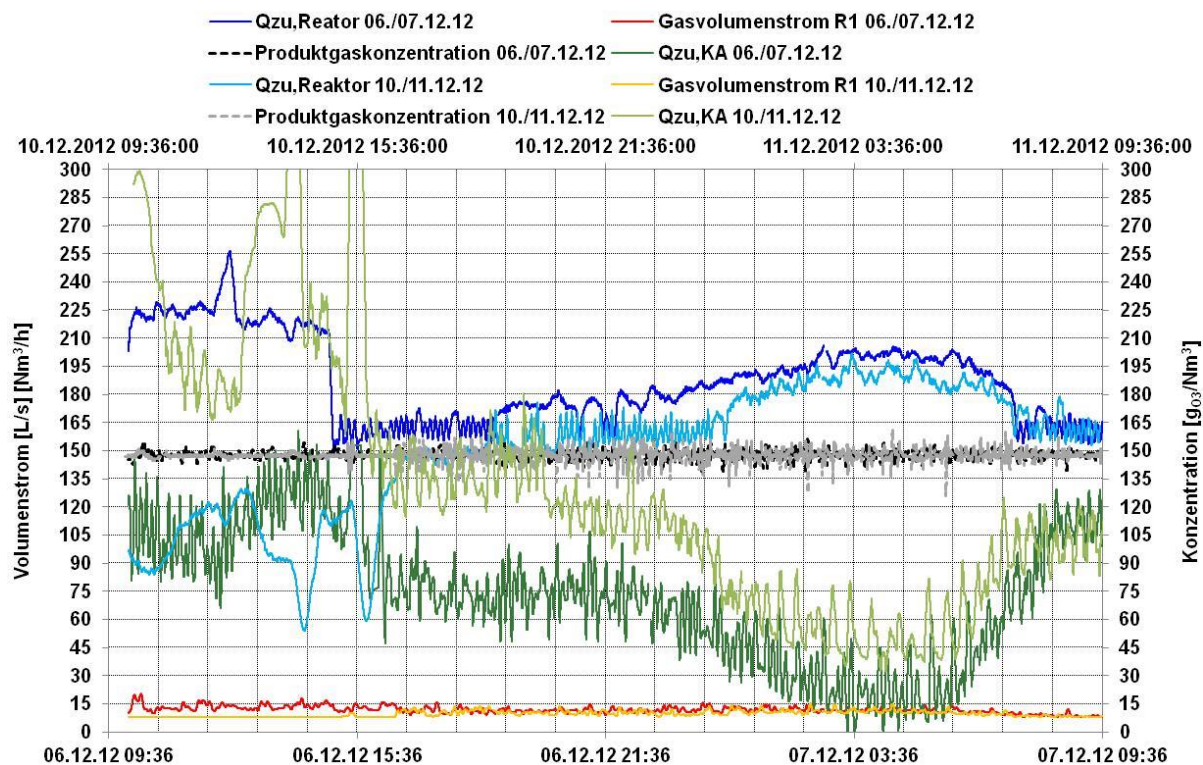


Bild 5-25: Hydraulische Belastung der Ozonierungsstufe sowie Gasvolumenstrom und Produktgaskonzentration am 06./07.12.12 und am 10./11.12.12

An allen Tagen zeigte sich auch, dass das Maximum der Absorbanz im Ablauf der Ozonierungsstufe in den Morgenstunden vorliegt und im Laufe des Tages stetig abnimmt. Entsprechend der Vorgaben kommt es hier zur Reduzierung der applizierten Dosis. Korrespondierend zur Abnahme der Absorbanz kommt es zum Anstieg der Beschickungswassermenge. Hierbei müssen die abweichenden Verläufe der statischen und dynamischen Betriebsweise hinsichtlich des SAK_{254} -Tagesganges berücksichtigt werden (s. Bild 5-23 vs. Bild 5-24/Bild 5-25). Vorläufig ist davon auszugehen, dass die dynamische Betriebsweise auch Einflüsse auf die im Quelltopf installierte SAK_{254} -Messung hat. Zur abschließenden Klärung sind aber weitere Untersuchungen angezeigt.

Aufgrund der festgesetzten Vorgabewerte der Tabelle 5-5 kam es im Vergleich zur mengenproportionalen Ozonzugabe (mittlere applizierte Ozondosis: $1,9 \text{ mgO}_3/\text{L}$) bei der SAK-basierten Ozonzugabe zu einer mittleren applizierten Ozonzugabe in Höhe von $2,6 \text{ mgO}_3/\text{L}$. Unter Berücksichtigung der organischen Hintergrundbelastung, die zwischen der volumenproportionalen und der SAK-basierten Ozonzugabe angestiegen ist, ergibt sich für beide Versuchseinstellungen eine annähernd gleiche auf den DOC bezogene applizierte Ozondosis (volumenproportional: $0,37 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$; SAK-basiert: $0,39 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$). Die erreichbaren Eliminationsgrade sind in Bild 5-26 für eine Auswahl an Parametern für zwei Versuchstage aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass kein nennenswerter Unterschied bei den stoffspezifischen

Eliminationsgraden vorliegt. Lediglich die Werte des SAK₄₃₆ scheinen eine bessere Elimination anzudeuten. Auf Basis dieses Vergleiches kann vorläufig gefolgert werden, dass durch die SAK₂₅₄-basierte Ozonzugabe eine an die Hintergrundbelastung angepasste Ozonzugabe erfolgen kann. Gleichwohl muss angemerkt werden, dass zur abschließenden Beurteilung weitere, über einen längeren Zeitraum andauernde Untersuchungen zur Kompensation des Gelöstozons erforderlich sind.

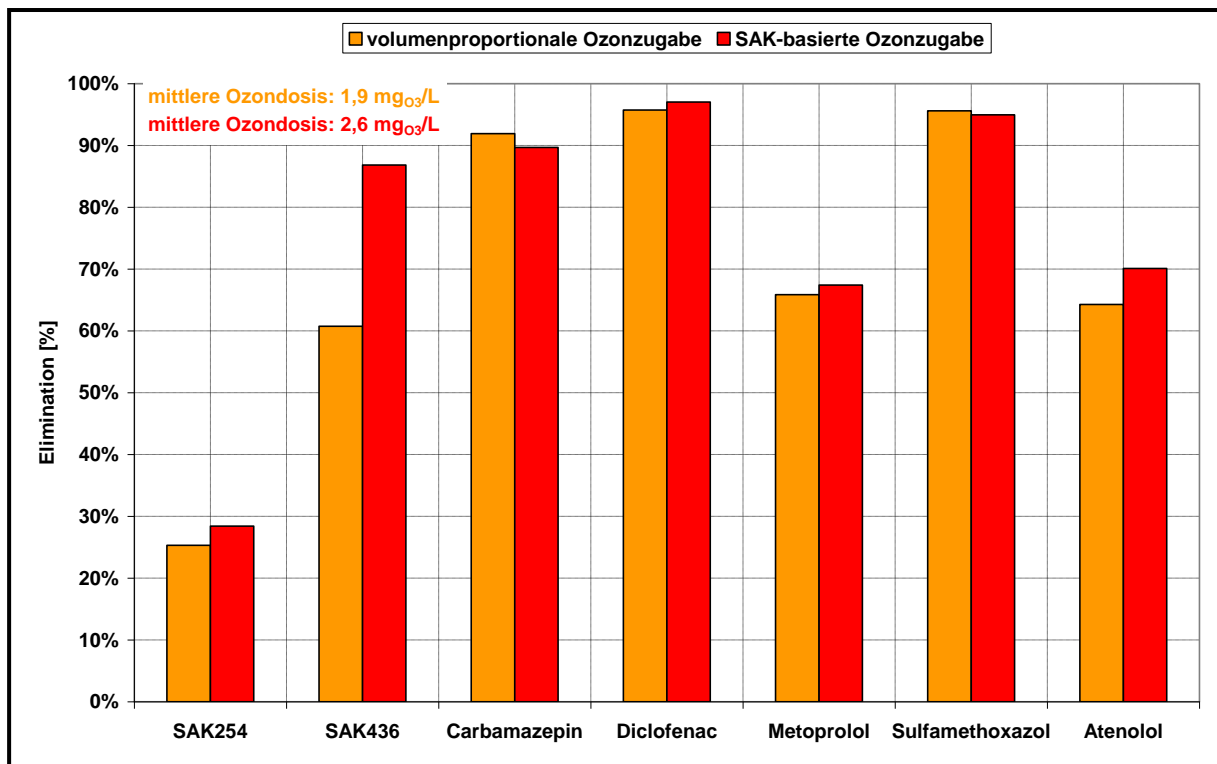


Bild 5-26: Gegenüberstellung der erreichbaren Elimination der Ozonierungsstufe (Bilanzraum I; Zulauf_{O₃}/Ablauf_{O₃}) der mengenproportionalen und der SAK-basierten Ozonzugabe bei gleicher applizierter spezifischer Ozondosis in Höhe von $0,38 \pm 0,01 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$

Die im Rahmen der SAK₂₅₄-basierten Ozonzugabe erreichbaren durchschnittlichen Eliminationsgrade für die Bilanzräume I und II sowie die gemessenen durchschnittlichen Konzentrationen sind im Anhang 5.1.2.5 aufgeführt.

Auf Basis der vorliegenden 4 h- (statischer Rezirkulationsbetrieb) und 24 h-Mischproben (dynamischer Rezirkulationsbetrieb) erfolgt eine Auswertung der erzielten Absorbanzabnahme und Spurenstoffelimination für unterschiedliche Ozondosen bzw. $z_{\text{spez.}}$ mit dem Ziel, den SAK₂₅₄ als Ersatzparameter zur Beurteilung der Spurenstoffelimination nutzen zu können. Dies könnte zukünftig dazu führen, dass die analytisch aufwendige Einzelstoffbestimmung nicht mehr zwingend in großer Frequenz erforderlich ist und die Reinigungsleistung der weitergehenden Behandlungsstufe anhand eines einzigen Prozessparameters

abgeschätzt werden kann. Bei der Auswertung wurde nicht das gesamte untersuchte Stoffspektrum berücksichtigt, sondern lediglich bestimmte Stoffe, die eine unterschiedliche Affinität zu Ozon haben. Als Vertreter der gut oxidierbaren Substanzen wird Diclofenac, für die mäßig mit Ozon reagierenden Stoffe Metoprolol gewählt. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wird stellvertretend für die schlecht bis gar nicht oxidierbaren Stoffe berücksichtigt. In Bild 5-27 ist die Absorbanzabnahme in Abhängigkeit der spezifischen Zehrung (spezifischen Dosis) aufgeführt. Für den SAK₂₅₄ konnte ein nahezu identischer Verlauf für die statische und dynamische Betriebsweise ermittelt werden. Ein abweichender Verlauf wurde hingegen für den SAK₄₃₆ ermittelt. Bei der dynamischen Betriebsweise ist für den Bereich $0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC} < z_{\text{spez.}} < 1,1 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ kein nennenswerter Anstieg der Elimination erkennbar. Ein weiterer Anstieg der Absorbanzabnahme konnte erst wieder bei einem $z_{\text{spez.}}$ in Höhe von $1,7 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ erreicht werden. Hingegen konnte für die statische Betriebsweise eine stetige SAK₄₃₆-Abnahme im gleichen Bereich der spezifischen Zehrung ermittelt werden.

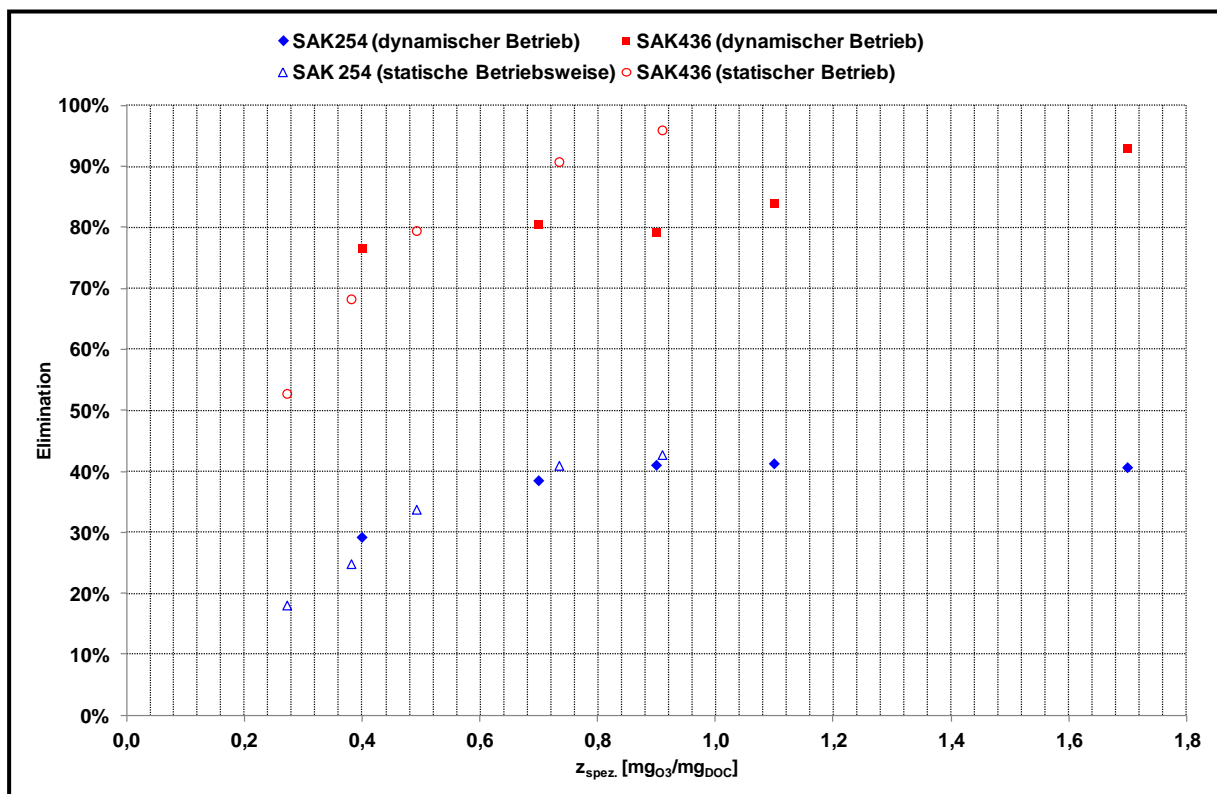


Bild 5-27: Abnahme der Absorbanz (254 und 436 nm) in Abhängigkeit der spezifischen Ozonzehrung

Unabhängig von der Betriebsweise der Rezirkulation ist im nachfolgenden Bild 5-28 der Eliminationsgrad der Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac, Metoprolol und Amidotrizoesäure in Abhängigkeit der Absorbanzabnahme bei 254 nm dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die

prinzipielle Abhängigkeit zwischen Absorbanz- und Stoffelimination. So erfolgt die weitestgehende Elimination von Diclofenac bereits bei einer Absorbanzreduzierung von ca. 25 %. Für den Wirkstoff Metoprolol hingegen wird eine weitestgehende Elimination erst bei einer Absorbanzabnahme von mehr als 40 % erreicht. Erwartungsgemäß liegt für das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure keine signifikante Steigerung der Elimination in Abhängigkeit der Absorbanzabnahme vor.

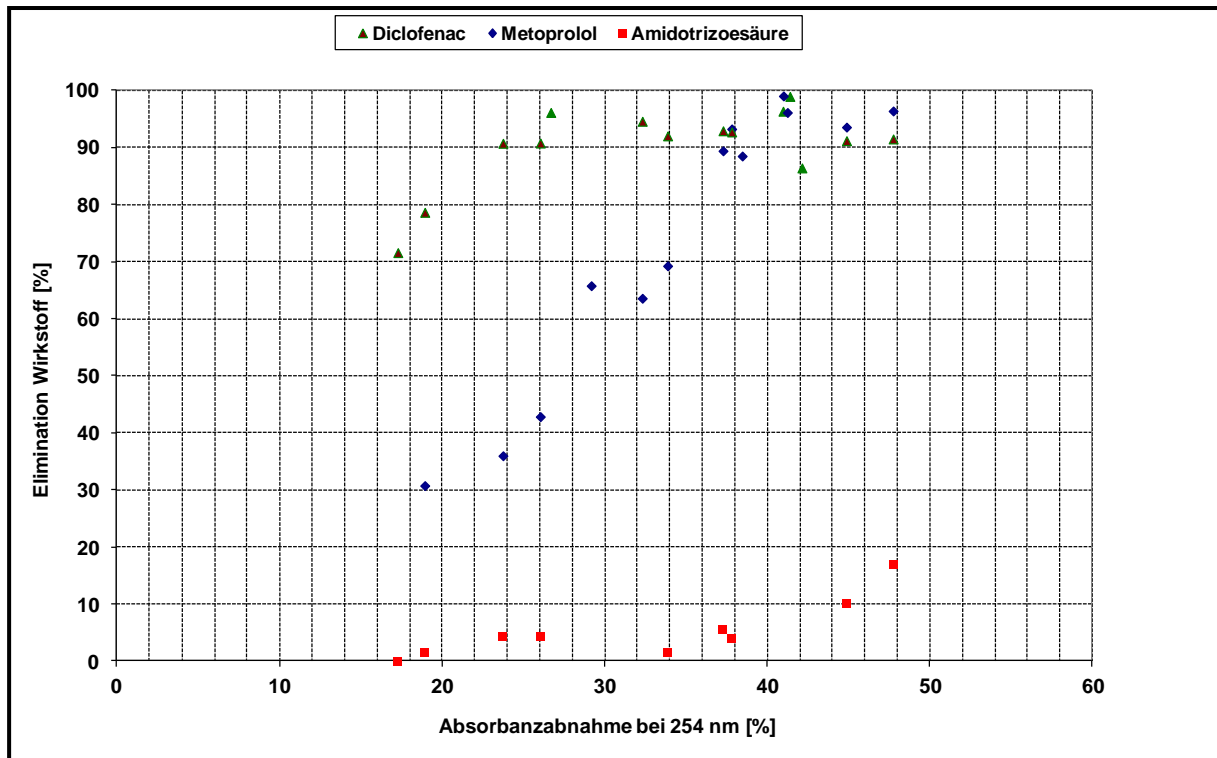


Bild 5-28: Elimination der Arzneimittelwirkstoffe in Abhängigkeit der Abnahme der Absorbanz bei 254 nm

Die Ergebnisse zeigen, dass ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Spurenstoffelimination und der Absorbanzabnahme vorliegt. Somit besteht die Möglichkeit, die Reinigungsleistung der Ozonierung auf Basis des ΔSAK_{254} beurteilen zu können. Diese Abhängigkeit konnte für die schnell und moderat reagierenden Substanzen Diclofenac und Metoprolol auch durch die Untersuchungen auf der KA Bad Sassendorf bestätigt werden (vgl. Kapitel 5.1.1.2). Für die Implementierung eines SAK-basierten Konzeptes mit kontinuierlicher Messgrößenerfassung müssen aber noch Untersuchungen zur Kompensation des Einflusses von im Wasser gelöstem Ozon auf die SAK_{254} -Messung und zur Korrelation von SAK_{254} und weiteren Spurenstoffen erfolgen. Eine Abschätzung der Spurenstoffelimination - basierend auf Laboranalysen - kann aber vorgenommen werden.

5.1.2.6 Variation der Reaktionsbedingungen

Zur Abschätzung des erforderlichen Eintrags- und Reaktionsvolumens der Ozonierungsstufe für den Rezirkulationsbetrieb wurden Untersuchungen im statischen Rezirkulationsbetrieb (Zulaufwassermenge 100 L/s) durchgeführt, bei denen eine gezielte Variation des Eintrags- und Reaktionsvolumens vorgenommen wurde. Die Versuche fanden in der Zeit vom 27.11.2012 bis zum 04.12.2012 an Trockenwettertagen statt. Die stoffliche und hydraulische Belastungssituation an den Untersuchungstagen war annähernd gleich, sodass der Einfluss unterschiedlicher Zulaufkonzentrationen hier nicht von Bedeutung war. Die Reaktoren 1, 3 und 5 wurden im Wechsel nacheinander mit Ozon beaufschlagt. Der Zulauf und Ablauf der Versuchsanlage wurde als 6 h-MP viermal je Versuchstag und -einstellung beprobt. Durch die Außerbetriebnahme einzelner Eintragsreaktoren konnte eine Verringerung des ursprünglichen Volumens um 33 bzw. 66 % erreicht werden. Eine weitere Reduzierung der Verweilzeit war aus konstruktiven Gründen nicht realisierbar. Die Randbedingungen der Untersuchungen sind in Tabelle 5-7 aufgeführt.

Tabelle 5-7: Randbedingungen und Kenngrößen der Versuche und Dosierstelle (Reaktor) zur Variation der Eintragsbedingungen (statische Betriebsweise)

Behandlungsvolumen	V ≈ 194 m ³ (100 %) Reaktor 1	V ≈ 128 m ³ (66 %) Reaktor 3	V ≈ 64 m ³ (33 %) Reaktor 5
	Trockenwetter	Trockenwetter	Trockenwetter
Zulaufwassermenge Kläranlage	6.857 m ³ /d	6.216 m ³ /d	5.542 m ³ /d
Zulaufwassermenge Ozonierungsstufe	360 m ³ /h	360 m ³ /h	360 m ³ /h
DOC-Konzentration Zulauf Ozonierungsstufe	7,7 mg/L	9,7 mg/L	8,9 mg/L
Hydraulische Verweilzeit	≈ 29 min.	≈ 21 min	≈ 11 min.
applizierte Ozondosis	5 mg _{O₃} /L	5 mg _{O₃} /L	5 mg _{O₃} /L
Gelöstozon wässrige Phase Reaktor 6	0,08 mg _{O₃} /L	0,22 mg _{O₃} /L	0,45 mg _{O₃} /L

Im Vergleich zum Verfahren der Ablaufozonierung muss bei der Bewertung des erforderlichen Behandlungsvolumens für das Verfahren der dynamischen Rezirkulation berücksichtigt werden, dass die Drosselung des Rezirkulationsvolumenstroms bei eintretendem Mischwasserzufluss systembedingt zu einer Erhöhung der hydraulischen Verweilzeit in der Ozonierungsstufe führt. Ferner sind durch die Rückführung des ozonierten Wassers in die biologische Stufe höhere Toleranzen bzgl. der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase möglich, da eine Schädigung des belebten Schlammes durch Ozon erst bei Gelöstkonzentrationen von größer 13 mgO₃/L (vgl. Kapitel 3.1.1) zu erwarten ist. Diese hohen Dosen können eintragsseitig aber nicht realisiert werden. Da im Rezirkulationsbetrieb ausschließlich Reaktor 1 mit Ozon beaufschlagt wurde und eine Ozonschädigung des belebten Schlammes nicht zu erwarten ist, bietet die verfahrenstechnische Einbindung der Ozonierung im

Rezirkulationsbetrieb die Möglichkeit die Anzahl der Reaktoren um mindestens zwei ggf. um vier zu reduzieren. Generell gilt, dass ein Großteil der Reaktionszeit zur Abreaktion des im Wasser gelösten Ozons erforderlich ist. Die oxidative Transformation der Stoffe hingegen benötigt, in Abhängigkeit der stoffspezifischen Reaktionskonstante, nur einen Bruchteil der Abklingzeit. Eine Differenzierung und Quantifizierung zwischen Ozonzerfall (Autolyse) und dem Anteil an Ozon, das mit den Abwasserinhaltsstoffen reagiert, ist im kontinuierlichen Versuchsbetrieb messtechnisch nicht möglich.

Die Ergebnisse der Versuche (s. Bild 5-29) zeigen, dass die reine Reaktionszeit in allen Fällen ausreichend hoch ist, um eine weitestgehende Elimination zu erreichen. Die Verkürzung der hydraulischen Verweilzeit führt aber zum Anstieg der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase im Ablauf der Ozonierungsstufe. Die jeweiligen Eliminationsgrade unterscheiden sich nur minimal und liegen im Bereich der Mess- und Auswertungstoleranz.

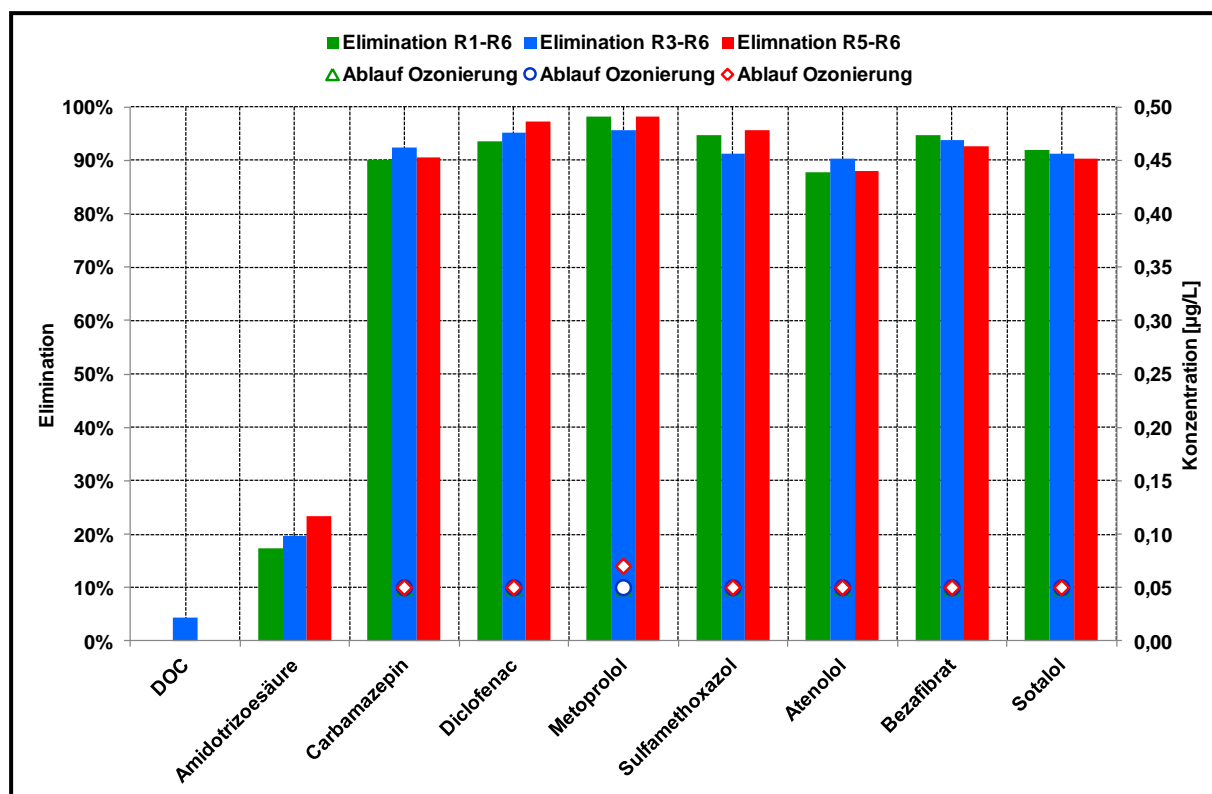


Bild 5-29: Durchschnittliche Zu- und Ablaufkonzentrationen und Eliminationsgrade der Versuche zur Variation der Eintragsbedingungen

5.1.2.7 Bewertung der oxidativen Spurenstoffelimination im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Die Untersuchungen zur oxidativen Spurenstoffelimination im dynamischen Rezirkulationsbetrieb zeigen, dass dieses Verfahren im praktischen Betrieb umsetzbar ist. Durch die Zugabe einer Ozondosis von 5 mgO₃/L kann die Stoffkonzentration im Rezirkulationsvolumenstrom (Bilanzraum I) für die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe um rund 90 % abgesenkt werden und entspricht somit der Reinigungsleistung nachgeschalteter Verfahren zur Abwasserazonierung. In Bezug auf das Gesamtsystem (Bilanzraum II; Zu- und Ablauf Belebungsstraße 2) konnte in Abhängigkeit der erreichten Rezirkulationsrate eine stoffspezifische Elimination von 50 bis 75 % erreicht werden.

Die Regelung des Ozoneintrags in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Offgas konnte aufgrund der konstruktiven Ausführung der Versuchsanlage (schwankende Wasserspiegelhöhe und Eintrag von Umgebungsluft in den Gasraum („Tankatmung“)) und den dadurch bedingten periodischen Abfall der Ozonkonzentration im Offgas nicht umgesetzt werden. Es zeigte sich, dass eine gezielte Zwangsentlüftung des Gasraumes erforderlich gewesen wäre.

Die Untersuchungen zum Ozoneintrag in Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase und in Abhängigkeit des SAK₂₅₄ zeigten, dass diese Regelungskonzepte prinzipiell angewendet werden können, gleichwohl die quantitative Genauigkeit der Regelungskonzepte weiter verbessert werden muss. Neben den Schwierigkeiten, ein dauerhaft hinreichend genaues Messsignal zu gewährleisten - dies ist im Rahmen der Untersuchungen nur temporär und durch erhebliche betriebliche Wartungs-, Reinigungs- und Kalibrierungsaufwendungen erreicht worden -, kommt dem Einbauort der Messsonde eine entscheidende Bedeutung zu. Nach derzeitigen Kenntnissen stellt die Regelung in Abhängigkeit des SAK₂₅₄ (Vorgabe eines Ablaufwerts oder eine Differenzmessung vom Zu- und Ablauf) das vielversprechendere Konzept dar, da hier auch die Möglichkeit besteht, mit Hilfe der Absorbanzabnahme Rückschlüsse auf die Spurenstoffelimination als Summengröße zu ziehen. Zur Etablierung einer standardmäßigen großtechnischen Anwendung dieses Konzeptes müssten aber noch weitere Untersuchungen zur Kompensation des Einflusses von im Wasser gelöstem Ozon auf die kontinuierliche SAK₂₅₄-Messung erfolgen.

5.1.3 KA Duisburg-Vierlinden

Das Versuchsprogramm zur Untersuchung der Spurenstoffelimination mittels Ozonierung der KA Duisburg-Vierlinden ist in Tabelle 5-8 aufgeführt. In den Versuchen wurde die Eliminationsleistung in Abhängigkeit verschiedener Steuerstrategien für die O₃-Dosierung ermittelt. Die Steuerung erfolgte entweder mengenproportional nach der Zulaufwassermenge zur Ozonanlage oder DOC-proportional ($z_{\text{spez.}}$) nach der online gemessenen DOC-Fracht im Zulauf. Für die Versuche wurden unterschiedliche Dosierstufen vorgegeben. In der Auswertung wurden nur Versuchstage mit Trockenwetterzufluss zur Kläranlage berücksichtigt. Die in Tabelle 5-8 angegebene Versuchsanzahl berücksichtigt nur die Versuche mit der angegebenen O₃-Dosierung. Darüber hinaus liegen zusätzlich Ergebnisse aus der Prozessoptimierung sowie von Versuchen, bei denen die O₃-Dosierung nicht den Dosierstufen entspricht, vor.

Die Versuche an der Ozonanlage der KA Duisburg-Vierlinden lassen sich in zwei unterschiedliche Betriebsphasen einteilen. Während der ersten Phase vom 02.08.2011 bis zum 06.11.2012 wurden die zwei vorhandenen Behandlungsstraßen mit den Eintragungssystemen Injektor und Diffusor im Parallelbetrieb untersucht. Anhand dieser Versuche ist ein direkter Vergleich der parallel untersuchten Eintragungssysteme möglich, da beide Straßen während der Versuche mit der gleichen Abwassermenge und Abwassermatrix beschickt wurden. Teilweise lief bei den Versuchen im Parallelbetrieb jedoch nur eine Straße störungsfrei. Tabelle 5-8 kann die Anzahl der Versuche entnommen werden, bei denen beide Straßen ohne Betriebsprobleme liefen und die Soll dosierung eingehalten wurde. Für den Vergleich der Eliminationsleistung der Spurenstoffe wurden nur diese Versuche verwendet.

Im Einzelbetrieb der zweiten Versuchsphase wurde der gesamte Zulauf in nur einer Straße der Ozonanlage behandelt, sodass die theoretischen Aufenthaltszeiten nur noch ca. halb so hoch waren wie beim Parallelbetrieb. Somit konnte der Einfluss kürzerer Aufenthaltszeiten auf die Spurenstoffelimination und die Menge an gelöstem Ozon im Ablauf der Straßen untersucht werden. Ein direkter Vergleich der Eintragungssysteme ist für den Einzelbetrieb nicht möglich, da die Aufenthaltszeiten und Abwassermatrix der Einzelversuche nur bedingt vergleichbar sind. An der Diffusorstraße fanden die Versuche im Einzelbetrieb zwischen dem 05.12.2012 und dem 10.01.2013 statt. An der Injektorstraße wurden die Versuche im Einzelbetrieb vom 10.02.2013 bis zum 05.03.2013 durchgeführt.

Tabelle 5-8: Versuchsprogramm Ozonanlage Duisburg-Vierlinden

Betrieb	Steuerung der O ₃ -Dosierung	Dosierung ¹	Anzahl der auswertbaren Versuche ²
Parallelbetrieb Injektor- und Diffusorstraße 02.08.11 bis 06.11.12	mengen- proportional	2 mg O ₃ /L	n = 4 (Diff.), n = 7 (Inj.), n = 3 (D+I)
		5 mg O ₃ /L	n = 3 (Diff.), n = 6 (Inj.), n = 1 (D+I)
		7 mg O ₃ /L	n = 3 (Diff.), n = 4 (Inj.), n = 1 (D+I)
		9 mg O ₃ /L	n = 1 (Diff.), n = 3 (Inj.), n = 1 (D+I)
	DOC-proportional (Z _{spez.})	0,2 mg O ₃ /mg DOC	n = 2 (Diff.), n = 3 (Inj.), n = 2 (D+I)
		0,5 mg O ₃ /mg DOC	n = 7 (Diff.), n = 4 (Inj.), n = 4 (D+I)
		0,7 mg O ₃ /mg DOC	n = 8 (Diff.), n = 7 (Inj.), n = 7 (D+I)
		0,9 mg O ₃ /mg DOC	n = 4 (Diff.), n = 5 (Inj.), n = 2 (D+I)
Einzelbetrieb Diffusorstraße 05.12.12 bis 10.01.13 Injektorstraße 10.02.13 bis 05.03.13	Mengen- proportional	2 mg O ₃ /L	n = 2 (Diff.), n = 2 (Inj.)
		5 mg O ₃ /L	n = 3 (Diff.), n = 4 (Inj.)
		7 mg O ₃ /L	n = 3 (Diff.), n = 3 (Inj.)
	DOC-proportional (Z _{spez.})	0,2 mg O ₃ /mg DOC	n = 3 (Diff.), n = 1 (Inj.)
		0,5 mg O ₃ /mg DOC	n = 4 (Diff.), n = 3 (Inj.)
		0,7 mg O ₃ /mg DOC	n = 3 (Diff.), n = 2 (Inj.)

¹ maximale Abweichung der applizierten Dosis von der Solldosis $\pm 0,5 \text{ mgO}_3/\text{L}$ bzw. $\pm 0,05 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$

² Anzahl der Versuche je Straße und davon Anzahl der Versuche im Parallelbetrieb mit zeitgleicher Einhaltung der Dosierung auf beiden Straßen

Die theoretische Aufenthaltszeit (HRT) des Abwassers in der Ozonanlage während der Versuche im Parallel- und Einzelbetrieb sind in Bild 5-30 dargestellt. Im Parallelbetrieb lagen die Aufenthaltszeiten im Median bei ca. 100 min (Bemessung: $t_r = 30 \text{ min}$). Im Einzelbetrieb der Straßen wurden Aufenthaltszeiten im Median in der Injektorstraße von ca. 58 min und in der Diffusorstraße von ca. 41 min ermittelt. Die etwas längeren Aufenthaltszeiten bei den Versuchen während des Einzelbetriebs der Injektorstraße sind darauf zurückzuführen, dass zusätzlich bei diesen Versuchen anlagenbedingt immer ein kleiner Teilstrom durch die Diffusorstraße geleitet werden musste.

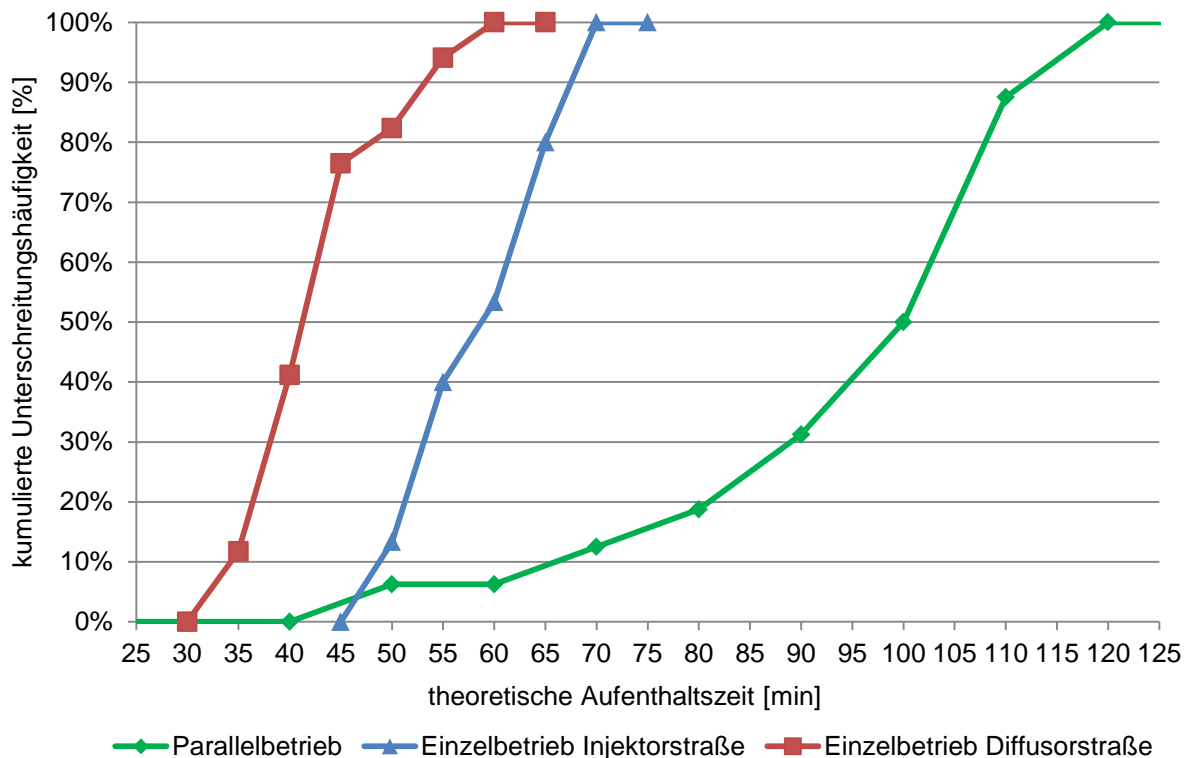


Bild 5-30: Unterschreitungshäufigkeit der theoretischen Aufenthaltszeit während der Versuche im Parallel- und Einzelbetrieb der Straßen

5.1.3.1 Einfluss der theoretischen Aufenthaltszeit auf die Spurenstoffelimination

Der Eliminationsgrad der Spurenstoffe 1*H*-Benzotriazol und Diclofenac ist in Abhängigkeit von der theoretischen Aufenthaltszeit in Bild 5-31 für die Injektorstraße und in Bild 5-32 für die Diffusorstraße dargestellt. Die Eliminationsgrade weisen eine deutliche Abhängigkeit von der O₃-Dosierung auf. Bei einer Dosierung von mindestens 0,7 mgO₃/mgDOC zeigte sich für Diclofenac eine weitestgehende Elimination von über 90 %. Die Elimination von 1*H*-Benzotriazol ist bei dieser Dosierung insgesamt schlechter als für Diclofenac. Zwar wurden für 1*H*-Benzotriazol vereinzelt Eliminationsgrade von über 90 % ermittelt, aber insgesamt schwanken die Eliminationsgrade deutlich und lagen bei einigen Versuchen unter 50 %. Im Bereich der hier vorliegenden theoretischen Aufenthaltszeiten konnten die Schwankungen nicht durch die theoretische Aufenthaltszeit während der Versuche erklärt werden.

Bei einer geringeren O₃-Dosierung von 0,2 mgO₃/mgDOC konnte für Diclofenac kein konstant hoher Eliminationsgrad mehr erreicht werden. Die ermittelten Eliminationsgrade schwankten im Bereich von ca. 60 bis 81 %. Ebenfalls ergab sich für den Stoff 1*H*-Benzotriazol bei einer spezifischen Dosierung von 0,2 und 0,5 mgO₃/mgDOC eine sehr große Schwankungsbreite der Elimination von 17 bis 81 %. Insgesamt ist das Niveau der Elimination durch die geringere O₃-Dosierung gesunken.

Die theoretische Aufenthaltszeit zeigte im untersuchten Bereich von 30 bis 120 min keinen erkennbaren Einfluss auf die Elimination der Spurenstoffe. Dies war auch nicht zu erwarten, da insgesamt die Aufenthaltszeiten als lang zu bewerten sind.

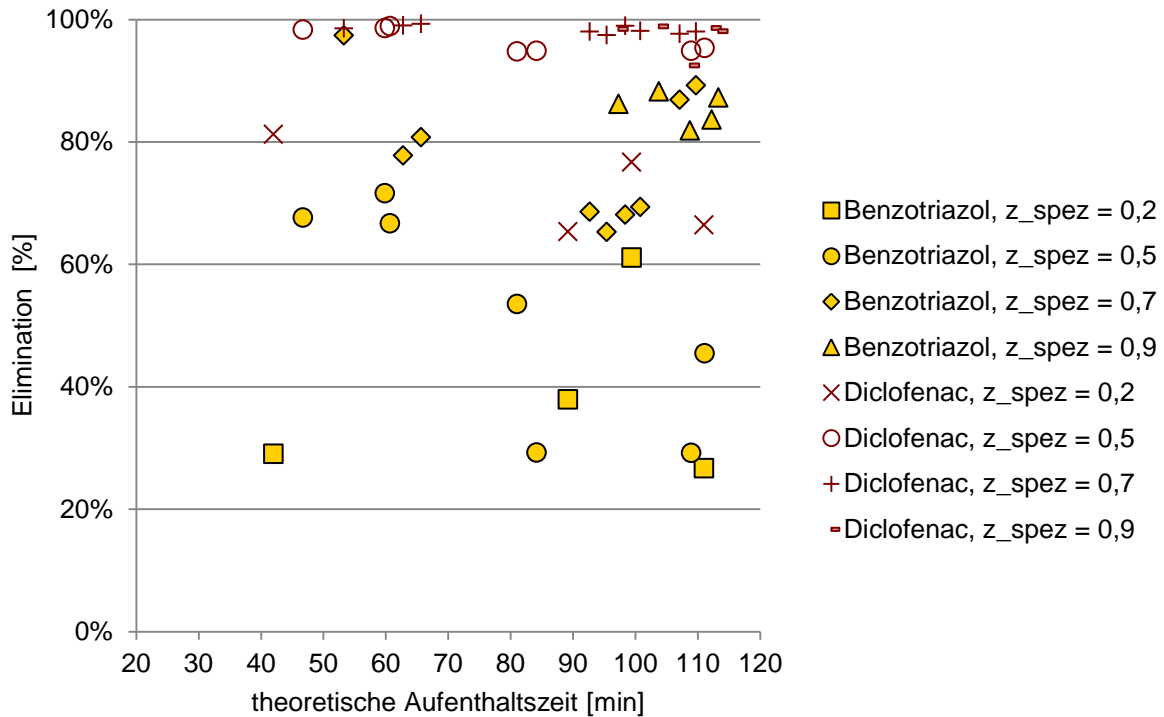


Bild 5-31: Elimination in Abhängigkeit der theoretischen Aufenthaltszeit, Injektorstraße, O₃-Dosierung z_{spez} .

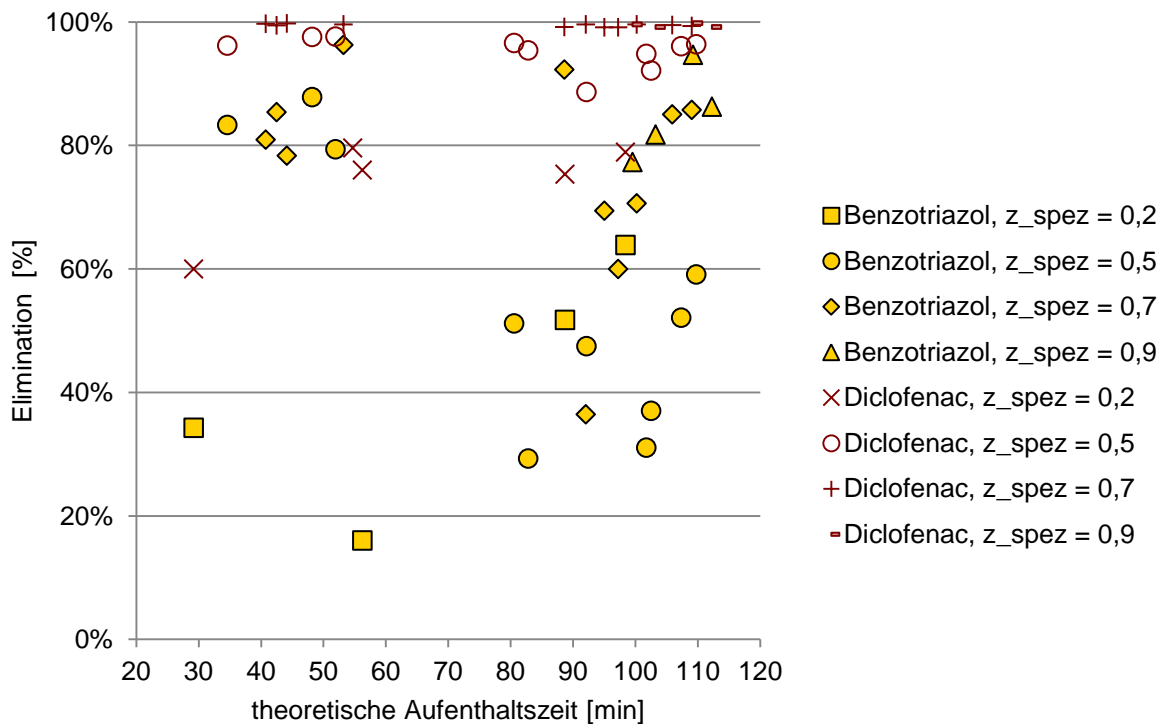


Bild 5-32: Elimination in Abhängigkeit der theoretischen Aufenthaltszeit, Diffusorstraße, O₃-Dosierung z_{spez} .

5.1.3.2 Vergleich der Eliminationsleistung der Injektor- und Diffusorstraße

In den Diagrammen (Bild 5-33 bis Bild 5-35) sind die mittleren Eliminationsgrade verschiedener Spurenstoffe bei einer DOC-proportionalen Steuerung der O₃-Dosierung mit Nutzung der Online-DOC-Messwerte vom Zulauf auf 0,2, 0,5 und 0,7 mgO₃/mgDOC während des Parallelbetriebs der Injektor- und Diffusorstraße dargestellt. Zudem kann aus den Diagrammen die mittlere Zulaufkonzentration der Spurenstoffe zur Ozonanlage entnommen werden. Die Achse mit der Zulaufkonzentration ist umgekehrt skaliert. Der DOC im Zulauf zur Ozonierung schwankte bei den dargestellten Versuchen zwischen 6,8 und 9,8 mg/L. In der Auswertung wurden nur Versuche berücksichtigt, bei denen beide Straßen zeitgleich störungsfrei liefen und die vorgegebene O₃-Dosierung eingehalten wurde, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Weitere Ergebnisse zum Vergleich der beiden Straßen im Parallelbetrieb für eine Q-proportionale Steuerung der O₃-Dosierung können Anhang 5.1.3 (Bild 12-19 bis Bild 12-21) und für eine DOC-proportionale Steuerung Anhang 5.1.3 (Bild 12-22 bis 12-25) entnommen werden.

Die Bilanzierung des O₃-Massenstroms der hier dargestellten Versuche zeigte eine ähnliche Effizienz des Ozoneintrags in der Diffusor- und Injektorstraße bei einer z_{spez.}-Dosierung. Die Effizienz des Ozoneintrags schwankte bei allen hier dargestellten Versuchen zwischen 95 und 99 %. Das restliche gasförmige Ozon wurde dabei über das Offgas dem Restozonvernichter zugeführt. Bei einer geringeren z_{spez.}-Dosierung lag die Effizienz des Ozoneintrags an der oberen und bei einer hohen O₃-Dosierung an der unteren Grenze des angegebenen Schwankungsbereichs. Bei anderen Versuchseinstellungen wurden jedoch auch Unterschiede bei der Effizienz des Ozoneintrags zwischen den Ozoneintragssystemen festgestellt. Die Ergebnisse zur Effizienz des Ozoneintrags werden an späterer Stelle noch näher beschrieben (vgl. Bild 5-37 und Bild 5-38).

Im Vergleich der drei dargestellten O₃-Dosierstufen in Bild 5-33 bis Bild 5-35 zeigt sich eine deutliche Zunahme der Eliminationsgrade der Spurenstoffe mit zunehmender O₃-Dosierung. Die betrachteten Stoffe wurden unterschiedlich gut eliminiert. Diclofenac und Carbamazepin wiesen bereits bei geringer O₃-Dosierung hohe Eliminationsgrade auf. Metoprolol und 1*H*-Benzotriazol wurden im Vergleich deutlich schlechter eliminiert.

Bei den hier vorgenommenen Auswertungen nach Dosierstufen liegt die Elimination der Spurenstoffe bei einer O₃-Dosierung von 0,2 mgO₃/mgDOC für die Diffusorstraße etwas höher als bei der Injektorstraße. Mit steigender O₃-Dosierung gleichen sich die Eliminationsgrade in der Injektor- und Diffusorstraße an und bei einer hohen O₃-Dosierung von 0,7 mgO₃/mgDOC werden für Metoprolol und 1*H*-Benzotriazol in der Injektorstraße sogar höhere Eliminationsgrade ermittelt. Eine vergleichbare Systematik mit steigender O₃-

Dosierung ist auch bei der mengenproportionalen Steuerung der O₃-Dosierung zu erkennen (vgl. Anhang 5.1.3 Bild 12-19 bis 12-21).

Nicht direkt vergleichbar sind die Ergebnisse vom Einzelbetrieb der beiden Straßen (siehe Anhang 5.1.3 Bild 12-26 bis 12-31), da sich die Versuchsrandbedingungen unterscheiden, wie z. B. die Zulaufmatrix und die Zulaufmenge. Jedoch lassen auch diese Daten tendenziell erkennen, dass bei geringer O₃-Dosierung die Diffusorstraße geringfügig höhere Eliminationsgrade der Spurenstoffe aufweist als die Injektorstraße und der Effekt mit höherer Dosierung nachlässt.

Da es im Verlauf des Forschungsvorhabens allerdings auch einzelne gegenläufige Ergebnisse gab, lässt sich grundsätzlich festhalten, dass sich die Eliminationsleistung der Injektor- und Diffusorstraße der Ozonierung auf der KA Duisburg-Vierlinden statistisch nicht signifikant unterscheiden. Anhand der Versuchsergebnisse kann nur die Tendenz aufgezeigt werden, dass bei niedriger O₃-Dosierung die Diffusorstraße und bei hoher O₃-Dosierung die Injektorstraße geringfügig bessere Eliminationsgrade erzielt.

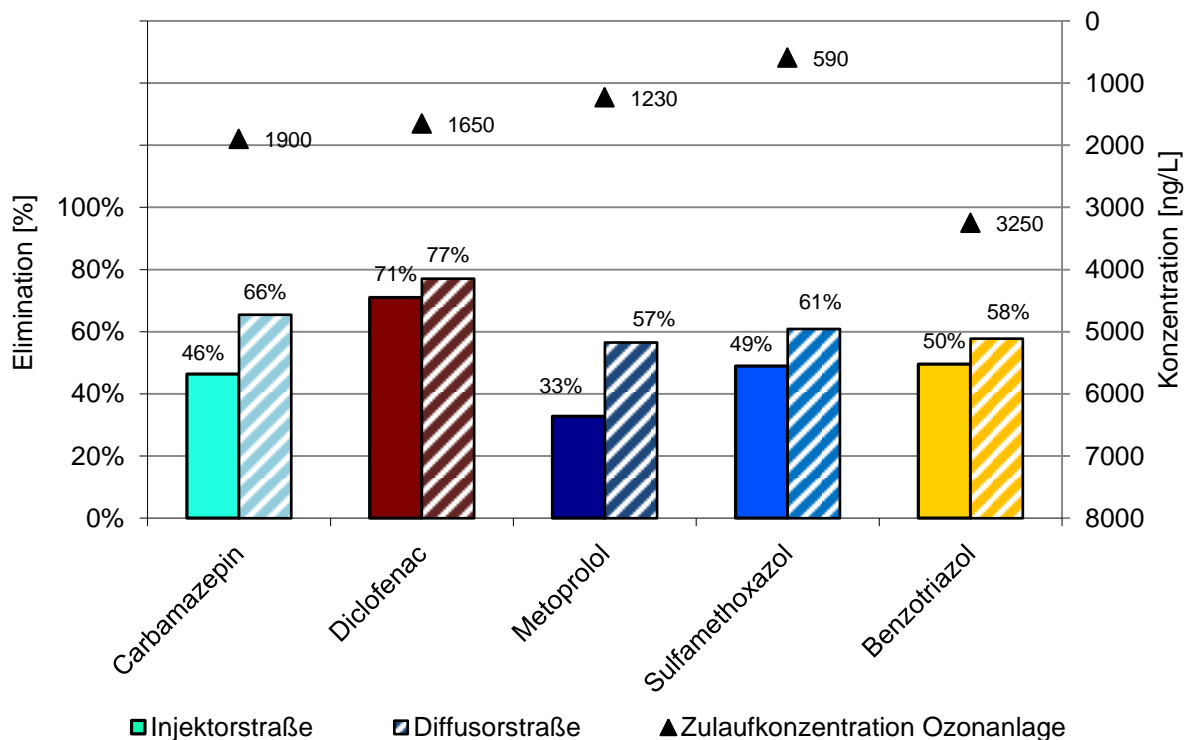


Bild 5-33: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße (n = 2), O₃-Dosierung
 $z_{\text{spez.}} = 0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$

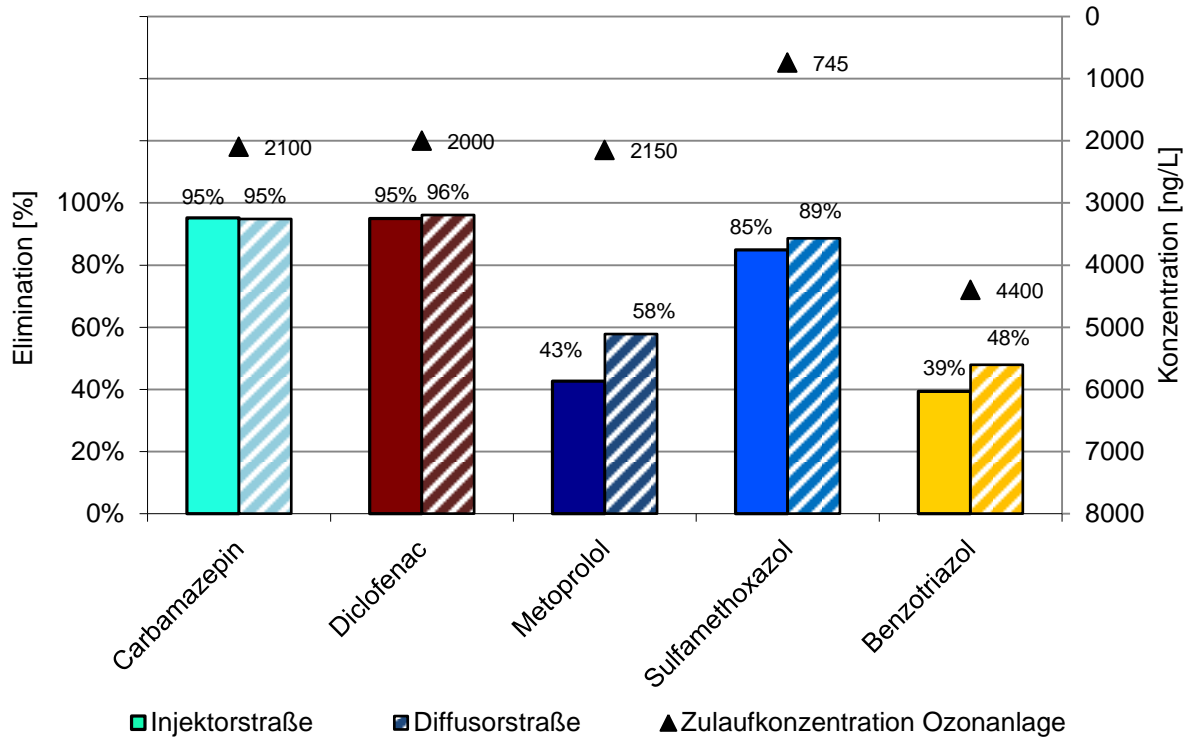


Bild 5-34: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße (n = 4), O₃-Dosierung
z_{spez.} = 0,5 mgO₃/mgDOC

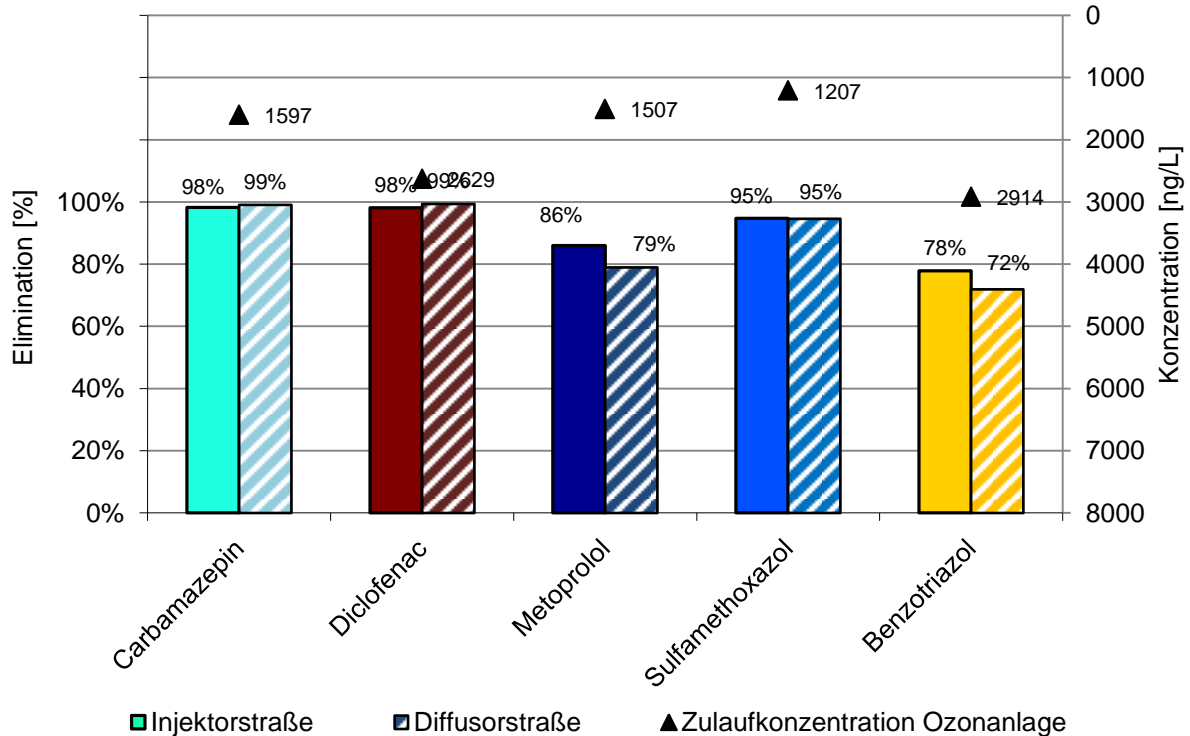


Bild 5-35: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße (n = 7), O₃-Dosierung
z_{spez.} = 0,7 mgO₃/mgDOC

5.1.3.3 Ergebnisse der Eliminationsleistung für die erweiterte Parameterliste

Eine Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse für die auf zwölf Spurenstoffe erweiterte Parameterliste ist in Bild 5-36 dargestellt. Für die dargestellten Dosierstufen von 2, 5 und 7 mgO₃/L wurde jeweils ein Versuch mit mengenproportionaler Steuerung der O₃-Dosierung durchgeführt. Eine separate Darstellung der Versuche findet sich in Anhang 5.1.3 (Bild 12-32 bis 12-35). Weitere Versuchsergebnisse mit DOC-proportionaler Steuerung sind in Anhang 5.1.3 (Bild 12-37 bis 12-39) zu finden.

In Bild 5-36 sind die Zulaufkonzentrationen der Spurenstoffe sowie die Eliminationsgrade für jeden Versuch abgebildet. Während der Versuche wurden die Injektor- und Diffusorstraße im Parallelbetrieb beschickt. Die mittlere Ozonzehrung während der Versuche, die aus der applizierten Ozonmenge abzüglich der Ozonmenge im Offgas ermittelt wurde, kann der Legendenbeschriftung entnommen werden. Im Zulauf zur Ozonierung betrug der DOC 8,6 mg/L beim Versuch mit 2 mgO₃/L, 7,6 mg/L beim Versuch mit 5 mgO₃/L und 7,0 mg/L beim Versuch mit 7 mgO₃/L. In der Diffusorstraße lag bei den dargestellten Versuchen die bilanzierte Ozonzehrung etwas über derjenigen der Injektorstraße, wobei der Unterschied auf die Anlagensteuerung zurückgeführt werden konnte. Grundsätzlich zeigten die Injektor- und Diffusorstraße eine vergleichbare Elimination der Spurenstoffe.

Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche oxidative Eliminierbarkeit der einzelnen Stoffe. Insbesondere Carbamazepin und Diclofenac wurden bereits bei einer Basisdosierung von 2 mgO₃/L nennenswert eliminiert und bei einer mittleren Dosierung von 5 mgO₃/L bereits fast vollständig. Auf der anderen Seite werden einige Stoffe, wie z. B. Amidotrizoesäure und TCPP, praktisch nicht durch die Ozonierung eliminiert. Bei der Interpretation der Gesamtergebnisse muss ferner beachtet werden, dass bei einigen Parametern der Eliminationsgrad durch relativ niedrige Zulaufkonzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze beeinflusst wurde. Dies war beispielsweise beim Versuch mit einer mittleren O₃-Dosierung bei Bisphenol A der Fall.

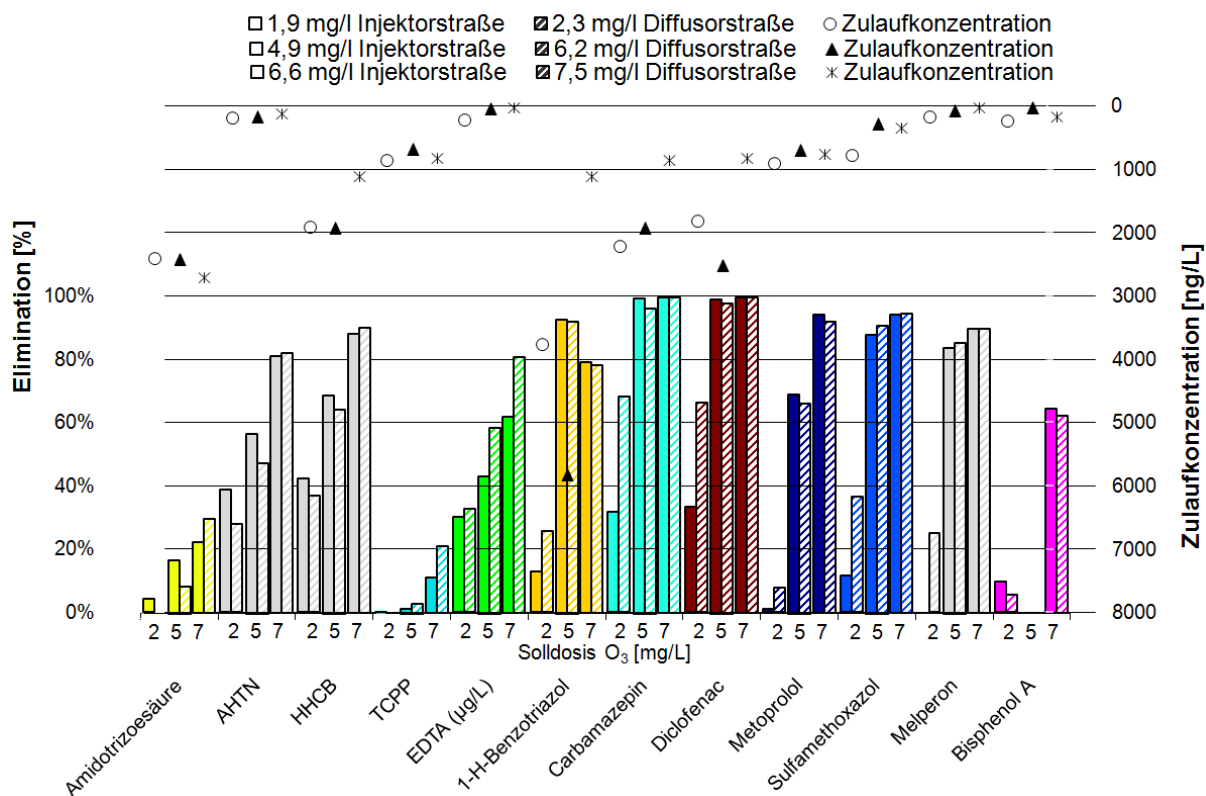


Bild 5-36: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 1 Versuch je Solldosis von 2, 5 und 7 mgO₃/L, mengenproportionale Steuerung O₃-Dosierung

5.1.3.4 Vergleich der mengenproportionalen und DOC-proportionalen Steuerung der O₃-Dosierung

Ein Kriterium zur Bewertung der zwei untersuchten Steuerstrategien, der mengenproportionalen und DOC-proportionalen O₃-Dosierung, ist die Effizienz des Ozoneintrags. Ziel ist es einen möglichst hohen Anteil des zugeführten Ozons für die oxidative Behandlung im Abwasser zu lösen und den ungenutzten Ozonmassenstrom im Offgas der Ozonierung zu minimieren.

In Bild 5-37 ist die Effizienz des Ozoneintrags für den Parallel- und Einzelbetrieb in Abhängigkeit der applizierten Ozondosis bzw. des $z_{\text{spez.}}$ unterschieden nach der Steuerstrategie, dargestellt. In den meisten Versuchen wurde eine Effizienz des Ozoneintrags von über 90 % erzielt. Grundsätzlich konnte mit steigender Ozondosis eine leichte Abnahme der Effizienz des Ozoneintrags festgestellt werden.

Das Injektoreintragssystem wies im Vergleich zu den Diffusoren in der Regel eine geringfügig höhere Effizienz des Ozoneintrags auf. Eine unter allen Betriebsbedingungen konstant hohe Effizienz des Ozoneintrags konnte mit dem Injektoreintragssystem bei einer DOC-proportionalen Steuerung erzielt werden. Bei einer mengenproportionalen Steuerung kam es mit

dem Injektoreintragssystem in wenigen Fällen zu einer deutlichen Minderung der Effizienz des Ozoneintrags von unter 90 % bei hohen Ozondosen von über 6 mgO₃/L.

In der Behandlungsstraße mit den Diffusoren wurde sowohl bei einer DOC-proportionalen als auch bei einer mengenproportionalen Steuerung teilweise eine deutlich niedrigere Effizienz des Ozoneintrags bei hohen Ozondosen festgestellt. Durch die DOC-proportionale Steuerung der O₃-Dosierung war es folglich nicht möglich, eine konstant hohe Effizienz des Ozoneintrags zu gewährleisten.

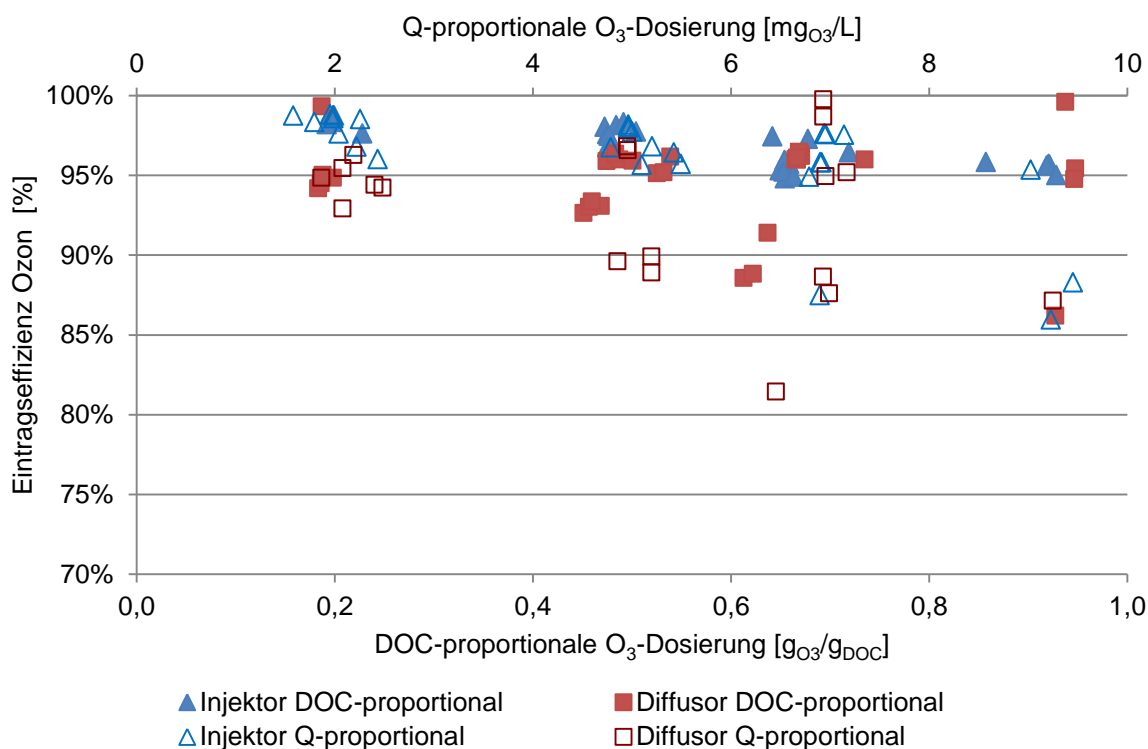


Bild 5-37: Effizienz des Ozoneintrags in der Injektor- und Diffusorstraße in Abhängigkeit von der Ozondosis bei einer Q-proportionalen und einer DOC-proportionalen Steuerung der O₃-Dosierung

Neben der applizierten Ozondosis bzw. des z_{spez} konnte eine Abhängigkeit der Effizienz des Ozoneintrags von der theoretischen Aufenthaltszeit festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Bild 5-38 dargestellt. Insbesondere die Diffusorstraße zeigt bei geringen theoretischen Aufenthaltszeiten und zeitgleich hoher Ozondosis oftmals eine niedrige Effizienz des Ozoneintrags auf. Jedoch ist vereinzelt auch bei hohen theoretischen Aufenthaltszeiten eine geringe Effizienz des Ozoneintrags zu verzeichnen, die auf hohe applizierte Ozondosen von über 6 mgO₃/L zurückzuführen ist.

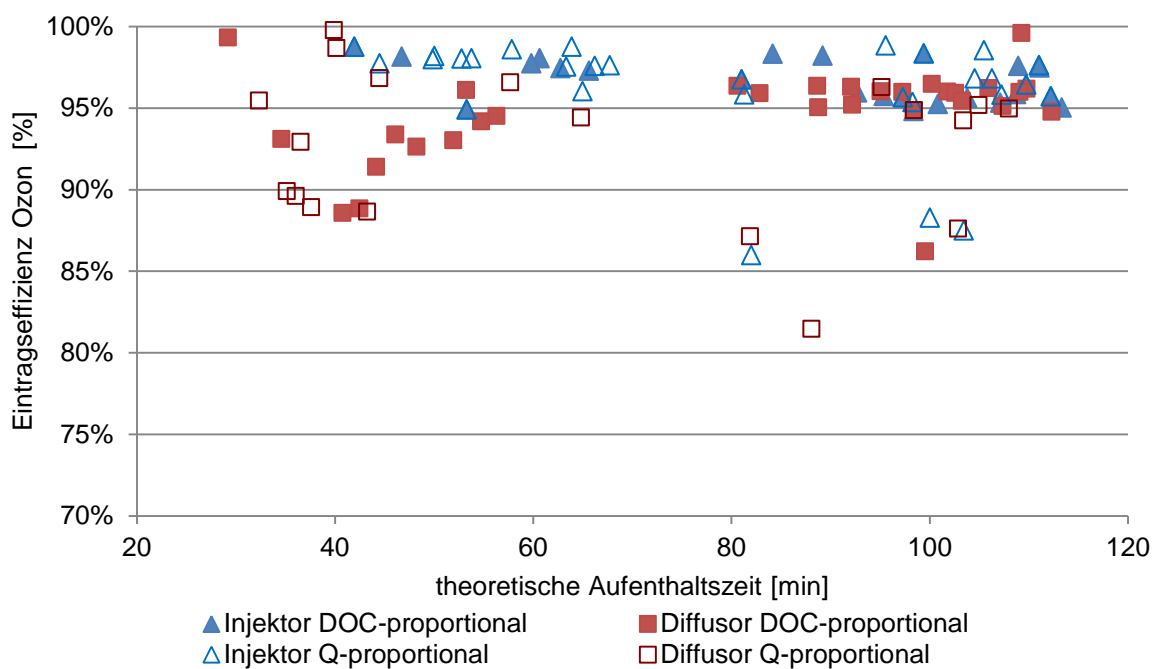


Bild 5-38: Effizienz des Ozoneintrags in der Injektor- und Diffusorstraße in Abhängigkeit von der theoretischen Aufenthaltszeit bei einer Q-proportionalen und einer DOC-proportionalen Steuerung der O₃-Dosierung

Ein direkter Vergleich der erzielten Elimination der Spurenstoffe bei einer mengenproportionalen und DOC-proportionalen Steuerung der O₃-Dosierung ist nicht ohne weiteres möglich, da die Abwassermatrix bei den Versuchen nicht gleich ist. Es ist jedoch möglich, den Einfluss der DOC-Konzentration im Zulauf zur Ozonanlage bei einer konstanten mengenproportionalen O₃-Dosierung auf die Elimination der Spurenstoffe zu ermitteln und dadurch Erkenntnisse zum Nutzen einer DOC-proportionalen Steuerung zu erhalten.

Neben dem Ziel, eine hohe Eintragseffizienz zu gewährleisten und somit das Ozon bestmöglich zu nutzen stellt sich die Frage, ob eine DOC-proportionale Steuerung eine gezieltere Elimination von Spurenstoffe ermöglicht. Nachfolgend wird angenommen, dass eine konstantere Eliminationsleistung für Spurenstoffe bzw. eine gleichmäßig niedrige Ablaufkonzentration der Spurenstoffe durch eine DOC-abhängige Steuerung der O₃-Dosierung erzielt werden soll.

In Bild 5-39 ist die Elimination von Diclofenac, 1H-Benzotriazol und Sulfamethoxazol in Abhängigkeit von der DOC-Zulaufkonzentration zur Ozonanlage bei einer mengenproportionalen Dosierung von 2 mgO₃/L dargestellt. Da die applizierte Ozonkonzentration konstant war, erlaubt die Auswertung somit einen direkten Rückschluss auf den erzielbaren Effekt im Hinblick auf die Spurenstoffelimination durch eine DOC-proportionale Steuerung der O₃-Dosierung. Zu erkennen ist, dass für die Ozonanlage Duisburg-Vierlinden die Elimination der betrachteten Spurenstoffe bei einer Dosierung von

Abschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

2 mgO₃/L nur eine geringe Abhängigkeit von den gemessenen DOC-Konzentrationen aufweist. Die höchste Abhängigkeit wurde mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,42 für 1H-Bezotriazol ermittelt.

Ebenso ist der Einfluss der DOC-Zulaufkonzentration auf die Ablaufwerte von 1H-Bezotriazol und Sulfamethoxazol gering (siehe Bild 5-40). Für die Ablaufwerte von Diclofenac zeigte sich hingegen eine deutlichere Abhängigkeit.

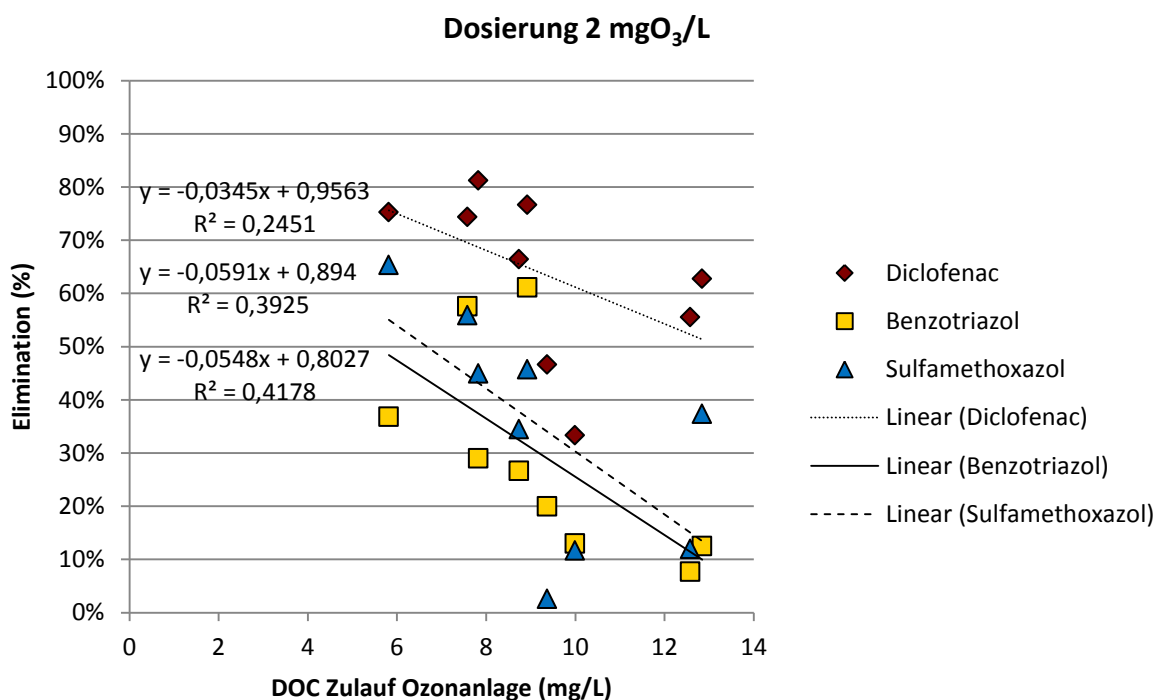


Bild 5-39: Elimination von Diclofenac, 1H-Benzotriazol und Sulfamethoxazol in Abhängigkeit von der DOC-Zulaufkonzentration bei einer mengenproportionalen Dosierung von 2 mgO₃/L

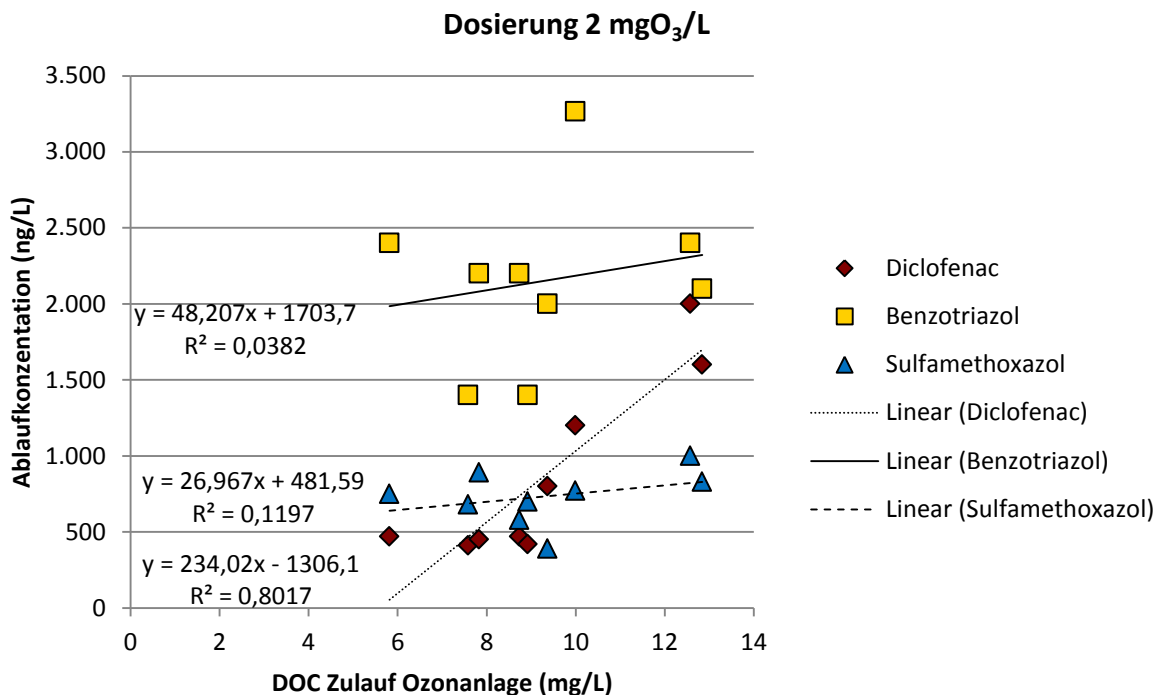


Bild 5-40: Ablaufkonzentration von Diclofenac, 1H-Benzotriazol und Sulfamethoxazol in Abhängigkeit von der DOC-Zulaufkonzentration bei einer mengenproportionalen Dosierung von 2 mgO₃/L

Auch die Auswertung der Versuche mit einer Dosierung von 5 mgO₃/L (Bild 5-41 und Bild 5-42) zeigt grundsätzlich keine starke Abhängigkeit der Elimination bzw. der Ablaufkonzentration der Spurenstoffe von der DOC-Zulaufkonzentration. Am deutlichsten ist diese noch für den Stoff 1H-Benzotriazol zu erkennen. Diclofenac wird bei einer Dosierung von 5 mgO₃/L unabhängig vom der gemessenen DOC-Konzentration fast vollständig eliminiert.

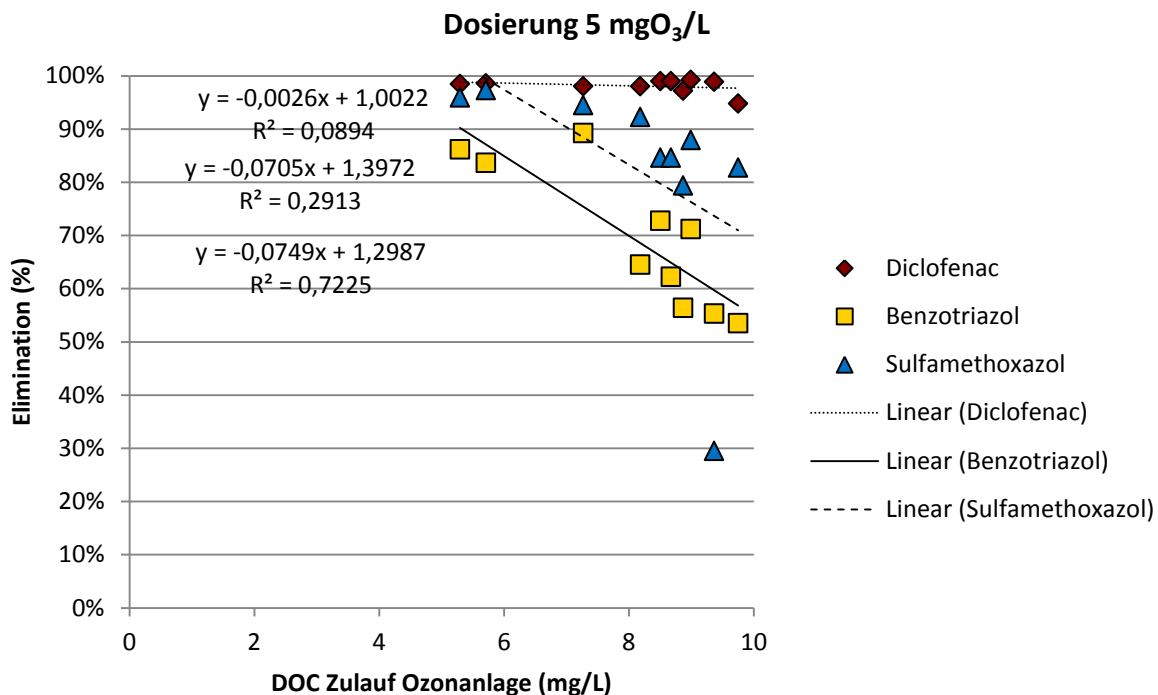


Bild 5-41: Elimination von Diclofenac, 1*H*-Benzotriazol und Sulfamethoxazol in Abhängigkeit von der DOC-Zulaufkonzentration bei einer mengenproportionalen Dosierung von 5 mgO₃/L

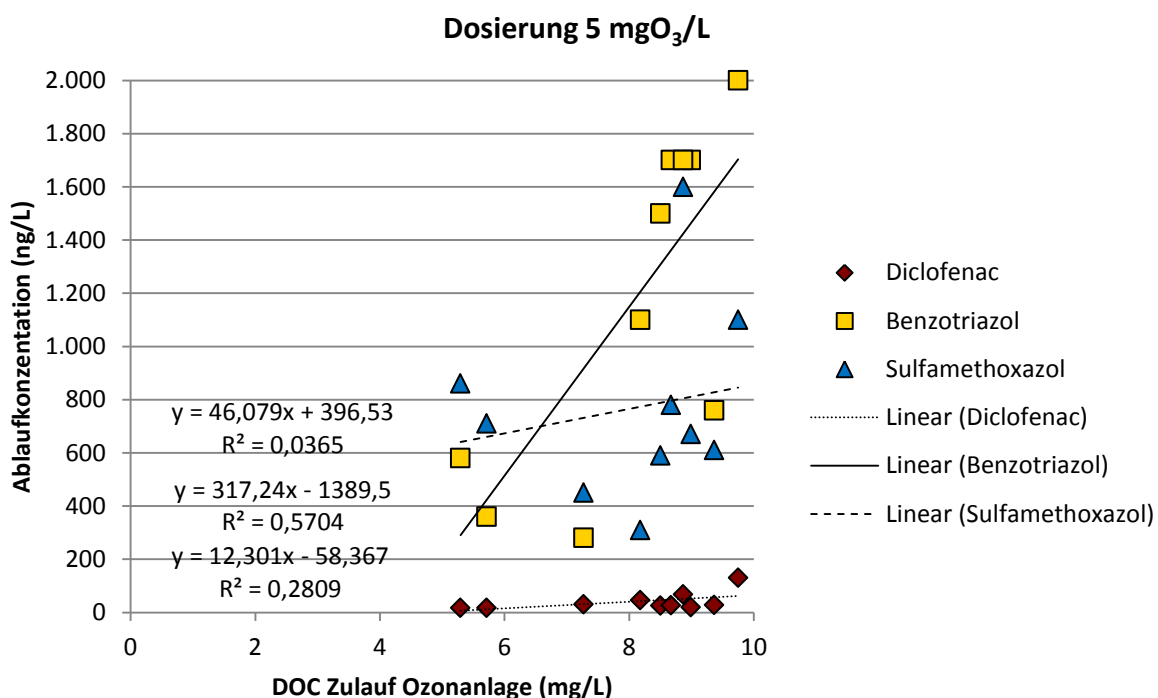


Bild 5-42: Ablaufkonzentration von Diclofenac, 1*H*-Benzotriazol und Sulfamethoxazol in Abhängigkeit von der DOC-Zulaufkonzentration bei einer mengenproportionalen Dosierung von 5 mgO₃/L

Auf eine Auswertung der Ergebnisse mit höherer O₃-Dosierung wurde bewusst verzichtet, da hierbei die O₃-Eintragungseffizienz größeren Schwankungen unterliegt. Zudem dürfte mit steigender Dosis die Abhängigkeit der Spurenstoffelimination von der DOC-Konzentration noch weiter sinken, wie dies bereits in Kapitel 5.1.3.2 und 5.1.3.3 dargestellt wurde.

Es zeigt sich, dass der Nutzen einer DOC-proportionalen Steuerung anhand der vorliegenden Messdaten für die Ozonanlage Duisburg-Vierlinden nicht eindeutig belegt werden kann. Zudem stellt sich die Frage, welche zusätzlichen Einflussfaktoren die Schwankungen der Eliminationsleistung verursachen. Möglich ist z. B. eine konkurrierende O₃-Zehrung durch Nitrit. Diese Einflussfaktoren könnten zusätzlich identifiziert werden und ggf. zukünftig für eine Steuerung der O₃-Dosierung Berücksichtigung finden. Grundsätzlich muss zwischen den erzielbaren Nutzen der Online-DOC-Messung und den höheren Personal- sowie Geräteaufwand für die DOC-Messung abgewägt werden. Insgesamt fallen die Kosten der DOC-Messung bei einer relativ kleinen Anlage wie in Duisburg-Vierlinden gegenüber möglichen Einsparungen für den Bedarf an Reinsauerstoff und Energie zur Ozonerzeugung stärker ins Gewicht als bei relativ großen Anlagen.

5.1.3.5 Vergleich des Leistungsbedarfs der Injektor- und Diffusorstraße

In Bild 5-43 ist der elektrische Energiebedarf der Injektor- und Diffusorstraße der Ozonung Duisburg-Vierlinden für verschiedene Dosierstufen in Abhängigkeit von der Zulaufmenge dargestellt. Die Darstellung berücksichtigt den Energiebedarf der Anlage für das Zulaufpumpwerk, die Ozonerzeugung und den Ozoneintrag.

Da die Ozongeneratoren beider Straßen baugleich sind, ist der Energiebedarf für beide Straßen zur Ozonerzeugung etwa gleich hoch. Der Energieverbrauch steigt annähernd proportional zu der erzeugten Ozonmasse, sodass sich insgesamt unterschiedliche Verläufe des Energiebedarfs in Abhängigkeit von der O₃-Dosierung ergeben.

Für den Ozoneintrag in der Injektorstraße sind im Vergleich zur Diffusorstraße zusätzlich ca. 1-2 kWh/h für den Betrieb der Injektorpumpe erforderlich. Die Injektorpumpe läuft bei allen Anlageneinstellungen mit konstanter Leistung.

Die Ozonanlage Duisburg-Vierlinden wird über ein Zulaufpumpwerk beschickt, mit dessen Hilfe eine geodätische Höhe von ca. 7 m überwunden wird. In Tabelle 5-9 ist der Energiebedarf für das Zulaufpumpwerk und der Energiebedarf für die Ozonerzeugung und den Ozoneintrag in Abhängigkeit vom Zufluss der Injektor- und Diffusorstraße sowie der Dosierate getrennt aufgeführt. Der Energiebedarf für die Beschickung der Injektorstraße ist dabei geringfügig höher als für die Diffusorstraße, da die Zulaufrohrleitung etwas länger ist und der statische Mischer für den Injektorstrahl in der Zulaufleitung einen zusätzlichen örtlichen Verlust darstellt. Für die Diffusorstraße konnte ein straffer Zusammenhang zwischen Fördermenge und Leistungsbedarf ermittelt werden. Für die Injektorstraße ist dieser Zusammenhang deutlich schwächer ausgeprägt.

Der Anteil des Energiebedarfs für das Zulaufpumpwerk bezogen auf den Gesamtenergiebedarf der Ozonanlage liegt bei ca. 50 %.

Zusammenfassend ist der elektrische Energiebedarf der Injektorstraße insbesondere durch die zusätzliche Injektorpumpe um ca. 3 kW höher als derjenige der Diffusorstraße.

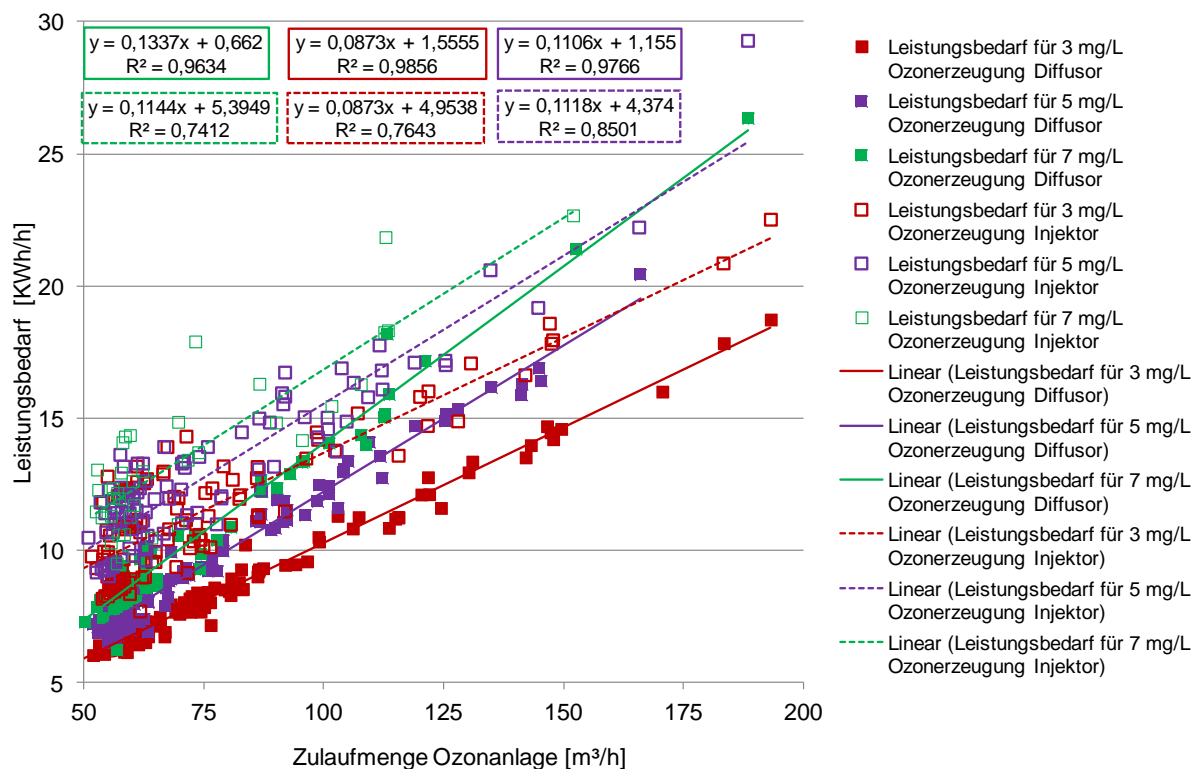


Bild 5-43: Gesamtleistungsbedarf der Injektor- und Diffusorstraße in Abhängigkeit von der Zulaufmenge und Ozondosierung

Tabelle 5-9: Energiebedarf des Zulaufpumpwerks, der Ozonerzeugung und des Ozoneintrags, sowie der gesamten Ozonanlage bei 3, 5 und 7 mgO₃/L getrennt für die Injektor- und Diffusorstraße

Verbraucher	Injektor		Diffusor	
	Energiebedarf [kWh/h], Q in m ³ /h	spez. Energiebedarf [kWh/m ³] bei 100 m ³ /h	Energiebedarf [kWh/h], Q in m ³ /h	spez. Energiebedarf [kWh/m ³] bei 100 m ³ /h
Zulaufpumpwerk	0,054*Q + 2,27	0,077	0,058*Q + 0,14	0,059
Ozonerzeugung + Eintrag (3 mgO ₃ /L)	0,033*Q + 2,68	0,060	0,030*Q + 1,42	0,044
Ozonanlage gesamt (3 mgO ₃ /L)	0,087*Q + 4,95	0,137	0,087*Q + 1,56	0,103
Ozonerzeugung + Eintrag (5 mgO ₃ /L)	0,058*Q + 2,10	0,079	0,053*Q + 1,02	0,063
Ozonanlage gesamt (5 mgO ₃ /L)	0,112*Q + 4,37	0,156	0,111*Q + 1,16	0,122
Ozonerzeugung + Eintrag (7 mgO ₃ /L)	0,060*Q + 3,12	0,092	0,076*Q + 0,53	0,081
Ozonanlage gesamt (7 mgO ₃ /L)	0,114*Q + 5,39	0,169	0,134*Q + 0,66	0,140

5.1.3.6 Weitergehende Regelstrategien für die Ozonierung Duisburg Vierlinden

In Kapitel 5.1.3.4 wurden bereits die Ergebnisse zur mengen- oder DOC-proportionalen Steuerung des Ozoneintrags beschrieben, die nur einen geringen Nutzen der aufwändigeren DOC-proportionalen Steuerung für Duisburg-Vierlinden erkennen lassen. Nachfolgend wird für die Ozonierung Duisburg-Vierlinden erläutert, inwiefern durch eine weitergehende Regelung des Ozoneintrags eine Optimierung erfolgen kann. Da eine Online-Messung der Konzentration einzelner Spurenstoffe im Ablauf der Ozonierung nicht möglich ist, wurde überprüft, ob für den großtechnischen Einsatz Regelungsparameter genutzt werden können, die einen Rückschluss auf die Spurenstoffelimination sowie auf den effektiven Einsatz des applizierten Ozons ermöglichen.

Regelungsstrategie über den Restozongehalt

Die Restozonmessung in der flüssigen Phase im Ablauf der Ozonanlage und in der gasförmigen Phase im Offgas zum Restozonvernichter können prinzipiell für eine Beurteilung des Grads der Ozonzehrung genutzt werden.

Im Rahmen der Untersuchungen an der Ozonanlage Duisburg-Vierlinden zeigte sich, dass auch bei relativ hohen applizierten Ozondosen von bis zu 10 mgO₃/L eine in der Regel vollständige Ozonzehrung bis zum Ablauf der Ozonanlage vorlag und keine Restozonkonzentrationen messbar waren. Messbare Ozonkonzentrationen im Ablauf der Ozonanlage könnten ggf. bei einer weiteren Steigerung der applizierten Ozondosis oder kürzeren Aufenthaltszeiten erzielt werden. Eine weitere Erhöhung der applizierten Ozondosis dürfte bei vielen Spurenstoffen zu keiner deutlichen Steigerung der Eliminationsgrade mehr führen. Somit ist die Regelung des Ozoneintrags nach der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase im Ablauf für die Ozonierung Duisburg-Vierlinden nicht zielführend. Nicht betrachtet wurde, ob ggf. eine Messung des Ozons in der wässrigen Phase an einer definierten Stelle im Reaktor für eine Regelung nutzbare Messwerte liefern könnte, da eine entsprechende Messsonde nicht installiert war.

Der Ozongehalt im Offgas der Ozonierung hängt neben der Ozonzehrung u.a. auch von der Effizienz des Ozoneintrags ab. Insofern kann nur eingeschränkt auf die Effektivität der Spurenstoffelimination gefolgert werden. Eine wirtschaftliche Nutzung des applizierten Ozons setzt voraus, dass dieses weitestgehend in die flüssige Phase eingebracht wird und nicht ungenutzt über das Offgas entweicht. Die zuvor erläuterte Auswertung der Ozonmessung im Offgas zeigte, dass in der Regel eine sehr hohe Effizienz des Ozoneintrags mit über 95 % vorlag. Im Betrieb wurden selbst bei einer sehr hohen applizierten Ozondosis von ca. 10 mgO₃/L und einer Eintragungseffizienz von 85 % maximal 2,7 gO₃/Nm³ im Offgas ermittelt.

Dies entspricht einer Emission von ca. 100 gO₃/h. Aufgrund der relativ geringen ungenutzten Ozonmasse ist daher eine gezielte Regelung des Ozoneintrags nach der Ozonkonzentration in der gasförmigen Phase bei hoher Effizienz des Eintragungssystems wie in der Ozonierung Duisburg-Vierlinden nicht zu empfehlen. Grundsätzlich kann jedoch die Ozonkonzentration im Offgas als Abschaltkriterium bzw. zur Begrenzung der Ozondosierung genutzt werden.

Regelungsstrategie über die Online-DOC-Messung im Zu- und Ablauf

Die Ozonanlage Duisburg-Vierlinden erlaubt die Online-Messung der Zu- und Ablaufkonzentrationen des DOC der Ozonanlage. Aus Bild 5-4 geht hervor, dass es keinen für eine Regelung der Ozondosierung nutzbaren Zusammenhang zwischen der Elimination der ausgewählten Spurenstoffe und der Elimination des DOC für die Ozonanlage Duisburg-Vierlinden gibt. Eine Regelungsstrategie unter Berücksichtigung des DOC im Ablauf der Ozonanlage wurde daher nicht umgesetzt. Die DOC-Ablaufmessung wurde jedoch genutzt, um die biologische Nachbehandlungsstufe der Injektorstraße zu beurteilen.

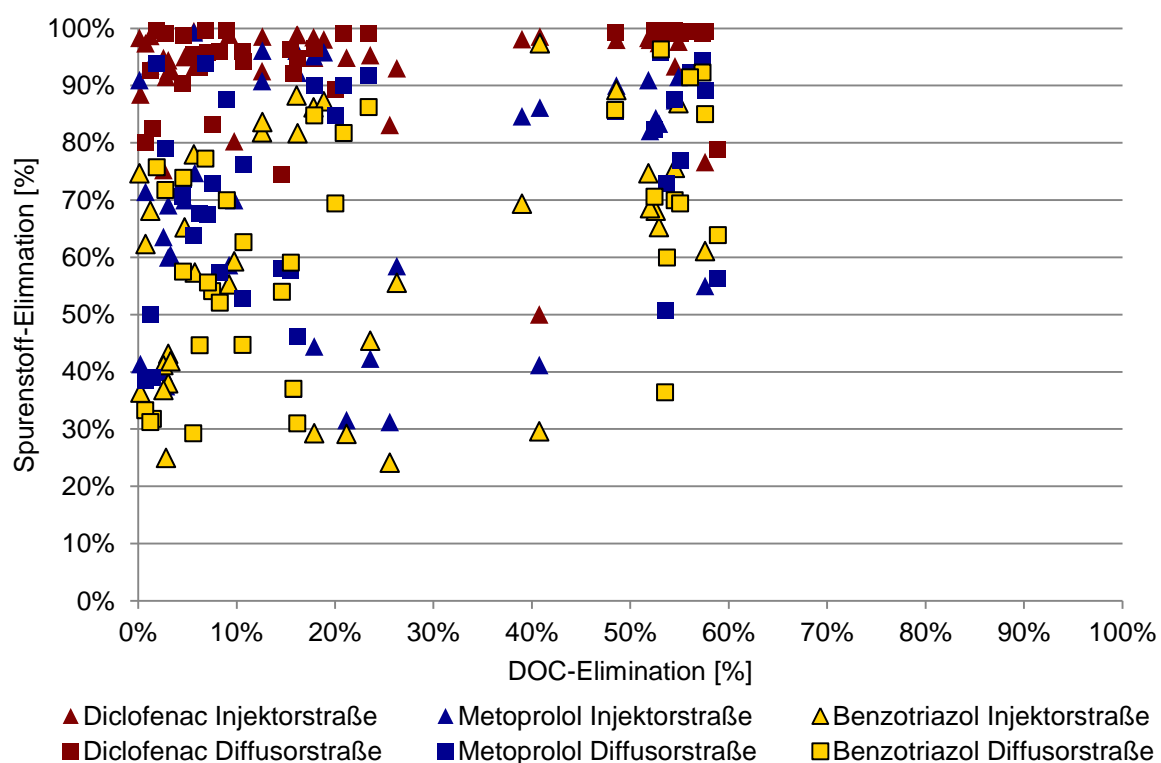


Bild 5-44: Vergleich der Spurenstoffelimination von Diclofenac, Metoprolol und 1H-Benzotriazol mit der DOC-Elimination

In Bild 5-5 ist die DOC-Konzentration im Zulauf zur Ozonierung, im Ablauf der biologischen Nachbehandlung der Injektorstraße und im Ablauf der Diffusorstraße bei wechselnden Betriebsbedingungen dargestellt. Zu erkennen ist, dass die DOC-Konzentrationen im Ablauf der Diffusorstraße geringer sind als im Ablauf der biologischen Nachbehandlung, wenn in beiden Straßen Ozon eingetragen wird. Während des Betriebs war der Ozoneintrag teilweise über mehrere Tage außer Betrieb. Während dieser Zeit lag der DOC im Ablauf der biologischen Nachbehandlung der Diffusorstraße in der Regel über dem DOC im Ablauf der Injektorstraße. Es ist zu vermuten, dass durch eine Verschleppung von Ozon in die biologische Nachbehandlung der Biofilm im Wirbelbett gehemmt werden könnte. Eine genauere Untersuchung des Wirbelbetts konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht durchgeführt werden. Hierzu sind weiterführende Untersuchungen geplant.

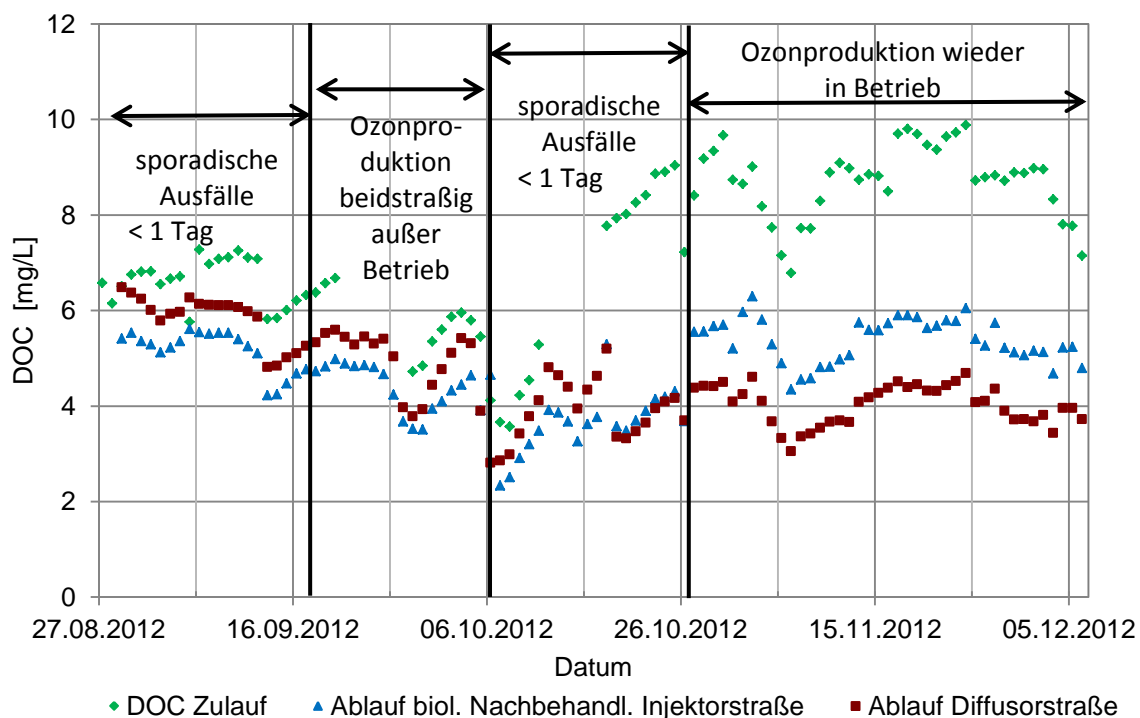


Bild 5-45: Vergleich der DOC-Konzentration im Zulauf zur Ozonierung, Ablauf der biologischen Nachbehandlung der Injektorstraße und Ablauf Diffusorstraße bei wechselnden Betriebsbedingungen

5.1.3.7 Östrogenitätsmessungen auf der KA Duisburg-Vierlinden

Nach Vorliegen der Genehmigung der Bezirksregierung Düsseldorf wurde der EstraMonitor am 03.04.2013 auf der KA Duisburg-Vierlinden installiert, um unter realistischen Umgebungsbedingungen die Leistungsfähigkeit zur Vor-Ort-Überwachung der östrogenen Effekte vor und nach der Ozonzugabe zu evaluieren. Hierbei wurden Untersuchungen am Ozonanlagenzulauf sowie am Ablauf der Diffusorstraße unternommen. Durch Störungen an der Injektorstraße zum Zeitpunkt der Versuche konnten nach diesem Eintragungssystem keine Analysen durchgeführt werden.

Aufgrund der Inkubationszeit von vier Stunden pro Probe war es nicht möglich, mit jedem Linsenwechsel eine neue Kalibration aufzunehmen. Um die Funktion des Messgerätes und die Leistungsfähigkeit der Lentikat-Linsen zu überwachen, wurde parallel zu jeder Abwasserprobe eine Standardlösung mit einer Konzentration von 10 oder 50 ng/L 17 β -Estradiol gemessen.

Nach der Bestimmung der Probe und des Standards wurde in beiden Sensoren eine Negativkontrolle mit Reinstwasser untersucht. Auf diese Weise konnte zu jeder Abwasserprobe eine wirkungsbezogene Positiv- als auch eine Negativkontrolle durchgeführt werden und somit eine Aussage zu östrogenen Effekten in den untersuchten Proben getroffen werden.

Neben dem EstraMonitor wurde der A-YES Assay zur Bestimmung von östrogenen Effekten von Abwasserproben der KA Duisburg-Vierlinden verwendet. Beim A-YES Assay werden die gleichen transgenen Hefezellen wie im EstraMonitor benutzt, allerdings erfolgt hier die Detektion photometrisch in 96er Mikrotiterplatten im Labor. In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass beide Messsysteme hinsichtlich der Nachweisgrenzen (A-YES 10 ng/L; EstraMonitor 23 ng/L), EC₅₀-Werten (A-YES 27 ng/L; EstraMonitor 29 ng/L) und der Ergebnisse für Realproben vergleichbar sind.

Bei ersten Experimenten mit dem EstraMonitor an der KA Duisburg-Vierlinden konnte trotz der vorgeschalteten Filtration in den Sensorgefäßen eine Schaumbildung durch die Begasung der Sensorkammern mit Luft beobachtet werden. Diese Schaumbildung führte gelegentlich zu einem geringen Austrag von Flüssigkeit aus der Sensorkammer. Um dies zu vermeiden, wurden zunächst Experimente ohne Begasung durchgeführt.

Die nachfolgende Abbildung (Bild 5-46) zeigt exemplarisch die effektbasierten Messwerte der amperometrischen Messung mit dem EstraMonitor ohne eine Belüftung der Hefezellen. Zur Auswertung der ermittelten Daten wurden die Messwerte der Probe und der Negativ-

kontrolle relativ zur Positivkontrolle aufgetragen. Der Messwert der Positivkontrolle wurde als 100 %-iger Effekt dargestellt. Es wird deutlich, dass ohne ausreichende Belüftung der Hefezellen die Messsignale einer Probe nicht von der Positiv- und der Negativkontrolle zu unterscheiden sind. Zur Reduktion der Schaumbildung wurde daher die Leistung der Luftpumpen gedrosselt, sodass der eingetragene Luftstoß mit weniger Druck erfolgte. Hierdurch ließen sich die Schaumbildung und damit der Austrag aus den beiden Sensorkammern deutlich verringern.

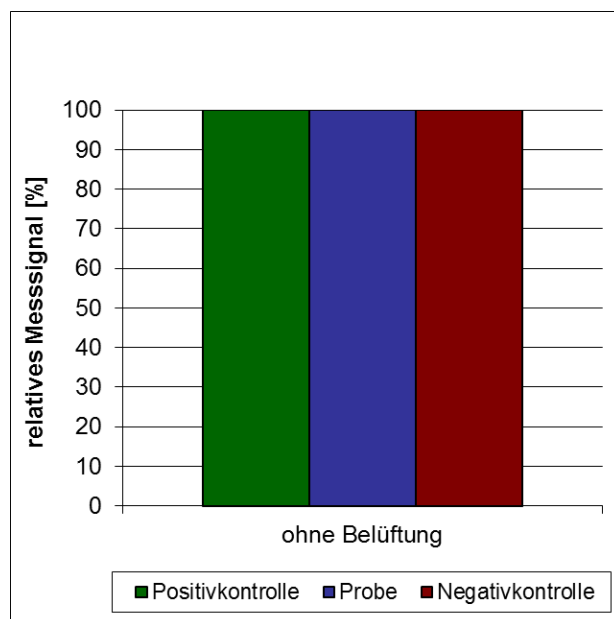


Bild 5-46: Östrogene Effekte der Abwasserprobe nach Ozonierung (Diffusorstraße), der Negativ- und Positivkontrolle ($c = 50 \text{ ng/L E2}$) ohne Belüftung der Messkammern

Im weiteren Verlauf der Evaluierung des EstraMonitors unter den realen Betriebsbedingungen einer Kläranlage wurden die Abwasserproben vor und nach Ozonierung im Vergleich zu zwei unterschiedlichen Standardkonzentrationen (10 und 50 ng/L E2) mit einer verringerten Begasung untersucht. Die nachfolgende Abbildung (s. Bild 5-47) zeigt drei unabhängige Messungen von Proben nach der Ozonzugabe durch die Diffusorstraße im Vergleich zur Positivkontrolle ($c = 50 \text{ ng/L E2}$).

In allen drei dargestellten Messungen sind sehr geringe östrogene Effekte nach der Ozonierung zu beobachten. Bei Messung 1 und 2 liegt das relative Messsignal unterhalb der Negativkontrolle. Nur bei der dritten Messung liegt das Messsignal über der Negativkontrolle. Beim Abgleich des Zeitpunktes der Probenahme des EstraMonitors mit der eingetragenen Ozonmenge stellt sich heraus, dass die Ozonierung bei der Diffusorstraße an diesem Tag komplett ausgefallen war. Dies erklärt den östrogenen Effekt in der Messung 3 und zeigt, dass der EstraMonitor zur Überwachung der Elimination von hormonell aktiven Substanzen bei der Ozonierung geeignet ist.

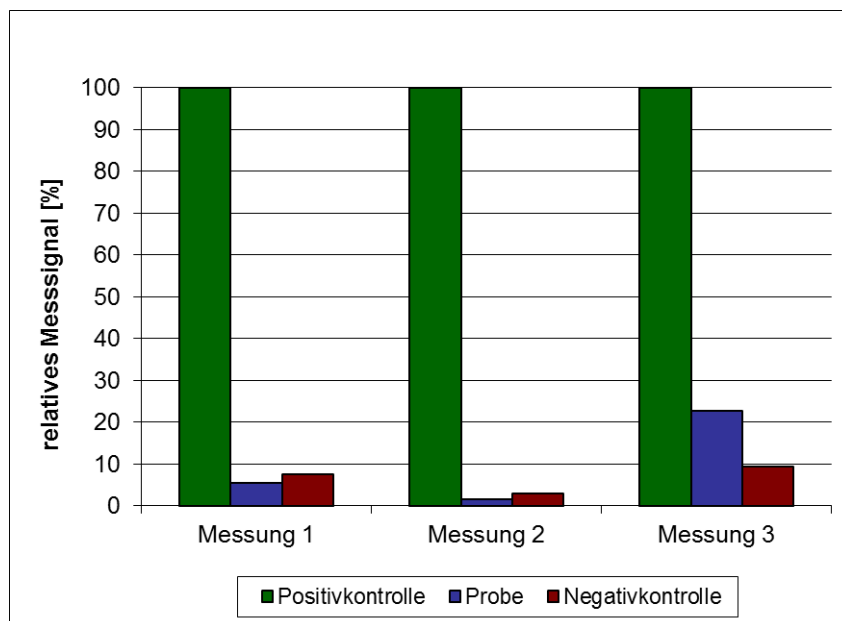


Bild 5-47: Östrogene Effekte der Abwasserprobe nach Ozonierung (Diffusorstraße), der Negativ- und Positivkontrolle ($c = 50 \text{ ng/L E2}$) von drei Messungen mit Belüftung der Messkammern

Die nachfolgend dargestellten Messungen zeigen, dass das Messsignal des 10 ng/L E2 Standards nur geringfügig höher ist als die Negativkontrolle (Bild 5-48). Diese Konzentration ist somit schon nahe der Nachweisgrenze. Die Messwerte der Abwasserprobe lagen auch in diesem Fall unterhalb der Negativkontrolle. Damit lag auch hier keine östrogene Aktivität mehr vor. Für die effektbasierte Kontrolle des Messablaufes mit dem EstraMonitor kann somit eine Bestimmungsgrenze von 10 ng EEQ/L (= niedrigste Konzentration der Positivkontrolle) angenommen werden.

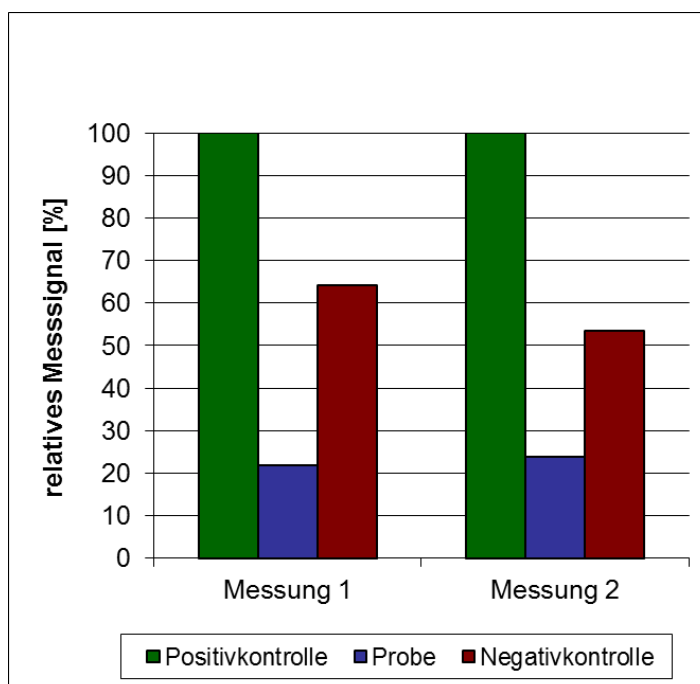


Bild 5-48: Östrogene Effekte der Abwasserprobe nach Ozonierung (Diffusorstraße), der Negativ- und Positivkontrolle ($c = 10 \text{ ng/L E2}$) von zwei Messungen mit Belüftung der Messkammern

Zur Beurteilung der Effizienz der Ozonierung wurde der EstraMonitor außerdem an einen Probenahmepunkt vor der Ozonierung angeschlossen und vergleichende Messungen mit den Abwasserproben mit 10 und 50 ng/L E2 durchgeführt.

Bei den Messungen vor Ozonierung wird deutlich, dass auch hier vor der Ozonzugabe die östrogene Aktivität ebenfalls sehr gering ist. Das Messsignal der Abwasserprobe ist in beiden Fällen im Bereich der Negativkontrolle, wobei es in der Probe 2 leicht erhöht ist. Allerdings entspricht das Messsignal dieser Probe nur 1/5 des Messsignals des Referenzstandards, wodurch auch hier ein Messwert < 10 ng EEQ/L angegeben werden kann (s.Bild 5-49).

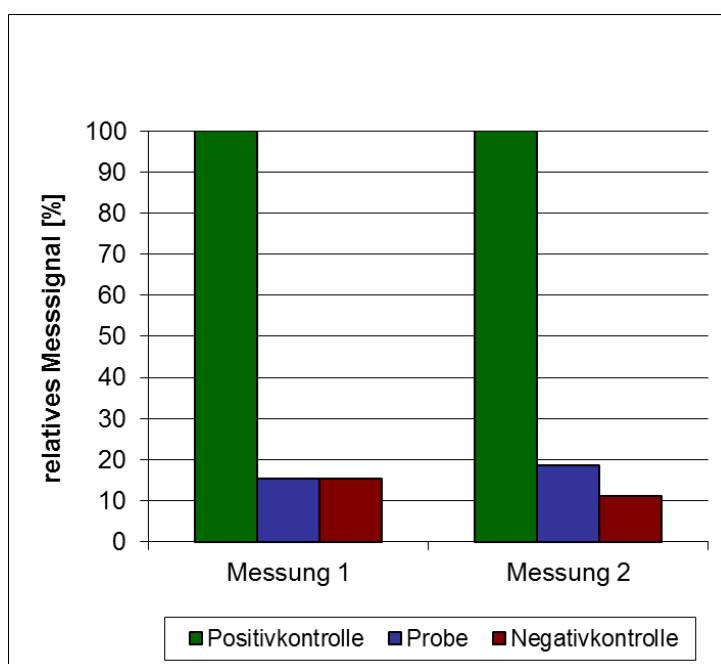


Bild 5-49: Östrogene Effekte der Abwasserprobe nach Ozonierung (Diffusorstraße), der Negativ- und Positivkontrolle (c = 50 ng/L E2) von zwei Messungen mit Belüftung der Messkammern

Nachfolgend ist der Vergleich der Messwerte mit einem 10 ng/L E2 Standard dargestellt (s. Bild 5-50).

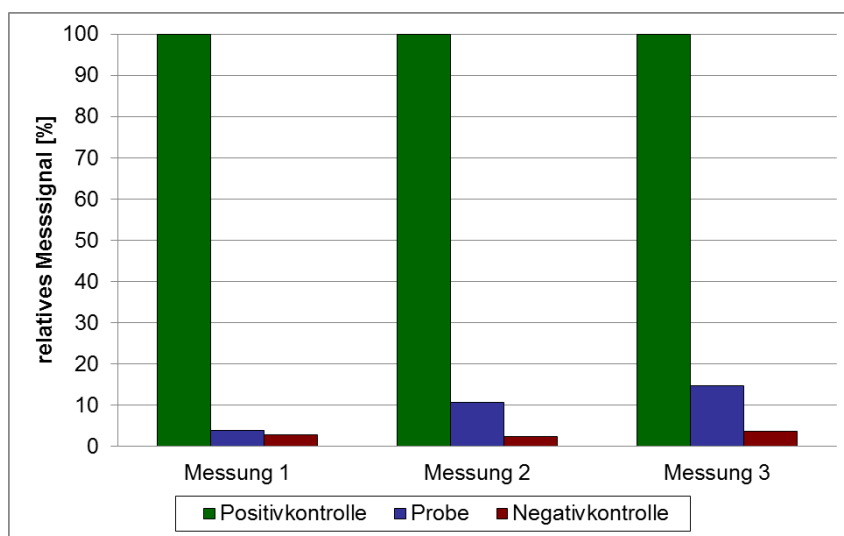


Bild 5-50: Östrogene Effekte der Abwasserprobe vor Ozonierung, der Negativ- und Positivkontrolle (c = 10 ng/L E2) von drei Messungen mit Belüftung der Messkammern

In Tabelle 5-10 sind die Messwerte an den untersuchten Messpunkten an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden vor und nach der Ozonierung dargestellt. Alle Proben lagen unter der Positivkontrolle von 10 ng/L EEG. Bei der 3. Messung nach Ozonung konnte jedoch ein östrogenen Effekt nachgewiesen werden, der sich signifikant von der Negativkontrolle unterschieden hat. Dieser Messwert korrelierte mit dem nach der Messung festgestelltem Ausfall der Ozonung, so dass anhand dieser Probe die Eignung des EstraMonitors als Kontrollgerät gezeigt werden konnte.

Tabelle 5-10: Zusammenfassung der effektbasierten Ergebnisse der sequentiellen Messungen des EstraMonitors vor und nach Ozonierung

	Vor Ozonierung	Nach Ozonierung
Messung 1	< 10 ng EEQ/L	< 10 ng EEQ/L
Messung 2	< 10 ng EEQ/L	< 10 ng EEQ/L
Messung 3	< 10 ng EEQ/L	< 10 ng EEQ/L*
Messung 4	< 10 ng EEQ/L	< 10 ng EEQ/L
Messung 5	< 10 ng EEQ/L	< 10 ng EEQ/L

*Ausfall der Ozonierung

Ergänzend zu den Messungen mit dem Vor-Ort-EstraMonitor wurden Proben vor und nach der Ozonierung an beiden Straßen auch mit dem A-YES Assay im Labor untersucht. Aufgrund der niedrigen östrogenen Effekte an der KA Duisburg-Vierlinden erfolgte die Untersuchung der Proben zusätzlich auch nach einer Festphasen-Anreicherung um den Faktor 75. Hierdurch konnte eine sehr kleine Nachweisgrenze von 0,04 ng EEQ/L erreicht werden. Mit dem A-YES Assay wurden Konzentrationen von < 0,1 bis 3 ng EEQ/L und nach Ozonierung von < 0,04 bis 1,17 ng EEG/L ermittelt. Da wirkungsbezogene Messungen den Schwerpunkt von TP 10 darstellen, erfolgt in Abstimmung mit dem Auftraggeber die Darstellung der detaillierten A-YES-Ergebnisse und der Vergleich der Daten mit dem ER CALUX, einem weiterem Assay zur Bestimmung östrogenen Aktivitäten, im Abschlussbericht von TP 10.

Fazit

Mit dem als Messsystem verwendeten EstraMonitor konnten erstmalig Messungen der östrogenen Aktivität vor Ort, auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden, durchgeführt werden. Durch den erfolgreichen Einsatz des EstraMonitors konnte gezeigt werden, dass östrogene Effekte zukünftig auch vor Ort überwacht werden können. Durch den Abgleich zwischen den Betriebsparametern und den Ergebnissen mit dem EstraMonitor konnte der östrogene Effekt in einer Messung nach der Diffusorstraße auf den Ausfall der Ozondosierung zurückgeführt werden. Ein weiterer Zusammenhang zwischen den Messungen und den Prozessbedingungen wie Ozon-Zugabemenge, DOC, Aufenthaltszeit und Prozesswasserzufluss konnte nicht beobachtet werden. Zur Gewährleistung der Betriebssicherheit der Ozonierung wurde im Versuchsbetrieb die zunächst vorgesehene direkte Steuerung der Ozondosis nicht vorgenommen. Ein negativer Einfluss auf die biologische Sensorkomponente oder die amperometrischen Messungen durch die Betriebsbedingungen an der Kläranlage konnte nicht festgestellt werden. Dies folgt u. a. aus der verbesserten Stabilität des neuen Substrates für die amperometrische Detektion. Aufgrund der Bestimmungsgrenze von 10 ng EEQ/L und der sehr geringen östrogenen Belastung des Abwassers der KA Duisburg-Vierlinden ist eine Steuerung der Ozoneinheit mit der jetzigen Gerätekonzeption nicht möglich. Es wäre jedoch denkbar, den EstraMonitor in den Zulauf zur Kläranlage zu integrieren. Hier sind die erwarteten Konzentrationen an östrogenaktiven Substanzen höher und die anschließende Verweilzeit bis zu Ozonbehandlung ist groß genug, um die Ozonzugabe wirkungsbezogen regulieren zu können. Alternativ bietet sich zur Steigerung der Sensitivität die Weiterentwicklung der biologischen Komponente in den Hefezellen und der Geräteplattform an. Ohne eine externe Probenanreicherung zeigte der laborintensive A-YES Assay mit dem EstraMonitor vergleichbare Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Mit den aktuellen Geräten

auf Basis der Kopplung von Gas- oder Flüssigkeitschromatographie mit der Massenspektrometrie, bei der nur die einzelnen Substanzen analysiert werden können, sind vergleichbare Nachweisgrenzen für die Hormone nur mit wesentlich höheren Anreicherungsfaktoren zu erreichen. In Verbindung mit einer Online-Anreicherung könnte der EstraMonitor die summarische Östrogenität ebenso wie der A-YES-Assay im relevanten Konzentrationsbereich der vorgeschlagenen Umweltqualitätsnorm für E2 und EE2 in Oberflächengewässern messen und somit eine ständige wirkungsbezogene Kontrolle und Langzeitüberwachung über die in die Umwelt entlassenen östrogenen Äquivalentkonzentrationen ermöglichen. Hierzu sind allerdings gerätetechnische Weiterentwicklungen erforderlich, die im Rahmen des hier geplanten Demonstrationsbetriebes nicht möglich waren.

5.2 Ergebnisse der kombinierten Ozonierung und Pulveraktivkohleadsorption im großtechnischen Betrieb

Die Untersuchungen zur kombinierten oxidativen und adsorptiven Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb erfolgten in der Zeit vom 07.01.2013 bis zum 31.03.2013 auf der KA Schwerte. Ausgehend von den Ergebnissen der vorherigen Untersuchungen zur alleinigen oxidativen und adsorptiven Behandlung wurden die Ozon- und Pulveraktivkohlezugabemengen für diese Versuche festgesetzt. Die applizierten Ozondosen lagen zwischen 2 und 5 mgO₃/L und die PAK-Zugabe betrug 5 und 10 mg_{PAK}/L. Zur Erreichung eines konstanten PAK-Anteils im belebten Schlamm (bS) erfolgte für jede PAK-Dosierstufe eine Initialdosierung. Der Verlauf des PAK-Massenanteils der biologischen Stufe der Straße 2 ist in Bild 5-51 aufgeführt.

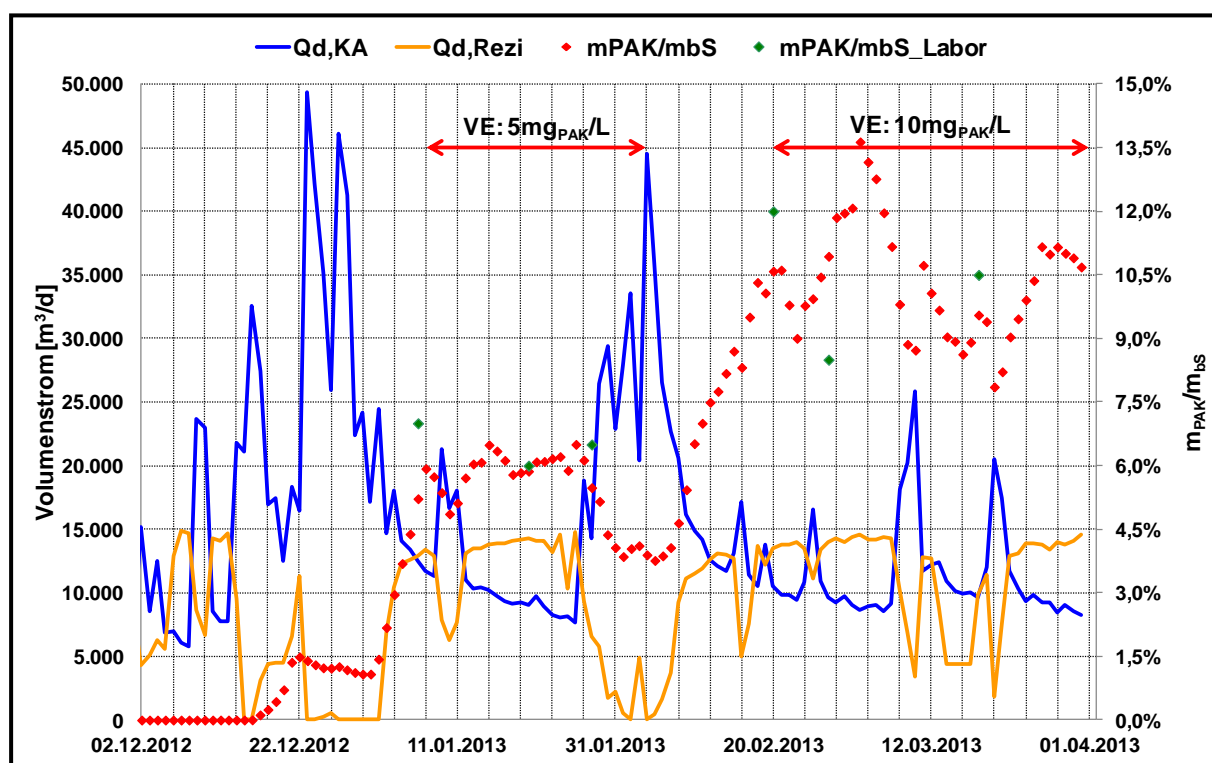


Bild 5-51: PAK-Massenanteils ($m_{\text{PAK}}/m_{\text{bS}}$) in der Belebungsstraße 2 im Rezirkulationsbetrieb für den Zeitraum vom 01.12.2012 bis 01.04.2013

5.2.1 Kombinierte oxidative (2 bzw. 5 mgO₃/L) und adsorptive (5 mgPAK/L) Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Die stofflichen und hydraulischen Bedingungen während den Untersuchungen sind in Tabelle 5-11 aufgeführt. Die Ozon- und PAK-Zugabe erfolgte proportional zum rezirkulierten

Volumenstrom. Während der Versuchseinstellung 5 mgO₃/L und 5 mg PAK/L lagen höhere Zulaufkonzentrationen vor.

Tabelle 5-11: Randbedingungen und Kenngrößen der Versuche zur kombinierten oxidativen und adsorptiven Behandlung (2/5 mgO₃/L und 5 mg_{PAK}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb in der Zeit vom 08.01.2013 bis zum 28.01.2013

	2 mgO ₃ /L und 5 mg _{PAK} /L	5 mgO ₃ /L und 5 mg _{PAK} /L
	Trockenwetter*	Trockenwetter
Zulaufwassermenge Kläranlage	10.153 – 12.110 m ³ /d	8.277 – 16.679 m ³ /d
Zulaufwassermenge Versuchsanlage	12.574 – 13.867 m ³ /d	10.547 – 14.091 m ³ /d
DOC-Konzentration Zulauf Versuchsanlage	2,5 – 3,9 mg/L	3,9 – 4,1 mg/L
Hydraulische Verweilzeit Ozonierung	20 – 23 min.	19 – 34 min.
Hydraulische Verweilzeit PAK	47 – 52 min.	47 – 81 min.
Rezirkulationsrate	2,4 – 3,0	1,6 – 3,6
applizierte Ozonmasse	24,9 – 27,0 kg/d	45,0 -69,0 kg/d
PAK-Zugabe	68,2 – 70,6 kg/d	53,4 – 71,7 kg/d

* Infolge eines Regenereignisses kam es zur Beendigung des Rezirkulationsbetriebs für sechs Stunden am 11.01.2013. Diese Probenahme wird in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Bei der Betrachtung der erreichbaren Gesamtelimination der Straße 1 und Straße 2 (s. Bild 5-52) wird ersichtlich, dass für die meisten untersuchten Substanzen keine signifikante Erhöhung der Eliminationsgrade durch die erhöhte Ozonzugabe erreicht werden kann. Gleichzeitig muss aber berücksichtigt werden, dass bei der ersten Versuchsreihe (2 mgO₃/L und 5 mgPAK/L) für die meisten Parameter eine um etwa 33 % höhere Zulaufbelastung im Vergleich zur zweiten Versuchsreihe (5 mgO₃/L und 5 mgPAK/L) vorlag.

Bzgl. der durchschnittlichen Ablaufkonzentrationen der Straße 2 führte die Erhöhung der Ozondosis zur Absenkung der Stoffkonzentration für die Substanzen Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol. Die Konzentrationsreduzierung kann aber aufgrund abweichender stofflicher Belastung nicht ausschließlich der Erhöhung der Ozondosis zugeschrieben werden. Für Substanzen, bei denen die Frachtabweichung innerhalb der beiden Untersuchungszeiträume relativ gering war, wie bspw. Carbamazepin und Sotalol, konnte keine merkliche Absenkung der Ablaufkonzentration durch die Erhöhung der Ozondosis erreicht werden. Die grafische Darstellung der durchschnittlichen Konzentration aller Probenahmestellen kann dem Anhang 5-2 (Bild 12-40 und Bild 12-41) entnommen werden.

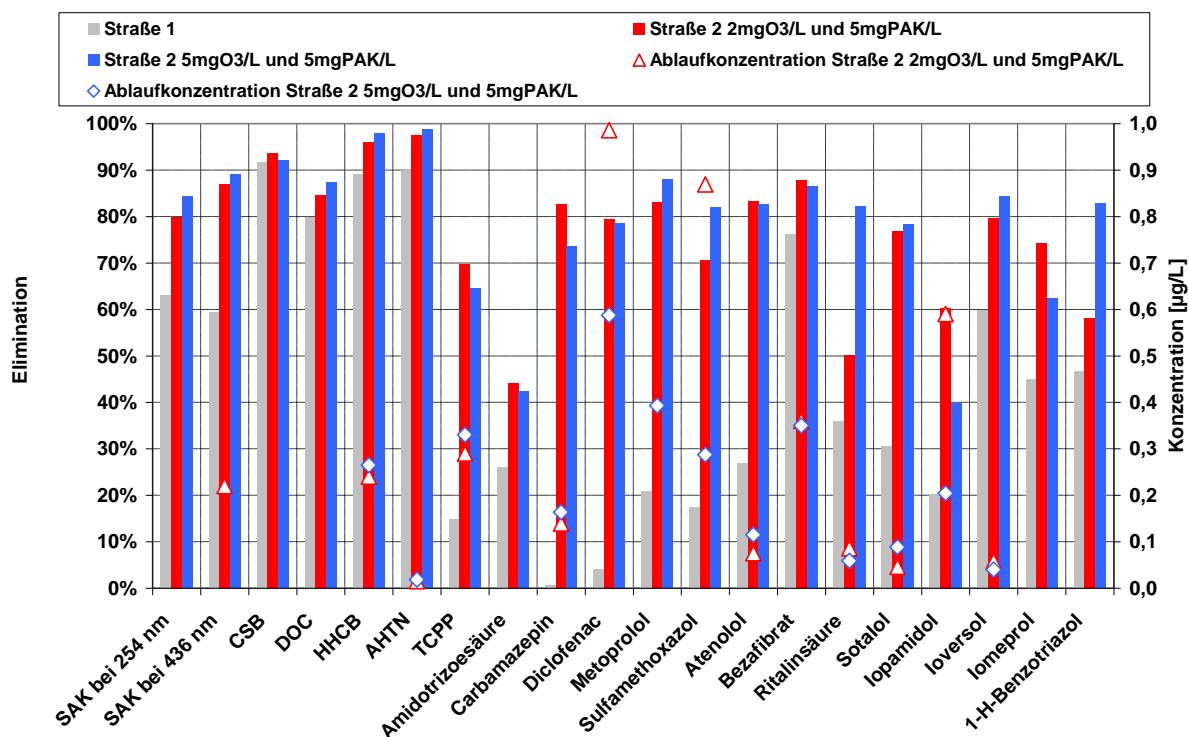


Bild 5-52: Durchschnittlicher Eliminationsgrad und Ablaufkonzentrationen der Straße 2 (Bilanzraum II) bei mengenproportionaler Ozon- und Pulveraktivkohlezugabe von 2 und 5 mg_{O₃}/L sowie 5 mg_{PAK}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb und durchschnittlicher Eliminationsgrad der Straße 1

5.2.2 Kombinierte oxidative (2 mgO₃/L) und adsorptive (10 mgPAK/L) Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Während der Untersuchung lagen vergleichbare hydraulische und stoffliche Belastungen vor. Die Randbedingungen der Versuchsreihe zur kombinierten Behandlung (2 mgO₃/L und 10 mgPAK/L) sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Da sich bereits bei den vorherigen Versuchen (2 und 5 mgO₃/L und 5 mgPAK/L) zeigte, dass eine Erhöhung der Ozondosis zu keiner nennenswerten Steigerung der Elimination des Gesamtsystems führte, wurde hier auf die Untersuchungen der zweiten Ozondosis in Höhe von 5 mgO₃/L verzichtet. Dafür wurden Untersuchungen zur alleinigen PAK-Zugabe in Höhe von 10 mgPAK/L durchgeführt, um zu klären, inwieweit geringe Ozondosen einen Einfluss auf die Gesamtelimination haben oder ob die Elimination überwiegend adsorptiv erfolgt.

Tabelle 5-12: Randbedingungen und Kenngrößen der Versuche zur kombinierten oxidativen und adsorptiven Behandlung (2 mgO₃/L und 10 mgPAK/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb vom 22.02.2013 bis zum 10.03.2013

	2 mgO ₃ /L und 10 mgPAK/L	10 mgPAK/L
	Trockenwetter	Trockenwetter
Zulaufwassermenge Kläranlage	8.955 – 16.330 m ³ /d	8.778 – 19.334 m ³ /d
Zulaufwassermenge Ozonierungsstufe	11.248 – 14.241 m ³ /d	8.619 – 14.471 m ³ /d
DOC-Konzentration Zulauf Ozonierungsstufe	4,1 – 4,9 mg/L	4,8 – 6,9 mg/L
Hydraulische Verweilzeit Ozonierung	20 – 30 min.	-
Hydraulische Verweilzeit PAK	46 – 68 min.	45 – 56 min.
Rezirkulationsrate	3,1 – 4,5	2,8 – 4,1
applizierte Ozonmasse	28,2 – 29,6 kg/d	-
PAK-Zugabe	114 – 144 kg/d	89 – 147 kg/d

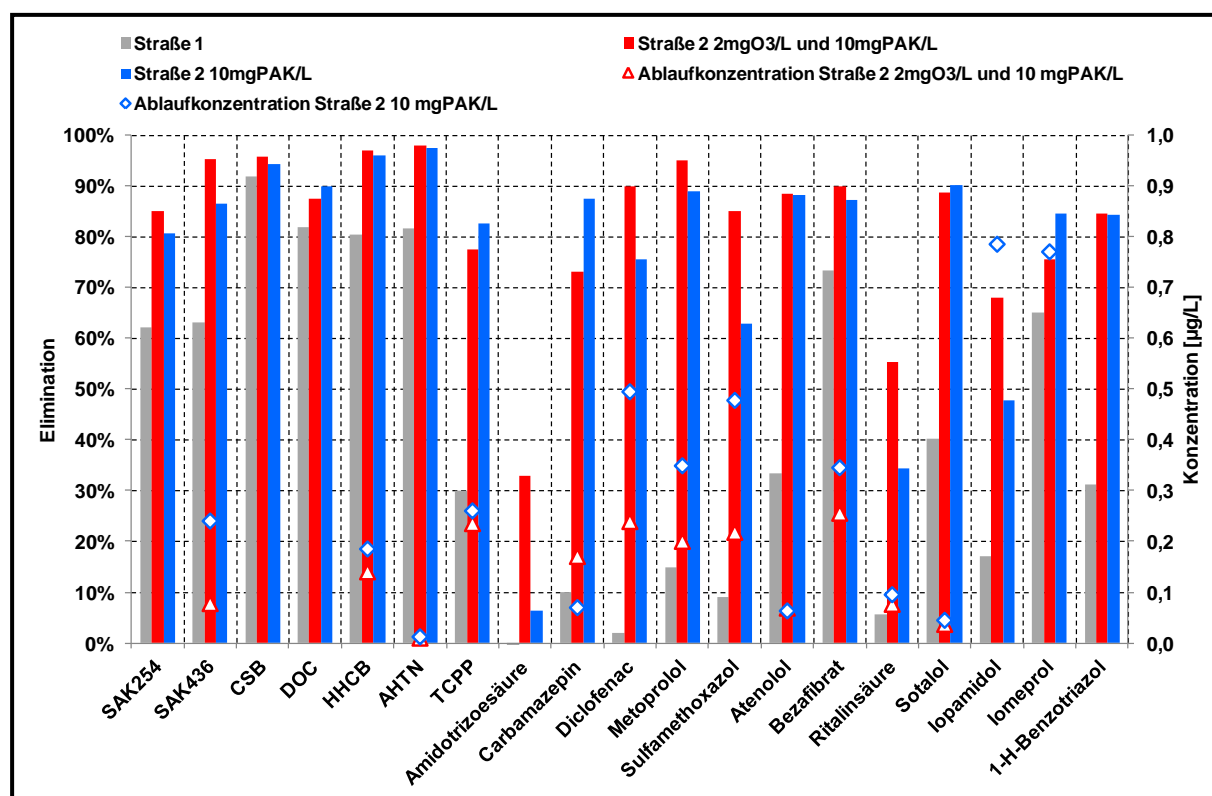


Bild 5-53: Durchschnittlicher Eliminationsgrad und Ablaufkonzentrationen der Straße 2 (Bilanzraum II) bei mengenproportionaler Ozon- und Pulveraktivkohlezugabe von 2 mgO₃/L und 10 mgPAK/L im Vergleich zu 10 mgPAK/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb und durchschnittlicher Eliminationsgrad der Straße 1 (* = Mindestelimination)

Für die meisten hier untersuchten Arzneimittelwirkstoffe kann durch die kombinierte Behandlung ein höherer Eliminationsgrad und eine geringere Ablaufkonzentration im Vergleich zur alleinigen PAK-Zugabe erreicht werden (s. Bild 5-53). Lediglich für Carbamazepin konnte im Zuge der alleinigen PAK-Zugabe eine höhere Elimination sowie niedrigere

Ablaufkonzentration der Straße 2 ermittelt werden. Die Darstellung der durchschnittlichen Stoffkonzentrationen für alle Probenahmestellen beider Versuchseinstellungen sind im Anhang 5-2 (Bild 12-42 und Bild 12-43) aufgeführt. Im Ablauf der weitergehenden Behandlungsstufe lagen die Stoffkonzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol, Sulfamethoxazol und Atenolol bei der kombinierten Behandlung an drei von vier Untersuchungstagen unterhalb der BG, wohingegen bei der alleinigen PAK-Zugabe für die Substanzen Diclofenac, Carbamazepin und Metoprolol die BG nur an einen von vier Untersuchungstagen erreicht wurde.

Zur Beurteilung des kombinierten Behandlungsansatzes erfolgt zusätzlich ein Vergleich mit den Ergebnissen der alleinigen PAK-Zugabe aus der ersten Projektphase. Dabei erfolgt die Bewertung der Stoffentnahme anhand der täglich zudosierten PAK-Menge, da aufgrund abweichender hydraulischer Bedingungen Unterschiede bzgl. des täglich rezirkulierten Volumenstroms vorliegen und somit auch unterschiedlich viel Aktivkohle - bei gleicher auf den Rezirkulationsvolumenstrom bezogener PAK-Dosis - ins System eingebracht worden ist. Daher ist eine Bewertung der Elimination auf Basis der PAK-Dosierstufe nicht hinreichend. Aufgrund des heterogenen Substanzspektrums erfolgt die Auswertung anhand einer Auswahl an Substanzen. Berücksichtigt werden die Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol. Die Auswertung der Elimination in Abhängigkeit des zudosierten PAK-Massenstroms ist in Bild 5-54 dargestellt. Die Auswertung zeigt, dass die stoffspezifischen Eliminationsgrade der Straße 2 bei der kombinierten Behandlung durchweg höher sind als bei der alleinigen adsorptiven Behandlung. Dies gilt insbesondere im unteren Bereich der täglichen PAK-Zugabemenge. Bei einer PAK-Zugabe von etwa 75 kg/d liegt für die alleinige adsorptive Behandlung die stoffspezifische Elimination in einem Bereich von 55 bis etwa 75 %. Beim gleichen täglich zudosierten PAK-Massenstrom liegen die stoffspezifischen Eliminationsgrade bei der kombinierten Behandlung in einem Bereich von 75 bis rund 90 %. Ab einer PAK-Zugabemenge von 150 kg/d nähern sich die Eliminationsgrade beider Behandlungsverfahren an. Eine weitestgehende Elimination kann demnach durch die Zugabe von 150 kg_{PAK}/d oder durch eine auf den Rezirkulationsvolumenstrom bezogene Ozonzugabe von 2 mgO₃/L und eine PAK-Zugabe von 75 kgPAK/d erreicht werden (s. Bild 5-54).

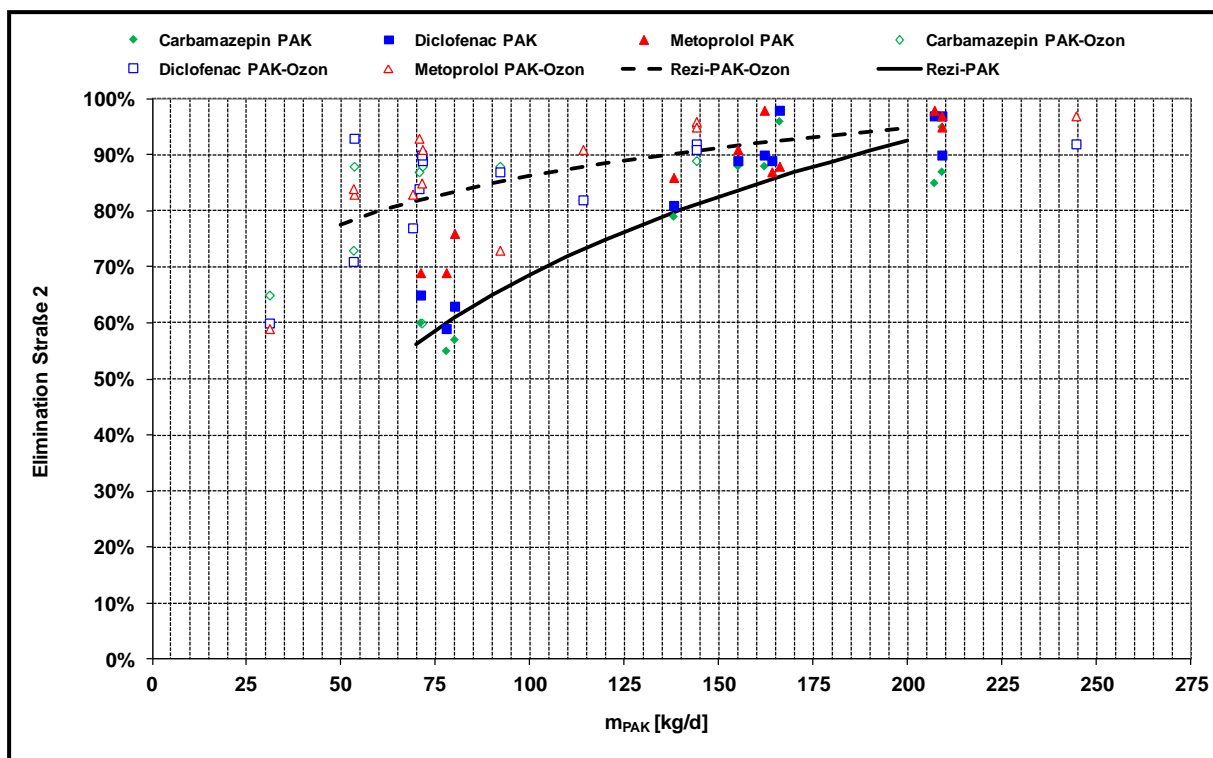


Bild 5-54: Elimination der Straße 2 in Abhängigkeit der zudosierten PAK-Menge im Rahmen der Versuche zur alleinigen adsorptiven Behandlung (Phase I) und zur kombinierten oxidativen und adsorptiven Behandlung (Phase II)

Eine Quantifizierung der zusätzlichen Elimination durch die kombinierte Behandlung im Vergleich zur alleinigen adsorptiven Behandlung ist auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich, da die Streuung der bilanzierten Elimination aufgrund der geringen Probenanzahl nicht beurteilt werden kann und der zeitliche Versatz der beiden Untersuchungsreihen mehr als ein Jahr beträgt. Hierzu sind weitere Untersuchungen erforderlich. Auch existiert noch Unklarheit über den Einfluss der unterschiedlichen Eliminationsmechanismen auf die Gesamtelimination des Systems. Prinzipiell sind folgende Mechanismen von Bedeutung:

- Oxidative Transformation in der Ozonierungsstufe
- Biologischer Abbau der Transformationsprodukte im Belebungsbecken
- Adsorptive Elimination der Originalsubstanz und der Transformationsprodukte in der Adsorptionsstufe
- Adsorptive Elimination der Originalsubstanz und der Transformationsprodukte in der biologischen Reinigungsstufe

Zur Abgrenzung und Bewertung der einzelnen Eliminationsmechanismen sind neben weiteren großtechnischen Untersuchungen zunächst Laborversuche erforderlich, um die Einflussfaktoren auf die Mechanismen einzugrenzen.

Durch die weitergehende Behandlung der Straße 2 im Betriebsmodus der dynamischen Re-zirkulation werden, im Vergleich zur Referenzstraße (Straße 1), geringere CSB-Ablaufkonzentrationen erreicht. Eine Gegenüberstellung des homogenisierten und des filtrierten chemischen Sauerstoffbedarfes der Straße 1 und 2 ist in Bild 5-55 aufgeführt. Es zeigt sich tendenziell eine etwas geringere CSB-Ablaufkonzentration bei der Behandlung mit PAK im Vergleich zu Ozon.

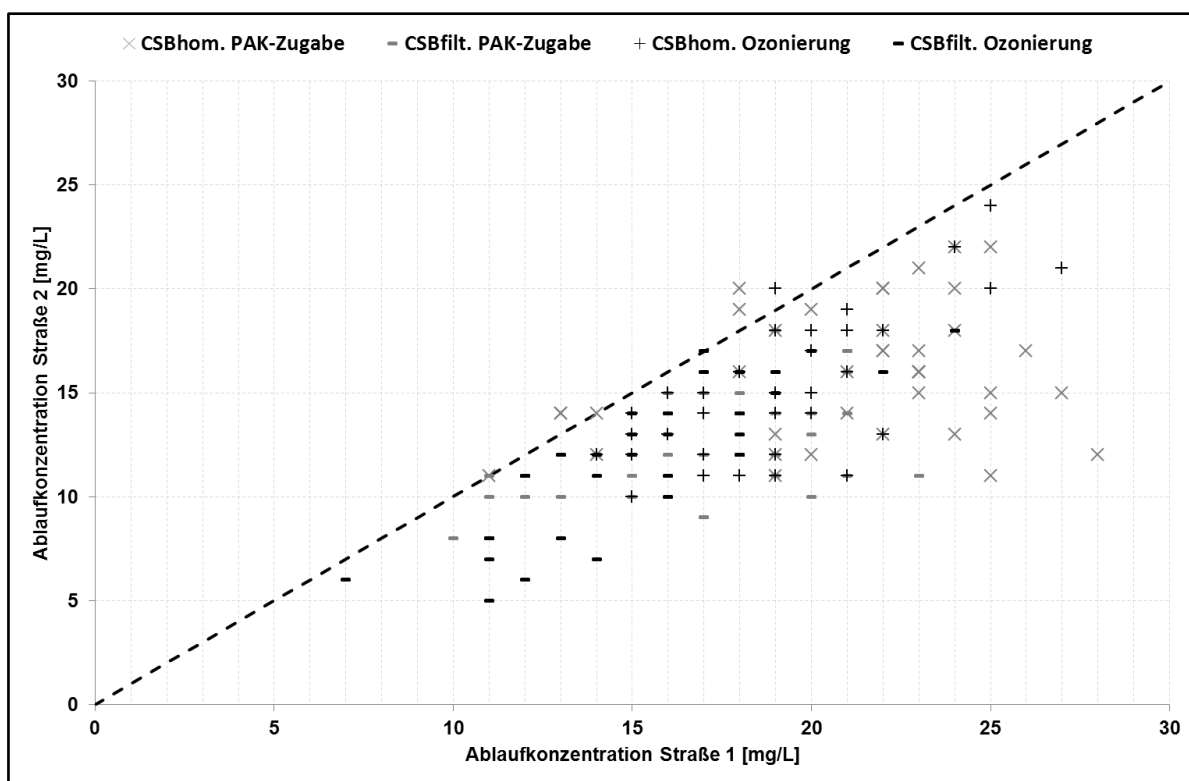


Bild 5-55: CSB-Ablaufkonzentration (homogenisiert und filtriert) der Straße 1 und 2 in Zeitraum der PAK- und Ozonzugabe im dynamischen Re-zirkulationsbetrieb

5.3 Ergebnisse der Simulationsstudien

5.3.1 CFD-Simulation

In der ersten Phase des Vorhabens ist im Arbeitspaket der numerischen Strömungsmechanik (CFD, Computational Fluid Dynamics), aufbauend auf dem kommerziellen Programm ANSYS® CFX®, ein Simulationsmodell für Ozonierungsreaktoren erstellt worden [Arge, 2011]. Zur Validierung diente der zum Start der ersten Phase des Vorhabens bereits im Betrieb befindliche Reaktor der Kläranlage (KA) Bad Sassendorf. Das Modell bildet die Hydrodynamik des Zwei-Phasen-Systems, bestehend aus dem Prozesswasser (Ablauf der mechanisch-biologischen Kläranlage) und dem eingetragenen Produktgas des Ozonerzeugers aus Sauerstoff und Ozon, ab. Ebenso ist der Stoffübergang des Ozons vom Produktgas ins Prozesswasser implementiert, da erst im gelösten Zustand die Reaktionen des Ozons mit den Abwasserinhaltsstoffen erfolgen. Auf Grundlage von experimentellen Ozonzehrungsversuchen, die im Rahmen des Untersuchungs- und Forschungsvorhabens [MKULNV-EA10, 2011] ermittelt worden sind, werden in einer Reaktionsparameteranpassung [NÖTHE, 2009], [NÖTHE ET AL., 2010] kinetische Daten ermittelt, die die Simulation der Kinetik des Ozons mit den organischen Wasserinhaltsstoffen im Modell ermöglichen. Durch Erweiterung des Modells um ausgewählte Spurenstoffe, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Ozon aus Literaturdaten entnommen werden können, ist eine Darstellung der Elimination dieser Spurenstoffe über den Fließweg im Reaktor möglich.

In dem hier beschriebenen Teil des Forschungsvorhabens werden die Simulationen des Reaktors der KA Bad Sassendorf zur Validierung des Modells wiederholt und überarbeitet (s. Kapitel 5.3.1.1). Anschließend wird das Simulationsmodell an dem Reaktor der KA Schwerte (s. Kapitel 5.3.1.2) und der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (s. Kapitel 5.3.1.3) verifiziert. Ebenfalls erfolgt eine Anpassung des Modells, um die Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (s. Kapitel 5.3.1.3) mittels einer Vereinfachung bezüglich des Stoffübergangs abbilden zu können. Die Grundlagen zur Erstellung des Simulationsmodells und die ersten Simulationen sind in dem Abschlussbericht zur Phase 1 dargestellt. Eine Anpassung des Modells erfolgte bei der Blasengröße von 2 auf 3 mm und der Henry-Konstante des Ozons. Diese wird nun über die folgende Gleichung aus [LANGLAIS ET AL., 1991] beschrieben (T in [K], H in [atm/molarer Anteil von Ozon in Wasser]):

$$\ln H = 22,3 - \frac{4.030}{T}. \quad \text{Gl. 5-1}$$

5.3.1.1 KA Bad Sassendorf

Die Kalibrierungs-Simulationen aus Phase 1 (s. Abschlussbericht Phase 1, [Arge, 2011]) wurden mit angepassten Volumenströmen des Produktgases nochmals durchgeführt. Die gewählten Prozesswasserströme (150 m³/h) orientierten sich an dem Auslegungsfall des Ozonierungsreaktors bezogen auf eine Reaktorstraße. Aufgrund des nur etwas geringeren Ozoneintrags und der kaum veränderten Abbauraten im Vergleich zu den Ergebnissen aus Phase 1 wird auf eine graphische Auswertung verzichtet und die Mess- und Simulationsergebnisse nur in Tabelle 5-13 und Tabelle 5-14 gegenübergestellt. Da im Falle der KA Bad Sassendorf eine nachträgliche Volumenstrommessung des austretenden Gasstromes durchgeführt wurde, kann hier ein genauer Vergleich von austretendem Ozonmassenstrom und Eintragungseffizienz durchgeführt werden. Die Volumenstrommessung ergibt einen Wert von 34,65 m³/h und bezieht sich auf den zweistraßigen Reaktor. Für die Auswertung der Messergebnisse wird dieser halbiert, um ausgehenden Ozonmassenstrom und Eintragungseffizienz mit den Simulationsergebnissen vergleichen zu können.

Tabelle 5-13: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der KA Bad Sassendorf

Vergleichsdaten	Einheit	Simulation 16.11.2010	Messwerte 16.11.2010	Simulation 04.11.2010	Messwerte 04.11.10
Abwasser	[m ³ /h]	155,6	155,6	153,9	153,9
Produktgas	[Nm ³ /h]	5,0	5,0	5,0	5,0
Volumenstrom Offgas	[m ³ /h]	1,8	17,3	1,9	17,3
Temperatur	[°C]	20	13	20	15
DOC	[mg/L]	4,83	4,6	5,5	5,0
Ozoneintrag	[g/h]	583,5	583,5	232,0	231,5
Ozонаustrag (Offgas)	[g/h]	14,5	19,1	4,6	3,5
Eintragungseffizienz O ₃	[%]	97,5	96,7	98,0	98,5
c(O ₃) im Offgas	[g/Nm ³]	8,0	1,1	2,5	0,2
c(O ₃) im Ablauf	[mg/L]	0,00	0,00	0,00	0,00
Ozondosis	[mg/L]	3,75	3,75	1,51	1,50
verbrauchtes Ozon	[mg/L]	3,66	3,66	1,48	1,48
Z _{spez.}	[mg/mg]	0,78	0,68	0,27	0,30
Diclofenac	[%], [ng/L]	100 / 0	87 / 228	100 / 4	93 / 297
Metoprolol	[%], [ng/L]	93 / 80	94 / 72	41 / 592	60 / 405
Amidotrizoesäure	[%], [ng/L]	0 / 199	< BG / < 200	0 / 610	25 / 460

Da im Simulationsmodell anders als im realen Ozonierungsreaktor keine Umgebungsluft angesaugt wird, ergibt sich in der Simulation ein viel geringerer Volumenstrom. Der Temperaturunterschied zwischen Simulation und Messwert folgt aus den Daten der Reaktionsparameteranpassung (ca. 21 °C) für die Abwasserinhaltsstoffe und den Literatur-Abschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

Daten für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (20 °C) der Spurenstoffe, die in das Modell einfließen. Eine Berücksichtigung der niedrigeren Temperatur des geklärten Abwassers ist auf Grund der unzureichenden Datenlage nicht möglich. Die gasseitigen Ozonausträge und die Eintragungseffizienzen zeigen dennoch eine gute Übereinstimmung von Simulation und Messwert für die vier betrachteten Prozesseinstellungen. Ebenfalls gibt die Simulation die Abbauraten von Diclofenac und Metoprolol gut wieder.

Tabelle 5-14: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der KA Bad Sassendorf

Vergleichsdaten	Einheit	Simulation 20.10.10	Messwerte 20.10.10	Simulation 11.11.10	Messwerte 11.11.10
Abwasser	[m³/h]	203,0	203,0	140,5	140,5
Produktgas	[Nm³/h]	5,0	5,0	5,0	5,0
Volumenstrom Offgas	[m³/h]	1,7	17,3	1,9	17,3
Temperatur	[°C]	20	14	20	12
DOC	[mg/L]	5,5	5,5	5,5	5,7
Ozoneintrag	[g/h]	274,0	274,0	516,0	516,0
Ozонаustrag (Offgas)	[g/h]	6,5	5,2	15,6	41,6
Eintragungseffizienz O ₃	[%]	97,6	98,1	96,7	91,9
c(O ₃) im Offgas	[g/Nm³]	3,8	0,3	8,2	2,4
c(O ₃) im Ablauf	[mg/L]	0,00	0,00	0,00	0,20
Ozondosis	[mg/L]	1,35	1,35	3,67	3,67
verbrauchtes Ozon	[mg/L]	1,32	1,30	3,56	3,18
Z _{spez.}	[mg/mg]	0,25	0,25	0,67	0,64
Diclofenac	[%], [ng/L]	100 / 2	91 / 202	100 / 0	87 / 183
Metoprolol	[%], [ng/L]	36 / 908	22 / 1.101	85 / 110	82 / 129
Amidotrizoesäure	[%], [ng/L]	0 / 630	-17 / 740	0 / 409	-10 / 450

5.3.1.2 KA Schwerte

Geometrie

Der Ozonierungsreaktor der KA Schwerte besteht aus 6 runden Behältern ($\varnothing = 2,56$ m) mit einem Fassungsvermögen von jeweils 32 m³. Die Behälter mit ungerader Nummerierung sind mit jeweils vier Diffusoren ($\varnothing = 0,289$ m) bestückt und werden im Gegenstrom betrieben (s. Bild 5-56). Die Füllstände in den Behältern variieren mit unterschiedlichen Volumenströmen des geklärten Abwassers, wobei die Anlage für bis zu 900 m³/h ausgelegt ist. Für die Simulationen der O₃-Konzentrationen 2 und 5 mg/L wird eine Höhe der Behälter von ca. 6 m (abfallend mit der Fließrichtung) nach Berechnungen des Ruhrverbandes gewählt. Das Produktgas wird bei diesen Betriebseinstellungen über vier Diffusoren im ersten Behälter und

drei Diffusoren im dritten Behälter eingetragen. Die betriebenen Diffusoren sind in Bild 5-56 orange dargestellt. Das Zulaufrohr ist auf Grund des Füllstandes im ersten Behälter etwa halbiert, wodurch sich in der Simulation erhöhte Einlaufgeschwindigkeiten ergeben.

Zur grafischen Auswertung der Simulationen werden die Ergebnisse der Behälterprofile von Geschwindigkeit, Restozonkonzentration und Spurenstoffabbau auf den drei Behälterhalbierenden (Behälter (1, 2, 3), (3, 4) und (4, 5, 6)) dargestellt. Ebenfalls werden für die Abbildung des gelösten Restozonprofils drei Horizontalschnitte der Ozonierungsbehälter (= Ebene Y = 710, 3.000 und 5.000 mm) gewählt. In Bild 5-56 sind die 6 Schnittebenen und die Position im Ozonierungsreaktor der KA Schwerte dargestellt.

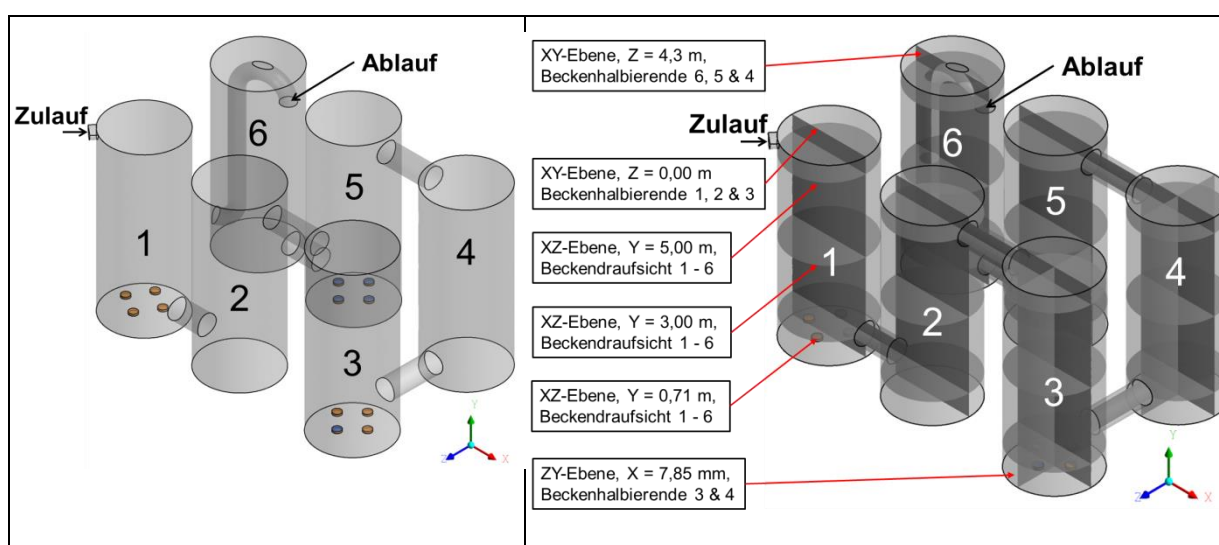


Bild 5-56: Geometrie des Ozonreaktors der KA Schwerte und Schnittebenen

Simulationen bei applizierten 2 und 5 mg/L Ozon

Die Verifizierung des Simulationsmodells erfolgt an zwei Versuchseinstellungen bei einer applizierten Ozondosis von durchgängig 2 und 5 mg/L geklärtem Abwasser. Hierbei wird ein zu reinigender Abwasserstrom durch die Ozonierung von 741,5 bzw. 679,1 m³/h zugrunde gelegt.

Wie bereits in Phase 1 des vorliegenden Untersuchungs- und Forschungsvorhabens werden auf Grundlage von experimentellen Ozonzehrungsversuchen, die vom IWW Mülheim in MKULNV EA-10 (2010) erhoben wurden, in einer Reaktionsparameteranpassung die Startkonzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von drei fiktiven Komponenten ermittelt [NÖTHE (2009), NÖTHE ET AL. (2010), ARGE (2011)]. Die Rahmenbedingungen mit den entsprechenden Daten für die KA Schwerte und die ermittelten Reaktionsparameter sind in Anhang 5.3.1.1 wiedergegeben.

Die Eingangsparameter der beiden Simulationen der Ozonierungsstufe der KA Schwerte sind in Tabelle 5-15 zusammen gefasst. Die eingestellten Volumenströme des geklärten Abwassers mit 741,5 und 679,1 m³/h liegen unter der Auslegungsgröße von 900 m³/h. Ein Eintrag von Produktgas in den fünften Behälter erfolgt in beiden Einstellungen nicht.

Die Einlaufkonzentrationen von Diclofenac und Metoprolol sind an beiden Versuchstagen ungefähr gleich. Anders als bei den Simulationseinstellungen bei der KA Bad Sassendorf und der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden wird bei der KA Schwerte eine Blasengröße von 0,004 m gewählt [ARGE (2011)]. Diese Größe wurde mit Hilfe von Vorsimulationen bei Abgleich der Ozonkonzentration im austretenden Gasstrom zwischen Simulation und experimentellen Daten ermittelt. Einen Überblick über die sich einstellenden Geschwindigkeitsfelder des behandelten Abwassers, dargestellt als Vektorbetrag der x-, y-, z-Komponenten des Geschwindigkeitsvektors, zeigt Bild 5-57. Aufgrund der Querschnittsverengung durch die Ab- und Zulaufleitungen zwischen den einzelnen Behältern kommt es zu hohen Geschwindigkeiten in diesen Bereichen. In den begasten Behältern ist durch die aufsteigenden Gasblasen und einer damit einhergehenden vermehrten Zirkulation eine insgesamt höhere Geschwindigkeit zu verzeichnen.

Tabelle 5-15: Eingangsdaten der Simulation für die Ozonierungsstufe KA Schwerte bei 2 und 5 mg/L Ozon

Eingangsdaten	Einheit	22.03.2012	03.05.2012
Volumenstrom Abwasser	[m ³ /h]	741,5	679,1
Temperatur	[°C]		20
DOC	[mg/L]	5,4	4,3
Spurenstoff 1 (Diclofenac)	[ng/L]	540	650
Spurenstoff 2 (Metoprolol)	[ng/L]	1.100	1.100
Spurenstoff 3 (Amidotrizoesäure)	[ng/L]	13.000	6.100
Volumenstrom Produktgas – B 1	[Nm ³ /h]	8,0	12,0
Volumenstrom Produktgas – B 3	[Nm ³ /h]	4,0	8,0
Volumenstrom Produktgas – B 3	[Nm ³ /h]	0,0	0,0
Anzahl der Diffusoren	[-]	B 1 → 4, B 3 → 3, B 5 → 0; je Ø = 0,289 m	
Konzentration Ozon im Gas	[g/Nm ³]	122,3	167,0
Blasendurchmesser	[m]	0,004 (monodispers)	
Ozondosis	[mg/L]	1,98	4,92

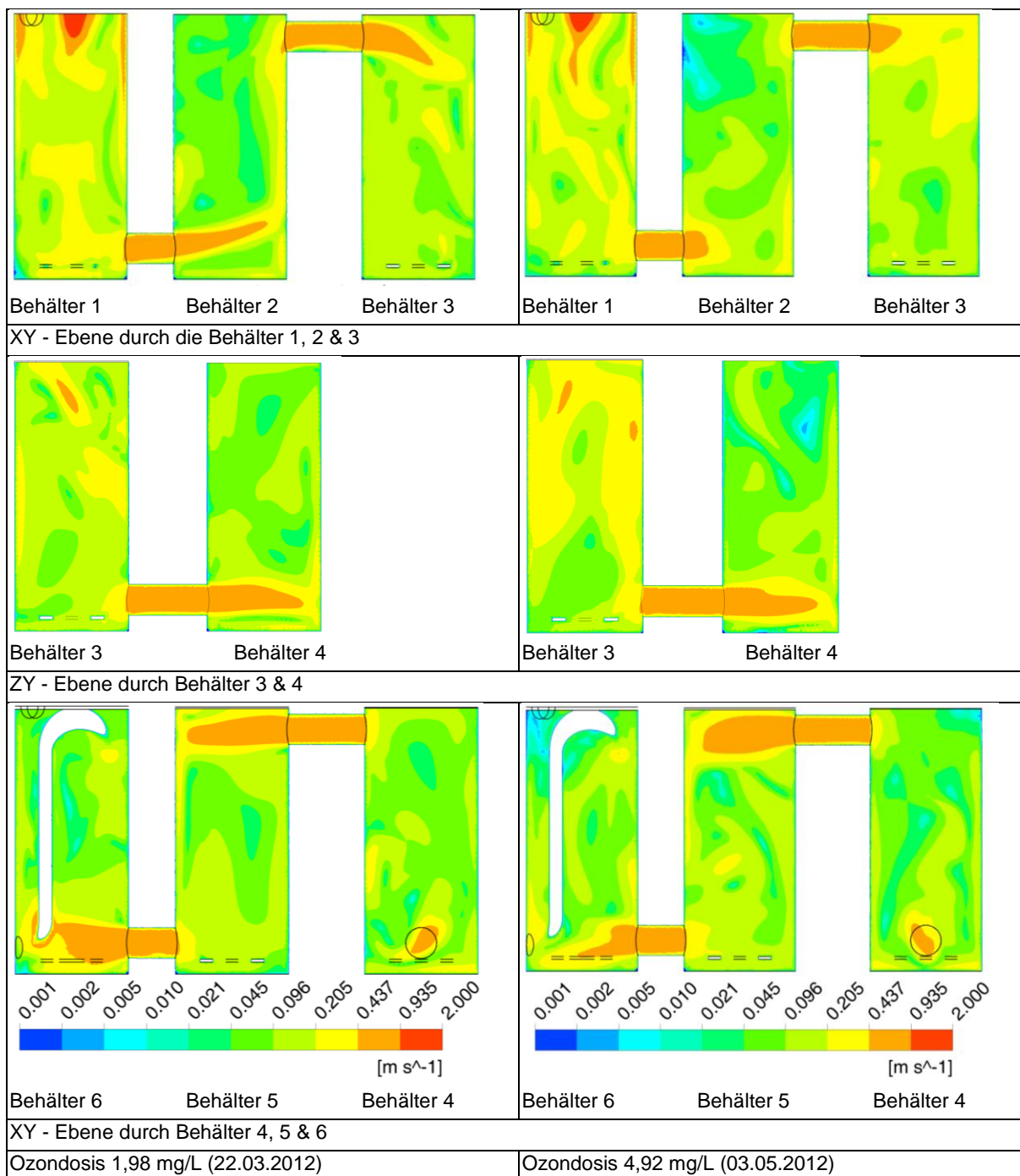


Bild 5-57: Geschwindigkeits-Kontur der KA Schwerte

Die Profile des gelösten Restozons sind in Bild 5-58 für die niedrige Dosis logarithmisch und für die höhere linear dargestellt. Es zeigt sich, dass es gerade bei der Dosierung im dritten Behälter zu einer deutlichen Ausbreitung des Restozons in den nächsten Behälter kommt. Da bereits durch die Ozonzugabe im ersten Behälter die mit Ozon schnell reagierenden Abwasserinhaltsstoffe nahezu gezehrt sind, können erst jetzt vermehrt die langsam reagierenden Stoffe abgebaut werden. Diese benötigen aber für die vollständige Zehrung des Ozons eine längere Zeit, da die Reaktionsraten niedriger sind. Dies bedeutet im Reaktor einen längeren Fließweg.

Daher kommt es bei einer Dosis von 4,92 mg/L zu einer Restozonkonzentration von $> 0,14$ mg/L im unteren Bereich des sechsten Behälters.

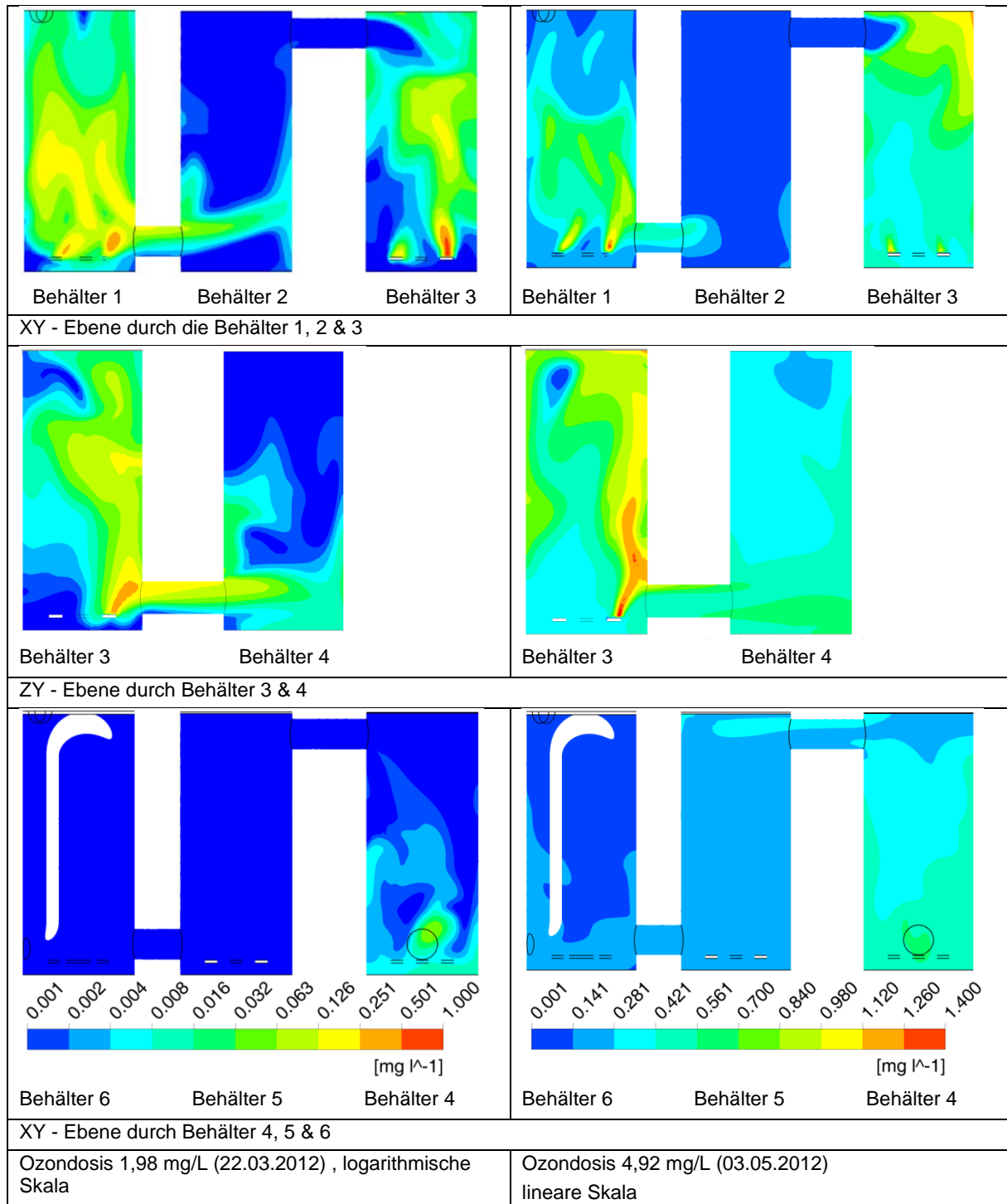


Bild 5-58: Restozonprofil-gelöst der KA Schwerte

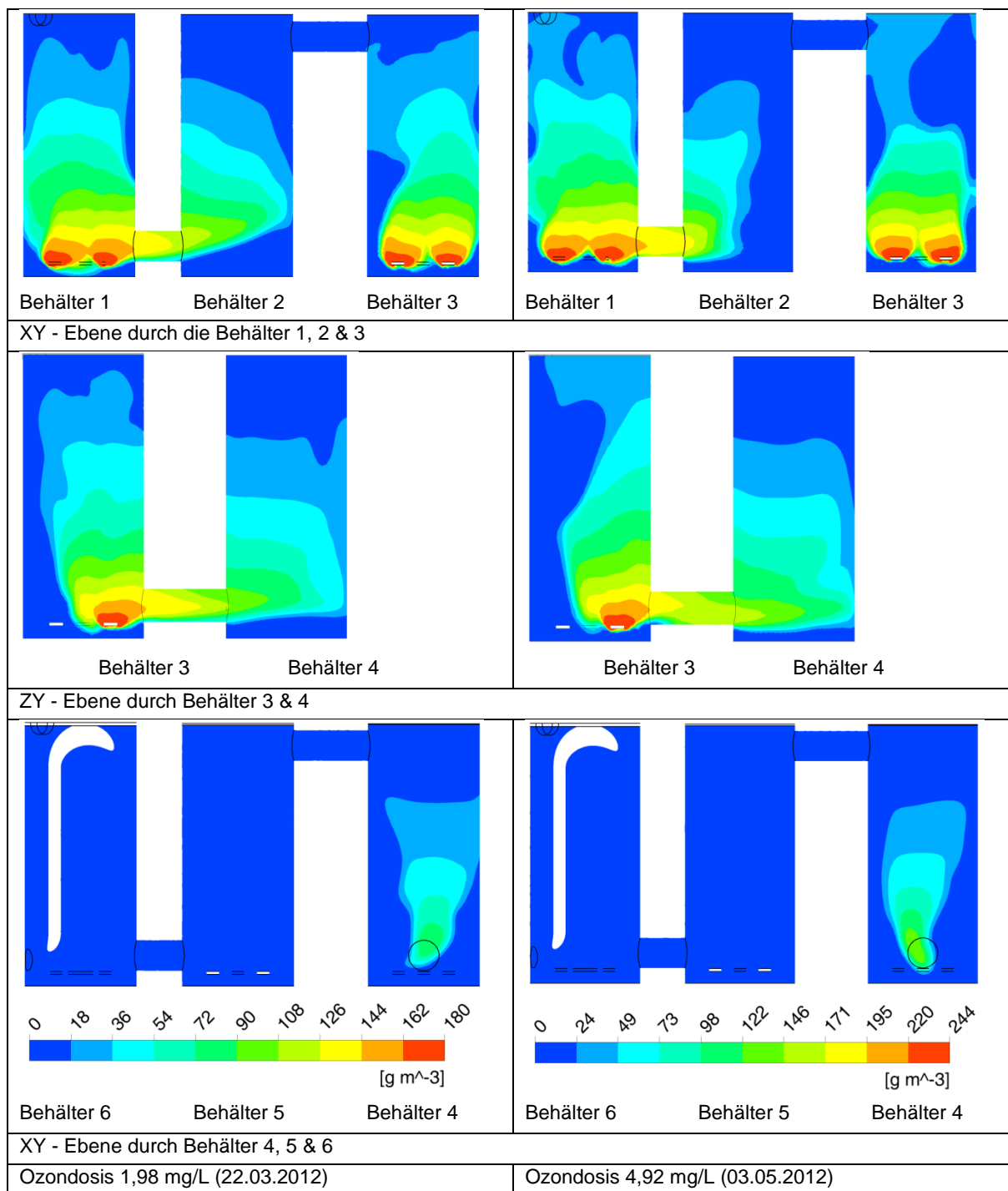


Bild 5-59: Ozonprofil Gasphase der KA Schwerte

Diese verlängerte Reaktionszeit/-weg ist ebenfalls in der Draufsicht (s. Anhang 5.3.1.1) zu erkennen. Bei einer Höhe von 5 m ist bei beiden Ozondosen im zweiten Behälter das gelöste Restozon fast vollständig ($< 0,14$ mg/L) gezehrt.

Ebenso ist der Einfluss der starken Geschwindigkeitszunahme durch die Zu- und Ablaufleitungen bei der Draufsicht auf die Behälter (s. Anhang 5.3.1.1) zu erkennen. Dieser Einfluss zeigt sich bei der Betrachtung der Ozonkonzentration im Produktgas über den

Behälterquerschnitt (s. Bild 5-59). Über die Zu- und Ablaufleitungen kommt es zu einem Mitriss von Produktgas von den begasten zu den unbegasten Behältern (1 zu 2 und 3 zu 4). Dies wird durch die Lage der Diffusoren auf Höhe der Ablaufleitungen und durch die Anordnung im Behälter (Diffusor direkt vor der Ablaufleitung) begünstigt. Leider liegt der im dritten Behälter einzeln abzuschaltende Diffusor (der nicht begast wird) an der abgewandten Seite der Ablaufleitung.

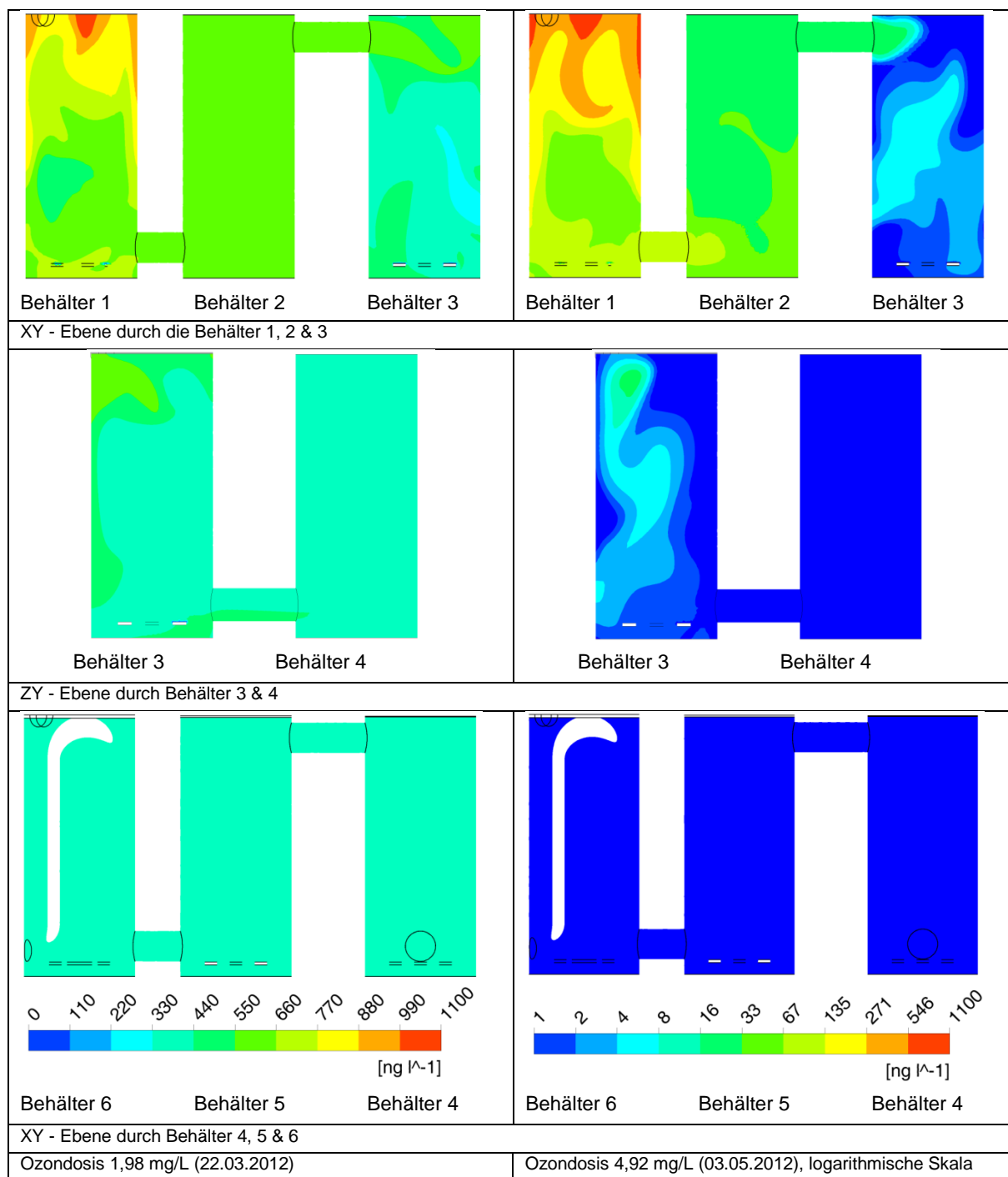


Bild 5-60: Metoprolol-Konzentration der KA Schwerte

Bild 5-60 stellt den Abbau von Metoprolol mit 2 und 5 mg/L über die einzelnen Behälter dar. Die Darstellung der niedrigeren Dosis erfolgt linear, die der höheren Dosis logarithmisch. In den zwei begasten Behältern ist bei beiden Ozondosen jeweils ein Abbau von Metoprolol zu erkennen. Dabei wird in den Simulationsergebnissen bei der Dosis von 2 mg/L ein Abbau von 67 % und bei 5 mg/L ein vollständiger Abbau von Metoprolol erzielt. Die Simulationsergebnisse unterschätzen dabei den Abbau bei 2 mg/L um 76 ng/L (= 7 % des Zulaufwerts) und überschätzen diesen bei 5 mg/L um 100 ng/L (= 9 % des Zulaufwerts).

Die Simulationen von 2 und 5 mg/L zeigen einen sofortigen Abbau von Diclofenac im ersten Behälter (s. Anhang 5.3.1.2). Bei der niedrigeren Dosis von 2 mg/L sind an den Wänden des ersten Behälters noch geringe Konzentrationen von Diclofenac zu erkennen. Hingegen sind bei der höheren Dosis nur im Bereich des Einlaufs des geklärten Abwassers Spuren von Diclofenac sichtbar. In beiden Simulationen wird Diclofenac zu 100 % abgebaut. Dadurch überschätzt die Simulation bei der Dosis von 2 mg/L die experimentellen Daten um 60 ng/L. Bei der höheren Dosis liegen die experimentellen Werte für Diclofenac unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 ng/L.

Da die radikalischen Reaktionen nicht durch das Simulationsmodell erfasst werden, ist der berechnete Abbau von Amidotrizoesäure sehr gering und es wird daher auf die Darstellung der Konzentrationsprofile über die Behälterquerschnitte verzichtet.

In Tabelle 5-16 sind die Mess- und Simulationsergebnisse der beiden Ozondosen für den Ozonierungsreaktor der KA Schwerte gegenübergestellt. Da zwar die Ozonkonzentration des austretenden Gasstroms gemessen wird, aber der dazugehörige Volumenstrom nicht bekannt ist (ein Messgerät war zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung der beiden Ozondosen noch nicht in Betrieb bzw. installiert), wird zur Berechnung des austretenden Ozonmassenstroms und der Eintrageeffizienz des Ozons ein Volumenstrom in Höhe des Simulationsergebnisses angenommen (s. Tabelle 5-16 mit * gekennzeichnete Werte). Die Werte, in denen der Volumenstrom zur Berechnung einfließt, sind in der Tabelle rot markiert. Die Ozonkonzentrationen im austretenden Gasstrom zeigen bei beiden Ozondosen zwischen Mess- und Simulationsergebnissen eine gute Übereinstimmung. Bezüglich des DOC weichen die Versuchsbedingungen um 0,9 – 2 mg/L von denen der Reaktionsparameteranpassung ab, was zur Unterschätzung des Zehrungsverhaltens der Matrix führt. Bezogen auf das verbrauchte Ozon zeigen sich die Unterschiede bei dem angenommenen, austretenden Gasstrom erst in der zweiten Nachkommastelle.

Der Vergleich des Abbaus von Diclofenac und Metoprolol zeigt eine gute Übereinstimmung von Mess- und Simulationsergebnissen. Aufgrund der fehlenden Radikalkinetik kann das

Simulationsmodell die Ergebnisse der Analytik für die Amidotrizoesäure nicht wiedergeben. Die Analytik liefert bei der Betrachtung dieser zwei Ergebnisse auch in sich kein schlüssiges Resultat, da im Experiment bei der niedrigeren Dosis ein Abbau von 23 % und bei der höheren Dosierung kein Abbau erzielt wird.

Tabelle 5-16: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der KA Schwerte

Vergleichsdaten	Einheit	Simulation 1,98 mg/L	Messwerte 1,98 mg/L	Simulation 4,92 mg/L	Messwerte 4,92 mg/L
Abwasser	[m³/h]	741,4	741,4	679,1	679,1
Produktgas	[Nm³/h]	12,0	12,0	20,0	20,0
Volumenstrom Offgas	[m³/h]	6,6	6,6*	11,5	11,5*
Temperatur	[°C]	20	~ 10	20	15
DOC	[mg/L]	6,3	5,4	6,3	4,3
Ozoneintrag	[g/h]	1.468,0	1.468,0	3.339,6	3.340,9
Ozонаustrag (Offgas)	[g/h]	85,7	101,9	256,7	281,6
Eintragungseffizienz O ₃	[%]	94,2	93,1	92,3	91,6
c(O ₃) im Offgas	[g/Nm³]	12,9	15,4	22,4	24,5
c(O ₃) im Ablauf	[mg/L]	0,00	0,00	0,12	0,00
Ozondosis	[mg/L]	1,98	1,98	4,92	4,92
verbrauchtes Ozon	[mg/L]	1,86	1,84	4,54	4,51
Z _{spez.}	[mg/mg]	0,31	0,37	0,78	1,14
Diclofenac	[%], [ng/L]	100 / 0	89 / 60	100 / 0	> 92 / < 50
Metoprolol	[%], [ng/L]	67 / 366	74 / 290	100 / 0	91 / 100
Amidotrizoesäure	[%], [ng/L]	0 / 12.997	23 / 10.000	0 / 6.062	0 / 6.100

5.3.1.3 KA Duisburg-Vierlinden

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse der KA Duisburg-Vierlinden von Injektor- und Diffusorstraße gezeigt und mit experimentellen Daten aus Probenahmen über die Beckenlänge verglichen. Dies erfolgt bei zwei spezifischen Ozondosen von 0,5 und 1,0 mgO₃/mgDOC für beide Reaktorstraßen. Als Grundlage dient das für die KA Bad Sassendorf erstellte Simulationsmodell. Da das Zehrungsverhalten der organischen Wasserinhaltsstoffe des geklärten Abwassers der KA Duisburg-Vierlinden zum Zeitpunkt der Simulationsläufe noch nicht vorlag, wurde auf Grundlage einer Abwasserprobe der KA Bottrop, deren DOC mit 10 mg/L im Bereich der Prozessbedingungen der Versuche liegt, eine Reaktionsparameteranpassung durchgeführt. In Anhang 5.3.1.3 sind die Startkonzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der drei fiktiven Matrixkomponenten aufgeführt.

Aufgrund der Datenlage wurde für beide Simulationen trotz unterschiedlicher Ozondosen nur eine Reaktionsparameteranpassung durchgeführt. Dies kann gerade bei der niedrigen Ozondosis, bei der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unterschätzt wird, zu Abweichungen von den Messwerten führen.

Geometrien

Der Ozonierungsreaktor der KA Duisburg-Vierlinden ist eine zweistraßig gestaltete Verfahrenskomponente mit unterschiedlichen Eintragungssystemen für das Produktgas. Eine Straße ist mit konventionellen keramischen Tellerdiffusoren bestückt, die andere mit einem sogenannten Injektor ausgerüstet. Die beiden Straßen sind in Bild 5-61 dargestellt. Anders als in den Simulationen in Phase 1 ist die Simulations-Geometrie der Injektorstraße um den Bogen der Zulaufleitung erweitert worden, da bereits in diesem Bereich eine Zehrung und damit ein Abbau von Abwasserinhaltsstoffen und Spurenstoffen stattfindet. In der Geometrie für die Simulationen konnte leider ein Lochblech, das unter dem unterströmten Wehr zwischen ersten und zweiten Kompartiment installiert wurde, nicht berücksichtigt werden (s. dazu [ARGE, 2011]).

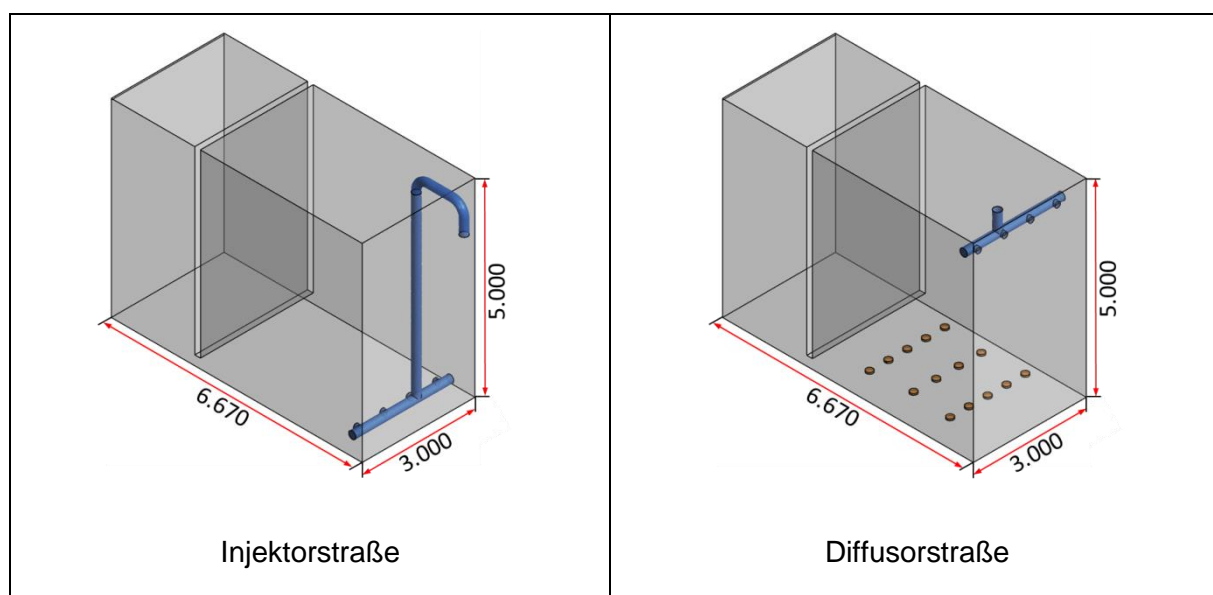


Bild 5-61: Geometrie der Straßen des Ozonreaktors der KA Duisburg-Vierlinden

Über vier runde Öffnungen ($\varnothing = 0,2 \text{ m}$) des Eintragungssystem (blau markiert) gelangt in der Diffusorstraße die Flüssigphase und in der Injektorstraße das Gemisch aus Flüssigphase und Produktgas in das Becken. Das Produktgas wird in der Diffusorstraße von 14 am Boden befindlichen Diffusoren ($\varnothing = 0,178 \text{ m}$, orange markiert) in das erste Kompartiment eingebracht. In der Injektorstraße weisen die Öffnungen der Zulaufleitung in das erste Kompartiment hinein; in der Diffusorstraße weisen diese gegen die Wand, an der sich das Eintrags-

system befindet. Über eine Überlaufkante fließt in beiden Straßen die behandelte Flüssigphase aus dem Reaktor.

Bild 5-62 zeigt die Darstellungsebenen für die Simulationsergebnisse und die Probenahmestellen (rote Kugeln) in den Reaktorstraßen. In beiden Straßen erfolgt die Darstellung in der XY-Ebene mit einem Außenwandabstand von 0,475 m (Lage aller Probenahmestellen). Ebenfalls wird bei beiden Systemen eine Draufsicht (XZ-Ebene) in Höhe der Probenahmestellen von $Y = 0,425$ m (P 1 & P 4) und $Y = 4,725$ m (P 2 & P 3) gewählt. Für die Injektorstraße wird zusätzlich noch ein Schnitt durch das Einlaufrohr des Eintragungssystems gelegt, um den Abbau der mit Ozon schnell reagierenden Spurenstoffe darstellen zu können.

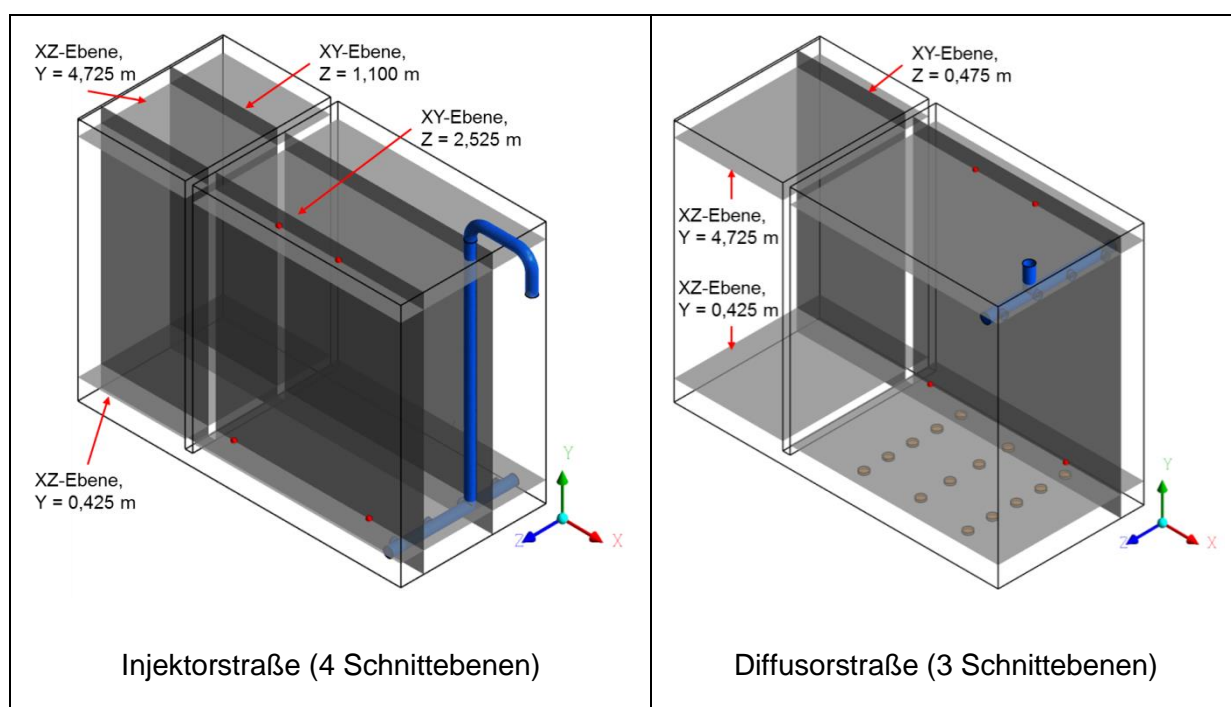


Bild 5-62: Geometrie des Ozonreaktors der KA Duisburg-Vierlinden

Die Seitenansicht der beiden Reaktorstraßen in Bild 5-63 zeigt Zu-, Ablauf und Probenahmestellen mit der Reaktorlänge.

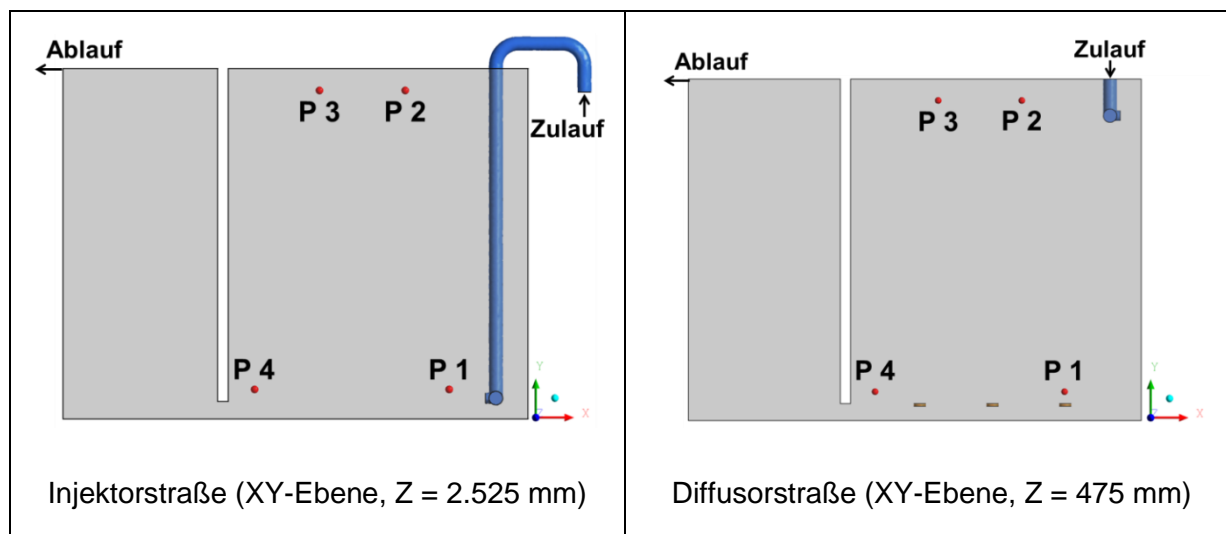


Bild 5-63: Geometrie des Ozonreaktors der KA Duisburg-Vierlinden mit Probenahmestellen

In Anhang 5.3.1.4 sind die Koordinaten der Probenahmestellen und die Reaktormaße aufgeführt. Für die Probenahme sind Edelstahl-Lanzen von der Reaktorabdeckung bis zu den genannten Koordinaten installiert. Bei einer eingestellten spezifischen Ozondosis von 0,5 und 1,0 mgO₃/mgDOC, einem Prozesswasserfluss von ca. 100 m³/h und einer Wartezeit zur Einstellung stationärer Betriebsbedingungen von je ca. 0,5 Stunden wird mittels einer Schlauchpumpe und eines dünnen Schlauches, der durch die Lanzen zur Probenahmestelle geführt wird, die Probe zu einem Hach Lange Orbisphere Ozonmessgerät gefördert. Der Ablauf des Messgerätes wird für die Spurenstoff-Analytik aufgefangen.

Simulation der Restozon- und Spurenstoffprofile der KA Duisburg-Vierlinden - Diffusorstraße

In Tabelle 5-17 sind die Prozessdaten der Versuche als Eingangsdaten für die Simulationen der Diffusorstraße zusammengefasst. Da beide Ozondosen an einem Versuchstag getestet wurden, sind die Datensätze für die Eingangskonzentrationen der Spurenstoffe identisch (ca. 3 h-Mischproben). Das Prozesswasser ist auf einen Volumenstrom von ca. 100 m³/h eingestellt worden.

Tabelle 5-17: Eingangsdaten der Simulation für Z = 0,5 und 1 mgO₃/mgDOC - Diffusorstraße

Eingangsdaten	Einheit	07.03.2012 – 11 – 12 Uhr	07.03.2012 – 13 – 14 Uhr
Volumenstrom Abwasser	[m ³ /h]	101,3	101,5
Temperatur	[°C]	20	
DOC	[mg/L]	11,4	11,4
Diclofenac	[ng/L]	470	470
Metoprolol	[ng/L]	632	632
1H-Benzotriazol	[ng/L]	850	850
Produktgas – Strang 1	[Nm ³ /h]	2,4	2,1
Produktgas – Strang 2	[Nm ³ /h]	1,9	1,7
Produktgas – Strang 3	[Nm ³ /h]	3,1	3,1
Anzahl der Diffusoren	[-]	14 (5 / 4 / 5); je Ø = 0,178 m	
Konzentration Ozon im Gas	[g/Nm ³]	147,8	84,6
Blasendurchmesser	[m]	0,003 (monodispers)	
Ozon-Dosis	[mg/L]	10,88	5,75

Bild 5-664 zeigt die Kontur der Strömungsgeschwindigkeit in der Diffusorstraße bei den zwei verschiedenen Ozondosen. Zu erkennen ist die schnelle Strömung aus dem Eintragungssystem und Zonen höherer Geschwindigkeit im begasten, ersten Kompartiment. Im zweiten Kompartiment fließt die Strömung an Boden und Wand zum Ablauf.

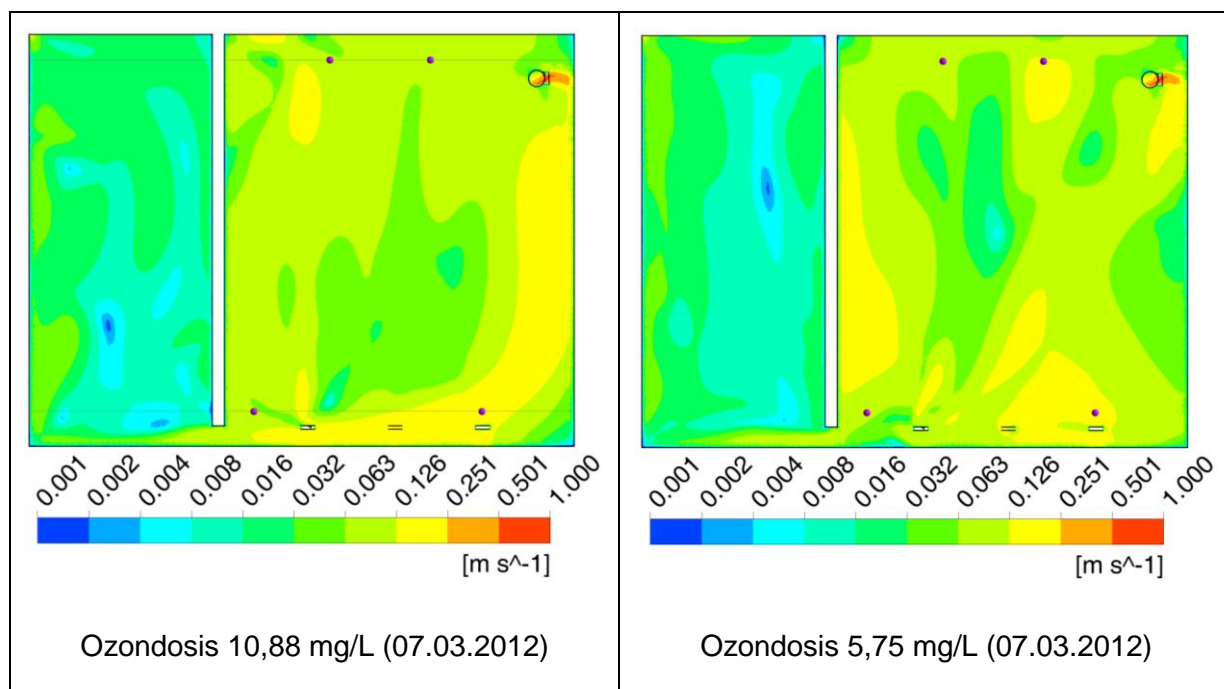


Bild 5-64: Geschwindigkeits-Kontur der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, Z = 475 mm)

Während sich bei der niedrigeren Dosis das Gelöst-Restozon ausschließlich im ersten Kompartiment befindet, gelangt bei der höheren Dosis auch gelöstes Restozon in das zweite Kompartiment, wie in Bild 5-65 zu sehen ist. In der Simulation kommt es dabei zu einer kaum messbaren Gelöst-Restozonkonzentration im Ablauf von 0,001 mg/L. Ein solcher Wert liegt noch unterhalb der Messbereichsgrenze der zu diesem Zeitpunkt installierten Messanalytik.

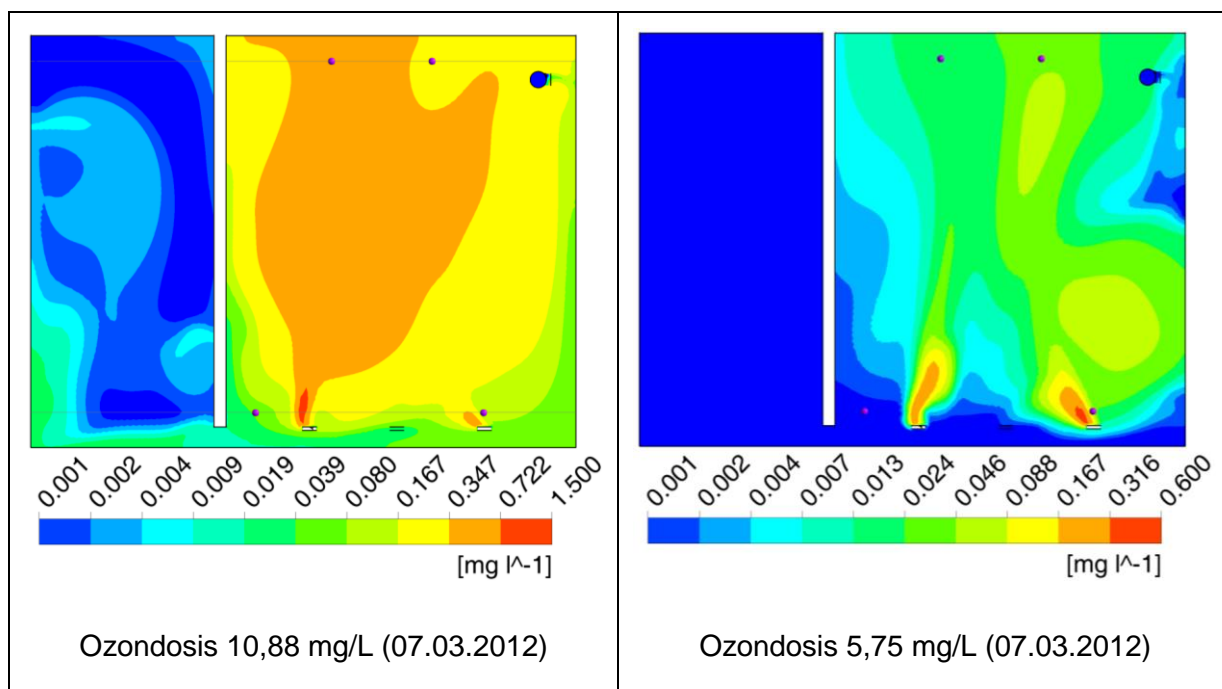


Bild 5-65: Restozonprofil-gelöst der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, Z = 475 mm)

In Bild 5-666 sind die Gelöst-Restozonprofile in der Draufsicht zu erkennen. Die Ozonkonzentration, die im unteren Teil oberhalb der Diffusoren am größten ist, nimmt flächig über die Höhe zu, da sich das Ozon des Produktgases über die Höhe des Reaktors löst und dieses durch die Turbulenz der aufsteigenden Gasblasen flächig vermischt wird.

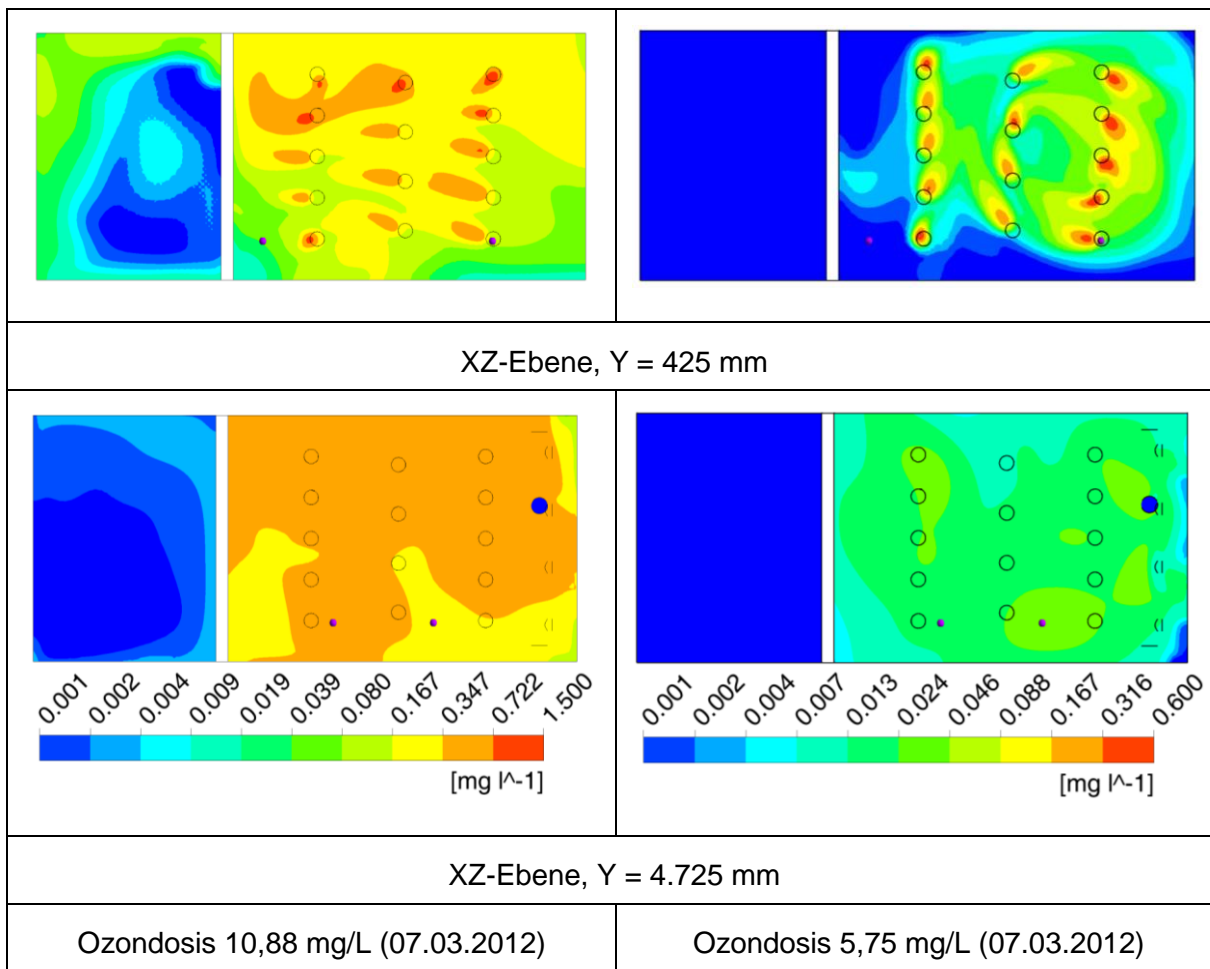


Bild 5-66: Restozonprofil-gelöst der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (Draufsicht)

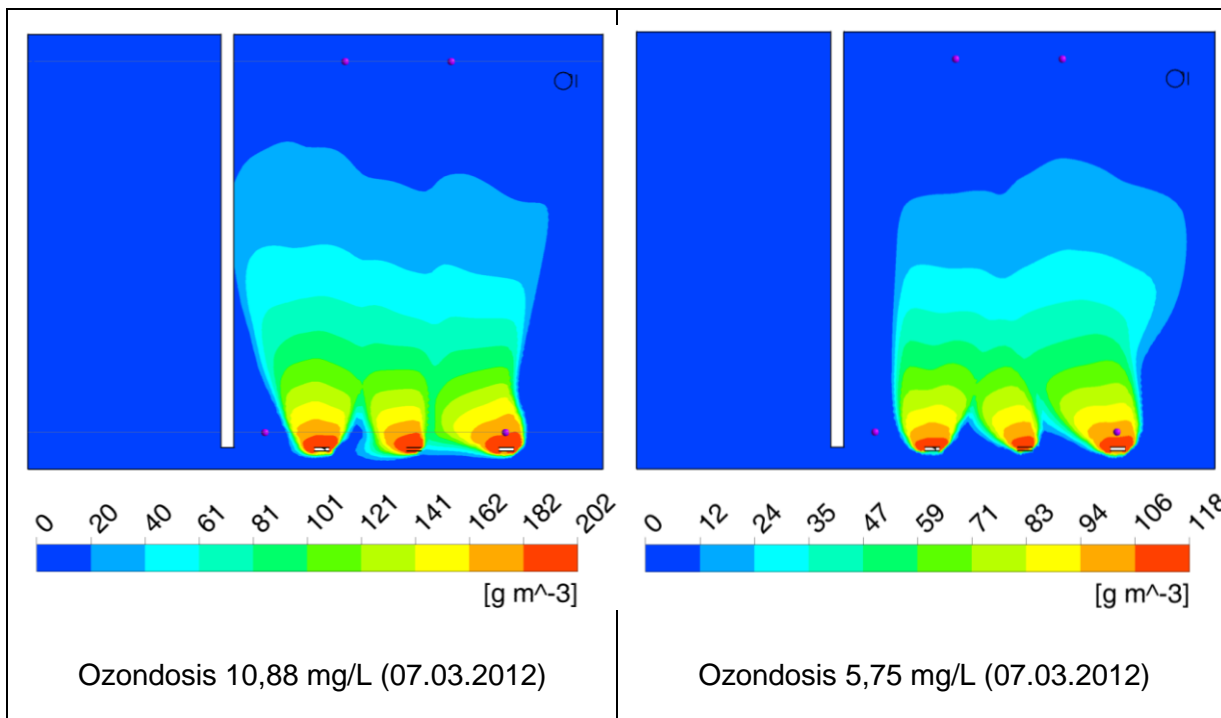


Bild 5-67: Ozonprofil Gasphase der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, Z = 475 mm)

Die Profile der Ozonkonzentrationen im Produktgas gleichen sich, wobei die Konzentrationen unterschiedlich sind. Bild 5-67 zeigt, dass in der Diffusorstraße kein Produktgas bei beiden Ozondosen das unterströmte Wehr passiert und somit auch nicht in das zweite unbegaste Kompartiment gelangt.

Das mit dem geklärten Abwasser über das Eintragungssystem einströmende Diclofenac wird mit beiden Ozondosen in der Diffusorstraße nahezu vollständig abgebaut. Geringere Restkonzentrationen bei der niedrigeren Dosis sind im Bereich des Reaktorbodens und im zweiten Kompartiment noch in Bild 5-68 zu erkennen.

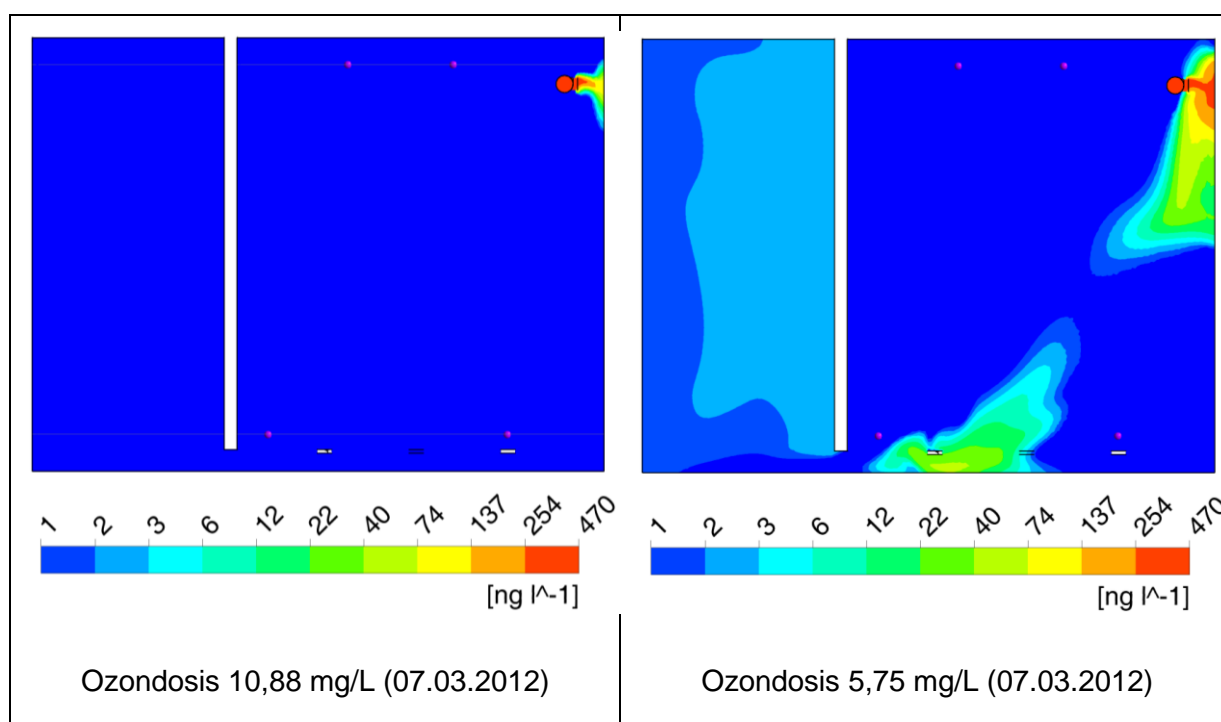


Bild 5-68: Diclofenac-Konzentration der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, Z = 475 mm)

Der Spurenstoff Metoprolol wird in beiden Simulationen > 90 % abgebaut. In Bild 5-69 sind bei der Ozondosis von 10,88 mg/L die Bereiche der höheren Gelöst-Restozonkonzentration gut zu erkennen, in der der Spurenstoff nahezu vollständig abgebaut wird. Durch die Strömung an Reaktorwand und -boden und die damit einhergehende unzureichende Durchmischung scheint ein Teilstrom Metoprolol unzureichend mit gelöstem Ozon in Kontakt getreten zu sein. Dies führt zu einer Restkonzentration in der Simulation von 3 ng/L.

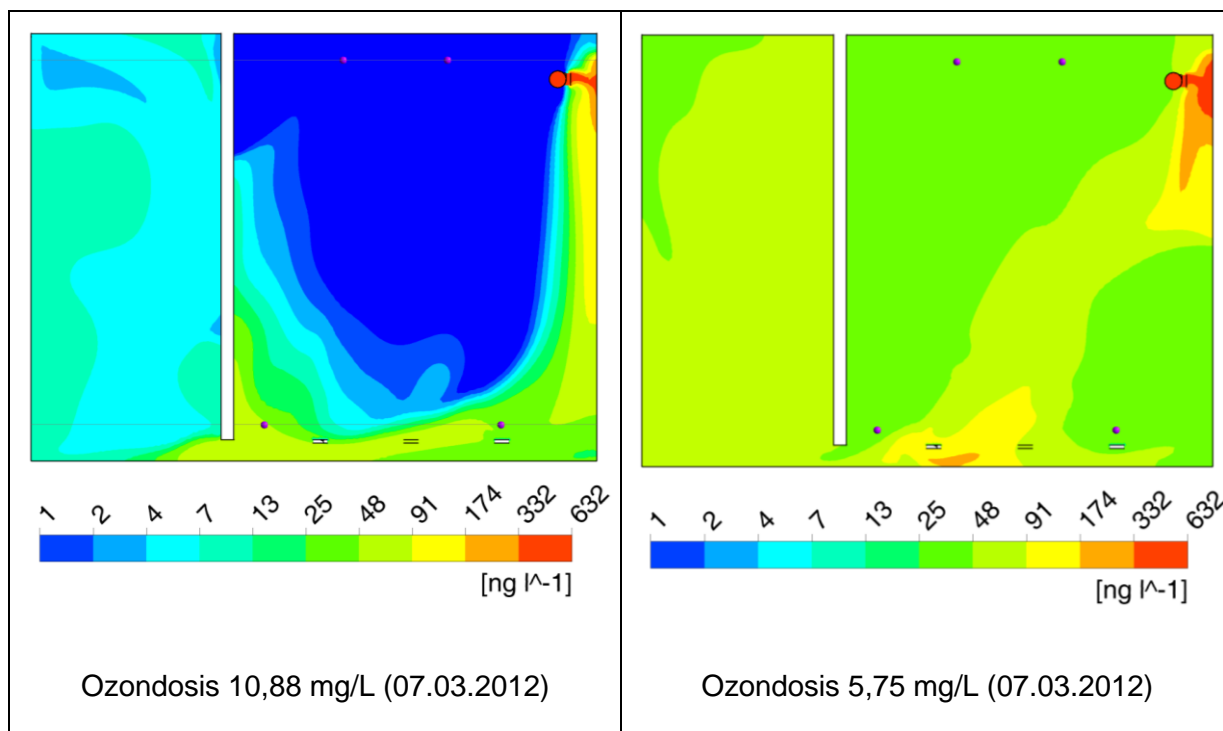


Bild 5-69: Metoprolol-Konzentration der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, Z = 475 mm)

1H-Benzotriazol, ein mit Ozon abhängig vom pH-Wert langsam bis mittelschnell reagierender Spurenstoff, wird in der Simulation mit 5,75 mg/L zu 44 % und bei 10,88 mg/L zu 87 % abgebaut (s. Bild 5-70).

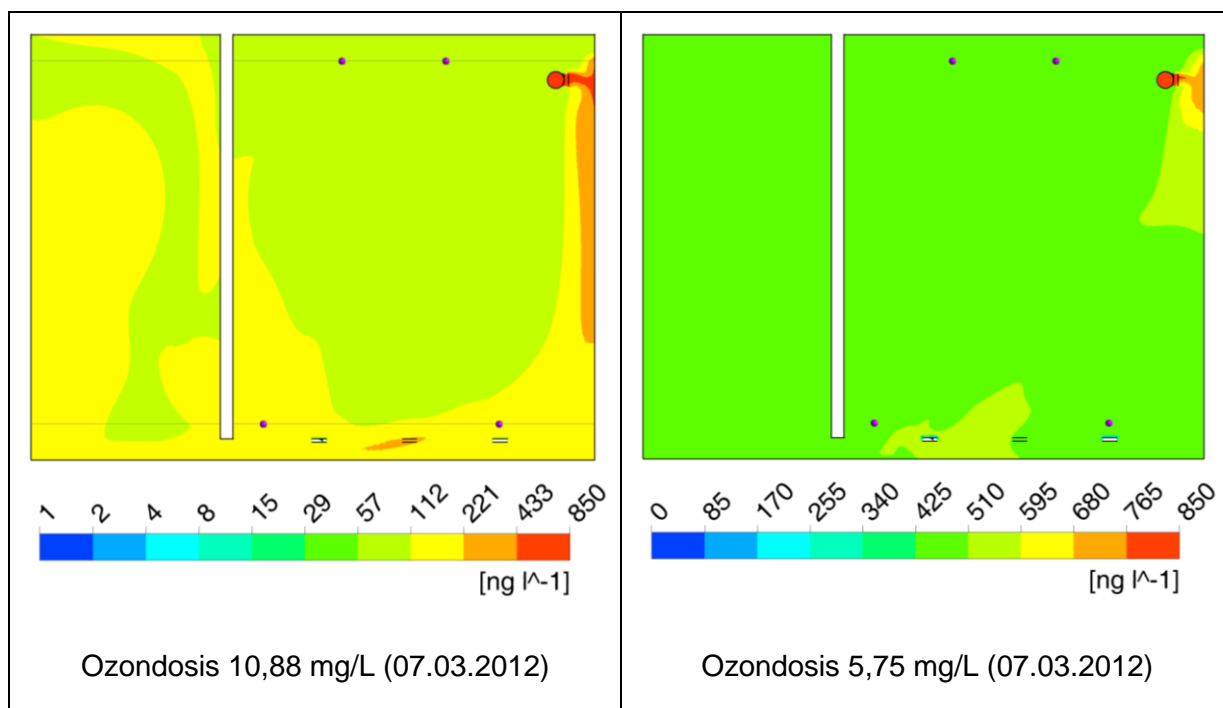


Bild 5-70: 1-H-Benzotriazol-Konzentration der Diffusorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, Z = 475 mm)

In Tabelle 5-18 sind die Daten der Mess- und Simulationsergebnisse der Diffusorstraße gegenübergestellt. Wie bereits beim Ozonierungsreaktor der KA Bad Sassendorf wurde auch an der KA Duisburg-Vierlinden eine nachträgliche Volumenstrommessung des austretenden Gasstroms durchgeführt. Die sich ergebenden Eintragungseffizienzen weichen zunächst deutlich von denen der Simulationsergebnisse ab. Bei Betrachtung eines längeren stationären (geregelten) Zustandes der Anlage zeigt sich jedoch, dass diese die Eintragungseffizienzen der Simulationen erreicht. Dieses Ergebnis könnte die Folge einer trägen Approximation des stationären Zustandes im Gasraum oberhalb der Flüssigphase sein, wodurch Messwerte desselben Zeitpunkts nicht direkt korrespondieren. Die Abbauraten zeigen teils gute Übereinstimmung, weichen aber auch bei 1H-Benzotriazol mit der höheren Dosis teils stark voneinander ab. Auch dieses Ergebnis kann mit dem Nicht-Gleichgewicht der gemessenen Abbauraten erklärt werden, die mit steigender Dosis fallen.

Tabelle 5-18: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der KA Duisburg-Vierlinden - Diffusorstraße

Vergleichsdaten	Einheit	Messwerte 07.03.12	Simulation 07.03.12	Messwerte 07.03.12	Simulation 07.03.12
Volumenstrom Abwasser	[m³/h]	101,3	101,3	101,5	101,5
Volumenstrom Produktgas	[m³/h]	7,5	7,5	6,9	6,9
Volumenstrom Offgas	[m³/h]	33,5	4,8	33,5	4,5
Temperatur	[°C]	12,0	20,0	12,0	20,0
DOC	[mg/L]	11,4	10,9	11,4	10,9
Ozoneintrag	[g/h]	1.102,2	1.102,0	582,2	582,2
Ozonaustrag	[g/h]	88,5	40,3	83,4	17,0
Eintragungseffizienz Ozon - gasseitig	[%]	92,0	96,3	85,7	97,1
Ozon gelöst im Ablauf	[mg/L]	0,00	0,00	0,00	0,00
Ozondosis	[mg/L]	10,88	10,88	5,74	5,74
verbrauchtes Ozon	[mg/L]	10,01	10,48	4,91	5,74
Z _{spez.}	[mg/mg]	0,95	1,00	0,50	0,53
Diclofenac	[%], [ng/L]	97 / 13	100 / 0	> 98 / < 10	100 / 2
Metoprolol	[%], [ng/L]	86 / 86	99 / 3	91 / 57	92 / 48
1H-Benzotriazol	[%], [ng/L]	37 / 535	87 / 106	60 / 340	44 / 478

In Tabelle 5-19 sind die Ergebnisse der einzelnen Probenahmestellen gegenübergestellt.

Tabelle 5-19: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der Probenahmestellen der Diffusorstraße Z = 0,50 mgO₃/mgDOC

Vergleichsdaten	Einheit	Zulauf	P 1	P2	P3	P4	Ablauf
Ozon gelöst – exp.	[mg/L]	0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
Ozon gelöst – sim	[mg/L]	0,0	0,047	0,043	0,018	0,001	0,000
Diclofenac – exp	[ng/L]	470	49	< 10	< 10	< 10	< 10
Diclofenac – sim	[ng/L]	470	0	0	0	0	2
Metoprolol – exp	[ng/L]	632	238	197	178	183	57
Metoprolol – sim	[ng/L]	632	36	35	34	42	48
1H-Benzotriazol – exp	[ng/L]	850	501	483	530	572	340
1H-Benzotriazol – sim	[ng/L]	850	472	471	469	476	478

Die Konzentrationen des simulierten Diclofenac-Abbaus sind mit Ausnahme der für die Ablaufkonzentration zu niedrig. Beim 1H-Benzotriazol liegt der umgekehrte Trend vor: Die simulierte Ablaufkonzentration weicht nach oben ab, aber die Probenahmestellen stimmen gut überein.

In Tabelle 5-20 sind die Ergebnisse der Probenahmestellen der Diffusorstraße für die höhere Ozondosis aufgeführt. Die simulierten Konzentrationen des gelösten Restozons entsprechen in der Höhe und dem Verlauf den Messwerten. Diclofenac wird sowohl in der Simulation als auch im Versuch fast vollständig entlang der Probenahmestellen abgebaut. Der Abbau von Metoprolol wird von P 1 bis P 4 gut wiedergegeben, weicht aber im Ablauf etwas größer ab. Im Falle des Abbaus von 1H-Benzotriazol unterschätzt die Simulation doch deutlich die Messwerte, obwohl der Messwert im Ablauf unplausibel erscheint.

Tabelle 5-20: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der Probenahmestellen der Diffusorstraße Z = 0,95 mgO₃/mgDOC

Vergleichsdaten	Einheit	Zulauf	P 1	P 2	P 3	P 4	Ablauf
Ozon gelöst – exp.	[mg/L]	0,0	0,000 – 0,0026	0,216 – 0,305	0,273 – 0,353	0,122 – 0,192	0,00
Ozon gelöst – sim.	[mg/L]	0,000	0,103	0,336	0,398	0,044	0,001
Diclofenac – exp	[ng/L]	470	< 10	< 10	< 10	< 10	13
Diclofenac – sim	[ng/L]	470	0	0	0	0	0
Metoprolol – exp	[ng/L]	632	96	17	< 10	10	86
Metoprolol – sim	[ng/L]	632	45	0	0	52	3
1H-Benzotriazol – exp	[ng/L]	850	327	180	138	152	535
1H-Benzotriazol – sim	[ng/L]	850	170	83	86	186	106

Simulation der Restozon- und Spurenstoffprofile der KA Duisburg-Vierlinden - Injektorstraße

Die Versuche der Injektorstraße sind bei einem Abwasservolumenstrom von 100 m³/h und den Ozondosen von 0,5 und 1,0 mgO₃/mgDOC durchgeführt worden. Da die Versuche an zwei unterschiedlichen Tagen stattgefunden haben, sind die Eingangskonzentrationen (ca. 2h-Mischproben) der untersuchten Spurenstoffe unterschiedlich. Die Eingangsdaten der Simulationen sind in Tabelle 5-21 zusammengefasst.

Tabelle 5-21: Eingangsdaten der Simulationen für $z_{\text{spez.}} = 0,5$ und $1 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ - Injektorstraße

Eingangsdaten	Einheit	18.01.2012 – 14 – 15 Uhr	19.01.2012 – 12 – 13 Uhr
Volumenstrom Abwasser	[m ³ /h]	99,374	100,333
Temperatur	[°C]		20
DOC	[mg/L]	9,59	8,79
Diclofenac	[ng/L]	2.900	2.300
Metoprolol	[ng/L]	830	1.700
1H-Benzotriazol	[ng/L]	2.100	2.200
Produktgas	[Nm ³ /h]	6,710	6,000
Konzentration Ozon im Gas	[g/Nm ³]	147,83	84,61
Blasendurchmesser	[m]	0,0005 (monodispers)	
Ozondosis	[mg/L]	9,99	5,00

Das Strömungsprofil, das sich bei den ausgewählten Eingangsparametern ergibt, ist in Bild 5-71 dargestellt.

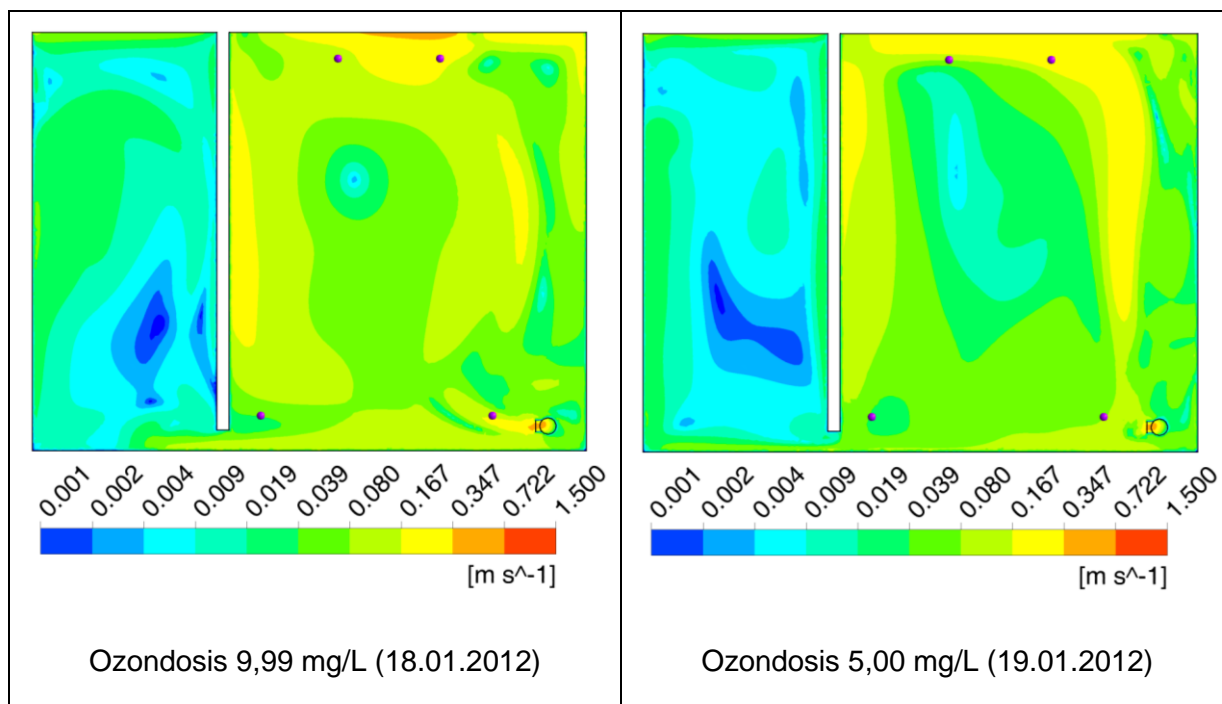


Bild 5-71: Geschwindigkeits-Kontur der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, $Y = 2.525 \text{ mm}$)

Nachdem das Prozesswasser-Produktgas-Gemisch über die 4 runden Öffnungen des Eintragungssystems in das erste Kompartiment eingebracht wird, steigen die Gasblasen auf und reißen dabei Wasser vom Beckenboden zur Oberfläche. An der Oberfläche findet durch das aufströmende Wasser eine Verdrängung statt, was wiederum eine Zirkulationsströmung zum Wehr und am Wehr entlang zum Beckenboden induziert.

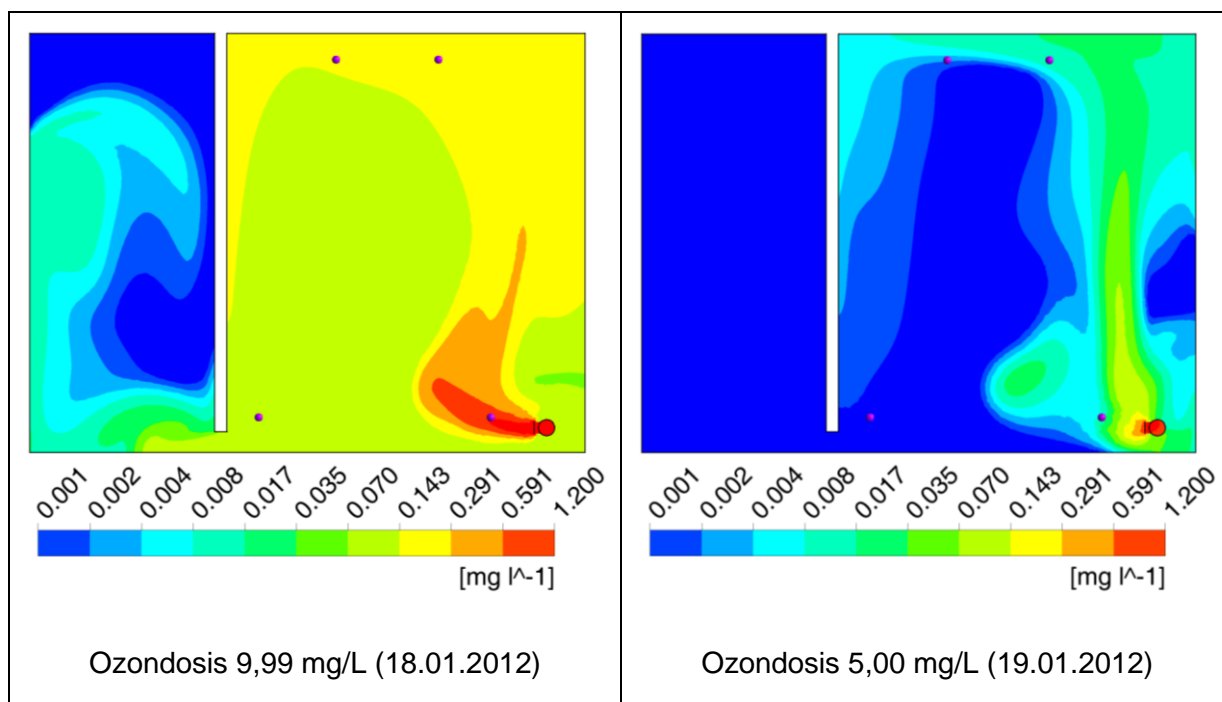


Bild 5-72: Restozonprofil-gelöst der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, $Y = 2.525 \text{ mm}$)

Das Profil des Gelöst-Restozons breitet sich entlang des Strömungsweges aus. Dadurch ist die Restkonzentration des Ozons an den Öffnungen und im oberen Bereich des Beckens am höchsten (s. Bild 5-72). Die Versuche zeigen für die höhere Ozondosis an Probenahmestelle 4 eine höhere Konzentration als in den Simulationen an. Dieser experimentelle Trend kann durch die niedrigere Dosis nicht gestützt werden, da hier kein Ozon detektiert wurde.

Um die Restozonkonzentration und den Spurenstoffabbau, die bereits im Eintragungssystem stattfinden, abzubilden, werden die Ergebnisse auf eine zusätzliche Ebene (XY-Ebene, $Y = 1.100 \text{ mm}$) dargestellt. Diese Darstellstellungsebene (s. Bild 5-73) zeigt, dass in diesem Bereich die höchsten Restozonkonzentrationen erreicht werden. Da der Stoffübergang im Simulationsmodell anders als im realen Prozess der Injektorstraße erst im Eintragsrohr stattfindet, ist hier die schnelle Konzentrationssteigerung erkennbar, die durch die geringere Blasengröße und daher größere Stoffaustauschfläche ermöglicht wird. Da es im Rohr kaum zu Rückvermischungen kommt, ist diese hohe Restozonkonzentration anders als beim Diffusor möglich.

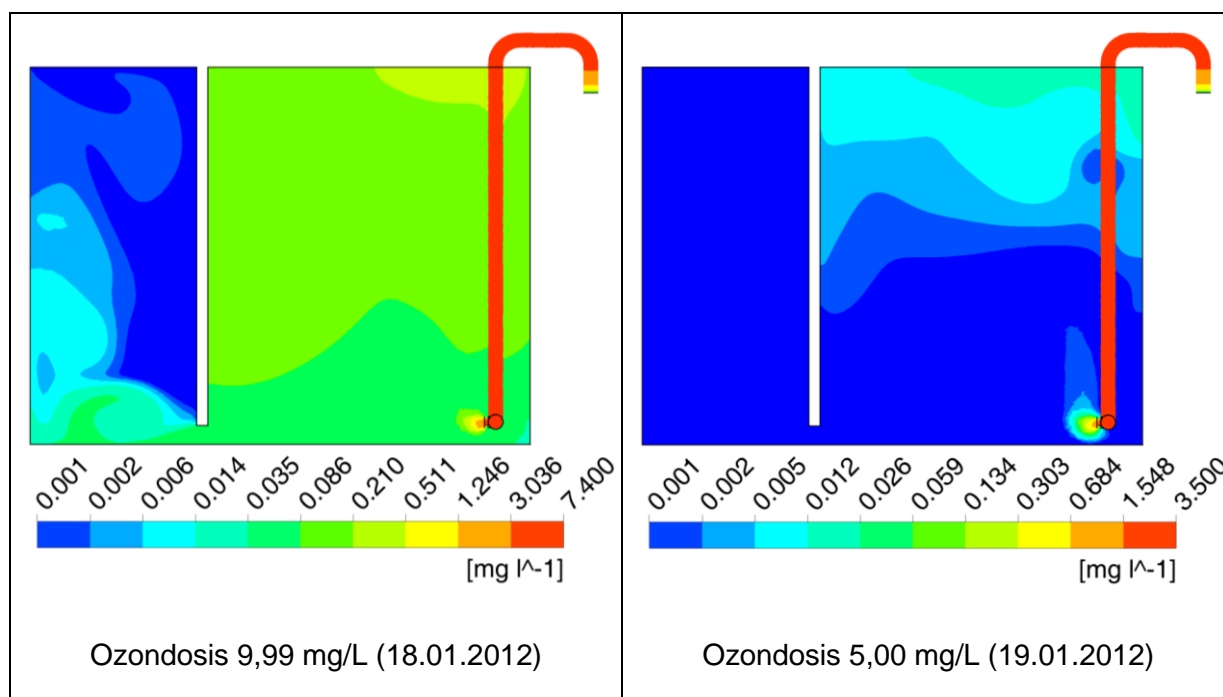


Bild 5-73: Restozonprofil-gelöst der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, $Y = 1.100 \text{ mm}$)

Bei der Draufsicht auf das Reaktorbecken (s. Bild 5-74) in beiden Höhen der Probenahmestellen wird deutlich, dass die Restozonprofile von drei Öffnungen nach rechts weisen und von einer nach links. Dies lässt sich mit der unsymmetrischen Verbindung von Einlauf- und Verteilerrohr erklären. Die Konzentration an Restozon bei der höheren Ozondosis wird im

zweiten Kompartiment noch über die Höhe abgebaut, sodass in der Simulation nur 0,001 mg/L gelöstes Ozon im Ablauf vorhanden sind. Bei einer Ozondosis von 5 mg/L kommt es zu keinem Eintrag vom gelösten Restozon ins zweite Kompartiment und damit auch zu keinem gelöstem Ozon im Ablauf des Reaktorbeckens.

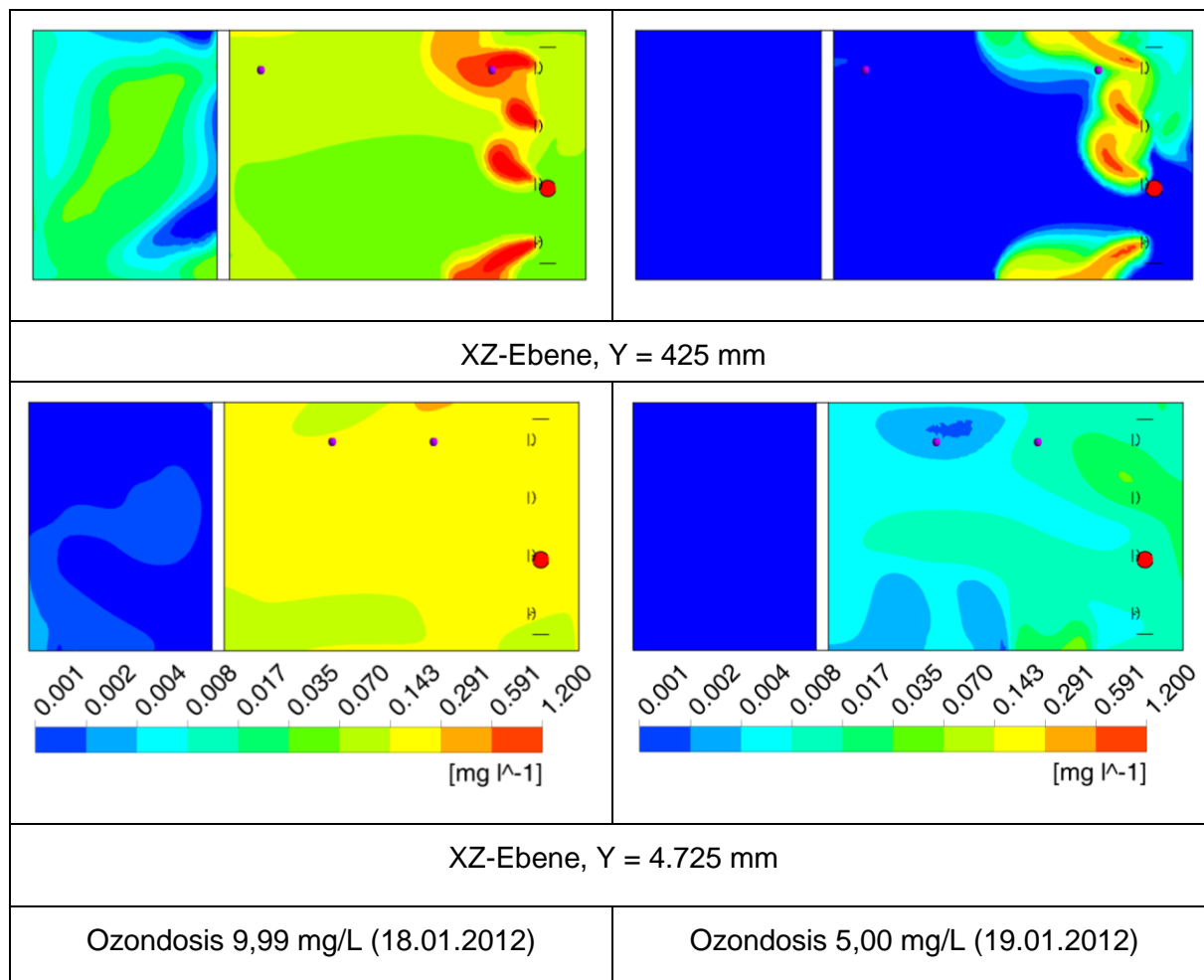


Bild 5-74: Restozonprofil-gelöst der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (Draufsicht)

In Bild 5-75 ist die Ozonkonzentration im Produktgas über den Beckenquerschnitt (XY-Ebene, Y = 2,525 m) dargestellt. Während bei der niedrigeren Ozondosis das Ozon nach dem Eintritt in das Becken über die Höhe übergeht und abreagiert, breitet sich bei der höheren das gasförmige Ozon mit dem Fließweg des Prozesswassers aus. Dabei kommt es zu einem sehr geringen Eintrag ins zweite Kompartiment.

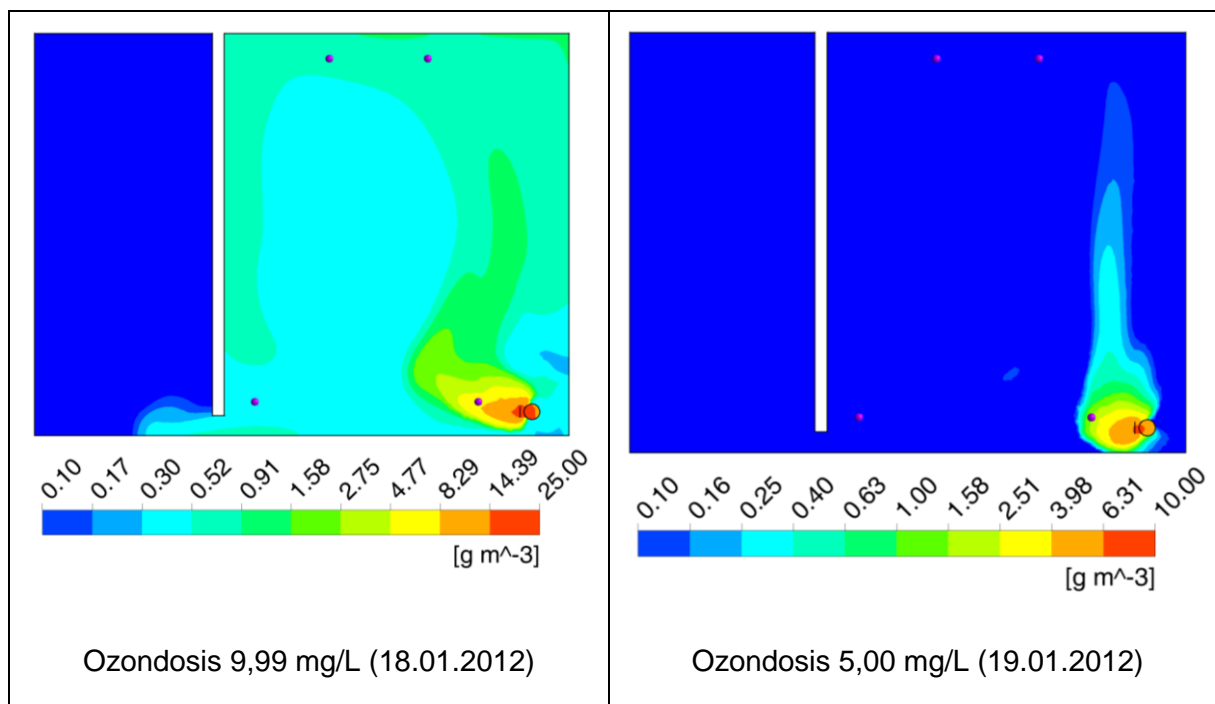


Bild 5-75: Ozonprofil Gasphase der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden (XY-Ebene, $Y = 2.525 \text{ mm}$)

In den Simulationen wird Diclofenac bei beiden Ozondosen noch im Einlaufrohr vollständig abgebaut, wie die XY-Darstellungsebene $Y = 1,1 \text{ m}$ in Anhang 5.3.1.5 zeigt. Da im realen Prozess anders als im Simulationsmodell an dieser Stelle des Einlaufrohrs bereits gelöstes Ozon vorliegt, sollte der Abbau in der Realität noch schneller möglich sein. Der vollständige Abbau wird durch die experimentellen Daten bis auf wenige Ausnahmen gestützt (s. Tabelle 5-20 und Tabelle 5-21).

Der Abbau von Metoprolol über die Beckenlänge ist in Bild 5-76 dargestellt. Bei der höheren Ozondosis wird Metoprolol noch im Einlaufrohr vollständig abgebaut. Bei der niedrigeren Dosis überschätzt das Simulationsmodell den Abbau von Metoprolol an den Probenahmestellen und Auslauf um ungefähr den Faktor 30. Die Seitenansicht (XY-Ebene, $Y = 2,525 \text{ m}$) zeigt im Reaktorbecken ein einheitliches Konzentrationsprofil von Metoprolol.

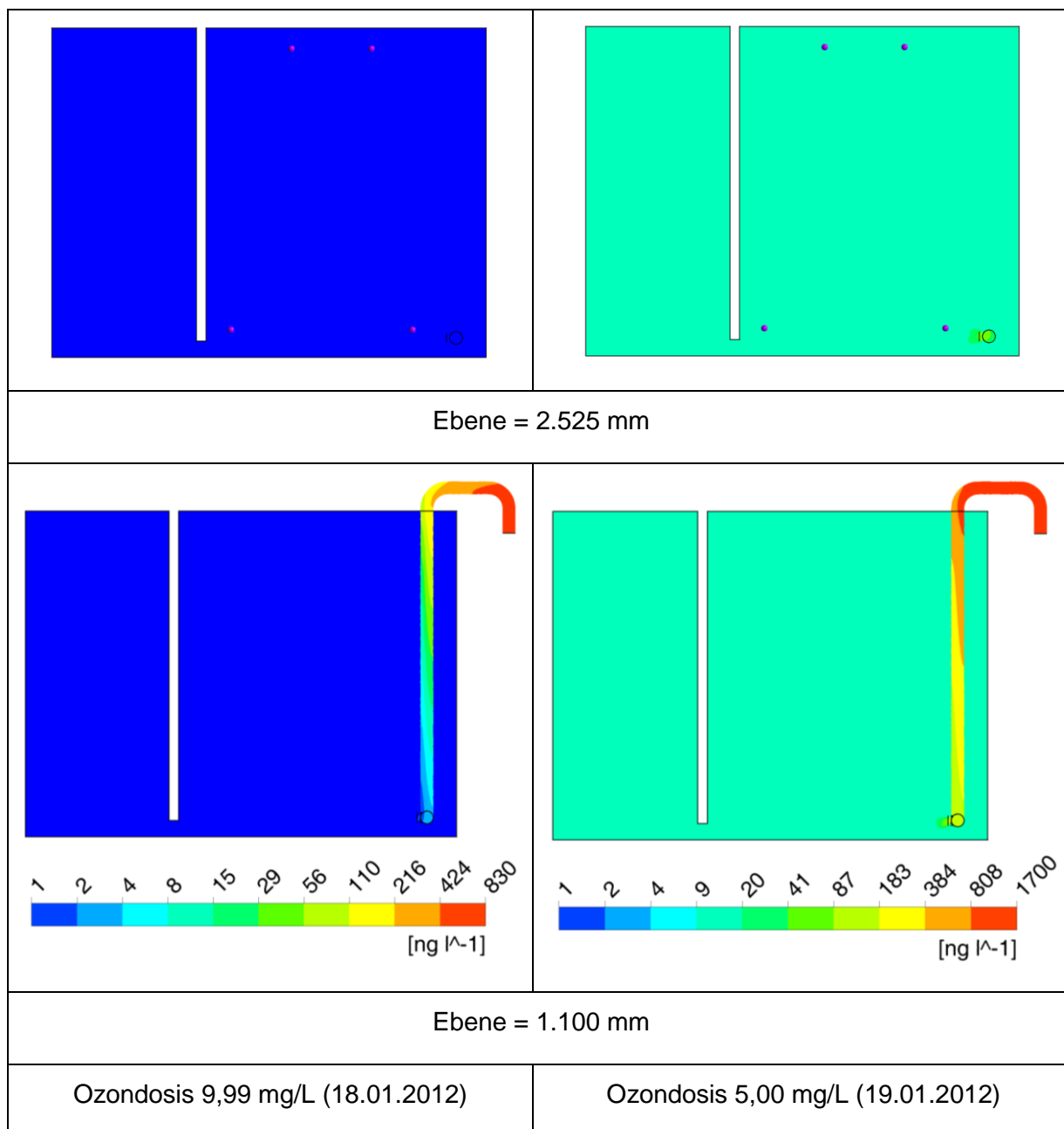


Bild 5-76: Metoprolol Konzentration der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden

In den Simulationen beider Ozondosen (s. Bild 5-77) wird 1-H-Benzotriazol, ein mit Ozon langsam reagierender Spurenstoff, nicht vollständig abgebaut. Bei der Ozondosis von 10 mg/L ergibt sich ein Abbau von 90 % (212 ng/L), was eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (92 %, 160 ng/L) zeigt. Die niedrige Dosis erzielt in der Simulation einen Abbau von 36 % (1.401 ng/L). Dieses Ergebnis unterschätzt die gemessene Analytik um 29 % (641 ng/L).

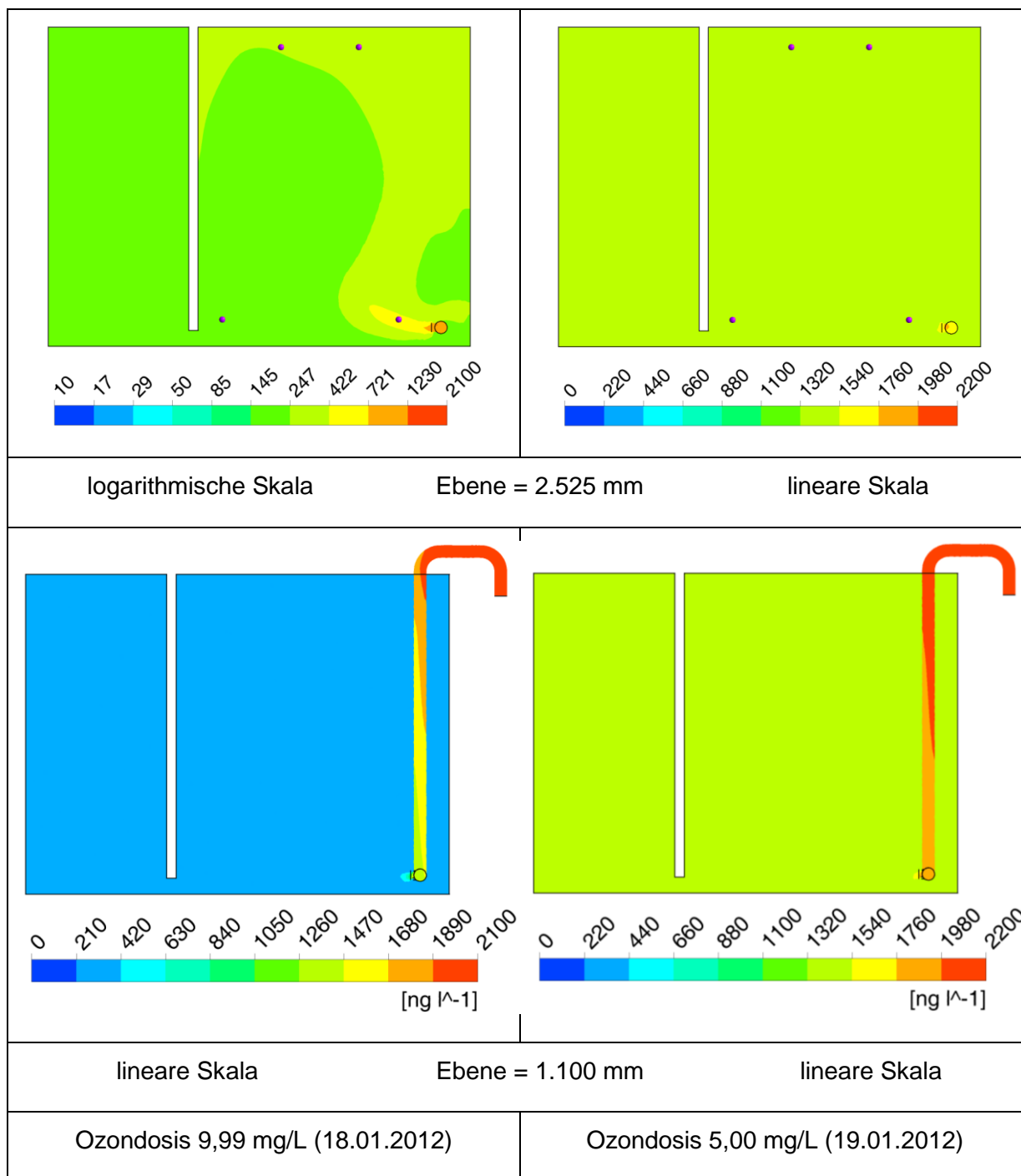


Bild 5-77: 1-H-Benzotriazol Konzentration der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden

In Tabelle 5-22 sind die Ergebnisse der Simulation und die experimentellen Prozessdaten gegenübergestellt. Die nachträgliche Volumenstrommessung des austretenden Gasstromes ergab einen Wert von 37,4 m³/h. Damit ergeben sich Eintragungseffizienzen, die 2,6 - 3,9 % unterhalb derer der Simulation liegen. Dies könnte - wie schon beim Diffusor - an einer trägeren Einstellung des Gleichgewichts im Gasraum liegen. Die Abbauraten der Spurenstoffe bezogen auf die Ablaufkonzentration zeigen bei einer Ozondosis von 10 mg/L eine

gute Übereinstimmung, bei 5 mg/L trifft dies nicht zu. Hier liegt der simulierte Abbau von Metoprolol über und der von 1*H*-Benzotriazol unter den experimentellen Werten.

Tabelle 5-22: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der KA Duisburg-Vierlinden - Injektorstraße

Vergleichsdaten	Einheit	Messwerte 18.01.12	Simulation 18.01.12	Messwerte 19.01.12	Simulation 19.01.12
Volumenstrom Abwasser	[m ³ /h]	99,4	99,4	100,3	100,3
Volumenstrom Produktgas	[m ³ /h]	6,7	6,7	6,0	6,0
Volumenstrom Offgas	[m ³ /h]	37,4	4,4	37,4	3,9
Temperatur	[°C]	11	20	11	20
DOC	[mg/L]	9,6	10,9	8,8	10,9
Ozoneintrag	[g/h]	993,1	993,1	501,8	501,7
Ozonaustrag	[g/h]	42,6	3,9	13,6	0,3
Eintragungseffizienz Ozon - gasseitig	[%]	95,7	99,6	97,3	99,9
Ozon gelöst im Ablauf	[mg/L]	0,00	0,00	0,00	0,00
Ozondosis	[mg/L]	9,99	9,99	5,00	5,00
verbrauchtes Ozon	[mg/L]	9,57	9,95	4,86	5,00
<i>Z</i> _{spez.}	[mg/mg]	1,04	0,92	0,57	0,46
Diclofenac	[%], [ng/L]	100 / < 10	100 / 0	99 / 28	100 / 0
Metoprolol	[%], [ng/L]	98 / 19	100 / 0	78 / 380	99 / 11
1 <i>H</i> -Benzotriazol	[%], [ng/L]	92 / 160	90 / 212	65 / 760	36 / 1.401

Tabelle 5-23 stellt die Ergebnisse der einzelnen Probenahmestellen für die Ozondosis von 10 mg/L gegenüber. Abweichungen von den Messergebnissen ergeben sich bei der Konzentration des gelösten Ozons an Probenahmestelle 4 und bei der 1*H*-Benzotriazol-Konzentration. Hier weicht der Abbau in der Simulation um ungefähr den Faktor 2 ab.

Tabelle 5-23: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der Probenahmestellen der Injektorstraße *Z*_{spez.} = 1,04 mgO₃/mgDOC

Vergleichsdaten	Einheit	Zulauf	P 1	P 2	P 3	P 4	Ablauf
Ozon gelöst – exp.	[mg/L]	0,0	0,418 – 0,839	0,114 – 0,157	0,141 – 0,166	0,358 – 0,521	0,00
Ozon gelöst – sim.	[mg/L]	0,000	1,163	0,207	0,153	0,103	0,001
Diclofenac – exp	[ng/L]	2.900	26	< 10	< 10	< 10	< 10
Diclofenac – sim	[ng/L]	2.900	0	0	0	0	0
Metoprolol – exp	[ng/L]	830	10	< 10	< 10	< 10	19
Metoprolol – sim	[ng/L]	830	0	0	0	0	0
1 <i>H</i> -Benzotriazol – exp	[ng/L]	2.100	100	100	110	110	160
1 <i>H</i> -Benzotriazol – sim	[ng/L]	2.100	531	259	249	236	212

Bei den Werten für die niedrigere Ozondosis, die in Tabelle 5-24 dargestellt sind, werden die experimentellen Ergebnisse der Simulation für die Ozon-Konzentration und den Abbau von Diclofenac gut wiedergegeben. Bei den Abbauraten von Metoprolol liegt das Simulationsmodell über und bei 1H-Benzotriazol unter den experimentellen Ergebnissen.

Tabelle 5-24: Vergleich von Mess- und Simulationsergebnissen der Probenahmestellen der Injektorstraße $z_{\text{spez.}} = 0,57 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$

Vergleichsdaten	Einheit	Zulauf	P 1	P2	P3	P4	Ablauf
Ozon gelöst – exp.	[mg/L]	0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00
Ozon gelöst – sim.	[mg/L]	0,0	0,014	0,013	0,002	0,001	0,000
Diclofenac – exp.	[ng/L]	2.300	< 10	< 10	< 10	< 10	28
Diclofenac – sim.	[ng/L]	2.300	0	0	0	0	0
Metoprolol – exp.	[ng/L]	1.700	360	340	360	330	380
Metoprolol – sim.	[ng/L]	1.700	12	11	11	11	11
1H-Benzotriazol – exp.	[ng/L]	2.200	710	680	660	630	760
1H-Benzotriazol – sim.	[ng/L]	2.200	1.409	1.408	1.405	1.404	1.401

Simulation der KA Duisburg-Vierlinden für die Auslegungswassermenge

Um den Einfluss der Ozondosis bei den für die Anlagenauslegung angesetzten Abwasservolumenstrom von 200 m³/h auf die Eintragseffizienz und den Spurenstoffabbau zu ermitteln, werden Simulationen mit 5, 7 und 10 mg/L sowohl für die Diffusor- als auch für die Injektorstraße durchgeführt. Da in der Diffusorstraße keine gleichmäßige Zufuhr des Produktgases über die Diffusorstränge erfolgt, werden diese und die Ozonkonzentrationen im Produktgas auf Grundlage bestehender Realdaten dieser Reaktorstraße angepasst. Die Konzentrationen der Spurenstoffe werden aus gerundeten Daten der Analytik übernommen.

In Anhang 5.3.1.6 sind die Ergebnisse der Simulationsstudie für die Diffusorstraße zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass mit steigender Konzentration die Eintragseffizienz sinkt. Dies bedeutet einen Anstieg der Ozonkonzentration im austretenden Gasstrom und damit ein größerer Ozonmassenstrom, der nicht in die Flüssigphase übergeht. Da Diclofenac bereits bei einer Ozondosis von 5 mg/L zu 99 % abgebaut ist, ist aus Sicht der Energieeffizienz eine weitere Zugabe von Ozon unrentabel. Beim Spurenstoff Metoprolol kann allerdings durch Erhöhung der Ozondosis auf 10 mg/L ein fast vollständiger Abbau (98 %) erreicht werden. Der Abbau im realen Prozess hängt bei den Spurenstoffen natürlich von Temperatur (Metoprolol ebenfalls pH-Wert) ab, die sich auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auswirken.

Die Ergebnisse der Simulationsstudie für die Injektorstraße sind in Anhang 5.3.1.7 aufgeführt. Durch die geringe Blasengröße werden beim Injektor niedrige Ozonkonzentrationen im austretenden Gasstrom und damit hohe Eintragungseffizienzen erreicht. Dadurch werden sowohl Diclofenac als auch Metoprolol bei einer Ozondosis von 5 mg/L in der Simulation nahezu vollständig abgebaut. Diese Tendenz lässt sich bei den experimentellen Daten von Metoprolol nicht ganz erkennen. Da der Dissoziationsgrad und damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Metoprolols mit dem pH-Wert ansteigen, ist neben Temperatur, DOC, Ozondosis und Radikalfänger die Abbaurate von diesem Einflussfaktor stark abhängig.

5.3.1.4 Fazit

Insgesamt zeigt das Simulationsmodell für alle drei Kläranlagen eine gute Übereinstimmung mit den analytisch bestimmten Ergebnissen für den Spurenstoffabbau und die Eintragungseffizienz. Hinsichtlich des Injektors können Maßnahmen zur Optimierung der Herangehensweise zur Modellierung des Ozoneintrags bezüglich einer besseren Abbildung des Eintragsrohres und des damit einhergehenden Spurenstoffabbaus ergriffen werden, da bei dieser Technik die Prozesse nicht so präzise abgebildet werden können, wie bei der Diffusortechnik.

Die Güte eines derartigen Simulationswerkzeuges wird dabei aber immer von der Genauigkeit der gegebenen Eingangsparameter und der Abbildung des Reaktors (dem Bilanzraum) abhängen. Für die Darstellung des Spurenstoffabbaus ist das Zehrungsverhalten der organischen Wasserinhaltsstoffe entscheidend. Daher sollte für eine hohe Güte der Simulation das Abwasser hinsichtlich der Einflussfaktoren für die Ozonzehrung (Ozondosis, DOC, pH-Wert, Temperatur) hinreichend genau beschrieben werden, um die fiktiven Komponenten in der Reaktionsparameteranpassung für Tages-/Wochen-/Jahresschwankungen ermitteln zu können. Wenn dies der Fall ist, wird für die Simulation eines frei wählbaren Spurenstoffes die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon benötigt, die entweder aus Literaturdaten oder durch Labormessungen ermittelt werden kann.

Für eine weitere Verbesserung des Simulationsmodells wäre es wünschenswert, diese Daten abhängig von Einflussfaktoren zu ermitteln, da die derzeitigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Spurenstoffe bei 20°C ermittelt werden. Für die Darstellung von Spurenstoffen, die mit Ozon nur sehr langsam reagieren, aber über den radikalischen Reaktionsweg einen Abbau erfahren, sollte das Simulationsmodell um die Bildung und die Reaktion mit OH-Radikalen erweitert werden.

Trotz der Schwierigkeit des schwankenden Tagesganges und der sich damit ändernden Verweilzeit und Strömungsverhältnisse lassen sich für die Reaktoren, die in ihrer Ausführung Unterschiede aufweisen, folgende Punkte festhalten:

KA Schwerte

Durch die starke Geschwindigkeitszunahme des Wasservolumenstroms vor den Ablaufleitungen der begasten Behälter, der Position und Höhe der Diffusoren genau auf Unterkante der Leitungen kommt es zu einem Mitriss sowohl von gelösten als auch gasförmigen Ozon in den nächsten unbegasten Behälter. Eine Erhöhung der Diffusoren und Drehung der Diffusoranordnung, sodass kein Diffusor direkt vor einer Ablaufleitung installiert ist, könnte bei diesem Reaktortyp zu einer Verbesserung führen. Bei einem niedrigeren Prozessgasfluss in einem Behälter wäre hier die Abschaltung des Diffusors vor der Ablaufleitung von Vorteil, da einerseits die restlichen Diffusoren optimal mit Prozessgas beaufschlagt werden können und andererseits ein Mitriss von Ozon vermindert werden könnte. Auf Grund der Verdünnung des Abwassers durch Rezirkulation und des insgesamt niedrigen pH-Wertes (im Vergleich zu den Abläufen der anderen Kläranlagen) und des dadurch langsameren Ozonzerfalles muss im Vergleich zu den anderen Kläranlagen immer eine längere Verweilzeit eingeplant werden.

KA Bad Sassendorf

Aufgrund des stark schwankenden Tagesganges kommt es gerade bei niedrigen Volumenströmen im Bereich des Einlaufes zu einer Anhaftung der Strömung an der Wand. Dadurch kommt es teils zu einer Kurzschlussströmung im ersten Kompartiment, die an den Diffusoren vorbeifließt, und zu einer unzureichenden Durchmischung führt, so dass Prozesswassermoleküle nicht genügend mit gelöstem Ozon in Kontakt treten. Hier könnte die Installation eines Leitbleches an der Einlaufwand oder eine gleichmäßigere Einbringung des Prozesswassers über den Querschnitt des ersten Kompartiments Abhilfe schaffen. Ebenso könnte eine Begasung im dritten Kompartiment, wodurch das Prozesswasser nochmals durchmischt und mit dem Ozon in Kontakt gebracht wird, zu einer Verbesserung der Spurenstoffelimination beitragen.

KA Duisburg-Vierlinden - Diffusorstraße

Durch den direkten Eintrag des Prozesswassers gegen die Wand legen die simulierten Ergebnisse auch eine mögliche Strömung an der Einlaufwand und Boden entlang ins zweite Kompartiment nahe, die dadurch nur unzureichend mit dem gelösten Ozon in Kontakt tritt. Es ist angedacht, diese Maßnahme in einem Folgeprojekt ggf. zu untersuchen.

KA Duisburg-Vierlinden - Injektorstraße

Durch die steigenden Strömungsgeschwindigkeiten am Austritt des Eintragssystems, die das Prozesswasser mit Erhöhung des Volumenstroms erfährt, überwiegt der Impuls in die Beckenmitte gegenüber dem Auftrieb der Gasblasen. Nur bei sehr großen Durchflussmengen könnten geringe Ozon-Restkonzentrationen in das zweite Kompartiment gelangen. Der Einsatz von Leitblechen an Boden, unterströmten Wehren oder ein verändertes Design der Prozesswassereinleitung in das Becken kann zu einer verbesserten Ausnutzung des Beckenvolumens führen. Somit würde die Verweilzeitverteilung günstig beeinflusst und der Abbau an Restozon könnte erhöht werden.

5.3.2 SIMBA-Simulation des Rezirkulationsbetriebes

Für die Simulation des Rezirkulationsbetriebes bei Pulveraktivkohledosierung wurde in der ersten Projektlaufphase ein mathematisches Modell auf Basis des international etablierten Activated Sludge Model No. 3 [ASM3, Gujer et al. 1999] der International Water Association entwickelt. Anhand des Simulationsmodells wurden in detaillierten Szenariorechnungen u. a. verschiedene Strategien getestet, den Rücklaufschlammvolumenstrom im dynamischen Rezirkulationsbetrieb bei Pulveraktivkohledosierung zu steuern. Neben der Abbildung des Feststoffgehaltes und wesentlicher biochemischer Abwasserparameter (u.a. CSB, TN, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) gelang es zudem, gemessene Eliminationsraten von ausgewählten Spurenstoffen wie Diclofenac, Sulfamethoxazol und Iopamidol, im Simulationsmodell dynamisch nachzubilden. Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse findet sich im Abschlussbericht der ersten Phase [ARGE, 2011]. Die Darstellung der stoffbezogenen Eliminationsleistung erfolgte sowohl in der praktischen Versuchseinstellung als auch im Simulationsmodell anhand von 24h-Mischproben. In den meisten Forschungsvorhaben erfolgt die Darstellung der Eliminationsleistung anhand von 24h-Mischproben, die für den Zulauf und den Ablauf (hier oft auch um die hydraulische Aufenthaltszeit zeitversetzt) der ARA entnommen werden. Majewsky et al. (2011) haben in der Zwischenzeit jedoch auch erkannt, dass diese Strategie zu fehlerhaften Annahmen und sogar negativen Eliminationsraten führen kann. Verantwortlich für das Problem bei dieser Art der Probenahme sind variable Tagesgänge und die Tatsache, dass die hydraulische Aufenthaltszeit eines realen Reaktors nicht mit der theoretischen Aufenthaltszeit idealer Reaktoren übereinstimmt. Zur Ermittlung einer verfeinerten Probenahmestrategie müssen daher Kenntnisse über die mögliche Aufenthaltsverteilung von Spurenstoffen in Kläranlagen gewonnen werden. Diese liegen zurzeit jedoch noch nicht vor. Mittels der dynamischen Simulation sollte daher anhand von theoretischen Lastfällen aufgezeigt werden, unter welchen Randbedingungen es zu Ungenauigkeiten bei der Darstellung der Eliminationsleistung von Mikroverunreinigungen kommen kann.

Aufenthaltszeitverteilung in idealen und realen Reaktoren

Ideale Reaktoren sind Modellsysteme, für die die darin ablaufenden Transport- und Durchmischungsprozesse genau definiert sind. Sie dienen zur Abbildung realer Reaktoren, da sie besonders einfach mathematisch beschrieben werden können. Reale Reaktoren weichen jedoch in ihrem Verhalten immer von idealen Reaktoren ab und befinden sich im Hinblick auf Durchmischungsprozesse zwischen Rührkessel- und Röhrenreaktoren. Diese beiden idealen Reaktoren bilden die Extreme in Bezug auf die Durchmischung. Der Rührkesselreaktor zeichnet sich durch vollständige Durchmischung aus, wodurch Zulaufkonzentrationsspitzen unmittelbar im Ablauf wiederzufinden sind. Im Gegensatz dazu findet im Röhrenreaktor, der

einer Kette von unendlich vielen, unendlich kleinen Rührkesseln entspricht, nur quer zur Fließrichtung eine vollständige Durchmischung statt und die Aufenthaltszeit entspricht der theoretischen hydraulischen Aufenthaltszeit. Bild 5-78 zeigt die hydraulischen Eigenschaften von idealen Reaktoren infolge eines Konzentrationspeaks im Zulauf. So wie die abgebildeten Rührkesselkaskaden (2 - 8 Rührkessel) haben auch reale Reaktoren hydraulische Eigenschaften, die zwischen denen der idealen Reaktoren liegen [AWWARF, 1996].

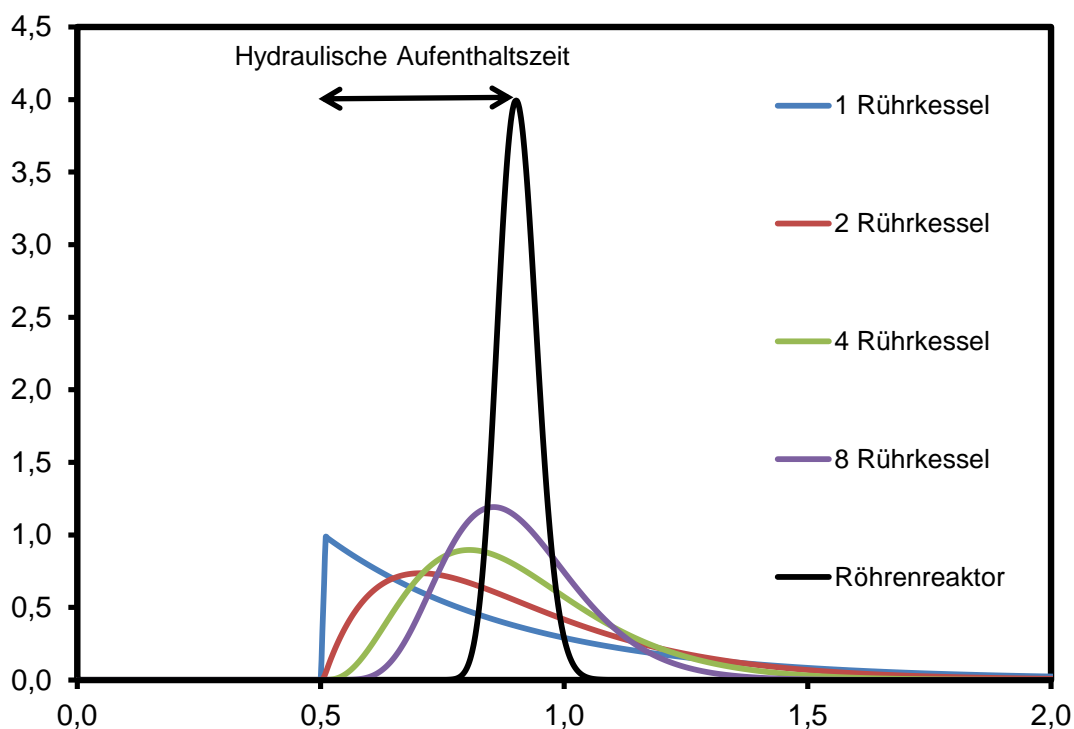


Bild 5-78: Aufenthaltszeitverteilung idealer Reaktoren infolge eines Konzentrationspeaks im Zulauf zum Zeitpunkt 0,5

Die Belebungsbecken der KA Schwerte bestehen im Simulationsmodell, welches in der ersten Projektphase entwickelt und kalibriert wurde, aus sieben Rührkesseln pro Straße (s. Bild 5-79) und weichen damit im hydraulischen Verhalten von den idealen Reaktoren ab. Zur Bestimmung der Aufenthaltszeitverteilung von Spurenstoffen in der Kläranlage Schwerte wird eine Simulation mit dem Simulationssystem Simba/Matlab/Simulink durchgeführt. Dazu wird das Modell aus der Phase 1 verwendet.

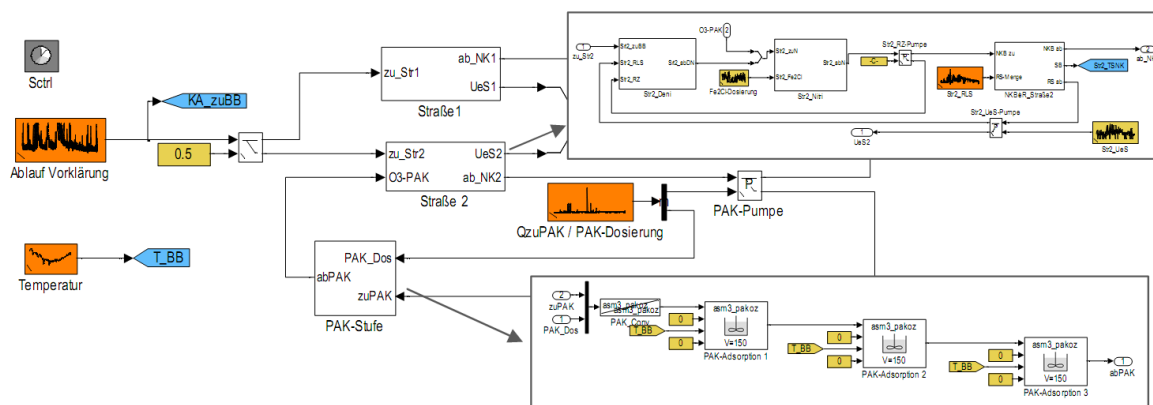


Bild 5-79: Modell der KA Schwerte aus Phase 1

Der Konzentrationsverlauf eines Inertstoffes im Ablauf der Kläranlage wird neben der Anzahl an Rührkesseln auch vom Tagesgang der Stoffkonzentration im Zulauf beeinflusst. Genaue Tagesgänge von Spurenstoffen sind bisher kaum bekannt, aber viele Stoffkonzentrationen unterliegen starken Variationen und können daher als Konzentrationspeak in Kläranlagenzulaufen gemessen werden. Daneben gibt es eine Vielzahl an Spurenstoffen, die über menschliche Ausscheidungen in das Abwasser gelangen und daher einen dem Urin-Tagesgang ähnlichen Verlauf aufweisen [Joss et al., 2005].

Mathematische Abbildung eines Spurenstofftagesganges

Für die Simulation der Aufenthaltszeitverteilung organischer Spurenstoffe werden Tagesgänge benötigt. Da keine ausreichenden Informationen über Tagesgänge von Spurenstoffen im Zulauf der KA Schwerte vorliegen, müssen realistische Zuflusskonzentrationen erzeugt werden. Das Szenario eines Konzentrationspeaks kann leicht abgebildet werden, während für die Erstellung eines dem Urin ähnlichen Tagesganges ein mathematisches Modell benötigt wird. Langergraber et al. (2008) und Dürrenmatt et al. (2011) haben ein Modell entwickelt, mit dem CSB-, TKN- und Phosphorkonzentrationen sowie Volumenströme abgebildet werden können. Unter der Annahme, dass einige Spurenstoffe einen Tagesgang aufweisen, der parallel zum Stickstofftagesgang verläuft, können Spurenstoffkonzentrationen mit diesem Modell vorhergesagt werden. Dazu wird ein für die Anlage charakteristischer Stickstofftagesgang erzeugt und in einen für Spurenstoffe typischen Konzentrationsbereich verschoben.

Die Abbildung von Tagesgängen und Volumenströmen mit dem Modell von Langergraber et al. (2008) und Dürrenmatt et al. (2011) basiert auf anlagenspezifischen Zuflussdaten. Es werden der mittlere Trockenwetterzufluss Q_m , die mittleren CSB- (COD_m), Stickstoff- (TKN_m) und Phosphor- (TP_m) Konzentrationen, sowie die Einwohnergleichwerte der Anlage benötigt.

Für die Beschreibung des Fließmusters werden der minimale und maximale Durchfluss, Q_{\min} und Q_{\max} , sowie deren Eintrittszeiten, t_{\min} und t_{\max} , benötigt. Q_{\min} und Q_{\max} werden durch die Formparameter $f_{Q,\min}$ und $f_{Q,\max}$ beschrieben, die in Abhängigkeit der Einwohnergleichwerte zwischen 0,1 und 0,8 bzw. 1,1 und 1,7 liegen. t_{\min} und t_{\max} sind ebenfalls von den Einwohnergleichwerten abhängig und liegen zwischen 2 und 7 bzw. 10 und 14 h. Die Dynamik im Stickstofftagesgang wird durch die Parameter $f_{N,\max}$, $f_{\min,U}$, Δt_{N1} und Δt_{N2} beschrieben.

Die Tagesgänge ergeben sich aus der Summe verschiedener Abwasserströme (Fremdwasser Q_{inf} , Stickstoffreiches Abwasser Q_u und häusliches Abwasser Q_d). Die Berechnung der einzelnen Abwasserströme erfolgt anhand der Fourier Reihen zweiter Ordnung. Für den Durchfluss ergeben diese sich zu:

$$Q_{\text{inf}}(t) = Q_{\text{inf}} = \text{const.}$$

$$Q_u(t) = Q_u + a_1 \cdot \sin(\omega t) + a_2 \cdot \cos(\omega t) + a_3 \cdot \sin(2\omega t) + a_4 \cdot \cos(2\omega t) \quad (1)$$

$$Q_d(t) = Q_d + b_1 \cdot \sin(\omega t) + b_2 \cdot \cos(\omega t) + b_3 \cdot \sin(2\omega t) + b_4 \cdot \cos(2\omega t)$$

mit:

$$\omega = \frac{2\pi}{T}; T = 1 \text{ Tag}$$

$$a_1 \dots a_4, b_1 \dots b_4 = \text{konstante Parameter}$$

Der aus drei Teilströmen aufsummierte Zuflussvolumenstrom der KA Schwerte ist in Bild 5-80 dargestellt.

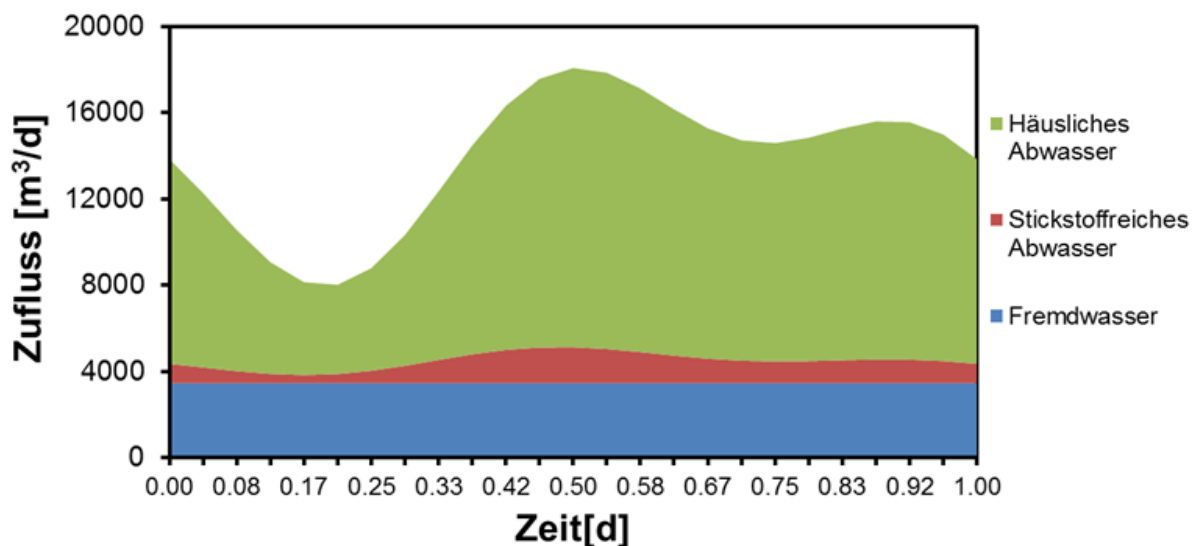


Bild 5-80: Modellierter Zuflussvolumenstrom nach der Methode von Dürrenmatt et al. (2011)

Bild 5-81 zeigt den simulierten Tagesgang eines Spurenstoffs, mit parallelem Verlauf zum Stickstofftagesgang.

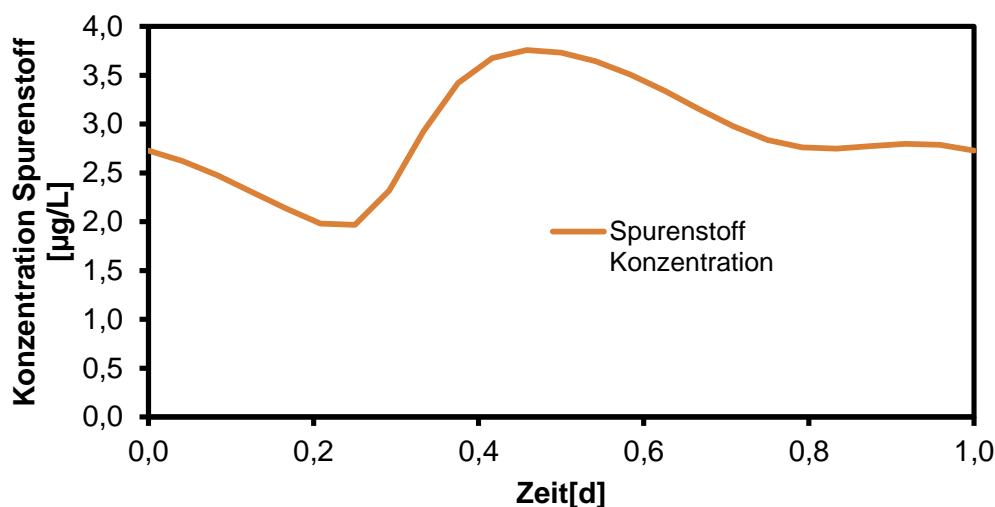


Bild 5-81: Modellierter Tagesgang eines Spurenstoffs

Simulation verschiedener Probenahmeszenarien

Die Art der Probenahme hat einen großen Einfluss auf die Aussagekraft der Eliminationsraten von Spurenstoffen in Kläranlagen. Da die hydraulische Aufenthaltszeit in einer Kläranlage nicht der theoretischen hydraulischen Aufenthaltszeit entspricht und eine Stoffmenge, die über 24 h im Zulauf gemessen wird, länger als einen Tag im Ablauf festgestellt werden kann, können 24 h-Mischproben im Ablauf zu fehlerhaften Schlussfolgerungen führen. Zur Entwicklung verfeinerter Probenahmestrategien wurden verschiedene Szenarien simuliert.

Szenario 1:

Die Spurenstoffkonzentration steigt im Zulauf zwischen 7 und 8 Uhr rapide an und fällt danach wieder stark ab (s. Bild 5-82). In der 24 h-Mischprobe im Zulauf von 7 - 7 Uhr wird die gesamte Spurenstoffmenge erfasst. Die Art der Probenahme im Ablauf wird so variiert, dass ein möglichst großer Anteil des Spurenstoffs aus dem Zulauf wiedergefunden wird. In Variante a) findet zeitgleich zur Probenahme im Zulauf die Probenahme (24 h-Mischprobe) im Ablauf statt. Eine Verschiebung der Ablaufprobenahme (24 h-Mischprobe) um die theoretische hydraulische Aufenthaltszeit (27 Stunden) wird in Variante b) getestet. Die Varianten c) und d) sehen eine 48 bzw. 72 h-Mischprobe vor, die zeitgleich mit der Zulaufprobenahme beginnt.

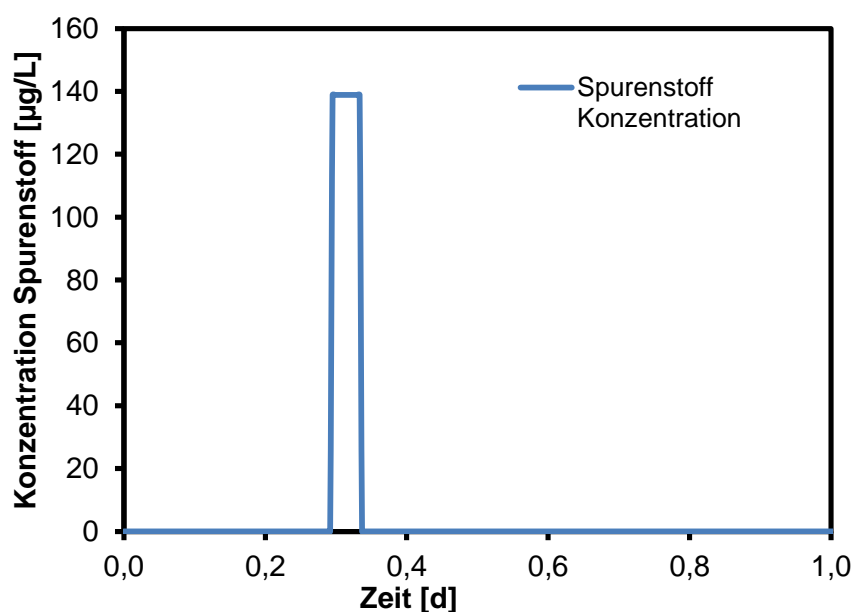


Bild 5-82: Spurenstoffkonzentration im Zulauf für Szenario 1

Die Simulationsergebnisse von Szenario 1 (s. Bild 5-83 und Bild 5-84) zeigen die Aufenthaltszeitverteilungen von Spurenstoffen in Straße 1 und 2 der KA Schwerte. Die verschiedenen Probenahmezeiträume sind farblich gekennzeichnet. Deutlich wird, dass eine Verschiebung um die theoretische Aufenthaltszeit bei der Ablaufprobenahme (Variante b) zu Unsicherheiten führen kann, da die Konzentrationsspitze auf diese Weise nicht getroffen wird. Bei Variante a) liegt die Konzentrationsspitze auf beiden Straßen innerhalb des Probenahmezeitraums, aber ein Großteil des Spurenstoffs kann erst zu späteren Zeitpunkten im Ablauf festgestellt werden. Die Varianten c) und d) berücksichtigen auf beiden Straßen die Konzentrationsspitzen und führen aufgrund der längeren Probenahmezeiträume zu einer größeren Wiederfindungsrate des Spurenstoffs im Ablauf der Anlage. Die Wiederfindungsraten des Spurenstoffs bei den verschiedenen Probenahmestrategien sind in Tabelle 5-25 und Tabelle 5-26 zusammengefasst.

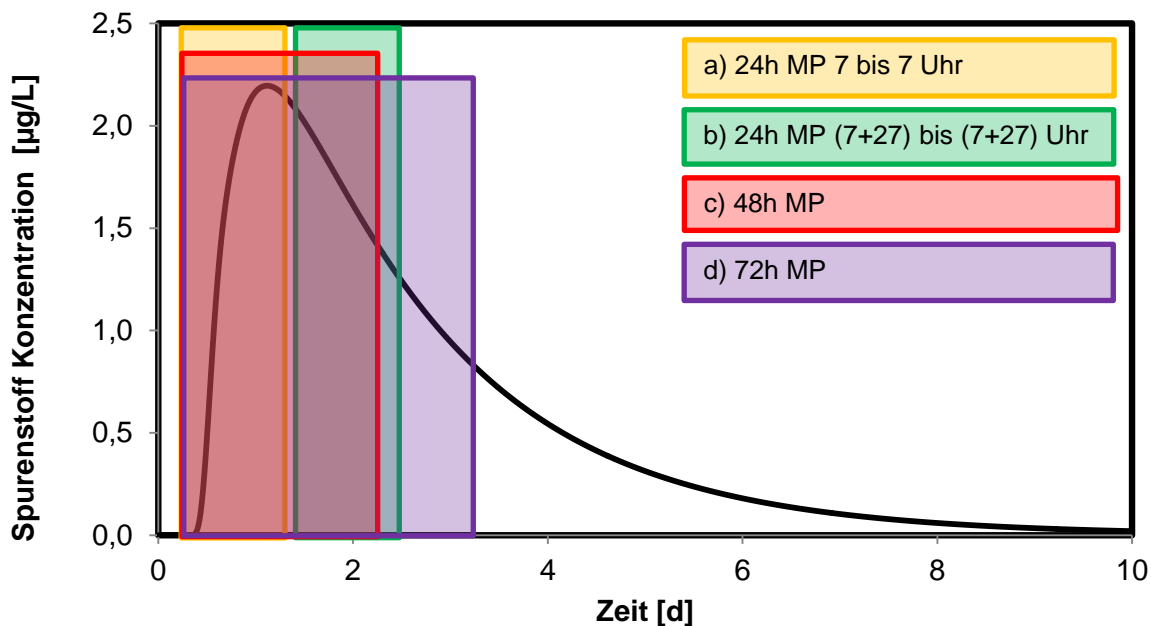


Bild 5-83: Aufenthaltszeitverteilung von Spurenstoffen infolge eines Peak-Ereignisses im Zulauf von Straße 1 und Probenahmevarianten a) bis d)

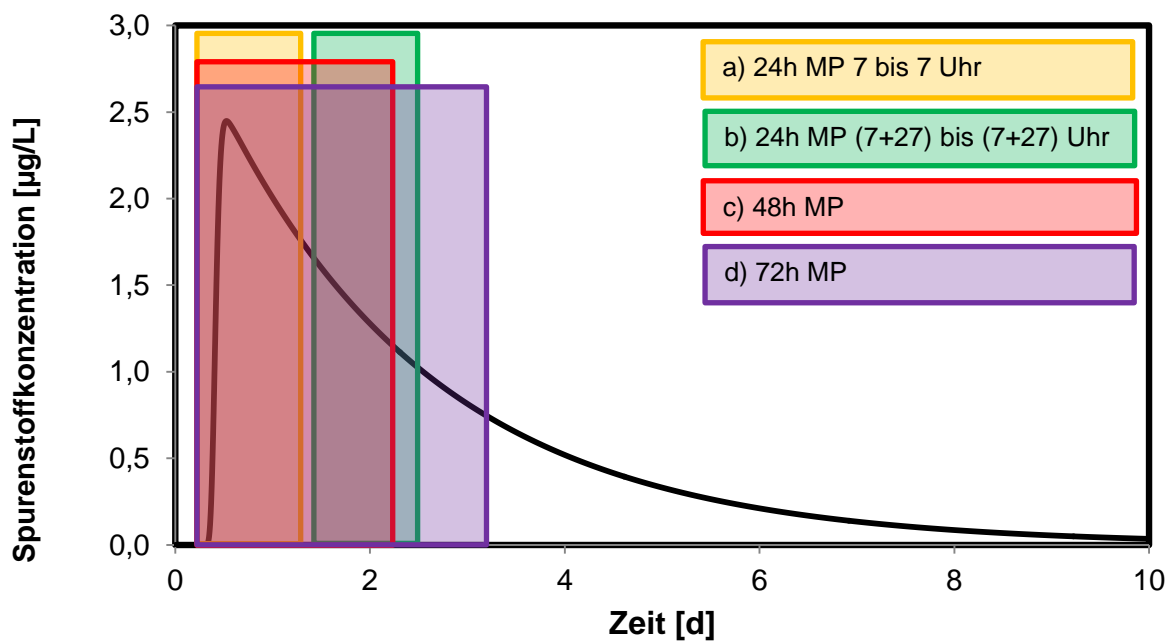


Bild 5-84: Aufenthaltszeitverteilung von Spurenstoffen infolge eines Peak-Ereignisses im Zulauf von Straße 2 und Probenahmevarianten a) bis d)

Tabelle 5-25: Wiederfindungsraten von Spurenstoffen bei verschiedenen Probenahmestrategien im Ablauf von Straße 1

	Zulauf [g]	Ablauf [g]	Wiederfindungsrate [%]
a) 24h MP 7 bis 7 Uhr	40,00	10,04	25,09
b) 24 h-MP verschoben um Aufenthaltszeit	40,00	11,42	28,56
c) 48 h-MP	40,00	22,10	55,24
d) 72 h MP	40,00	29,35	73,37

Tabelle 5-26: Wiederfindungsraten von Spurenstoffen bei verschiedenen Probenahmestrategien im Ablauf von Straße 2

	Zulauf [g]	Ablauf [g]	Wiederfindungsrate [%]
a) 24 h 7 bis 7 Uhr	40,00	12,76	31,90
b) 24 h-MP verschoben um Aufenthaltszeit	40,00	9,07	22,68
c) 48 h-MP	40,00	22,34	55,86
d) 72 h-MP	40,00	28,45	71,13

Bild 5-85 und Bild 5-86 zeigen, welcher Anteil des Spurenstoffs zu verschiedenen Zeitpunkten den Ablauf passiert hat. Es wird deutlich, dass die Spurenstoffmenge aus einem Zulauftag erst nach ca. einer Woche die Anlage vollständig verlässt.

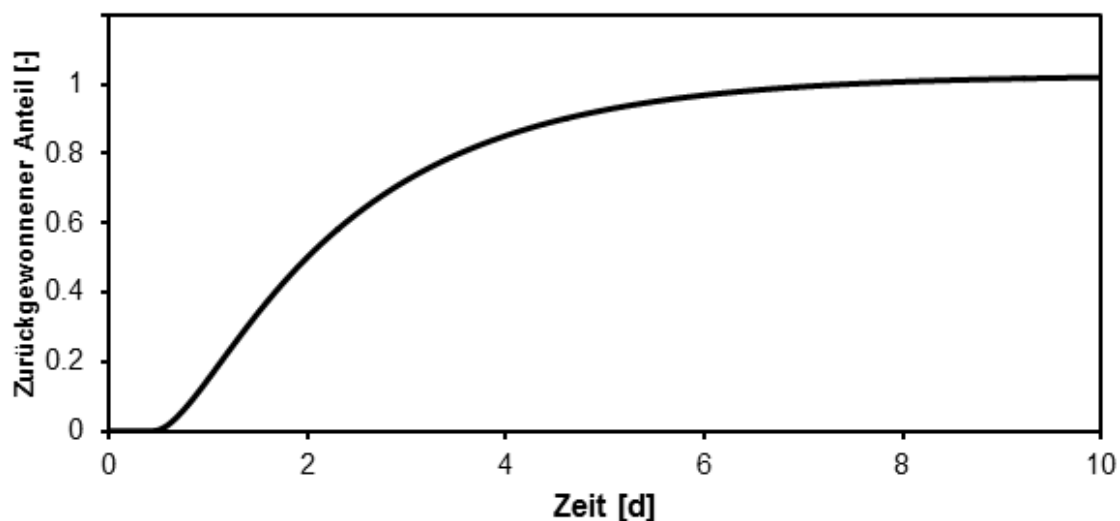


Bild 5-85: Kumulierter Anteil der Spurenstoffmenge im Ablauf der Straße 1 aus einem Peak-Ereignis im Zulauf

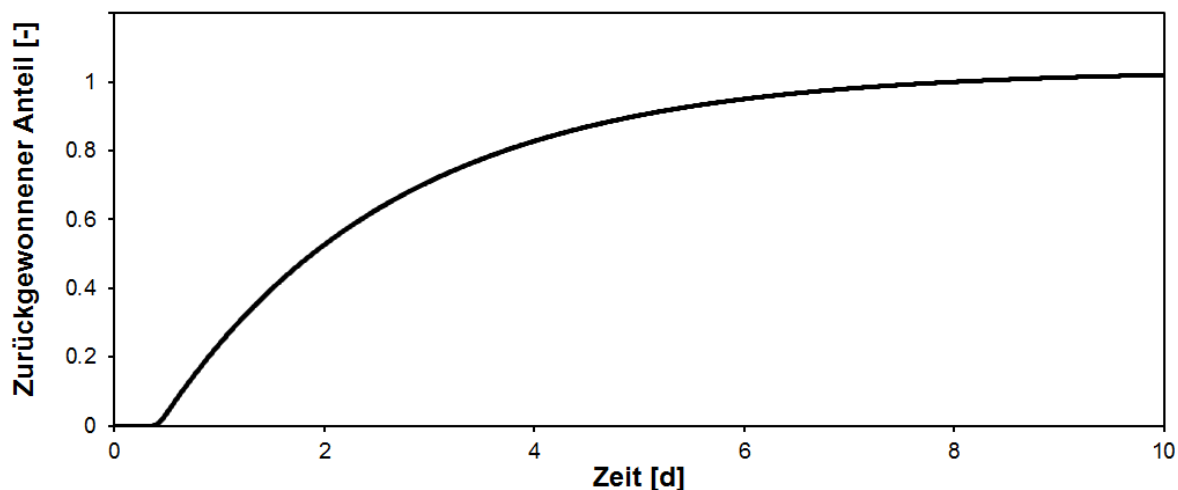


Bild 5-86: Kumulierter Anteil der Spurenstoffmenge im Ablauf der Straße 2 aus einem Peak-Ereignis im Zulauf

Szenario 2:

Der Spurenstoff weist einen täglich wiederkehrenden, zum Stickstoff parallelen Tagesgang im Zulauf der Kläranlage auf. Die Zulaufprobenahme findet wie in Szenario 1 von 7 - 7 Uhr als 24 h-Mischprobe statt. Im Ablauf wird die Probenahme wie in Szenario 1 mit den Varianten a) bis d) durchgeführt.

Die Ergebnisse in Bild 5-87 und Bild 5-88 zeigen die simulierten Konzentrationsverläufe im Zu- und Ablauf von Straße 1 und Straße 2. Auffällig ist, dass sich hier im Vergleich zu Szenario 1 eine fast konstante Ablaufkonzentration einstellt. Auch die Analyse der verschiedenen Probenahmestrategien weist deutliche Unterschiede zu Szenario 1 auf. Die Ergebnisse der Wiederfindungsraten bei den verschiedenen Probenahmevarianten sind in Tabelle 5-27 und Tabelle 5-28 dargestellt. Hier werden schon bei den 24 h-Mischproben fast 100 % des Spurenstoffs im Ablauf wiedergefunden.

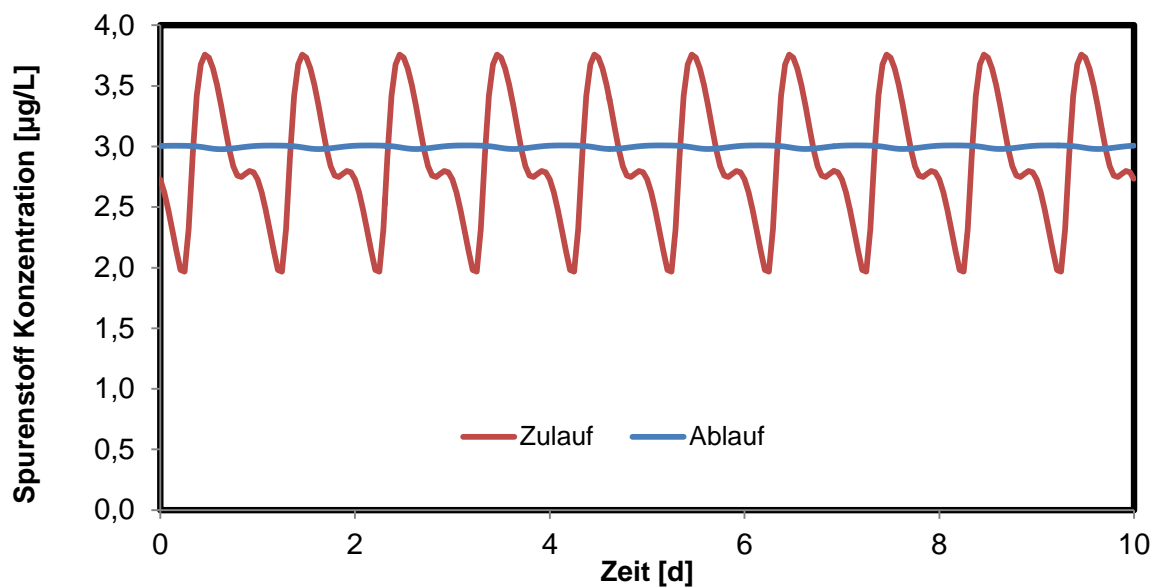


Bild 5-87: Konzentrationsverlauf im Zu- und Ablauf von Straße 1

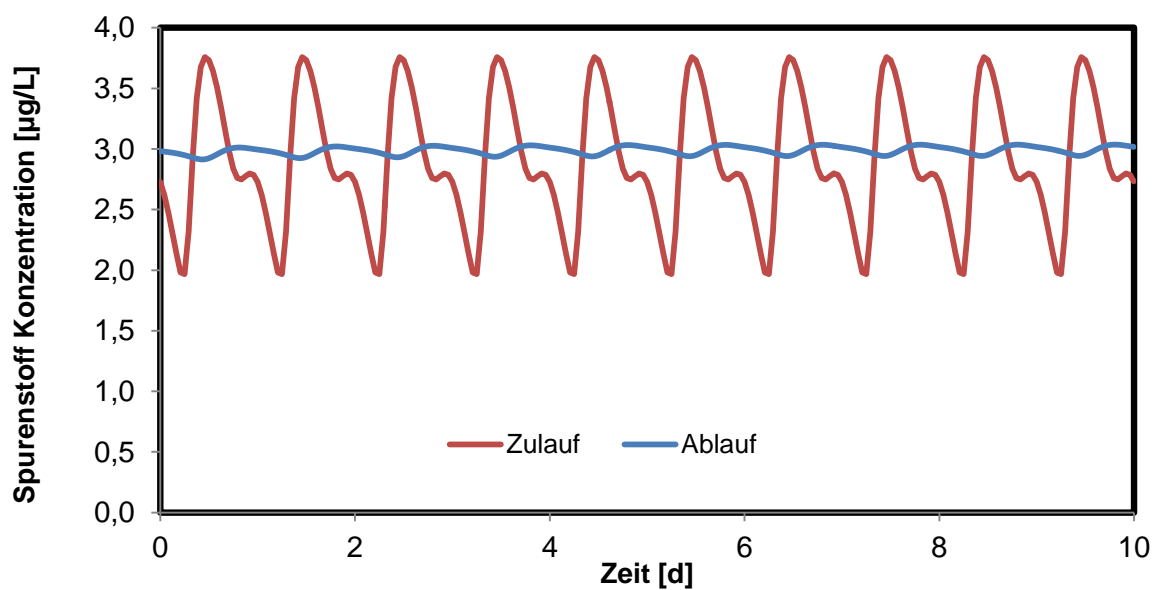


Bild 5-88: Konzentrationsverlauf im Zu- und Ablauf von Straße 2

Tabelle 5-27: Wiederfindungsraten im Ablauf von Straße 1

	Zulauf [g]	Ablauf [g]	Wiederfindungsrate [%]
24 h-MP 7 bis 7 Uhr	20,7	20,69	99,95
24 h-MP um Aufenthaltszeit verschoben	20,7	20,69	99,98
48 h-MP	20,7	20,69	99,98
72 h-MP	20,7	20,69	99,98

Tabelle 5-28: Wiederfindungsraten im Ablauf von Straße 2

	Zulauf [μg]	Ablauf [μg]	Wiederfindungsrate [%]
24 h-MP 7 bis 7 Uhr	20,7	20,5	99,1
24 h-MP um Aufenthaltszeit verschoben	20,7	20,6	99,5
48 h-MP	20,7	20,6	99,5
72 h-MP	20,7	20,6	99,5

Nach Majewsky et al. (2011) kann es zu Unsicherheiten bei der Darstellung von Spurenstoff-eliminationsraten kommen. Die hier durchgeführten Simulationsrechnungen für die KA Schwerte (Rührkesselkaskade) belegen diese Aussagen. Vor allem für inerte Stoffe, die stoßweise in die Kläranlage gelangen (wie in Szenario 1 simuliert), wäre eine breiter gefasste Probenahme mit 48 oder 72 h Mischproben sinnvoll, da in einer 24 h-Mischprobe im Ablauf nur ein geringer Anteil der zugehörigen Spurenstofffracht aus dem Zulauf wiedergefunden wird. Auch die Aussage, dass die theoretische hydraulische Aufenthaltszeit nur von geringem Nutzen bei der Probenahme von Spurenstoffen ist [Majewsky et al. 2011], konnte durch die Simulationsrechnungen für die KA Schwerte gestützt werden. Das Szenario 1 stellt einen möglichst ungünstigen Fall dar und soll in erster Linie einen weiteren Erklärungsansatz liefern, warum es - wie in der Literatur oft berichtet wird - zu negativen Eliminationsraten kommen kann. Man geht heute davon aus, dass der qualitative Konzentrationsverlauf von Arzneimittelwirkstoffen im Zulauf zur Kläranlage dem eines Urintagesgangs ähnelt. Dieser Konzentrationsverlauf kann mathematisch beschrieben werden. Wie in Szenario 2 dargestellt, kommt es hier nicht zu nennenswerten Ungenauigkeiten in der Darstellung der Eliminationsleistung.

5.4 Ergebnisse der hygienischen Untersuchungen

Viren aber auch Bakterien werden neben diffusen Quellen (z. B. Abschwemmungen von Feldern und Äckern) vor allem aus kommunalen Kläranlagen in die Oberflächengewässer eingetragen [Bosch, 1998; Pusch et al., 2005; van den Berg et al., 2005]. Da einige Oberflächengewässer nicht nur zur Trinkwassergewinnung, sondern auch zur Freizeitgestaltung genutzt werden, ist eine präventive Reduktion der mikrobiologischen Belastung der Oberflächengewässer von großer hygienischer und gesundheitlicher Relevanz. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden im Rahmen des Projekts Untersuchungen zur Hygienisierung des Abwassers mit Ozon und Pulveraktivkohle durchgeführt. Vor allem enterale humanpathogene Viren zeichnen sich durch eine hohe Infektiosität aus, so dass bereits wenige aufgenommene Viren genügen, um zu erkranken. Hinzu kommt, dass diese Viren sehr umweltresistent und -persistent sind, so dass in der kalten Jahreszeit die Viren im Wasser akkumulieren können. Im Detail konnte nachgewiesen werden, dass Viren bei Wassertemperaturen von 4-10°C mehrere Monate infektiös bleiben können. Steigen die Temperaturen über 12°C, reduziert sich auch die Anzahl der infektiösen Viren schnell. Bei einer Wassertemperatur von 25°C sind z. B. infektiöse Rotaviren nach 24 Stunden nicht mehr nachweisbar [Ansari et al., 1991; Bae and Schwab, 2008; Doultree et al., 1999; Guillot, 2010; Hunter, 2003; Schijven and de Roda Husman, 2005]. Die gängigen Desinfektionsverfahren (UV Licht, Chlor oder Ozon) sind zudem, je nach Virustyp, nur eingeschränkt effektiv, da die Viren spezielle Mechanismen entwickelt haben, um die Wirksamkeit von Desinfektionsmitteln zu reduzieren. So können z. B. Adenoviren, um DNA Schäden zu reparieren, das Enzymsystem der Wirtszelle nutzen [Engelbrecht et al., 1980; Harakeh and Butler, 1984; Thurston-Enriquez et al., 2003, 2005]. Bakterien sind dahingegen empfindlicher gegenüber den genannten Desinfektionsverfahren. Allerdings können sich die Bakterien, im Gegensatz zu den Viren, die zur Vermehrung geeignete Wirtszellen benötigen, bei einer Wassertemperatur von ca. 30°C vermehren [Lee, 2009]. Ein direkter Vergleich zweier Bakterienspezies (Enterokokken und *E. coli*) hat gezeigt, dass Umweltfaktoren wie z. B. eine erhöhte Salinität oder UV-Licht die Konzentration von *E. coli* stärker reduziert als die von Enterokokken [Bordalo et al. 2002].

Methoden

Aus der ersten Phase des Projektes ist bekannt, dass die Konzentration der Viren im Abwasser je nach Aufbereitungsschritt gering sein kann. Daher wurden für die Quantifizierung der Viren alle Proben, die nicht aus dem Zulauf genommen worden sind, mittels VIRADEL (virus adsorption and elution) -Methode (Filtration von 10 L/Probe) konzentriert. Für die Zulaufe der Kläranlagen reichten für die Konzentrationsbestimmung der Viren 50 mL Direktproben aus [Hamza et al., 2009]. Der MPN-Test zur Bestimmung der bakteriellen Konzentrationen wurde ohne vorherige Konzentrierung durchgeführt (DIN EN ISO 7899-1, DIN EN ISO 9308-3). Die Probenahmen fanden auf der KA Duisburg-Vierlinden vom 06.03. - 12.03.2013, auf der KA Bad Sassendorf vom 03.08. - 27.08.2012 und auf der KA Schwerte vom 07.03. - 28.03.2013 statt.

Nach der Konzentrierung der Wasserproben wurden die viralen Nukleinsäuren mit Hilfe eines kommerziellen Kits aus 200 µl konzentrierter Probe extrahiert. Spezifische Primer und Sonden (s. Tabelle 5-29) der jeweiligen enteralen humanpathogenen Viren wurden für die quantitative Untersuchung mittels qRT-PCR der Abwasserproben eingesetzt. Der MPN- (most probable number) Test zur Quantifizierung von *E. coli* und Enterokokken beruht auf der mikrobiologischen, kulturellen Umsetzung von 4-Methylumbelliferyl-β-D-Glucuronid (MUG) bzw. 4-Methylumbelliferyl-β-D-Glucosid (MUD) und ist sowohl für die Untersuchung von Abwasser als auch von Oberflächengewässern zugelassen.

Tabelle 5-29: Sequenzen der für die Detektion der enteralen Viren genutzten Primer und Sonden

Virus	Zielgen	Primer bzw. Sonde	Sequenz 5´-3´
humane Adenoviren	Hexon	AQ1	GCC ACG GTG GGG TTT CTA AAC TT
		AQ2	GCC CCA GTG GTC TTA CAT GCA CAT C
		Ad-Probe	tgc acc aga ccc ggg ctc agg tac tcc ga
humane Polyomaviren	VP1	PV-TMFOR	TCT ATT ACT AAA CAC AGC TTG ACT
		PV-BACK	GGT GCC AAC CTA TGG AAC AG
		PV-Probe	tgg aaa gtc tt agg gtc ttc tac ctt
Enteroviren	5' UTR	EV2 460	GTC CTC CGG CCC CTG AAT GCG
		EV2 619	ATT GTC ACC ATA AGC AGC CA
		EV-Probe	acg gac acc caa agt agt cgg ttc cgc

Statistik

Für die deskriptive Statistik, inkl. 0-Werte, und zur Analyse der Reduktionsraten wurde der Medianwert verwendet. Der statistische Vergleich der Untersuchungsergebnisse wurde mittels t-test durchgeführt. Das Signifikanzniveau liegt bei $p < 0,05$. Hoch signifikante Unterschiede sind in den Tabellen mit ** - $p < 0,01$ gekennzeichnet.

Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen des MPN Tests zur Quantifizierung der Bakterien liegen bei 35 KBE/100 ml. Die Nachweisgrenzen der Real-Time PCR zur Quantifizierung der Viren sind wie folgt:

HAdV, humane Adenoviren (Nachweisgrenze: 5 gen. equ./Ansatz)

HPyV, humane Polyomaviren (Nachweisgrenze: 5 gen. equ./Ansatz)

EV, Enteroviren (Nachweisgrenze: $5,0 \times 10^1$ gen. equ./Ansatz)

Werte unterhalb der Nachweisgrenzen werden mit 0 KBE/100 ml bzw. 0 gen. equ./l angegeben.

Ergebnisse

5.4.1 KA Duisburg-Vierlinden

Die Probenahme auf der KA Duisburg-Vierlinden wurde in der Zeit vom 06.03. - 12.03.2013 insgesamt 5x durchgeführt. Zur Bestimmung der Konzentration viraler Partikel wurden 10 L Proben mittels VIRADEL-Methode konzentriert. Die über die Versuchstage gemittelte Ozon-Konzentration als Dosierrate beträgt in Straße 1: $5,0 \pm 0,4$ mg/L und in Straße 2: $4,9 \pm 0,4$ mg/L. Während bei den Bakterien eine signifikante Reduktion der Konzentration vom Ablauf der Vorklärung über den Zulauf Ozonierung bis hin zum Ablauf der Ozonierung (Straße 1/2) zu verzeichnen ist, kann dies für die Viren nicht einheitlich bestätigt werden.

Tabelle 5-30: Darstellung der Konzentrationen (Median) für Bakterien und virale Partikel. Legende: HAdV - humane Adenoviren; HPyV - humane Polyomaviren; EV - Enteroviren; gen. equ./l - Genomäquivalente pro Liter; KBE - kolonienbildende Einheit

n=5	<i>E. coli</i> (KBE/100 mL)	Enterokokken (KBE/100 mL)	HAdV (gen. equ./L)	HPyV (gen. equ./L)	EV (gen. equ./L)
Ablauf Vorklärung	$3,9 \times 10^6$	$6,4 \times 10^5$	$1,2 \times 10^3$	$2,2 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$
Zulauf O ₃	$3,9 \times 10^4$	$7,9 \times 10^3$	$9,1 \times 10^2$	0	$9,6 \times 10^2$
Ablauf Str.1	$1,6 \times 10^3$	$2,1 \times 10^2$	$7,1 \times 10^2$	0	0
Ablauf Str.2	$1,3 \times 10^3$	$1,6 \times 10^2$	$5,7 \times 10^2$, N=4	0, N=4	$1,6 \times 10^2$, N=4

Die Mediankonzentration der mikrobiologischen Parameter ist an den einzelnen Probenahmestellen in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt.

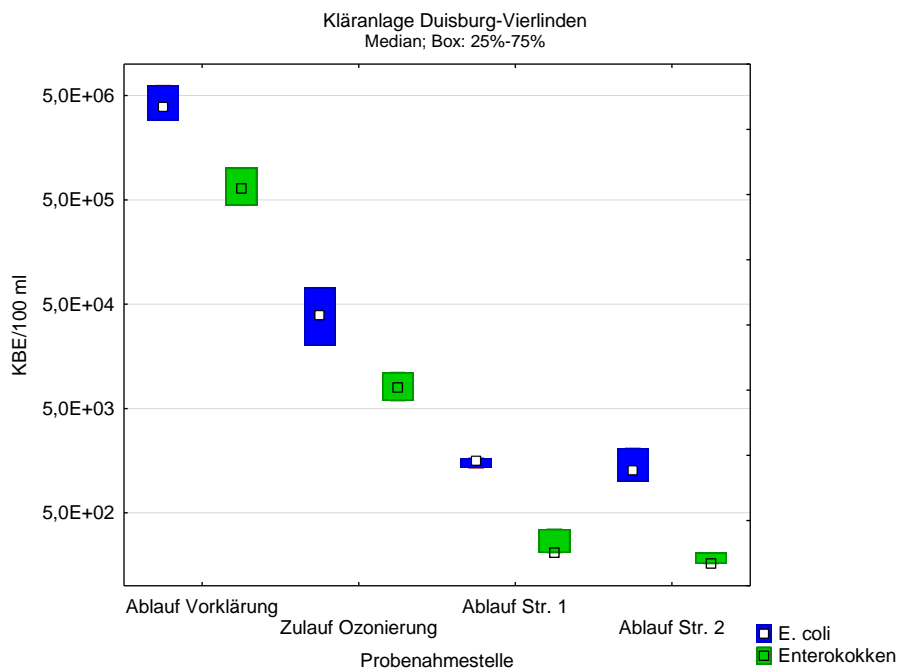


Bild 5-89: Logarithmische Darstellung der Konzentrationen für *E. coli* und Enterokokken an den Probenahmestellen der KA Duisburg-Vierlinden. KBE – koloniebildende Einheit

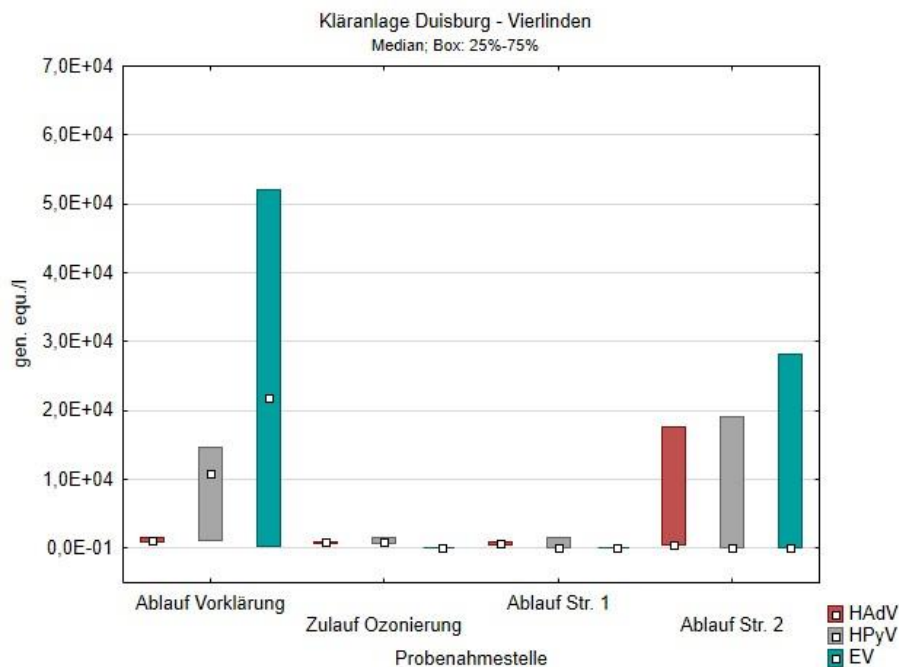


Bild 5-90: Lineare Darstellung der Konzentration humanpathogener enteraler Viren an den ausgewählten Probenahmestellen. Legende: gen. equ./l - Genomäquivalente pro Liter; HAdV - humane Adenoviren; HPyV - humane Polyomaviren; EV - Enteroviren

Die Gesamtreduktion für *E. coli* und Enterokokken vom Ablauf der Vorklärung bis zum Ablauf der Straße 1 oder 2 beträgt 3,4 - 3,6 log₁₀. Die Reduktionsraten vom Ablauf der Vorklärung bis zum Zulauf der Ozonierung (2,0/1,9 log₁₀) unterscheiden sich nicht signifikant vom Effekt der Ozonierung (1,4 bzw. 1,7 log₁₀).

Die Untersuchungen der viralen Partikel an der KA Duisburg-Vierlinden haben ergeben, dass sich die Reduktionsraten der einzelnen viralen Partikel deutlich voneinander unterscheiden. Unterschiede gibt es jedoch auch innerhalb einer Virusgruppe bei unterschiedlichen Stufen des Klärprozesses. Polyomaviren konnten z. B. in der Strasse 1 um 3 log₁₀, in der Strasse 2 jedoch nur um 0,8 log₁₀ reduziert werden. Die Konzentrationen der HAdV und EV wurden maximal um 0,2 log₁₀ verringert.

Tabelle 5-31: log₁₀ Reduktion der mikrobiologischen Parameter (Median) an den verschiedenen Stufen des Klärprozesses an der KA Duisburg-Vierlinden. Legende: HAdV - humane Adenoviren; HPyV - humane Polyomaviren; EV - Enteroviren; Abl. VK - Ablauf Vorklärung; Zul. - Zulauf; ** - p<0,01

	<i>E. coli</i>	Enterokokken	HAdV	HPyV	EV
Abl. VK – Zul. O ₃	2,0**	1,9**	0,1	1,1	4,3
Abl. VK – Abl. Str. 1	3,4**	3,5**	0,2	4,0	4,3
Ablauf VK – Abl. Str. 2	3,5**	3,6**	0,3	1,8	4,3
Zul. O ₃ – Abl. Str. 1	1,4**	1,6**	0,1	3,0	0,0
Zul. O ₃ – Abl. Str. 2	1,5**	1,7**	0,2	0,8	0,0

Zusammenfassend kann aus den mikrobiologischen Ergebnissen abgeleitet werden, dass sich die beiden Strassen hinsichtlich der Effektivität zur Hygienisierung des Abwassers nicht unterscheiden.

5.4.2 KA Bad Sassendorf

Insgesamt 5 Probenahmen wurden auf der Kläranlage in Bad Sassendorf vom 05.07. - 27.08.2012 durchgeführt. Beim Zu- und Ablauf der Ozonierung und dem Ablauf des Schönungsteiches wurden zum Nachweis der Viren pro Probe 10 L konzentriert. Hingegen wurde beim Zulauf zur Kläranlage das Abwasser ohne weitere Konzentrierungsschritte, als Direktprobe, auf Viren untersucht. Die über die Versuchstage gemittelte Ozon-Konzentration als Dosierate beträgt: 3,9 ± 0,7 mg/L. In der nachstehenden Tabelle sind die Konzentrationen (Median) der analysierten Bakterien und Viren gegenübergestellt. Während die Konzentrationen der Bakterien, wie bei der Kläranlage in Duisburg-Vierlinden, von Stufe zu Stufe signifikant abnehmen, konnte nur bei den HAdV eine deutliche (nicht signifikante) Reduktion vom Zulauf der Kläranlage bis zum Zulauf der Ozonierung gemessen werden.

Tabelle 5-32: Zusammenfassende Darstellung der Medianwerte an der KA Bad Sassendorf. Legende: HAdV - humane Adoviren; HPyV - humane Polyomaviren; EV - Enteroviren; gen. equ./ l - Genomäquivalente pro Liter; KBE - kolonienbildende Einheit; KA - Kläranlage; Zul. - Zulauf; Abl. - Ablauf

n=5	<i>E. coli</i> (KBE/100 mL)	Enterokokken (KBE/100 mL)	HAdV (gen. equ./L)	HPyV (gen. equ./L)	EV (gen. equ./L)
Zul. KA	$2,4 \times 10^7$	$2,9 \times 10^6$	$1,4 \times 10^5$	$3,7 \times 10^4$	$8,1 \times 10^3$
Zul. O ₃	$4,1 \times 10^4$	$5,8 \times 10^3$	$4,9 \times 10^3$	$1,4 \times 10^4$	$6,7 \times 10^3$
Abl. O ₃	$3,8 \times 10^3$	$2,1 \times 10^2$	$4,5 \times 10^3$	$7,2 \times 10^3$	$2,0 \times 10^2$
Abl. Teich	$7,8 \times 10^1$	0	$4,6 \times 10^3$	$2,7 \times 10^3$	$2,9 \times 10^2$

Bei den bakteriellen Parametern kommt es vor allem während des normalen Klärprozesses (Zulauf Kläranlage - Ablauf Nächklärung (= Zulauf O₃)) zu einer Reduktion um $2,8 \log_{10}$ (*E. coli*) und $2,7 \log_{10}$ (Enterokokken). Etwas niedriger ist die Reduktionsleistung im Schönungsteich ($1,7 - 2,3 \log_{10}$) gefolgt von der Ozonierung mit $1,0 - 1,4 \log_{10}$. Somit werden *E. coli* und Enterokokken insgesamt, einschließlich Ozonierung und Schönungsteich, um $5,5$ bzw. $6,5 \log_{10}$ reduziert. Entsprechend beträgt die Reduktionsrate für die Bakterien 99% für *E. coli* bzw. 100% für Enterokokken, so dass im Ablauf des Schönungsteiches keine Enterokokken und nur wenige *E. coli* nachweisbar waren.

Die Konzentration der viralen Partikel bleibt für teilweise mehrere Aufbereitungsstufen nahezu identisch. Auch die Gesamtreduktion vom Zulauf der KA bis zum Ablauf des Schönungsteiches ist mit einer Reduktion um $1,1-1,5 \log_{10}$ gering. Die Reduzierung selbst erfolgt jedoch Virus abhängig in unterschiedlichen Stufen der Aufbereitung. HAdV werden vorwiegend während des normalen Klärprozesses abgebaut, während die Konzentration der EV vor allem während der Ozonierung abnimmt.

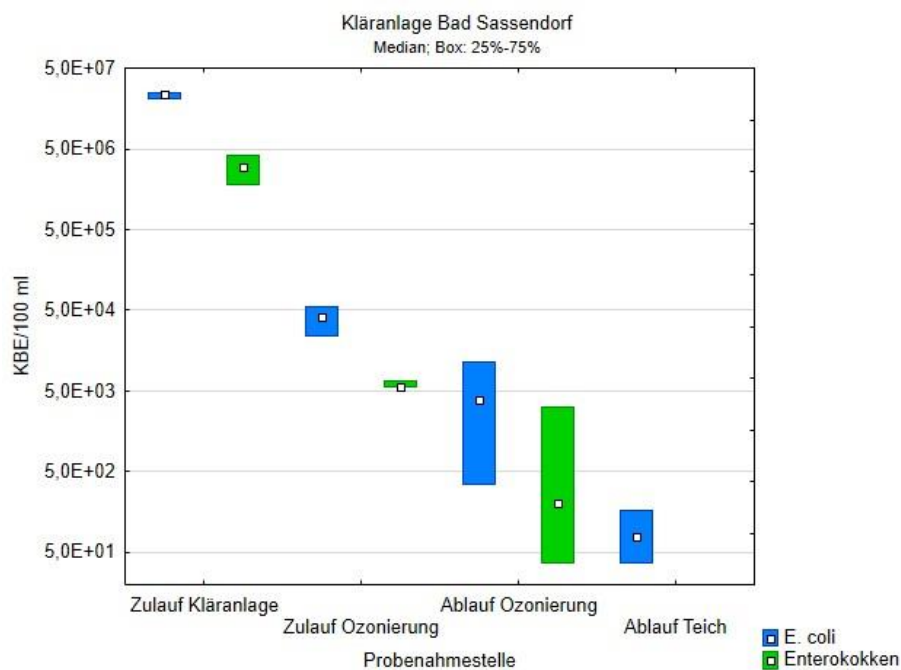


Bild 5-91: Vergleichende Darstellung (logarithmisch) der Konzentrationen von *E. coli* und Enterokokken an den 4 Probenahmestellen auf der Kläranlage Bad Sassendorf. Legende: KBE - kolonienbildende Einheiten

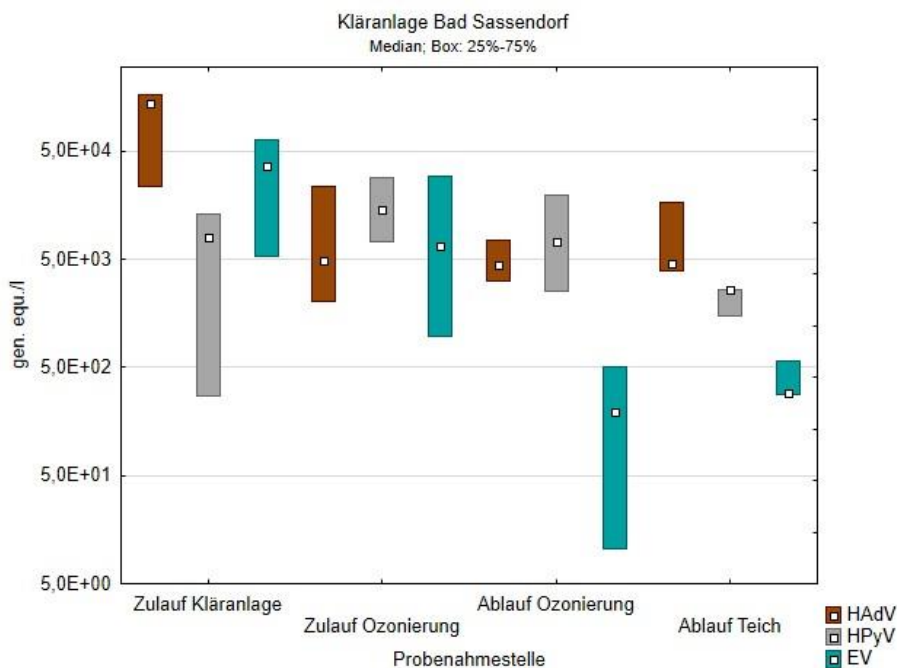


Bild 5-92: Vergleichende Darstellung (logarithmisch) der virologischen Analyseergebnisse an den 4 Probenahmestellen auf der Kläranlage Bad Sassendorf. Legende: gen. equ./L - Genomäquivalente pro Liter; HAdV - humane Adenoviren; HPyV - humane Polymaviren; EV - Enteroviren

Die Reduktionsraten von Bakterien und Viren sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst, wobei vor allem die geringe Wirkung der Ozonierung auf die Bakterien und Viren aber auch die hohen Reduktionsraten im Schönungsteich für die Bakterien auffallen.

Tabelle 5-33: \log_{10} Reduktion der gemessenen mikrobiologischen Parameter (Medianwerte) an den jeweiligen Aufbereitungsstufen der Kläranlage in Bad Sassendorf. Legende: HAdV - humane Adenoviren; HPyV - humane Polyomaviren; EV - Enteroviren; Zul. - Zulauf; Abl. - Ablauf; KA - Kläranlage; ** - $p < 0,01$ (negative Werte – Zunahme der Konzentration)

	<i>E. coli</i>	Enterokokken	HAdV	HPyV	EV
Zul. KA - Zul. O ₃	2,8**	2,7**	1,4	0,4	0,1
Zul. KA - Abl. O ₃	3,8**	4,2**	1,4	0,7	1,6
Zul. KA - Abl. Teich	5,8**	6,5**	1,5	1,1	1,4
Zul. O ₃ - Abl. O ₃	1,0	1,4	0,0	0,3	1,5
Abl. O ₃ - Abl. Teich	1,7	2,3	0,0	0,4	-0,2

5.4.3 KA Schwerte

Die Probenahmen auf der Kläranlage in Schwerte (Probenvolumen jeweils 10 Liter) wurden vom 07.03. - 28.03.2013 durchgeführt. Vom Ablauf der Vorklärung zu den beiden Belebungsstraßen wurden je 4, vom Ablauf der Nachklärungen wurden je 6 Proben genommen. Verfahrenstechnisch wurde die dynamische Rezirkulation mit PAK („Rezi-PAK“) mit einer Dosierung von 10 mg/L in den Rezirkulationsstrom untersucht. Die Straße 1 diente als Referenzstraße mit konventioneller Verfahrenstechnik. Die statistische Auswertung belegt, dass es bei der Bakterien- und Virenkonzentration keinen signifikanten Unterschied zwischen der Straße 1 und 2 gibt. Werden die Daten der Straßen 1 und 2 für die Abläufe Vorklärbecken und für die Abläufe der Nachklärung zusammengefasst, ergibt sich für *E. coli* und Enterokokken mit $p < 0,01$ ein signifikanter Unterschied der Konzentrationen zwischen Ablauf Vorklärung und Ablauf Nachklärung. Dies konnte für die Viren nicht bestätigt werden.

Tabelle 5-34: Dargestellt sind die Medianwerte der an den Probenahmestellen Ablauf Vorklärbecken (Straße 1 und 2) und Ablauf Nachklärung (Straße 1 und 2) untersuchten Bakterien und Viren. Legende: HAdV - humane Adenoviren; HPyV - humane Polyomaviren; Abl. VK - Ablauf Vorklärung; NK - Nachklärung; KBE – kolonienbildende Einheit; gen. equ/l – Genomäquivalente pro Liter

	E. coli (KBE/100 mL)	Enterokokken (KBE/100 mL)	HAdV (gen. equ./L)	EV (gen. equ./L)	HPyV (gen. equ./L)
Abl. VK 1, N=4	$8,0 \times 10^5$	$1,6 \times 10^6$	$4,9 \times 10^2$	$2,49 \times 10^3$	$3,8 \times 10^2$
Abl. VK 2, N=4	$3,1 \times 10^5$	$8,6 \times 10^5$	$6,1 \times 10^2$	0	$1,7 \times 10^3$
Abl. NK 1, N=6	$1,5 \times 10^3$	$1,4 \times 10^3$	$9,8 \times 10^1$	0	$1,1 \times 10^2$
Abl. NK 2, N=6	$5,7 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$	$3,7 \times 10^2$	0	$2,2 \times 10^2$

In den beiden nachfolgenden Abbildungen sind die Daten der bakteriologischen und virologischen Untersuchungen grafisch gegenübergestellt. Während die Bakterien vom Ablauf der Vorklärung bis zum Ablauf der Nachklärung im Mittel um $2,6 \log_{10}$ reduziert werden, ist die Reduktion der viralen Partikel minimal ($0,0 - 0,7 \log_{10}$).

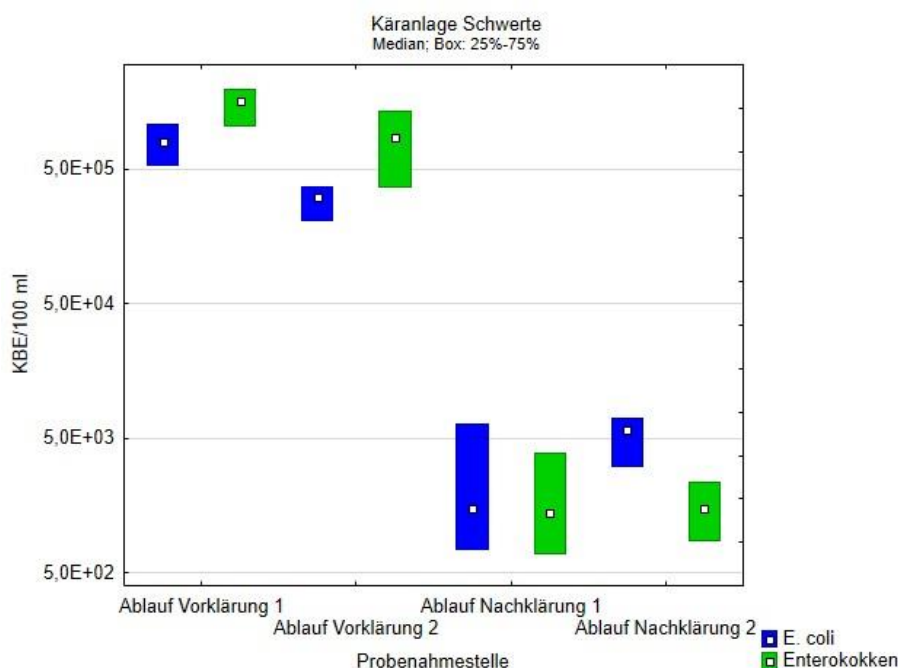


Bild 5-93: Gegenüberstellung der bakteriologischen Ergebnisse. Legende: KBE - kolonienbildende Einheit

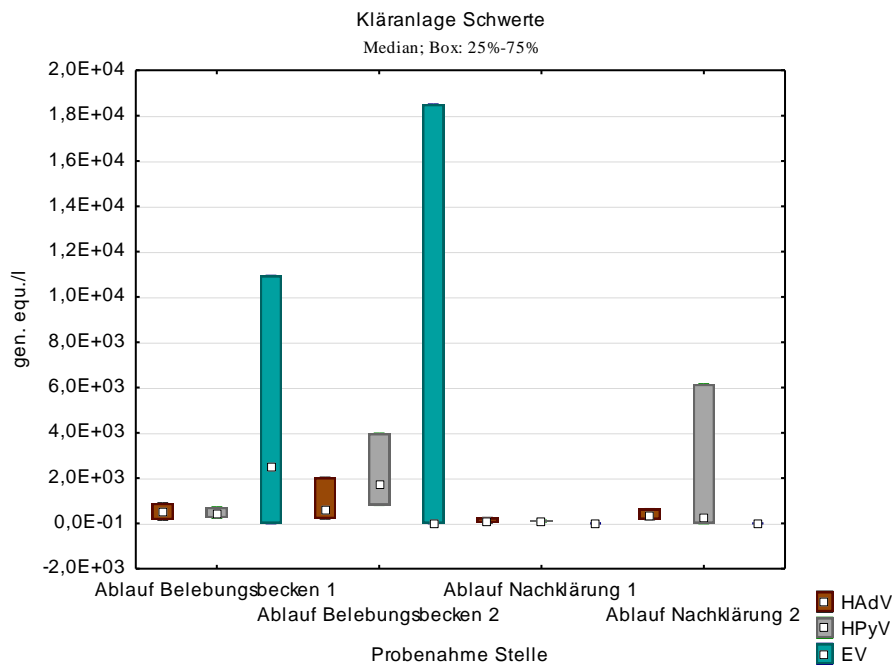


Bild 5-94: Virologische Analyseergebnisse. Legende: gen. equ./l – Genomäquivalente pro Liter; HAdV – humane Adenoviren; HPyV – humane Polymaviren; EV – Enteroviren

Zusammenfassend ist für die bakteriologischen Parameter Folgendes festzuhalten:

- Die Ozonierung mit dem Ziel der Spurenstoffbeseitigung im Abwasser liefert keinen wesentlichen Beitrag zur Hygienisierung.
- Im Schönungsteich werden die Bakterien nochmals um ca. 2 log₁₀ reduziert, so dass die Bakterien im gesamten Klärprozess nahezu vollständig eliminiert werden.
- Ein reduzierender Effekt der Aktivkohle konnte weder für Viren noch Bakterien nachgewiesen werden. Dies ist auf die geringe Kontaktzeit der Mikroorganismen mit der Aktivkohle zurückzuführen.

Für die viralen Parameter kann festgehalten werden, dass es je nach Virustyp und Anlagentyp im günstigsten Fall zu einer geringfügigen Reduktion der Virenkonzentration kommt; diese Aussage bezieht sich aber nur auf die DNA-Äquivalente der Viren, die in diesem Projekt gemessen wurden, und lässt keinen Rückschluss auf den Gehalt an infektiösen Viren zu. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Ozonierung die Infektiosität der Viren stärker beeinflusst als die Intaktheit der DNA.

Diskussion

Ozonierung

Bei der Interpretation der Daten zu berücksichtigen, dass in dieser Studie nur 5 Proben pro Kläranlage untersucht worden sind. Eine statistisch belastbare Auswertung ist demnach kaum möglich, zumal vor allem bei kulturellen Verfahren die Streuung der Daten recht hoch ist.

Obwohl das Verfahren der Ozonierung vielfach bei der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird, gibt es nur wenige Daten zur Desinfektion von Abwasser. Einfluss auf die Effektivität der Ozonierung von Abwasser, mit dem Ziel einer Reduktion von mikrobiologischen Parametern, haben die Ozonkonzentration während einer ausreichenden Verweilzeit, Ozonzehrung, Temperatur und der pH Wert.

Für die hier durchgeführten Untersuchungen lässt sich daraus ableiten, dass bei einer Temperatur von ca. 15°C, einem pH-Wert von >7 und der (beabsichtigten) Ozonzehrung durch die Inhaltsstoffe des Abwassers die kurze Kontaktzeit während der anfangs noch (verhältnismäßig) hohen Ozonkonzentrationen nicht zur Abtötung der Viren bzw. Bakterien ausreicht. Hinzu kommt, dass bei der Steuerung der Ozonbehandlungsanlagen die Ozondosierung und der Eintragsmodus so gewählt wurden, dass kein Restozon im Ablauf nachweisbar war [Wallhäußer, 1988].

Mechanistisch schädigt das Ozon zunächst die Zellmembran bei Bakterien, bzw. das Kapsid bei Viren, und danach erst die DNA [Hunt and Marinas, 1997]. Aus den wenigen Arbeiten zur Ozonierung von Abwasser sind Reduktionsraten für *E. coli* von 1,3 log₁₀ bis 3,0 log₁₀ beschrieben [Tripathi et al., 2011; Xu et al., 2002]. Eine Gegenüberstellung der Daten von Duisburg-Vierlinden (1,4-1,7 log₁₀) und von Bad Sassendorf (1,0-1,4 log₁₀) ergibt vergleichbare bakterielle Reduktionsraten, die am unteren Ende der in der Literatur angegebenen Spanne liegen. Grund für die in der Literatur teilweise höheren Reduktionsraten sind die verwendeten höheren Ozondosen, längere Verweilzeiten bei hoher Ozonkonzentration, unterschiedliche kulturelle Nachweisverfahren für *E. coli* und Enterokokken und die schlecht vergleichbare Ozonzehrung. Hinzu kommt, dass die Ozondosierung in dieser Studie so gewählt wurde, dass das Ozon bei der Reaktorpassage komplett verbraucht wurde.

Die Inaktivierung von enteralen, humanpathogenen Viren mit Ozon in geklärtem Abwasser ist bisher nur wenig untersucht worden. Auch mit der Einschränkung, dass die verschiedenen Arten (Viren und Bakterien) in unterschiedlicher Weise auf Ozon reagieren [Gehr et al., 2003; Harakeh and Butler, 1984], werden immer wieder somatische Coli- oder MS2-Phagen als Indikatoren für enterale Viren genutzt. Die Inaktivierung von MS2-Phagen beträgt

bei einer Ozonkonzentration von 10 – 40 mg/L ca. 4 - 6 log₁₀ [Gehr et al., 2003; Tanner et al., 2004].

Im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung ist der Einfluss von Ozon auf Viren/Phagen deutlich besser untersucht. Bei einer Ozondosis von ca. 6 mg/L beträgt die Inaktivierungsrate von enteralen Viren mehr als 6 log₁₀ [Hirneisen et al., 2011], wohingegen eine Dosis von 0,3 - 3 mg/L bei Inflenzaviren zu einer 3 log₁₀ Reduktion führt [Lenes et al., 2010; Shin and Sobsey, 2003].

In den Kläranlagen in Duisburg-Vierlinden und Bad Sassendorf lagen die Reduktionsraten bei max. 3 log₁₀. Ein direkter Vergleich mit den Literaturangaben ist jedoch aus drei Gründen nicht möglich: 1) Bei den oben zitierten Arbeiten wurden Ozonkonzentrationen von bis zu 40 mg/L verwendet, hinzu kommt, dass bei den hier untersuchten Betriebseinstellungen die Ozonzehrung relativ hoch war, so dass die Ozonkonzentration nach kürzester Zeit auf Werte gesunken war, die nicht mehr als entkeimend gelten. 2) Die Versuche wurden zum großen Teil in Versuchsanlagen durchgeführt, die nicht in allen Belangen normalen Kläranlagen entsprechen. 3) Zudem wurden Phagen als Indikatoren für Viren genutzt. Die molekularbiologischen Nachweisverfahren zur Quantifizierung von Viren lässt nur Aussagen zur Intaktheit der DNA zu, was aber im Gegensatz zum kulturellen Nachweis der Phagen keine Schlussfolgerung auf die Infektiosität erlaubt. Bei den Viren kann eine Aussage der Effektivität des Ozons zur Reduzierung der viralen Belastung nur mittels Zellkultur getroffen werden [Lim et al., 2010]. Dieses Verfahren ist jedoch zeit-, personal- und kostenintensiv, und nicht alle Viren sind *ex vivo* kultivierbar.

An dieser Stelle sei auf die deutlich unterschiedlichen Randbedingungen, beispielweise gegenüber den Untersuchungen zum Merkblatt DWA-M 205 'Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser', verwiesen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden:

- Die Ozonierung hat, im Vergleich zur Literatur, zu geringeren Reduktionsraten bei den Bakterien geführt, im Wesentlichen bedingt durch die niedrigen Kontaktzeiten bei wirksamen Ozonkonzentrationen (wegen hoher Zehrung und niedriger Dosierung)
- Dass die Ozonbehandlung nicht zu einer signifikanten Reduktion der enteralen Viren führt, könnte ein falsch positives Ergebnis sein, weil die molekularbiologischen Methoden zur Quantifizierung der viralen DNA eine mögliche, mit dem Verlust der Infektiosität verbundene Schädigung der viralen Kapside unberücksichtigt lassen.
- Nach bisheriger Datenlage ist die Art der Ozonzugabe (Injektor/Diffusor) unerheblich für die Reduktion der mikrobiologischen Parameter. Eine abschließende Aussage ist jedoch nur nach Bestimmung der Konzentration infektiöser Viren möglich.

Schönungsteiche

Schönungsteiche werden in der Literatur vielfach als effektiveres Mittel zur Reduzierung der bakteriellen und viralen Last beschrieben. Und dabei ist die Reduktion der Bakterien höher im Vergleich zu den Viren [Araujo et al., 1997; Duran et al., 2002; Gomila et al., 2008]. In der Literatur werden Werte von 90 - 99 % Reduktion der bakteriellen Belastung durch Schönungsteiche genannt [Gersberg et al., 1987; Omura et al., 1985; Quinonez-Diaz et al., 2001]. Dies kann mit den hier beschriebenen Untersuchungsergebnissen bestätigt werden. Die Reduktionsrate für die Bakterien lag im Schönungsteich bei $1,7 \log_{10}$ (*E. coli*) und $2,3 \log_{10}$ (Enterokokken), sodass die Endkonzentration bei 78 KBE/100 mL (98 % Reduktion) bzw. 0 KBE/100 mL (100 % Reduktion) lag. Die Effektivität der Ozonierung ist in dieser Betriebsweise bei den Bakterien im Vergleich zum Schönungsteich geringer. Es ist davon auszugehen, dass im Wesentlichen Protisten eine Rolle bei der bakteriellen Reduktion im Schönungsteich spielen. Bei Untersuchungen zur Beseitigung von Bakterien im Abfluss von Kläranlagen mittels Tetrahymena (Ciliophora, Ciliata) konnte gezeigt werden, dass sich diese Spezies vor allem durch ihre Temperaturtoleranz und ihr Fressverhalten gegenüber *E. coli* als Futterbakterium auszeichnet. Tetrahymena war in der Lage in einem künstlichen Klärbecken trotz kontinuierlicher Zufütterung von Bakterien die Bakterienkonzentration auf einem konstanten Niveau zu halten [Tiedtke et al., 2006]. Ein ähnlicher Effekt war auch bei Klärschlamm zu beobachten [Winkler et al., 2012]. Interessant ist eine Forschungsarbeit aus dem Jahr 2007, in der die Reduktion von T4 Phagen durch Tetrahymena untersucht wurde, mit dem Ergebnis einer $3,5 \log_{10}$ Reduktion nach einer 72 stündigen Inkubation unter Laborbedingungen [Hennemuth et al., 2008; Pinheiro et al., 2007]. Eine Publikation aus dem Jahr 2008 unterstützt diese Ergebnisse. Durch Tetrahymena thermophila wurde die Konzentration von MS2 Phagen im Wasser durch Phagozytose signifikant reduziert [Pinheiro et al., 2008]. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um die Aufnahme von an Sediment oder Flocken gebundene Viren bzw. Phagen handelt [Kim and Unno, 1996]. Entsprechend wäre im Schönungsteich, unter optimalen Bedingungen, auch eine Reduktion von Viren durch Protisten möglich. Ein solcher Effekt ist jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht ableitbar. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit bei der virologischen Analytik und der hohen Streuung der Werte kann keine Aussage zur Effektivität des Schönungsteiches zur Reduktion viraler Partikel gemacht werden. Dafür müsste die Konzentration der infektiösen Viren mittels Zellkultur bestimmt werden.

Pulveraktivkohle

In einer Publikation aus dem Jahr 2002 wurde die Möglichkeit einer Detektion von Viren mit Hilfe von Kohlefiltern untersucht. Es wurden Adsorptionsraten von 98,7% erreicht [Lakhe et al., 2002]. Derartige Eliminationsraten waren jedoch in der Kläranlage Schwerte nicht zu erwarten, da die Kontaktzeit der Viren und Bakterien mit der Aktivkohle zu kurz war.

Zwar konnten bei den Untersuchungen an der Kläranlage Schwerte signifikante Reduktionen der bakteriellen Belastung innerhalb einer Straße (Ablauf Vorklärbecken zu Ablauf Nachklärbecken) festgestellt werden (1,7 - 3,1 log₁₀), ein signifikanter Unterschied zwischen Straße 2 (mit Pulveraktivkohle) und Straße 1 konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Dies gilt auch für die viralen Parameter mit der Einschränkung, dass nur die Konzentration viraler DNA bestimmt wurde und nicht die Konzentration infektiöser Viren (s. o.).

5.5 Ergebnisse des Intensivmonitoring der Demonstrationsphasen

Zur abschließenden Bewertung der drei großtechnischen Anlagen wurde bei den Einstellungen des Demonstrationsbetriebes (Bad Sassendorf: $z_{\text{spez.}} = 0,3 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$, Duisburg-Vierlinden: $z_{\text{spez.}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$; Schwerte: 10 mg PAK/L) ein Intensivmonitoring durchgeführt. Dazu wurden alle behandelten und unbehandelten Kläranlagenabläufe sowie in Schwerte der Zulauf zur biologischen Stufe und der Ablauf der Versuchsanlage zweimalig beprobt. Das Untersuchungsprogramm umfasste 170 Einzelstoffe aus den Stoffgruppen Arzneimittelwirkstoffe, Basisparameter, Benzotriazole, Desinfektionsmittel, endokrine Stoffe, Flammschutzmittel, Komplexbildner, Moschusduftstoffe, Pestizide, Perfluorierte Tenside (PFC), Psychopharmaka, Süßstoffe, Bromat, DEHP, Tetrabromo-o-cresol und Tetramethyldecindiol. Die Detailergebnisse zu den untersuchten Spurenstoffen sind auf der dem Bericht zugehörigen Daten-CD zu finden. Sie können auf Anfrage vom IUTA zur Verfügung gestellt werden. Die Auswertungen in den folgenden Unterkapiteln beziehen sich der besseren Darstellbarkeit wegen nur auf die zu Beginn des Projektes ausgewählten Leitparameter. Des Weiteren wurden aus den Konzentrationen Eliminationsleistungen berechnet, was zu einer besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Kläranlagen führt. Zu beachten ist, dass sich die Eliminationsleistungen auf unterschiedliche Probenahmestellen und somit auf unterschiedliche Startkonzentrationen beziehen (Schwerte: Elimination bezogen auf Zulauf Belebung, Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden: Elimination bezogen auf Ablauf Nachklärung).

Die meisten Spurenstoffe sind in Kläranlagenabläufen nicht ohne leistungsfähige Anreicherungs-, Trenn- und Analysenverfahren nachweisbar, welche bereits bei den beteiligten Laboratorien Kooperationslabor Ruhrverband/Emschergenossenschaft & Lippeverband (KL), Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA) und Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA) etabliert waren. Lediglich einzelne Substanzen mussten zu den bestehenden Methoden hinzugefügt werden. Die Aufteilung der einzelnen Analysemethoden auf die Projektpartner ist in Tabelle 5-35 zu finden. Die Beschreibung der eingesetzten Analysemethoden ist im Anhang 5.5 zu finden.

Wie in Phase 1 haben neben den Projektworkshops auch projektübergreifende Treffen der AG Analytik zur Abstimmung von Messmethoden und Detaildiskussion von Ergebnissen stattgefunden. Zur internen Qualitätssicherung haben alle drei Laboratorien erfolgreich an dem Ringversuch "Arzneimittelrückstände in Oberflächengewässern nach WRRL" 11/2011 teilgenommen.

Tabelle 5-35: Aufteilung der Stoffgruppen des Intensivscreenings der Demonstrationsphasen auf die verschiedenen Laboratorien

Stoffgruppe	Anzahl Analyten in Gruppe	Laboratorium
Arzneimittelwirkstoffe	78	KL / IUTA
Basisparameter	14	Anlagenbetreiber (KL und WBD)
Benzotriazole	4	KL / IUTA
Desinfektionsmittel	6	KL
Endokrine Stoffe	8	ISA / IUTA
Flammschutzmittel	10	ISA
Komplexbildner	2	ISA
Moschusduftstoffe	11	KL
Pestizide	5	IUTA
PFC	10	KL
Psychopharmaka	10	IUTA
Röntgenkontrastmittel	6	KL
Weichmacher (DEHP)	1	IUTA
Süßstoffe	2	IUTA
Tensid (Tetramethyldecindiol)	1	KL
Phenol (Tetrabromo-o-cresol)	1	KL
Transformationsprodukt (Bromat)	1	IUTA

5.5.1 Ergebnisse der KA Schwerte

Die Versuchsstraße der KA Schwerte wurde im Gegensatz zu den anderen großtechnischen Anlagen während der Demonstrationsphase ohne Ozonzugabe betrieben. Die gewählte Einstellung war 10 mg PAK/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb. Als Referenz wurde die unbehandelte Straße (Straße 1) mit in die Auswertung einbezogen. Die Eliminationsraten beziehen sich auf den Zulauf zur biologischen Stufe, welcher in Schwerte sowohl die Referenzstraße als auch die Versuchsstraße (Straße 2) speist, und den Ablauf der beiden betrachteten Straßen (NK 1 und NK 2). Die Konzentrationen im Ablauf der Versuchsanlage (direkt nach der PAK-Zugabe) können auf der Daten-CD nachvollzogen werden. Die Probenahmetage waren 21. - 22.03.2013 und 25. - 26.03.2013.

In der Versuchsstraße sind generell deutlich höhere Eliminationsleistungen im Vergleich zur Referenzstraße (Straße 1) erkennbar. Die beiden Verbindungen der Moschusduftstoffe AHTN und HHCB und der Komplexbildner EDTA weisen keine signifikanten Unterschiede in der Elimination zwischen konventioneller Kläranlagentechnik (Straße 1) und der weitergehenden Abwasserreinigung (Straße 2) auf. Die Konzentrationen des Flammschutzmittels TCPP waren während der Demonstrationsphase sehr gering. Die Eliminationsleistung war mit 63 % ca. 17 % geringer als in den vorherigen Untersuchungen, trotzdem allerdings mit einer signifikanten Steigerung gegenüber der konventionellen Verfahrenstechnik. Die Konzentrationen an Perfluorierten Tensiden lagen sowohl im Zulauf zur biologischen Stufe als auch im Ablauf der beiden Straßen durchgängig unterhalb der Bestimmungsgrenze und sind deshalb in Bild 5-95 nicht aufgeführt. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure ließ sich weder in der Versuchs- noch in der Referenzstraße aus dem Abwasser entfernen. Deutliche Unterschiede zwischen der Referenzstraße und der Versuchsstraße sind hingegen bei den restlichen untersuchten Leitparametern erkennbar. So wird die Elimination von 1*H*-Benzotriazol durch die Behandlung mittels 10 mg Pulveraktivkohle pro Liter Abwasser im Rezirkulationsstrom von ca. 40 % in der Referenzstraße auf ca. 80 % gesteigert. Die Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Melperon lassen sich mittels der konventionellen Kläranlagentechnik nur in geringem Maße aus Kläranlagenabläufen entfernen. Durch die PAK-Behandlung konnte die Elimination dieser Stoffe deutlich gesteigert werden. Insgesamt sind die Eliminationsraten gut vergleichbar mit den Werten der Voruntersuchungen (s. Kapitel 5.1.2).

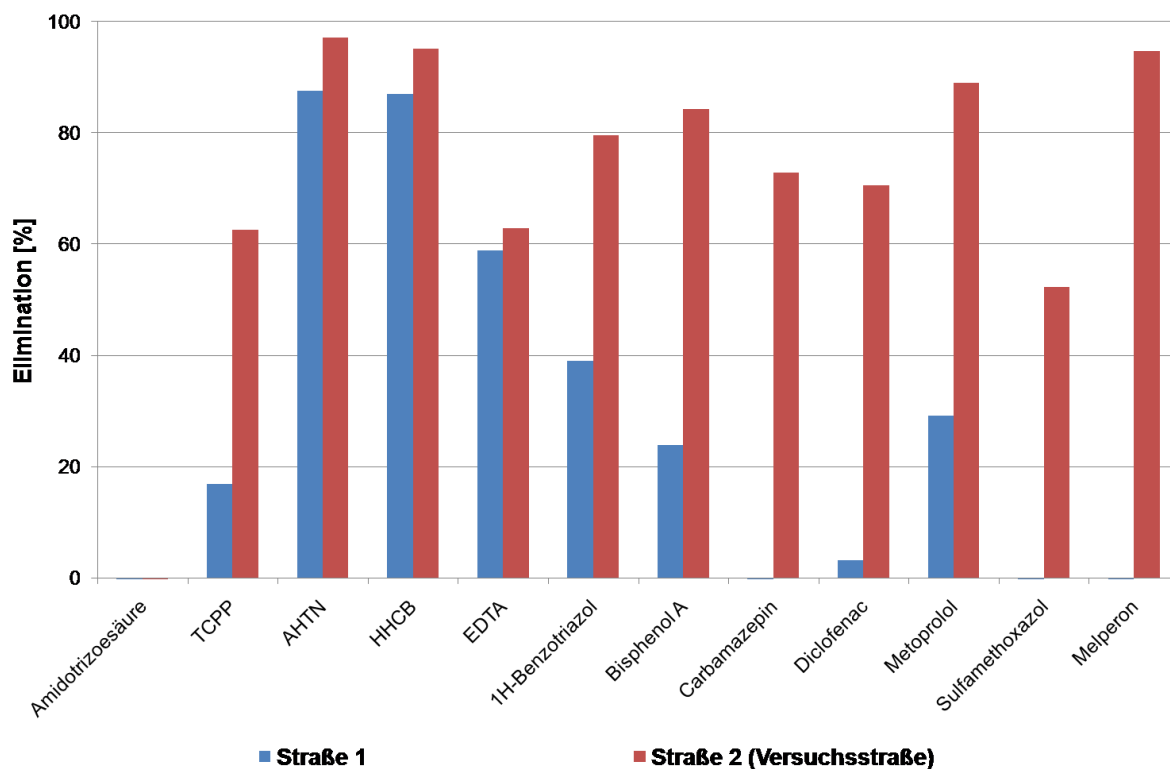


Bild 5-95: Eliminationsleistungen der Referenzstraße (Straße 1, blau) und der mit 10 mg/L PAK im Re-zirkulationsbetrieb betriebenen Versuchsstraße (Straße 2, rot) der Kläranlage Schwerte im Rahmen des Intensivmonitorings der Demonstrationsphase für die am Anfang des Projektes ausgewählten Leitparameter, bezogen auf den Zulauf der biologischen Stufe.

5.5.2 Ergebnisse der KA Bad Sassendorf

Die mit Diffusortechnik ausgestattete Vollstromozonierung der KA Bad Sassendorf wurde mit einem $z_{\text{spez.}}$ von 0,3 mgO₃/mgDOC während des Intensivmonitorings (Probenahmetage 18. - 19.04.2013 und 22. - 23.04.2013) betrieben. Im Schönungsteich können weitere biologische Prozesse zur Elimination von Spurenstoffen, aber auch zur Remobilisierung aus dem Sediment, zu einem Anstieg der Konzentrationen führen. Verdünnungseffekte beeinflussen ebenfalls die Konzentrationen und somit die Elimination der Spurenstoffe. Die in Bild 5-96 dargestellten Eliminationsleistungen sind auf den Zulauf zur Ozonanlage (= Ablauf Nachklärung) bezogen und beinhalten die Entfernungsrates der Ozonierung (Ablauf Ozonierung) sowie der Ozonierung und zusätzlich der Schönungsteiche (Ablauf Schönungsteich). Es ist darauf hinzuweisen, dass es sich demgegenüber bei der KA Schwerte (s. Bild 5-95) um die Eliminationsleistung der PAK-Behandlung einschließlich der biologischen Stufe handelt (Bezugsgröße: Zulauf Belebungsbecken). Insofern sind die Eliminationsleistungen (Bild 5-95 und Bild 5-96) nicht direkt vergleichbar. Eliminationen von unter 20 % können durch die Behandlung mittels Ozon für die Spurenstoffe Amidotrizoesäure, TCPP und AHTN beobachtet werden. Diese Stoffe reagieren nur sehr

schlecht mit Ozon. Die Konzentrationen des Flammenschutzmittels TCPP waren jedoch auch auf der Kläranlage Bad Sassendorf deutlich geringer als während der gesamten Versuchsphase. Auch Metoprolol und 1H-Benzotriazol weisen sehr geringe Reaktionskonstanten mit Ozon auf. Eliminationsleistungen von > 70 % werden für die Spurenstoffe Bisphenol A, Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol erreicht (s. Bild 5-96).

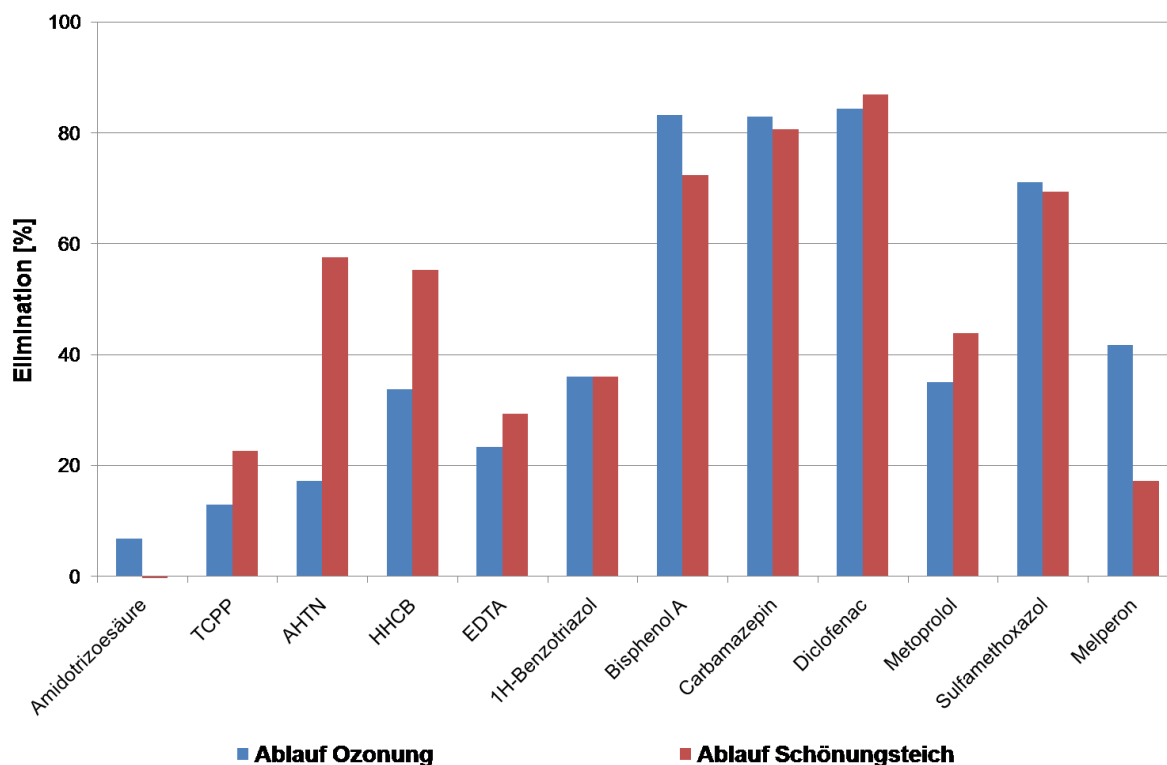


Bild 5-96: Elimination der Ozonierung bei einer Ozondosis von $z_{\text{spez.}} = 0,3 \text{ mg O}_3/\text{L}$ (blau) und Gesamtelimination nach Ozonierung und Schönungsteich (rot) der KA Bad Sassendorf im Rahmen des Intensivmonitorings der Demonstrationsphase, bezogen auf den Ablauf Nachklärung.

5.5.3 Ergebnisse der KA Duisburg-Vierlinden

Die zweistraßig aufgebaute Ozonierung der KA Duisburg-Vierlinden verfügt über eine mittels Diffusortechnik und eine mittels Injektortechnik ausgestattete Versuchsstraße (ausführliche Beschreibung in Kapitel 4.1.3). Die beiden Ozoneintragungssysteme wurden zu verschiedenen Zeiten (Injektorstraße 18. - 19.04.2013 und 22. - 23.04.2013; Diffusorstraße 24. - 25.04.2013 und 25. - 26.04.2013) untersucht. Bei beiden Straßen wurde eine Ozondosis von $z_{\text{spez.}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ (bei mengenproportionaler Dosierung) gewählt. Die Aufenthaltszeit betrug während der Versuche 55 bis 75 Minuten. Die Injektorstraße verfügt im letzten Drittel des Behandlungsbeckens zusätzlich über eine biologische Nachbehandlung mittels Wirbelbett. In folgender Abbildung (s. Bild 5-97) ist der Einfluss der biologischen Nachbehandlung mit dargestellt. Die Elimination der Diffusorstraße und der Injektorstraße sind bezogen auf den Ablauf der Kläranlage. Die nachträglich installierte Probenahmestelle „biologische Nachbehandlung“ liegt im Becken der Injektorstraße, jedoch vor der Probenahmestelle Gesamtstraße (= Ablauf Injektorstraße). Diese Probenahmestelle ist nur in nachfolgender Grafik betrachtet worden. Die restlichen Grafiken und Tabellen beziehen sich immer auf den Gesamtablauf der Injektorstraße.

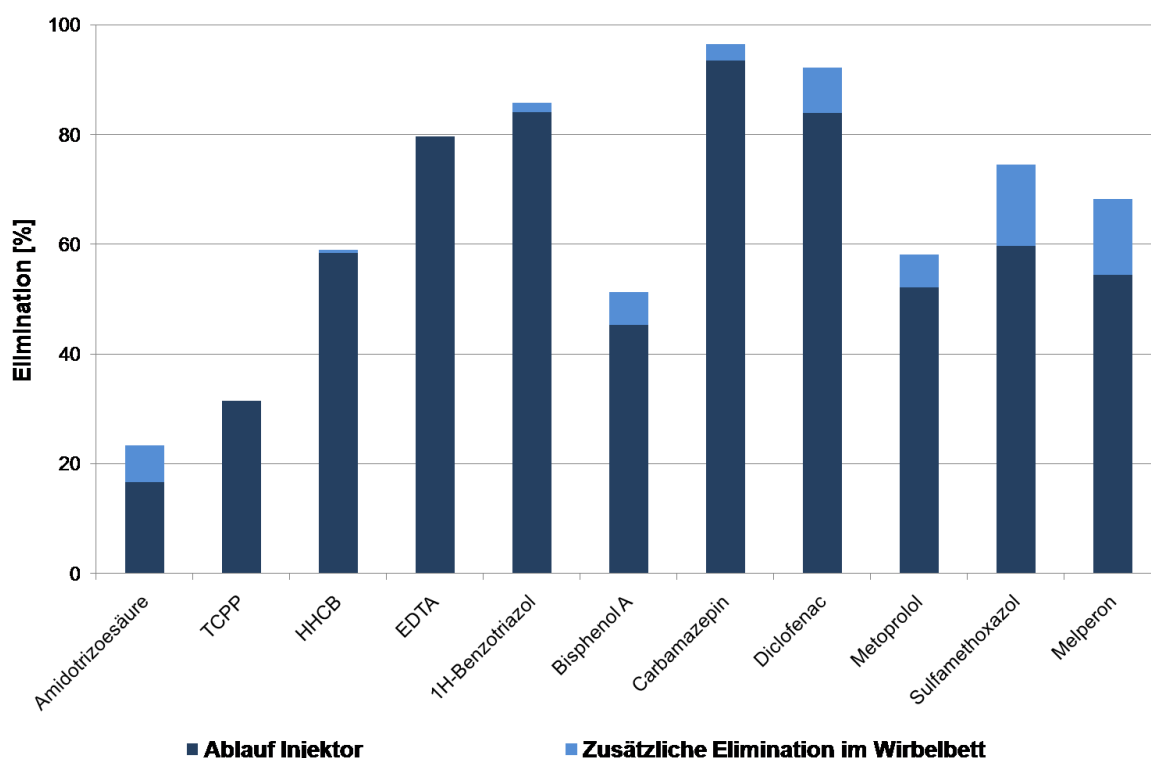


Bild 5-97: Zusätzliche Elimination (hellblau) durch die biologische Nachbehandlung im Wirbelbett in der Injektorstraße der Ozonierung der KA Duisburg-Vierlinden. Die Elimination der Ozonierung ist bezogen auf den Ablauf der Kläranlage.

Die jeweils rechts in Bild 5-98 dargestellten Balken stellen die Eliminationsleistung der Diffusorstraße, die linken die Elimination der Injektorstraße inklusive der biologischen Nachbehandlung dar. Durch Unplausibilitäten der Ergebnisse sind die Eliminationsleistungen der Injektorstraße nur anhand der Probenahme vom 18. - 19.04.2013 berechnet worden. Signifikante Unterschiede in der Eliminationsleistung der beiden Straßen lassen sich nur für 1H-Benzotriazol und den Komplexbildner EDTA erkennen (s. Bild 5-998). Für diese beiden Substanzen scheint die Abbauleistung der Injektorstraße inkl. der biologischen Nachbehandlung etwas höher zu sein.

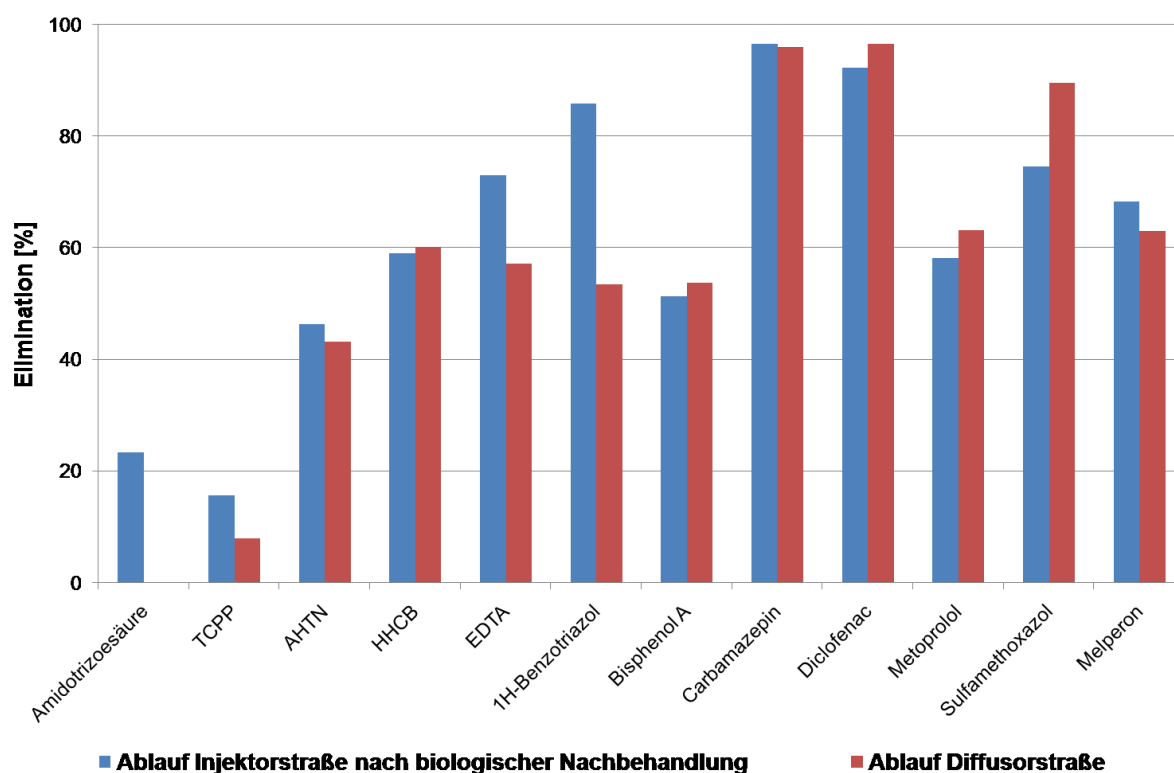


Bild 5-98: Elimination der Ozonierung bei einer Ozondosis von $z_{\text{spez.}} = 0,5 \text{ mg O}_3/\text{L}$ in der Injektorstraße (blau) und der Diffusorstraße (rot) der KA Duisburg-Vierlinden im Rahmen des Intensivmonitorings der Demonstrationsphase für die ausgewählten Leitparameter, jeweils bezogen auf den Ablauf der Nachklärung.

5.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse des Demonstrationsbetriebs

Zusammenfassend lassen sich gute Eliminationsleistungen für die ausgewählten Leitparameter der Stoffgruppen der Arzneimittelwirkstoffe, der Industriechemikalien und der endokrinen Stoffe mit allen im Demonstrationsbetrieb ausgewählten Betriebseinstellungen erzielen. Durch die unterschiedlichen Probenahmestellen und die sich daraus ergebenden Eliminationsraten mit unterschiedlichen Bezügen (Elimination bezogen auf Zulauf Belegung in Schwerte und Elimination bezogen auf Ablauf Nachklärung (= Zulauf Ozonierung) in Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden) können Vergleiche vorzugsweise anhand der erreichten Ablaufkonzentrationen durchgeführt werden. Die unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen der Kläranlagen werden in diesem Kapitel nicht betrachtet.

Die Betrachtung der Ablaufkonzentrationen der meisten Leitparameter zeigt keine signifikanten Unterschiede im Ablauf der unterschiedlichen Versuchsstraßen auf. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure ist weder mittels PAK noch mittels Ozonierung zufriedenstellend aus dem Abwasser entfernbar. Die unterschiedlichen Ablaufkonzentrationen ergeben sich jedoch aus den sehr stark schwankenden (bereits in der ersten Phase dieses Projektes konnte ein Wochengang der Röntgenkontrastmittel beobachtet werden) Zulaufkonzentrationen. Die hohen Ablaufkonzentrationen des Komplexbildners EDTA der Ozonierung der KA Bad Sassendorf ergeben sich ebenfalls aus den sehr hohen Zulaufkonzentrationen von bis zu 15 µg/L. Mittels einer Ozondosis von 0,3 mgO₃/L konnten 23 % eliminiert werden. Mittels Dosierungen von 0,5 mgO₃/L konnten durch die Ozonierung auf der KA Duisburg-Vierlinden 73 (Straße 1), bzw. 57 % (Straße 2) des Komplexbildners entfernt werden. Leichte Unterschiede lassen sich für den langsam mit Ozon reagierenden Stoff Metoprolol erkennen. Mittels PAK im Rezirkulationsbetrieb konnten weitere 60 % des Stoffes entfernt werden.

Tabelle 5-36: Gemittelte Ablaufkonzentrationen der betrachteten Leitparameter der unterschiedlichen Versuchsstraßen auf den Kläranlagen Schwerte, Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden während des Demonstrationsbetriebs

Leitparameter	Schwerte		Bad Sassendorf		Duisburg-Vierlinden	
	Ablauf NK 2	Ablauf Ozonierung	Ablauf Injektorstraße	Ablauf Diffusorstraße		
	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]		
1H-Benzotriazol	1,8	2,8	1,7	1,4		
Amidotrizoensäure	7,7	0,20	2,3	1,3		
Bisphenol A	0,076	0,009	0,007	0,048		
Carbamazepin	0,10	0,12	0,21	0,11		
Diclofenac	0,51	0,45	0,27	0,13		
EDTA	3,0	8,2	0,73	1,3		
Galaxolid (HHCB)	0,35	0,51	0,82	0,71		
Melperon	0,003	0,013	0,017	0,005		
Metoprolol	0,35	1,9	0,96	0,55		
Perfluoroctansäure	< 0,01	0,015	0,012	0,016		
Perfluoroctansulfonsäure	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1		
Sulfamethoxazol	0,39	0,20	0,17	0,077		
Tonalid (AHTN)	0,023	0,077	0,075	0,081		
Tris(chlorisopropyl)phosphat	0,091	0,13	0,21	0,13		

5.5.5 Auswahl von Leitparametern für zukünftige Projekte

Anhand der Projektergebnisse und aktuell diskutierter zukünftiger Umweltqualitätsnormen lassen sich Vorgaben zur Auswahl sinnvoller Leitparameter für Machbarkeitsstudien und Planungen ableiten. Die PNEC-Werte wurden mit den im Teilprojekt 9 verwendeten Literaturwerten abgeglichen [Türk et al. 2013]. In diesem Kapitel werden die über die gesamte Projektlaufzeit betrachteten Leitparameter kritisch hinterfragt [ARGE 2011, Schmidt et al. 2011, Türk et al. 2013].

Perfluorierte Tenside (PFC) - PFOA und PFOS

Perfluorooctansäure (PFOA), eine fluorierte synthetische Säure, wird zum Beispiel als Emulgator bei der Herstellung von Teflon und in der metallbe- und verarbeitenden Industrie eingesetzt, findet sich aber auch in Produkten des täglichen Gebrauchs (z. B. Textilien oder Verpackungen). Im Rahmen des Intensivmonitorings der Demonstrationsphase konnten PFOA und PFOS nur auf der Kläranlage Bad Sassendorf in sehr niedrigen Konzentrationen (ca. 0,02 µg/L) nachgewiesen werden. Die Elimination mittels weitergehender Abwasserreinigung ist aufgrund des niedrigen Konzentrationsniveaus während der Projektphase nicht zu quantifizieren. Eine Stoffentnahme mit PAK ist aber wahrscheinlicher als die Oxidation mit Ozon. Der in Deutschland existierende Vorsorgewert für Trinkwasser von 0,1 µg/L wurde auch als Summe von PFOA und PFOS nicht überschritten. Die Analyse von PFOS und PFOA besitzt weiterhin ihre Relevanz in der Bewertung von Oberflächengewässern. PFC werden daher nicht als Standardparameter zur Prozessbewertung empfohlen. In Einzelfällen – insbesondere bei entsprechenden Indirekteinleitern - kann die Analyse aber sinnvoll sein.

Röntgenkontrastmittel - Amidotrizoensäure

Röntgenkontrastmittel sind extrem persistente Substanzen ohne (nach heutigem Wissensstand) toxische Wirkungen auf aquatische Lebewesen. Mittels PAK oder Ozon sind sie nicht oder nur in geringem Maße entfernbar. Eine Analytik als Leitparameter für zukünftige Forschungsprojekte macht nur bei Untersuchung neuer Verfahrensansätze, nicht jedoch zur regelmäßigen Kontrolle der Ozonierung oder Aktivkohleadsorption, Sinn.

Endokrine Stoffe - Bisphenol A

Durch die in der Umwelt nachgewiesenen schädlichen Auswirkungen von endokrinen Stoffen ist eine regelmäßige Überwachung dieser Stoffgruppe besonders wichtig. Im Rahmen des Projektes "Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen" wurde Bisphenol A als Vertreter der endokrinen Substanzen zur regelmäßigen Überwachung ausgewählt, da Bisphenol A im Gegensatz zu 17α-Ethinylestradiol (EE2) und 17β-Estradiol (E2)

in allen drei untersuchten Kläranlagenabläufen nachweisbar war. Insbesondere für die beiden Hormone E2 und EE2 sind die Nachweisgrenzen der instrumentellen Analytik wesentlich schlechter als die PNEC-Werte (predicted no effect concentration) sowie die in der Diskussion befindlichen Umweltqualitätsnorm. Am Beispiel von 17 α -Ethinylestradiol wird dies besonders deutlich. Die Nachweisgrenze mittels instrumenteller Analytik liegt bei 0,001 $\mu\text{g/L}$ und die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm bei 0,000035 $\mu\text{g/L}$. Diese Lücke kann derzeit nur durch die Verwendung von wirkungsbezogener Analytik, wie zum Beispiel dem A-YES-Assay oder dem ER CALUX nach Anreicherung geschlossen werden. Die wirkungsbezogene Analytik erfasst jedoch alle endokrinen Effekte als Summenparameter. Trotz der Normierung auf eine 17 β -Estradiol-Equivalentkonzentration (EEQ) ist derzeit noch unklar, ob die wirkungsbezogene Analytik für die Bewertung von Umweltqualitätsnormüberschreitungen herangezogen werden kann. Als Nachweis für die effiziente Eliminierung von estrogenen Aktivitäten und des EEQs nach Adsorption an Aktivkohle oder Ozonierung ist die wirkungsbezogene Analytik geeignet. Die weitergehende Diskussion der estrogenen Effekte erfolgt im Rahmen des Teilprojektes 10 (Abschlussbericht TP 10, 2013). Eine Einzelstoffanalytik ist in komplexen Matrices wie Kläranlagenabläufen derzeit nicht möglich.

Flammschutzmittel - Tris(dichlorisopropyl)phosphat

Tris(dichlorisopropyl)phosphat (TCPP) konnte in Kläranlagenabläufen während der Demonstrationsphase nur in Konzentrationen von maximal 0,1 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden. Diese Konzentrationen erscheinen jedoch nicht repräsentativ. Während der gesamten Projektphase lagen die Konzentrationen deutlich über denen im Demonstrationsbetrieb. TCPP ist mittels PAK relativ gut aus dem Abwasser entfernbar. In der Projektlaufzeit konnten Eliminationsraten von ca. 80 % erreicht werden. Aufgrund des relativ hohen PNEC von 120 $\mu\text{g/L}$ spielt es jedoch keine Rolle als Leitparameter zukünftiger Forschungsprojekte.

Moschusduftstoffe - Galaxolide und Tonalide

Galaxolide (HHCB) und Tonalide (AHTN) konnten während der Demonstrationsphase bereits mittels konventioneller Kläranlagentechnik (Schwerte NK 1) zu über 80 % aus dem Abwasser eliminiert werden. Die vorhandenen PNEC-Werte von 6,8 $\mu\text{g/L}$ für HHCB und 3,5 $\mu\text{g/L}$ für AHTN wurden deutlich unterschritten. Da die Konzentrationen von HHCB deutlich über denen von AHTN liegen, kann HHCB als zukünftiger Leitparameter empfohlen werden.

Komplexbildner - EDTA

Der Komplexbildner EDTA kommt in Kläranlagenabläufen in Konzentrationen von mehreren Mikrogramm je Liter Abwasser vor. EDTA kann mittels PAK im Rezirkulationsbetrieb und mittels Ozonierung aus dem Abwasser entfernt werden. Eine Relevanz anhand des PNEC-Wertes von 2.200 µg/L ist anhand der ermittelten Konzentrationen in der Versuchs- und Demonstrationsphase allerdings auszuschließen. Die Ablaufkonzentrationen nach der weitergehenden Abwasserbehandlung lagen alle < 10 µg/L.

Arzneimittelwirkstoffe

Eine wichtige Rolle in folgenden Forschungsvorhaben sollte die Analyse von Arzneimittelwirkstoffen haben. Insbesondere die Analytik der Wirkstoffe aus der Gruppe der Antibiotika sollte um die bekannten Hauptmetabolite ergänzt werden, sofern diese Metabolite wieder in die Ausgangssubstanzen umgewandelt werden können. Auch die niedrigen PNEC-Werte (Carbamazepin = 0,5 µg/L und Sulfamethoxazol = 0,15 µg/L) und die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm für Diclofenac von 0,1 µg/L (PNEC = 0,1 µg/L) zeigen die Relevanz dieser Stoffgruppe. Da Diclofenac ebenso wie die Hormone nicht in die Liste der prioritären Stoffe und stattdessen auf eine sogenannte Beobachtungsliste (Watch-List) aufgenommen wurde, gibt es für Oberflächengewässer oder Kläranlagenabläufe derzeit keine verbindlichen Vorgaben. Trotzdem sollte Diclofenac im Rahmen von zukünftigen Spurenstoffprojekten immer berücksichtigt werden. Zur Bewertung der Abbauergebnisse sollten die PNEC-Werte bzw. das MEC/PNEC-Verhältnis herangezogen werden. Die Konzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe im unbehandelten Kläranlagenablauf liegen um ein Vielfaches über den in der Literatur beschriebenen PNEC-Werten. Mit den gewählten Einstellungen des Demonstrationsbetriebes war für Diclofenac eine Elimination von 1,9 bis 3,9 µg/L vor Behandlung auf 0,13 bis 0,51 µg/L nach Behandlung möglich.

Der Betablocker Metoprolol kommt im unbehandelten Kläranlagenablauf in Konzentrationen von bis zu 5 µg/L vor. Der PNEC von 7,3 µg/L liegt zwar noch über diesen Konzentrationen, aufgrund der Persistenz und geringeren Reaktionskonstante und somit auch langsameren Reaktion mit Ozon, ist Metoprolol als Leitparameter sehr gut geeignet.

Ein weiterer relevanter Stoff der Gruppe der Antibiotika ist Ciprofloxacin. Mit einem PNEC von 0,036 µg/L besitzt er eine große Umweltrelevanz. Die Konzentrationen nach der erweiterten Abwasserbehandlung lagen alle unterhalb des PNEC-Wertes, ohne Behandlung konnten Konzentrationen von bis zu 0,13 µg/L nachgewiesen werden.

Als Leitparameter zukünftiger Forschungsvorhaben werden also das Analgetikum Diclofenac, der Betablocker Metoprolol, das Antiepileptikum Carbamazepin und die Antibiotika Ciprofloxacin und Sulfamethoxazol mit den bekannten Hauptmetaboliten empfohlen.

Psychopharmaka - Melperon

Die Analyse des Psychopharmakums Melperon ist in Kläranlagen mit einem hohen Anteil an psychiatrischen Kliniken oder Altenheimen [Mousel, 2013] aufgrund des wesentlich höheren Arzneimittelverbrauchs sinnvoll. Aufgrund der sehr niedrigen Konzentrationen in Abläufen kommunaler Kläranlagen kann ein regelmäßiges Monitoring auf Grundlage der ermittelten Daten nicht empfohlen werden.

Zusätzliche Empfehlungen für Leitparameter

Der Süßstoff Acesulfam-K ist biologisch schwer abbaubar und kann als kläranlagenspezifischer Tracer für Abwassereinflüsse in Oberflächen- und Grundwässern eingesetzt werden. Die in der Demonstrationsphase beobachteten Konzentrationen von bis zu 30 µg/L entsprechen den Literaturdaten. In Grundwasserleitern in nordrhein-westfälischen Siedlungsgebieten (Rastatt) wurde Acesulfam-K bereits in Konzentrationen von bis zu 2,9 µg/L nachgewiesen. Messstellen in unbeeinflussten Waldgebieten zeigen dagegen signifikant niedrigere Konzentrationen auf [Wolf et al., 2012]. Auch wenn für Acesulfam-K i. d. R. eine gesonderte Probenvorbereitung und Analytik durchgeführt werden muss, so sollte bei zukünftigen Projekten geprüft werden, ob dieser Süßstoff regelmäßig gemessen wird.

Fazit

Die Auswahl der mittels instrumenteller Analytik erfassbaren Leitsubstanzen zu Beginn des Forschungsvorhabens stellte sich weitestgehend als sinnvoll heraus. Eine regelmäßige Analytik auf Perfluorierte Tenside, Röntgenkontrastmittel, Flammschutzmittel und den Komplexbildner EDTA erscheint für zukünftige Forschungsvorhaben mit ähnlichen Behandlungsmethoden nicht notwendig zu sein.

Eine wichtige Stoffgruppe für zukünftige Leitparameter stellen die Arzneimittelwirkstoffe dar. Empfohlene Substanzen sind Diclofenac, Metoprolol, Carbamazepin Ciprofloxacin und Sulfamethoxazol. Darüber hinaus sollten Galaxolid (HHCB) und Acesulfam-K regelmäßig gemessen werden.

Die besondere Relevanz der endokrinen Stoffe und die bekannten Schwierigkeiten bei der instrumentellen Analytik erfordert als Konsequenz für zukünftige Leitparameter die summarische Bestimmung mittels wirkungsbezogener Analytik. Hiermit können zwar keine Aussagen über einzelne Substanzen, aber über östrogene Effekte der Wasserprobe und damit über das Wirkpotential auf das endokrine System aquatischer Lebewesen getroffen werden.

5.6 Anlagenübergreifende Bewertung der Eliminationsleistungen

Die erreichbare Reinigungsleistung der betrachteten Spurenstoffe hängt in starkem Maße von der Dosiermenge des eingesetzten Oxidations- und Adsorptionsmittel ab. Diese Abhängigkeit ist allerdings stoffspezifisch und unterschiedlich stark ausgeprägt. Auch ist dieser grundsätzliche Zusammenhang unabhängig von der Art der hier betrachteten und untersuchten Verfahren, also ob eine Dosierung von Ozon als Oxidationsverfahren oder Dosierung von PAK als Adsorptionsverfahren vorgenommen wird bzw. ob die Zugabe des Oxidations- bzw. Adsorptionsmittel im Haupt- oder Teilstrom erfolgt.

Für die weiteren Betrachtungen wird eine Einteilung in Dosierstufen vorgenommen, um Abhängigkeiten aufzuzeigen sowie vergleichende und anlagenübergreifende Betrachtungen und Bewertungen vornehmen zu können. Die hier beschriebenen Dosierstufen geben Einsatzbedingungen der hier untersuchten weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination wieder und beschreiben die zu erwartenden Emissionen einzelner Stoffe. Bezüglich der Dosierstufen wird unterschieden zwischen:

- Basisdosierung
- Mittlerer Dosierung
- Hochdosierung

Die Dosierstufen beschreiben jeweils niedrige, mittlere und hohe (mengen- oder volumenproportionale) Dosiermengen an Ozon bzw. PAK, unabhängig von der Art der Steuerung oder Regelung der Dosierung. Die Basisdosierung ist dadurch gekennzeichnet, dass bereits bei den meisten Spurenstoffen eine signifikante Eliminationsleistung (> 50 %) erzielt wird. Bei der mittleren Dosierung stellen sich darüber hinaus bei weiteren einzelnen Spurenstoffen hohe Eliminationsleistungen von bis zu etwa 80 % ein. Die Hochdosierung führt dazu, dass stoff- und verfahrensspezifisch weitgehende Eliminationsraten erreicht werden, jedoch gleichzeitig bereits betriebliche Einschränkungen eintreten können, der Grenzertrag teilweise deutlich geringer ausfällt und die Verhältnismäßigkeit damit in Frage steht.

Auf Grundlage der durchgeführten großtechnischen Untersuchungen lassen sich den jeweiligen Dosierstufen Ablaufkonzentrationen oder Eliminationsgrade bestimmter Stoffe zuzuordnen, die nach den hiesigen Ergebnissen bei üblichen kommunalen Verhältnissen zu erwarten sind. Dabei kann auf die jeweiligen spezifischen Verhältnisse von einzelnen Kläranlagen oder Betriebszuständen in begrenztem Umfang dadurch eingegangen werden, dass das Reinigungsniveau zusätzlich über Ablaufkonzentrationen beschrieben wird. Die ange-

gebenen *Ablaufkonzentrationen* bei den einzelnen Dosierstufen sind vorzugsweise bei vergleichsweise niedrigen Zulaufkonzentrationen aufgrund der jeweiligen Verhältnisse im Einzugsgebiet oder bei Mischwasserzufluss bzw. hohem Fremdwasseranfall zu erwarten.

Die angegebenen *Eliminationsgrade* gelten in der Regel bei Trockenwetterverhältnissen bzw. hohen Zulaufkonzentrationen. Auf die Problematik der korrespondierenden Probenahme für die Bestimmung von Eliminationsgraden in kommunalen Kläranlagen wird hier ausdrücklich hingewiesen. Insofern sind bei der Angabe von Eliminationsgraden zusätzliche Unsicherheiten vorhanden.

Aufgrund der unterschiedlichen stoffspezifischen Wirkung der weitergehenden Verfahren wird unterschieden zwischen den hier untersuchten Oxidationsverfahren (Ozon, Rezi-Ozon) und Adsorptionsverfahren (Rezi-PAK als dynamische Rezirkulation) bzw. deren Kombination (Rezi-Ozon-PAK als dynamische Rezirkulation), wobei die Oxidation mit Ozon sowohl als nachgeschaltetes Verfahren (Ozon, vgl. KA Bad Sassendorf und KA Duisburg-Vierlinden) als auch als dynamische Rezirkulation (Rezi-Ozon, vgl. KA Schwerte) beschrieben wird. Bei den Verfahren der dynamischen Rezirkulation ist das Rezirkulationsverhältnis entsprechend den Bedingungen bei den durchgeführten Versuchen mit etwa 150 bis 200 % im Tagesmittel anzusetzen.

Die Angabe der zugeordneten Ablaufkonzentrationswerte und Eliminationsleistungen zu den Dosierstufen bei den jeweiligen Stoffen erfolgte regelbasiert wie folgt:

- Die **Ablaufkonzentrationen [$\mu\text{g/L}$]** ergeben sich als Maximalwert der gemessenen Mittelwerte der jeweils dem Verfahren zugeordneten Kläranlagen bei den einzelnen Betriebseinstellungen, aufgerundet auf zwei Nachkommastellen.
- Die **Eliminationsgrade [%]** ergeben sich als Minimalwert der gemessenen Mittelwerte der jeweils dem Verfahren zugeordneten Kläranlagen bei den einzelnen Betriebseinstellungen, abgerundet auf ein ganzzahliges Vielfaches von fünf.
- Die strenge Abhängigkeit von der Dosierung wird dadurch berücksichtigt, dass bei günstigeren Ergebnissen mit niedrigerer Dosierung stets die „schlechteren“ Werte der nächsthöheren Dosierung übernommen werden. Insofern liegen die Angaben auf der sicheren Seite.

Aufgrund der Anwendung dieses Algorithmus auf unterschiedlichen Kläranlagen bei verschiedenen Betriebszuständen sind die Angaben nicht in allen Fällen vergleichbar. Dies ist nicht verfahrensbedingt, sondern den unterschiedlichen Bedingungen auf den Kläranlagen bzw. bei den untersuchten Versuchseinstellungen geschuldet; dabei spielt die unterschiedliche Zulaufkonzentration eine bedeutende Rolle.

5.6.1 Oxidationsverfahren

Bei den Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung mittels Ozon auf den Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden (Ozon) sowie Schwerte (Rezi-Ozon) wurden die Dosierstufen auf Basis der spezifischen Zehrung wie folgt festgesetzt:

- Basisdosierung: $Z_{\text{spez.}} = 0,3 \text{ bis } 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$
- Mittlerer Dosierung: $Z_{\text{spez.}} = 0,6 \text{ bis } 0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$
- Hochdosierung: $Z_{\text{spez.}} = 0,8 \text{ bis } 1,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$

Nachgeschaltete Abwasser ozonierung (Ozon)

In Bild 5-99 sind die Eliminationsgrade der Spurenstoffe in Abhängigkeit der Dosierstufen aufgeführt. Es wird ersichtlich, dass bereits bei der Basisdosierung die Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac und Carbamazepin bereits zu 70 % eliminiert werden, wohingegen der Eliminationsgrad für Sulfamethoxazol lediglich 55 % beträgt und für die anderen betrachteten Substanzen kleiner gleich 30 % ist. Durch die Anwendung der mittleren Dosierung konnte für alle Arzneimittelwirkstoffe die Elimination signifikant, Eliminationsgrad zwischen 80 und 90%, gesteigert werden. Der Eliminationsgrad von Metoprolol stieg von 30 auf 75 %. Für 1H-Benzotriazol und AHTN liegt eine mäßige Elimination zwischen 40 und 45 % vor. Eine weitere Erhöhung der Dosierung (Hochdosierung) führt für Diclofenac und Carbamazepin zu keiner weiteren Steigerung des Eliminationsgrads. Für Sulfamethoxazol kann durch die Erhöhung der Dosierung ein Anstieg des Eliminationsgrads auf 90 % festgestellt werden, für Metoprolol konnte eine Steigerung auf bis zu 85 % erreicht werden. Unabhängig von der Dosierstufe konnte für das Flammschutzmittel TCCP und das RKM Amidotrizoesäure keine Konzentrationsabnahme erreicht werden (s. Bild 5-999).

Die zu den Eliminationsgraden korrespondierenden erreichbaren Ablaufkonzentrationen der jeweiligen Dosierstufen sind in Bild 5-100 aufgeführt. Die Ablaufkonzentrationen für Diclofenac, Sulfamethoxazol und Carbamazepin können bei der mittleren Dosierstufe auf ein Niveau von kleiner gleich 0,1 µg/L abgesenkt werden. Für den mäßig oxidierbaren Stoff Metoprolol kann im Vergleich zur Basisdosierung bei der mittleren Dosierstufe die Ablaufkonzentration von 1,20 auf 0,55 µg/L reduziert werden. Bei der Höchstdosierung kann für alle Stoffe, mit Ausnahme der Industriechemikalien TCCP und 1H-Benzotriazol sowie des Kontrastmittels Amidotrizoesäure, eine weitreichende Konzentrationsabreicherung erreicht werden (s. Bild 5-100).

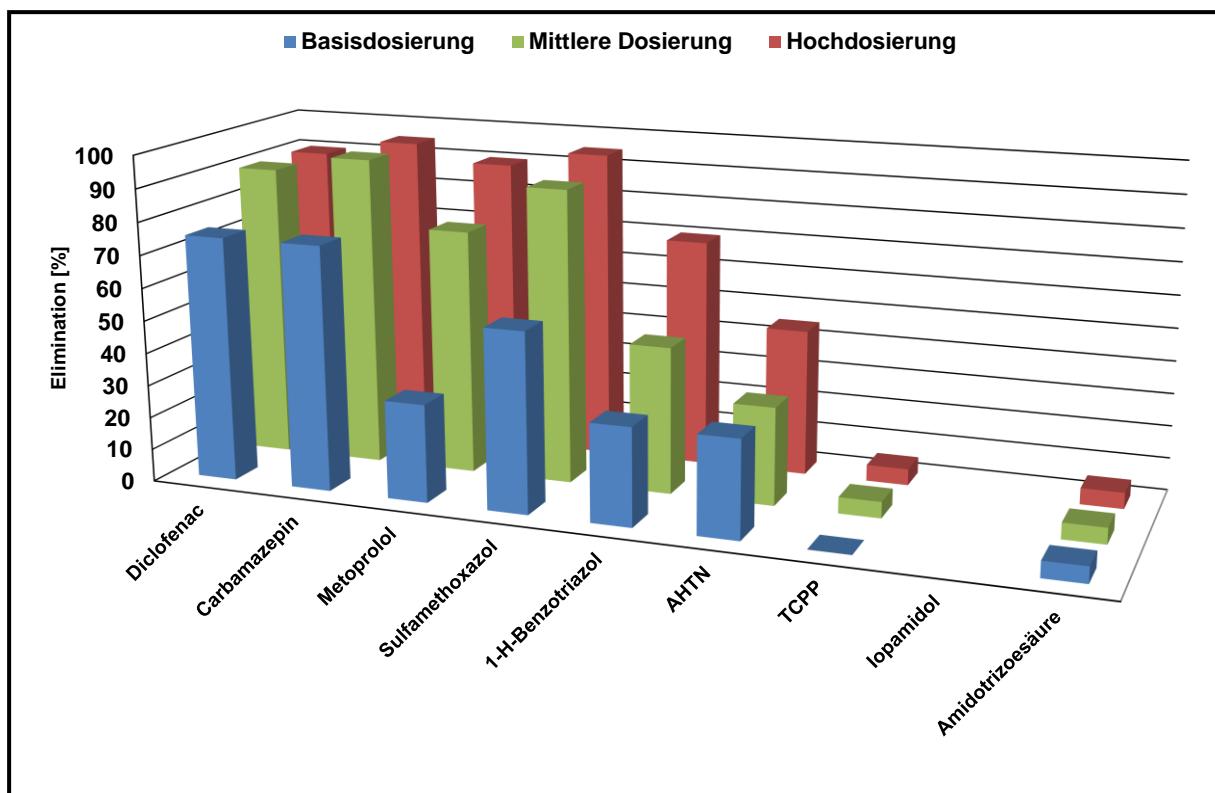


Bild 5-99: Durchschnittliche Eliminationsgrade der Ablaufozonierung (Bilanzraum I) in Abhängigkeit der Dosierstufen

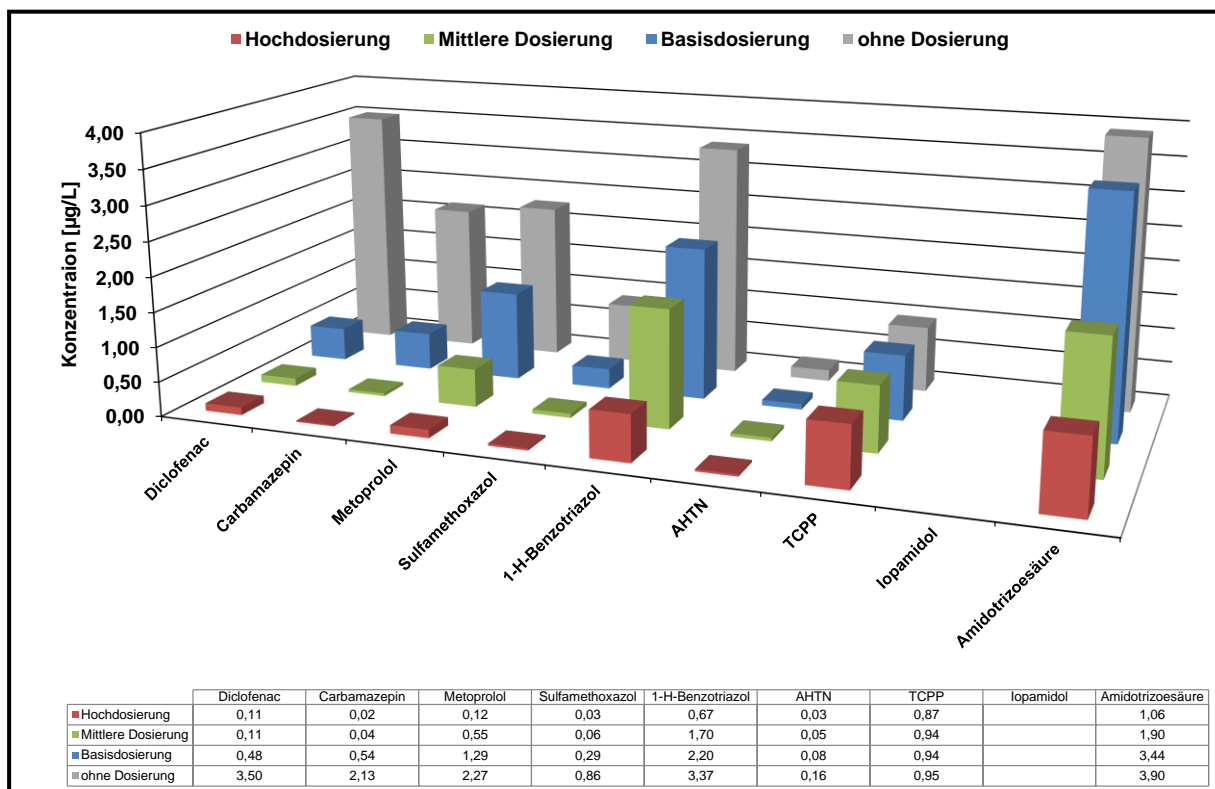


Bild 5-100: Durchschnittliche Ablaufkonzentrationen in [µg/L] der Ablaufozonierung in Abhängigkeit der Dosierstufen

Abwasserazionierung dynamische Rezirkulation (Rezi-Ozon)

Verfahrensbedingt sind die erreichbaren Ablaufkonzentrationen der oxidativen Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb höher und die Eliminationsgrade geringer als die der nachgeschalteten Ablaufozonierung. Die Eliminationsgrade in Abhängigkeit der Dosierstufe sind in Bild 5-101 dargestellt. Durch die Anwendung der Basisdosierung können alle aufgeführten Substanzen bereits um mehr als 50 % reduziert werden. Eine weitere Zunahme der Elimination infolge der Erhöhung der Ozonzugabe konnte für die Arzneimittelrückstände erst bei der Höchstdosierung festgestellt werden.

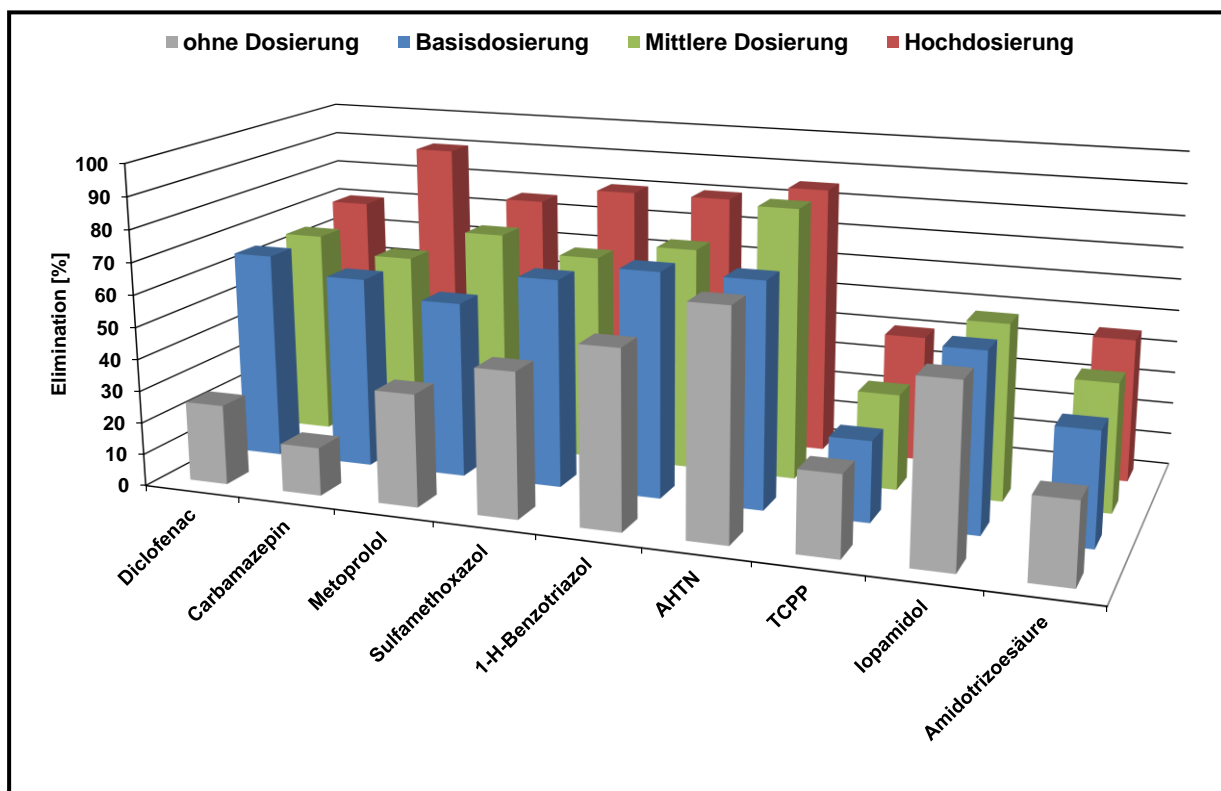


Bild 5-101: Durchschnittliche Eliminationsgrade (Bilanzraum II) der oxidativen Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb in Abhängigkeit der Dosierstufen

Die erreichten Ablaufkonzentrationen der dynamischen Rezirkulation sind nachfolgend in Bild 5-102 aufgeführt. Im Vergleich zur Ablaufozonierung liegen die erreichten Konzentrationswerte der jeweiligen Dosierstufe auf einem höheren Niveau. So wurde bei der Anwendung der mittleren Dosierstufe der Ablaufozonierung für den Stoff Carbamazepin eine Ablaufkonzentration in Höhe von 0,03 µg/L erreicht, wohingegen die Ablaufkonzentration der dynamischen Rezirkulation bei rund 0,26 µg/L lag.

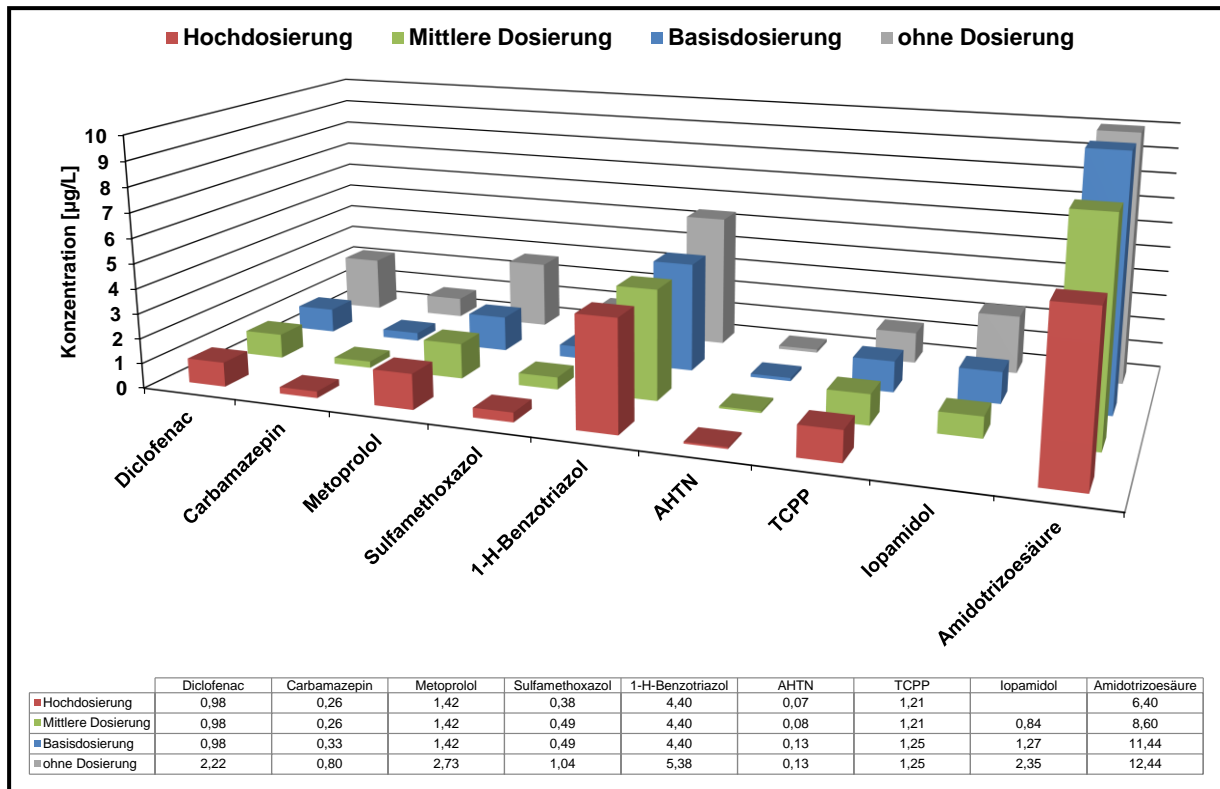


Bild 5-102: Durchschnittliche Ablaufkonzentrationen in [µg/L] der oxidativen Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb in Abhängigkeit der Dosierstufen

5.6.2 Adsorptionsverfahren

Bei den adsorptiven Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung auf der Kläranlage Schwerte (Rezi-PAK) wurden die Dosierstufen auf Basis der Pulveraktivkohlezugabe im Rezirkulationsvolumenstrom wie folgt festgesetzt:

- Basisdosierung: $c_{PAK} = 5 \text{ mg}_{PAK}/L$
- Mittlere Dosierung: $c_{PAK} = 10 \text{ mg}_{PAK}/L$
- Hochdosierung: $c_{PAK} = 15 \text{ mg}_{PAK}/L$

Pulveraktivkohleadsorption dynamische Rezirkulation (Rezi-PAK)

Durch die Basisdosierung von PAK in den Rezirkulationsvolumenstrom wird eine durchschnittliche Elimination in einem Bereich von 40 bis 75 % erreicht. Eine Ausnahme stellt lediglich die Amidotrizoesäure dar, für die unabhängig von der Dosierstufe keine nennenswerte Elimination erzielt werden konnte. Eine Verdopplung der PAK-Zugabemenge führt für fast alle Substanzen zu einem nennenswerten Anstieg der Elimination. Für die pharmazeutischen Wirkstoffe liegen die Eliminationsgrade in einem Bereich von 75 bis 80 %. Die Anwendung der Hochdosierungsstufe führt zu einem weiteren Anstieg der Elimination,

gleichwohl der Eliminationszuwachs durch die Dosiserhöhung relativ gering ist. Lediglich für das iodierte Röntgenkontrastmittel Iopamidol konnte ein Zuwachs von 55 % auf 80 % ermittelt werden. Für einen Großteil der Stoffe kann eine Elimination von um die 90 % ausgewiesen werden (s. Bild 5-103103).

Der Vergleich der durchschnittlichen Ablaufkonzentrationen in Abhängigkeit der Dosierstufe (s. Bild 5-104) zeigt, dass bzgl. der Stoffentnahme eine merkliche Konzentrationsabnahme durch die Hochdosierung im Vergleich zur mittleren Dosierstufe erfolgen kann. Für Sulfamethoxazol erfolgt keine merkliche Konzentrationsabsenkung in Folge des Dosierstufenwechsels. Für die Substanzen TCPP und Iopamidol erfolgt eine geringe bis mäßige Konzentrationsabnahme erst durch die Anwendung der Hochdosierungsstufe. Im Vergleich zur Ozonierung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb werden beim adsorptiven Behandlungsansatz durchweg geringere stoffspezifische Ablaufkonzentrationen erreicht.

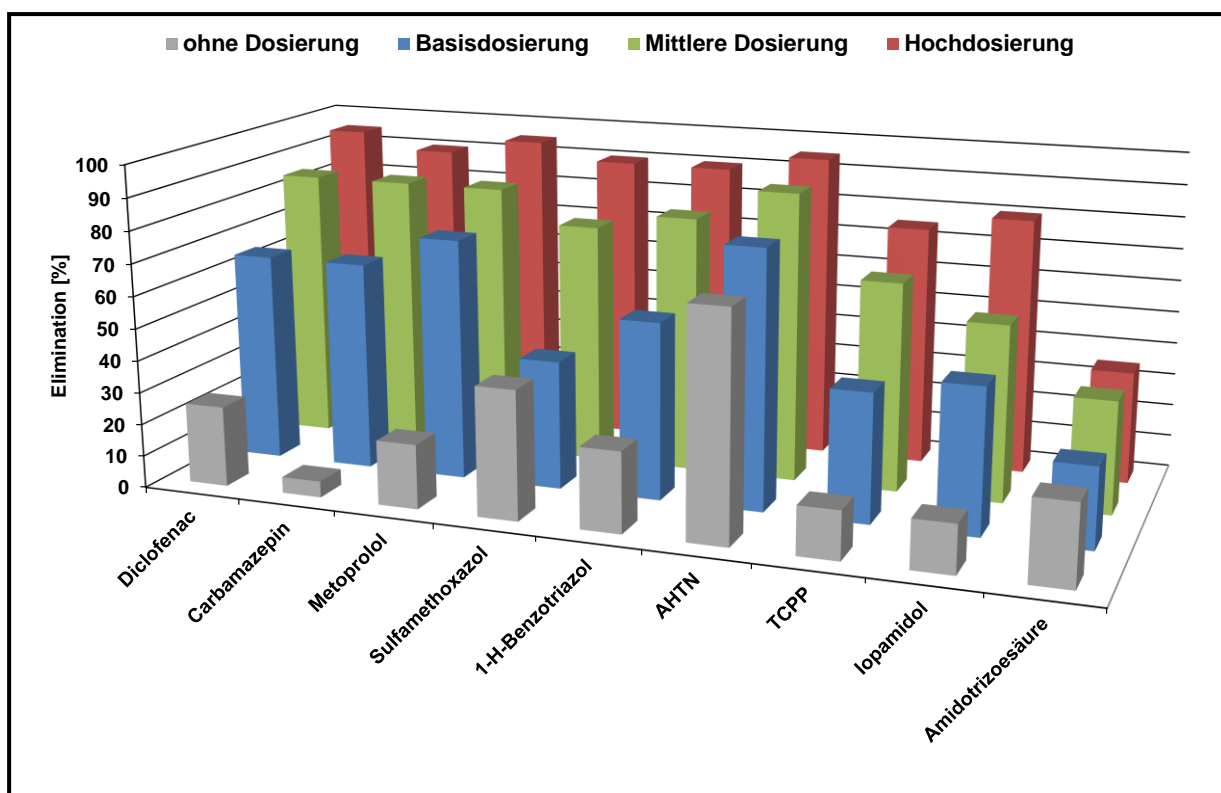


Bild 5-103: Durchschnittliche Eliminationsgrade (Bilanzraum II) der adsorptiven Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb in Abhängigkeit der Dosierstufen

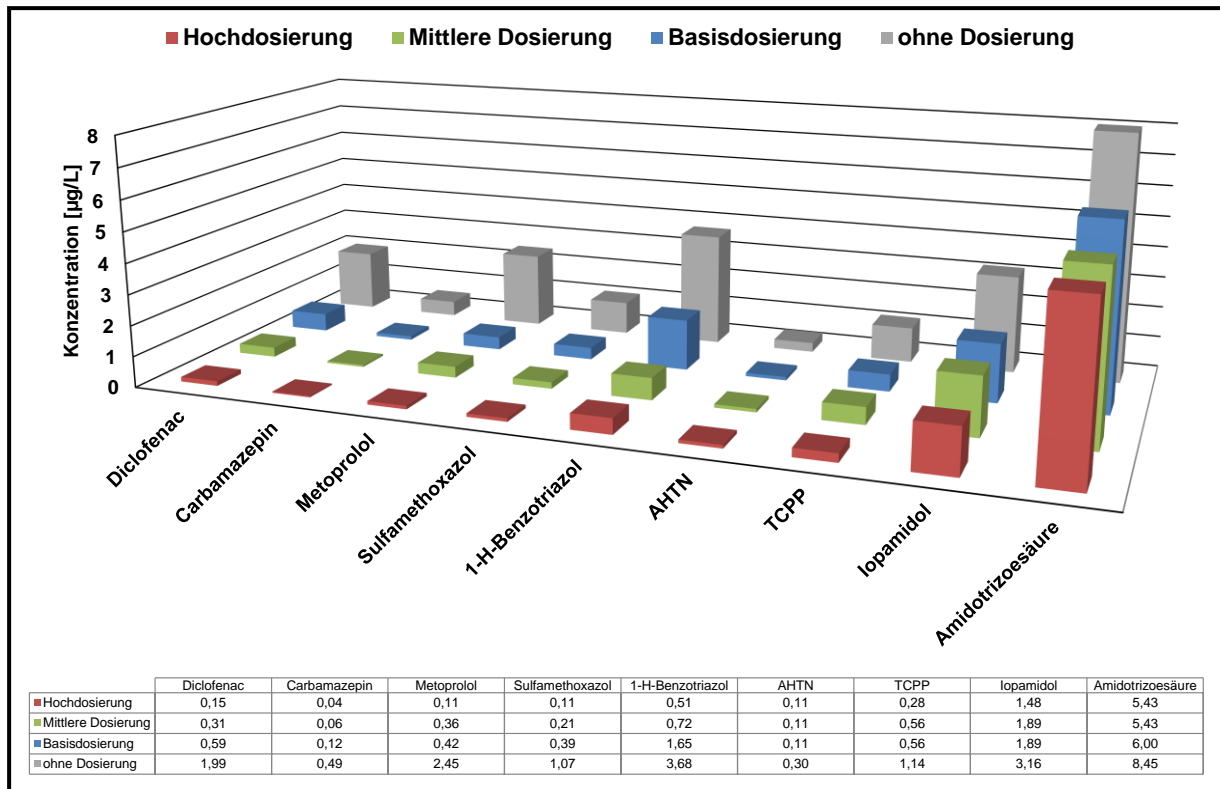


Bild 5-104: Durchschnittliche Ablaufkonzentrationen in [µg/L] der adsorptiven Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb in Abhängigkeit der Dosierstufen

5.6.3 Kombiniertes oxidatives und adsorptives Verfahren

Zur Bewertung der Verfahrenseffizienz der kombinierten Behandlung (Rezi-PAK-Ozon) wird von folgenden Dosierstufen ausgegangen:

- Basisdosierung: $c_{O_3} = 2 \text{ mg}_{O_3}/\text{L}$ $c_{PAK} = 5 \text{ mg}_{PAK}/\text{L}$
- Mittlere Dosierung I: $c_{O_3} = 5 \text{ mg}_{O_3}/\text{L}$ $c_{PAK} = 5 \text{ mg}_{PAK}/\text{L}$
- Mittlere Dosierung II: $c_{O_3} = 2 \text{ mg}_{O_3}/\text{L}$ $c_{PAK} = 10 \text{ mg}_{PAK}/\text{L}$

Die Ergebnisse (s. Bild 5-105) zeigen, dass die Variation der Ozondosis bei der Basis- und mittleren Dosierstufe für die meisten Substanzen keinen Einfluss auf den durchschnittlichen Eliminationsgrad hat. Die Erhöhung der PAK-Dosierung führt aber erwartungsgemäß zum Anstieg der Elimination. Dies gilt insbesondere für die nur mäßig adsorbierbaren Stoffe TCPP und Iopamidol. Für die anderen Stoffe liegt der Eliminationszuwachs infolge der Erhöhung der PAK-Zugabe bei 5 %. Im Vergleich zur alleinigen adsorptiven Behandlung werden bei der kombinierten Behandlung - bei gleicher Dosierstufe - höhere durchschnittliche Eliminationsgrade erreicht. Für die Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac, Carbamazepin

und Metoprolol können Zuwächse bei den Eliminationsgraden von 15 bis 20 % verzeichnet werden.

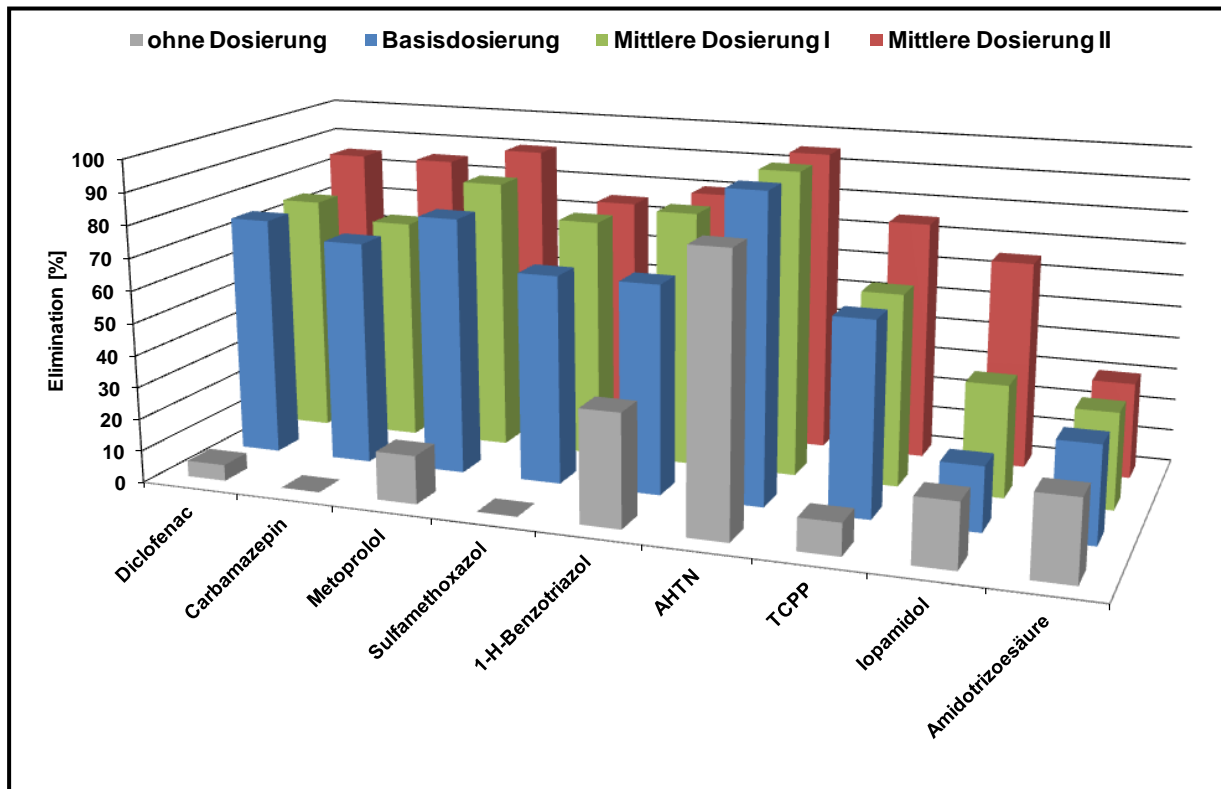


Bild 5-105: Durchschnittliche Eliminationsgrade (Bilanzraum II) der kombinierten oxidativen und adsorptiven Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb in Abhängigkeit der Dosierstufen

Werden die Ablaufkonzentration (s. Bild 5-106) zur Bewertung herangezogen, zeigt sich, dass die Erhöhung der Ozondosis für die Stoffe Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol zu einer weiteren Konzentrationsabnahme führt. Die erreichbaren Ablaufkonzentrationen der Hochdosierung beim kombinierten Behandlungsansatz liegen qualitativ auf dem gleichen Niveau wie die Ablaufkonzentrationen der Hochdosierung bei der alleinigen adsorptiven Behandlung.

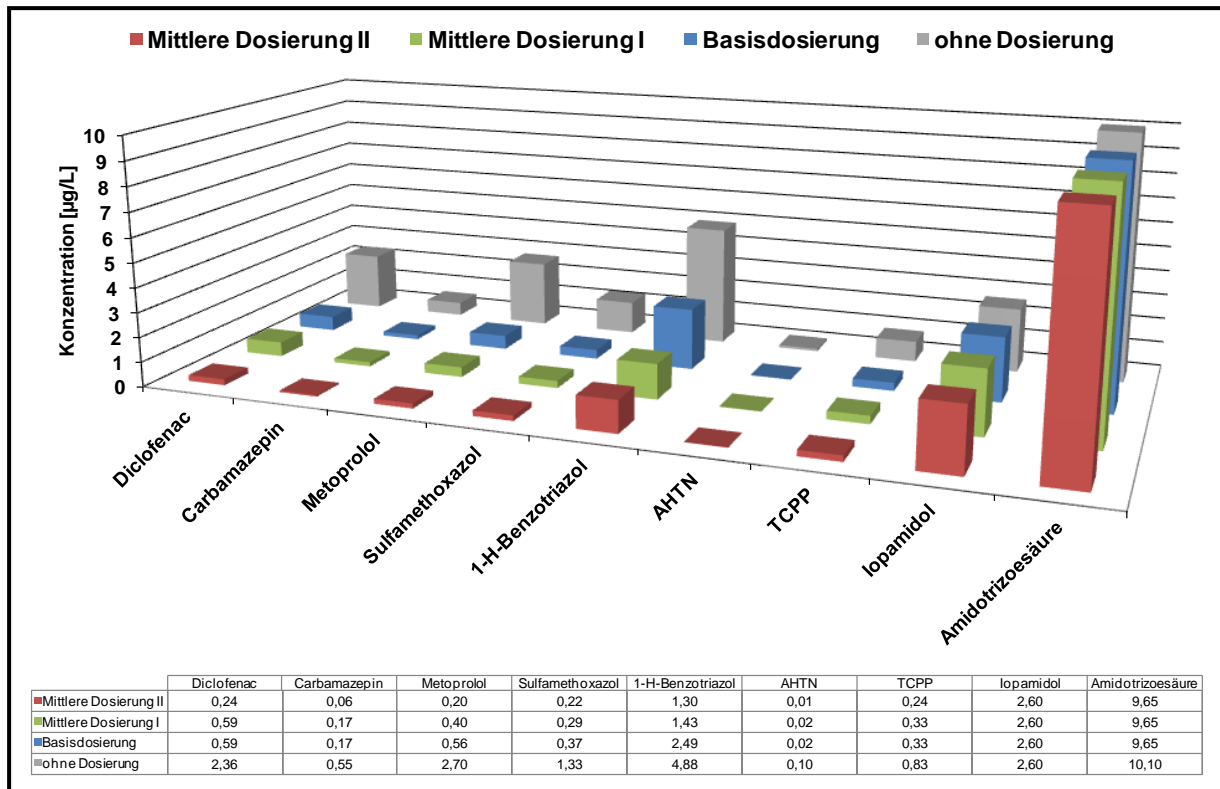
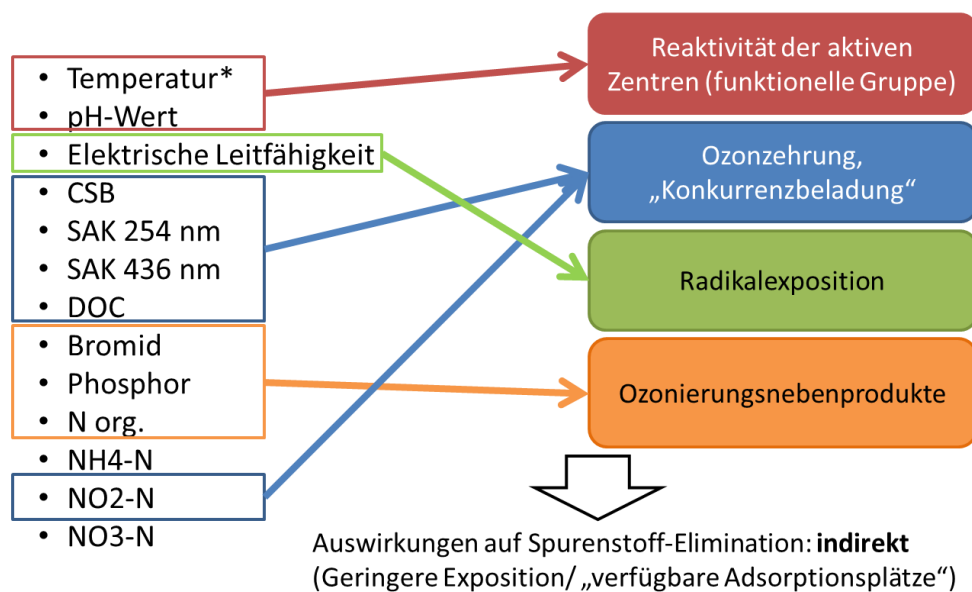


Bild 5-106: Durchschnittliche Ablaufkonzentrationen in [µg/L] der kombinierten oxidativen und adsorptiven Behandlung im dynamischen Rezirkulationsbetrieb in Abhängigkeit der Dosierstufen

Beim Vergleich der Eliminationsgrade und der Ablaufkonzentrationen der drei untersuchten Verfahren zur Spurenstoffelimination im dynamischen Rezirkulationsbetrieb zeigt sich, dass die Kombination von oxidativer und adsorptiver Behandlung Vorteile im Vergleich zur alleinigen adsorptiven bzw. oxidativen Behandlung aufweist. So können durch eine geringe Ozon- ($2 \text{ mgO}_3/\text{L}$) und PAK-Zugabe ($5 \text{ mgPAK}/\text{L}$) bereits Eliminationsgrade und Ablaufkonzentrationsbereiche erreicht werden, die bei der alleinigen Ozon- bzw. PAK-Zugabe erst durch die Hochdosierung erzielt werden können.

5.6.4 Einfluss der vorgeschalteten Kläranlage

Neben den Leitsubstanzen aus der Gruppe anthropogener Spurenstoffe wurden in den Probenahmen ergänzend Basisgrößen analysiert. Die meisten der untersuchten Kenngrößen wie CSB, N oder P stellen klassische Parameter zur Beurteilung der Reinigungsleistung und Ablaufqualität kommunaler Kläranlagen dar. Andere Größen wie SAK254, SAK436, DOC oder Bromid wurden gezielt gewählt, da sie zur Beurteilung der Effizienz der weitergehenden Verfahren Ozonierung und Aktivkohleadsorption eingesetzt werden können. Bild 5-107 stellt vereinfacht die komplexen Abhängigkeiten und Verflechtungen dar, welche die einzelnen Basisgrößen auf wesentliche Teilprozesse der weitergehenden Behandlung kommunaler Kläranlagenabläufe mit Ozon oder Aktivkohle ausüben. Eine ähnlicher Ansatz zur Clustering findet sich bei Westerhoff (1998), wo der Einfluss ausgewählter Basisgrößen wie pH, Temperatur, Bromid, Alkalinität und DOC auf die Teilprozesse Ozon- und Radikalexposition bewertet wurde.



* zusätzlich: Einfluss auf chemische Reaktionen

Bild 5-107: Clusterung potenzieller Einflussgrößen für die Ablaufozonierung

Im Rahmen des F+E-Vorhabens wurden die Einflüsse der Basisgrößen indirekt über die Auswirkung auf die Elimination der Leitsubstanzen erfasst. Die Komplexität gemäß Bild 5-107 erschwert eine direkte Zuordnung einzelner Basisgrößen zu der messtechnisch erfassbaren Elimination von Leitsubstanzen. Für eine quantitative Beschreibung dieser Einflüsse sind gezielte Untersuchungen angezeigt.

Da die Ablaufqualität der vorgeschalteten Kläranlage im großtechnischen Betrieb nicht ohne weiteres manipuliert werden kann, bleibt die Bewertung auf real, im Untersuchungsverlauf aufgetretene Schwankungen der Ablaufqualität beschränkt.

Der Vergleich der Basisgrößen zeigt für alle drei Kläranlagenabläufe (Ablauf Nachklärung) ein sehr ähnliches Bild (Tabelle 5-37, Tabelle 5-38, Tabelle 5-39). So liegen z. B. die mittleren CSB-Gehalte der drei Kläranlagenabläufe zwischen 22 und 25 mg/L. Auch die Stickstoffgehalte (N_{ges}) und Phosphorgehalte (P) zeigen ähnliche Werte zwischen (8 bis 10 mg/L bzw. 0,6 bis 0,9 mg/L). Bezüglich der Schwankungsbreite im Untersuchungsverlauf zeigen sich ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den drei Kläranlagen. Mit Ausnahme des Abflusses zeigt sich für keine der Basisgrößen eine ausgeprägte Standardabweichung größer als 20 %. Auch die Unterschiede zwischen minimalem und maximalem Messwert liegen für alle Basisgrößen im Bereich der gleichen Größenordnung.

Tabelle 5-37: Basisgrößen im Kläranlagenablauf KA Bad Sassendorf während des Untersuchungszeitraums (Ablauf Nachklärung)

Basisgröße	Einheit	n	MW	±	SD	Min	Max
Temperatur	°C	59	13,93	±	3,20	8,00	20,40
Abfluss	m ³ /d	63	4306,19	±	2180,90	2334	13170
pH		64	7,47	±	0,24	6,80	8,20
LF	µS/cm	64	1857,78	±	545,86	840	3500
CSB	mg/L	43	22,71	±	3,52	15	29
SAK254	1/m	45	13,36	±	1,97	8,32	17,40
KS 4,3	mmol/l	23	4,01	±	0,80	2,80	5,10
SAK436	1/m	45	1,12	±	1,39	0,05	10,20
DOC	mg/L	64	5,82	±	1,26	3,30	9,70
N org.	mg/L	43	1,37	±	0,53	0,80	3,10
NH ₄ -N	mg/L	43	1,19	±	2,04	0,20	8,30
NO ₂ -N	mg/L	43	0,12	±	0,05	0,05	0,22
NO ₃ -N	mg/L	43	7,74	±	2,76	1,30	12,00
P	mg/L	43	0,89	±	0,27	0,36	1,90
Br ⁻	mg/L	43	0,15	±	0,04	0,08	0,31

Tabelle 5-38: Basisgrößen im Kläranlagenablauf KA Duisburg-Vierlinden während des Untersuchungszeitraums (Ablauf Nachklärung)

Basisgröße	Einheit	n	MW	±	SD	Min	Max
Temperatur	°C	9	18,23	±	2,99	12,80	21,00
Abfluss	m³/d	10	3631,70	±	1260,00	2566	6552
pH		20	7,40	±	0,21	7,00	7,70
LF	µS/cm	20	832,50	±	115,02	520	980
CSB	mg/L	20	25,17	±	8,45	15	57
SAK254	1/m	18	18,93	±	2,20	13,70	23,80
SAK436	1/m	18	1,41	±	0,42	0,80	2,50
DOC	mg/L	19	7,52	±	1,10	5,10	10,00
N org.	mg/L	20	1,19	±	0,24	0,90	1,90
NH ₄ -N	mg/L	20	0,48	±	0,57	0,20	2,20
NO ₂ -N	mg/L	20	0,07	±	0,05	0,05	0,27
NO ₃ -N	mg/L	20	7,90	±	1,81	6,10	14,00
P	mg/L	20	0,55	±	0,12	0,31	0,74
Br ⁻	mg/L	20	0,08	±	0,02	0,05	0,11

Tabelle 5-39: Basisgrößen im Kläranlagenablauf KA Schwerte während des Untersuchungszeitraums (Ablauf Nachklärung)

Basisgröße	Einheit	n	MW	±	SD	Min	Max
Temperatur	°C	26	12,51	±	2,33	9,80	17,00
Abfluss	m³/d	45	6661,04	±	2812,18	4097	19940
pH		48	7,18	±	0,20	6,60	7,60
LF	µS/cm	48	884,58	±	149,72	560	1320
CSB	mg/L	28	22,14	±	4,51	15	40
SAK254	1/m	24	11,14	±	1,88	4,88	13,80
SAK436	1/m	24	0,73	±	0,17	0,06	0,92
DOC	mg/L	48	6,11	±	1,44	3,90	12,00
N org.	mg/L	28	0,77	±	0,33	0,20	1,30
NH ₄ -N	mg/L	28	0,77	±	0,56	0,20	2,30
NO ₂ -N	mg/L	25	0,14	±	0,07	0,05	0,25
NO ₃ -N	mg/L	28	6,45	±	1,41	3,60	9,50
P	mg/L	28	0,69	±	0,19	0,20	0,95
Br ⁻	mg/L	28	0,08	±	0,01	0,05	0,10

Aufgrund der insgesamt sehr guten Ablaufqualität können die drei Kläranlagenabläufe bezüglich der Anwendung weitergehender Verfahren wie Aktivkohleadsorption und insbesondere Ozonierung als gut geeignet eingeschätzt werden. Ein vermehrter Verbrauch des eingesetzten Ozons bzw. Pulveraktivkohle durch unerwünschte Konkurrenzreaktionen kann weitgehend ausgeschlossen werden.

Für die Effizienz der Ozonierung von Kläranlagenabläufen zur Spurenstoffoxidation sind insbesondere die beiden Parameter DOC und NO₂-N von Bedeutung [Wert, Rosario-Ortiz, & Snyder, 2009]. Während die Komplexität des Summenparameters DOC eine quantitative Bewertung verhindert [Gottschalk, Libra, & Saupe, 2010; Von Sonntag & Von Gunten, 2012], kann für den Ozonverbrauch infolge der Oxidation des Nitrits zum Nitrat ein Massenverhältnis von 1,1 mgO₃/mgNO₂ angegeben werden [Wert et al., 2009]. Damit ergeben sich für die Abläufe der drei Kläranlagen im Mittel folgende Ozonverbräuche allein aus der Oxidation des enthaltenen Nitrits:

- KA Bad Sassendorf: 0,43 mgO₃/L
- KA Duisburg-Vierlinden: 0,25 mgO₃/L
- KA Schwerte: 0,51 mgO₃/L

Je nach applizierter Ozondosis kann sich dadurch bereits ein signifikanter „Verlust“ an Oxidationsmittel ergeben, der für die eigentliche Zielreaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Im „worst case“ während des Untersuchungszeitraums (max. $\text{NO}_2\text{-N}$ für Ablauf der KA Duisburg-Vierlinden $0,27 \text{ mgNO}_2\text{-N/L}$) ergibt sich ein Ozonverbrauch für die Nitritoxidation von $0,98 \text{ mgO}_3\text{/L}$, was einem Verlust von 20 % bedeutet bei einer applizierten Ozondosis von 5 mg/L . Für eine genauere Untersuchung dieser Einflussgröße sind weitergehende Untersuchungen angezeigt.

Für die Bewertung der Ozonierung von Kläranlagenabläufen ist die mögliche Bildung von Oxidationsnebenprodukten zu berücksichtigen. Bromid (Br^-) stellt hier einen Precursor für die Bildung von humantoxischem Bromat dar [Von Sonntag & Von Gunten, 2012]. Für die Abläufe der Kläranlagen Duisburg-Vierlinden und Schwerte kann eine Bromatbildung aufgrund der geringen Bromidkonzentrationen weitgehend ausgeschlossen werden. Für den Ablauf der KA Bad Sassendorf sind höhere Bromidkonzentrationen festzustellen. Eine Bildung von Bromat im Bereich oberhalb des Trinkwassergrenzwertes ($10 \text{ } \mu\text{g/L}$) [Neumann et al., 2011] konnte im Untersuchungsverlauf für die drei Ozonanlagen nicht nachgewiesen werden. Da die Untersuchung des Transformationsproduktes Bromat Gegenstand des Teilprojektes 10 waren, werden diese auch im Abschlussbericht der Phase II von TP 10 detaillierter dargestellt und diskutiert.

6. Vorgaben für die Bemessung, Planung und den Betrieb

6.1 Grundlagenermittlung

6.1.1 Behandlungswassermenge

Aufgrund fehlender emissions- und immissionsbasierter gesetzlicher oder administrativer Vorgaben für das Einleiten von organischen Spurenstoffen in Oberflächengewässern werden nachfolgend zwei emissionsbasierte Vorgehensweisen zur Ermittlung der Bemessungswassermenge vorgestellt und diskutiert. Wenn verbindliche stoffspezifische Umweltqualitätsnormen (UQN) vorliegen, kann die Ermittlung der Behandlungswassermenge auch auf Basis eines immissionsbasierten Ansatzes erfolgen. Da derzeit keine Vorgaben dieser Art existieren, wird auf diesen Ansatz nicht weiter eingegangen.

Eine Modellbetrachtung von Metzger (2010) kommt zu dem Ergebnis, dass eine Behandlung des maximalen Mischwasserzuflusses lediglich zu einer zusätzlichen Reduzierung des Frachteintrags in Höhe von 7 %, im Vergleich zur Behandlung des maximalen Trockenwetterzuflusses, führt. Die Modellbetrachtung basiert auf den Annahmen, dass die Arzneimittel in gelöster Form vorliegen, die Arzneimittelfracht unabhängig vom hydraulischen Lastfall (Trockenwetterzufluss/Mischwasserzufluss) ist, die Spurenstoffe in der biologischen Reinigungsstufe im Mittel um 25 % eliminiert werden und in der weitergehenden Behandlungsstufe eine weitere Reduzierung der Spurenstoffe um 80 % erreicht wird.

Neben der pauschalisierten Festsetzung des maximalen stündlichen Trockenwetterzuflusses ($Q_{TW,h}$) als Behandlungswassermenge für die weitergehende Behandlungsstufe kann die Ermittlung der Behandlungswassermenge auch in Abhängigkeit der Jahresabwassermenge (JAM) erfolgen. Für den Fall, dass der stündliche Trockenwetterzufluss als maßgebliche Behandlungswassermenge festgesetzt wird, sollte dieser im Vorfeld gemäß dem DWA-Arbeitsblatt A-198 (2003) „Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen“ erneut ermittelt werden. Bei pauschaler Ansetzung des Trockenwetterzuflusses gemäß der Genehmigungs- und Ausführungsplanung bleiben z. B. zwischenzeitlich ergriffene Maßnahmen zur Reduzierung des Fremdwasseranteils im Einzugsgebiet unberücksichtigt. Eine alternative Ermittlung der Behandlungswassermenge - aufbauend auf dem oben vorgestellten Modellansatz - kann auch in Abhängigkeit der damit erfassten Jahresabwassermenge erfolgen. Zur Ermittlung wird empfohlen, 2 h-Werte der Zufluss- bzw. Abflussmessungen von mindestens drei Jahren heranzuziehen. Sollte ein Rückgriff auf 2 h-Werte nicht möglich sein, kann die Auswertung ersatzweise auch anhand von Tagesablaufwerten erfolgen. Unabhängig von der Datengrundlage sollte bei dieser Vorgehensweise der Einfluss des Fremdwassers berücksichtigt werden. Zur Veranschaulichung des Einflusses von

Abschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

Fremdwasser wurde die Auswertung für zwei Kläranlagen, eine mit einem „normalen“ Fremdwasseranteil und eine mit erhöhtem Fremdwasseranteil, exemplarisch durchgeführt. Zur Beurteilung des Fremdwassereinflusses wird der Fremdwasserzuschlag (FWZ) nach der Jahresschmutzwassermethode herangezogen. Aus Bild 6-1 wird ersichtlich, dass bei hohem Fremdwasseranteil ein höheres $x_{Beh.}$ ($Q_{beh.} = x_{beh.} \cdot Q_{max}$) erforderlich ist, um den gleichen Anteil der Jahresabwassermenge behandeln zu können. So muss die Behandlungswassermenge der KA 1 (FWZ = 164 %) knapp 60 % des maximalen Zuflusses betragen, um 90 % der JAM zu behandeln. Die Behandlungswassermenge der KA 2 (FWZ = 32 %) muss hingegen lediglich 42 % des maximalen Zuflusses betragen, um 90 % der JAM erfassen zu können.

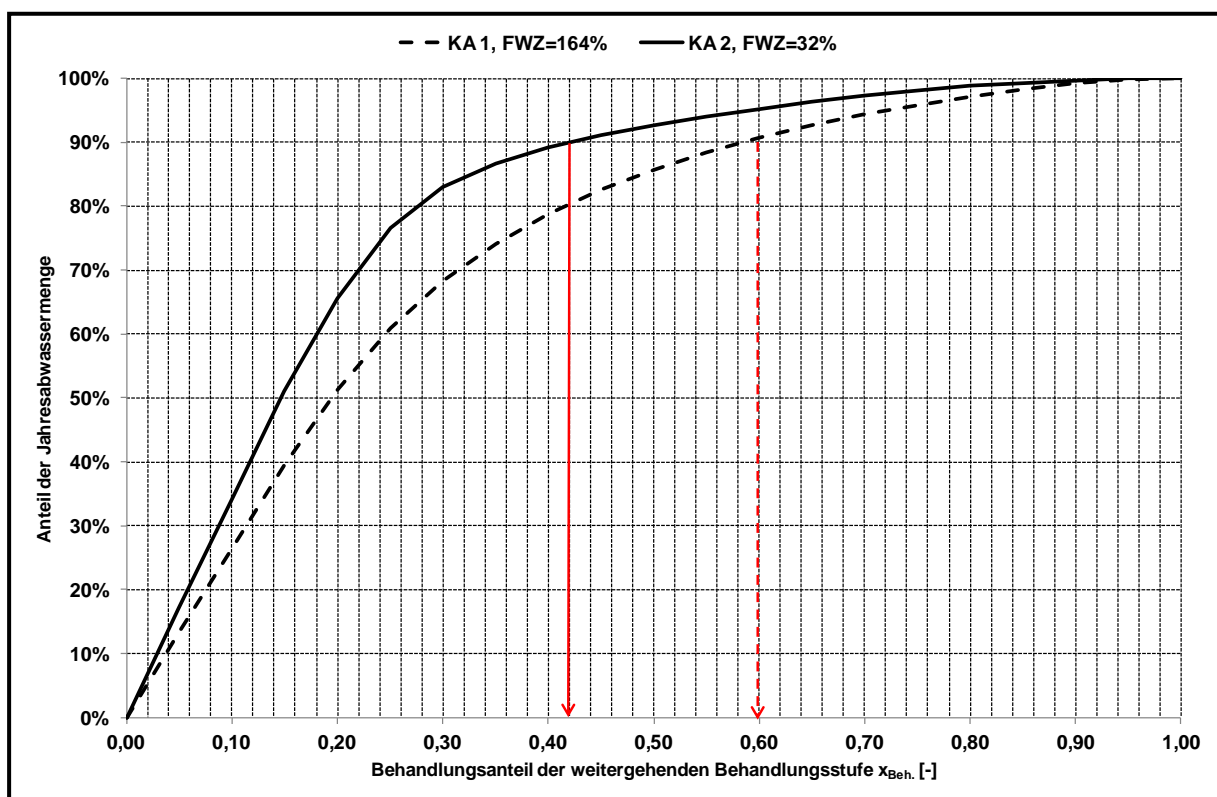


Bild 6-1: Prozentualer Anteil der behandelten Jahresabwassermenge in Abhängigkeit des Behandlungsanteils der weitergehenden Behandlungsstufe für zwei Beispielanlagen

Für die drei hier betrachteten Kläranlagen Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden und Schwerte wurde die Auswertung anhand von 2 h-Werten für drei Jahre (2010 - 2012) durchgeführt. Das Ergebnis der Auswertung ist in Bild 6-2 aufgeführt und zeigt saisonale Einflüsse sowie den Einfluss der Einzugsgebietscharakteristik auf. Entspricht der Behandlungsanteil der weitergehenden Behandlungsstufe dem maximalen Trockenwetterzufluss ($x_{Beh.} = 0,5$), so werden zwischen 86 % und 92 % der Jahresabwassermenge in der weitergehenden Behandlungsstufe behandelt.

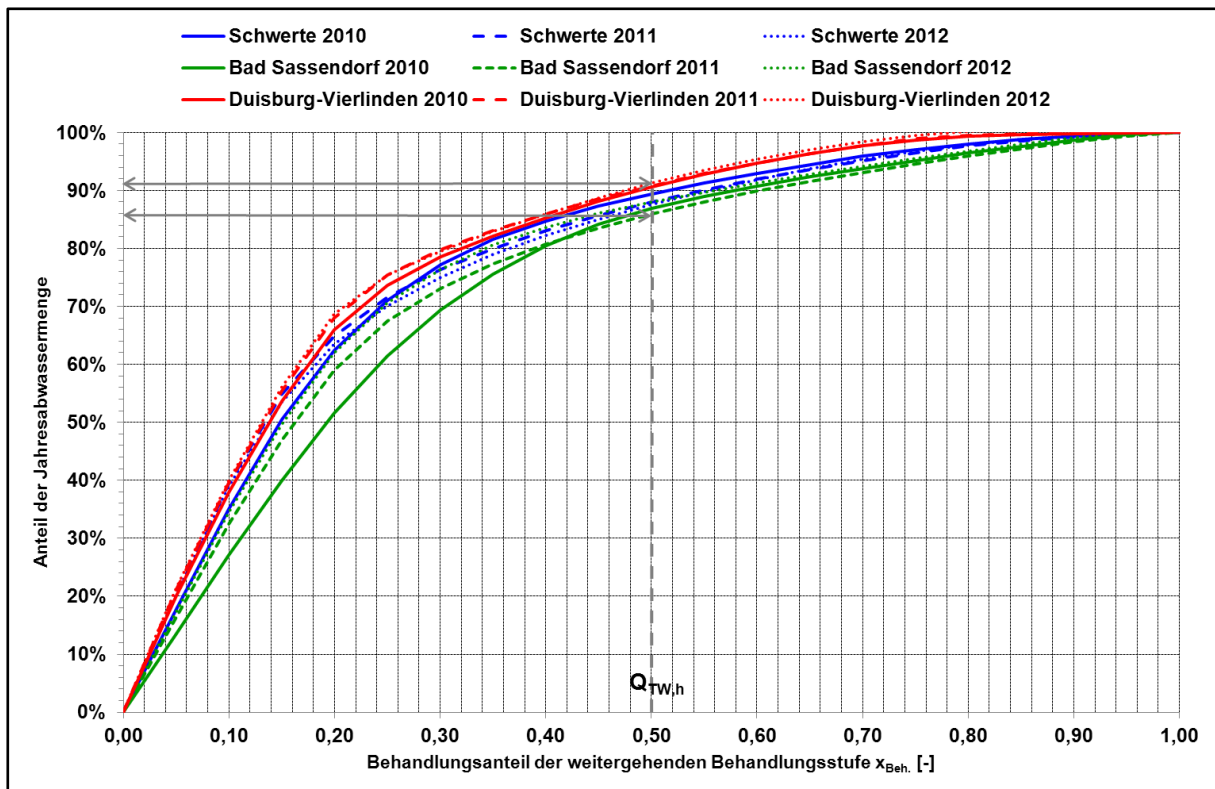


Bild 6-2: Prozentualer Anteil der behandelten Jahresabwassermenge in Abhängigkeit des Behandlungsanteils der weitergehenden Behandlungsstufe für die Kläranlagen Schwerte, Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden

6.1.2 Abwassercharakterisierung

Für die Auswahl eines auf die standortspezifische Abwassermatrix abgestimmten effektiven Verfahrens zur Spurenstoffelimination ist zur ersten Einschätzung der Abwassercharakteristik der Ablauf der betrachteten Kläranlage zu untersuchen. Zurzeit gibt es noch keine festgelegte Parameterliste der zu analysierenden Stoffe. Verbindliche stoffspezifische Umweltqualitätsnormen (UQN) fehlen für die meisten Stoffe noch. Bei der Auswahl der Parameterliste für das Screening sollen die im Zuge der WRRL-Monitoringkampagne und in der Oberflächengewässerverordnung von 2011 als relevant erachteten Stoffe beachtet werden. Die Parameterliste ist aufgrund möglicher Stoffe von bekannten Indirekteinleitern im Einzugsgebiet und anhand von Ergebnissen aus anderen Kläranlagenuntersuchungen zu ergänzen. Die ausgewählten Stoffe sollten ferner mit der örtlichen Bezirksregierung abgestimmt werden. Nachfolgend sind die für ein Screening in Betracht kommenden Stoffgruppen aufgeführt:

- Arzneimittelwirkstoffe
- Röntgenkontrastmittel
- künstliche Moschusduftstoffe
- Hormone

- Phenole
- synthetische Komplexbildner
- Korrosionsschutzmittel (Benzotriazole)
- PFT (perfluorierte Tenside)
- Flammschutzmittel (Organophosphate)
- Tenside (Lineare Alkylbenzolsulfonate)
- sonstige Industriechemikalien
- Pestizide

Auf die entsprechenden Ausführungen in Kapitel 5.5.5 ('Auswahl von Leitparametern für zukünftige Projekte') wird ausdrücklich hingewiesen. Darüber hinaus sollte im Screening Bromid, als Vorläufersubstanz für das bei der Ozonierung entstehende Bromat, untersucht werden sowie die Standardparameter DOC, CSB und AFS.

Für das Screening sollten zwei bis drei 24-Stunden-Mischproben an unterschiedlichen Wochentagen aus dem Ablauf der Kläranlage gezogen und analysiert werden.

Durch die Untersuchung auf bedeutsame Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage sind anschließend Leitsubstanzen für ein weitergehendes Monitoring zu identifizieren. Dieses sollte mindestens weitere fünf 24-Stunden-Mischproben umfassen, um die Datengrundlage zu vergrößern.

Auf Grundlage der Ergebnisse der Monitoringkampagne kann anschließend ein Verfahren zur Spurenstoffelimination ausgewählt werden, mittels dessen die identifizierten relevanten Spurenstoffe aus dem Abwasser entfernt werden können. Bei zu hoher Bromidkonzentration muss ggf. die Ozonierung aufgrund der potentiellen Bromatbildung als Behandlungsverfahren ausgeschlossen werden. Als Orientierung zur Verfahrensauswahl kann Bild 6-3 herangezogen werden, welches die relative Elimination relevanter Spurenstoffe mittels PAK und oxidativer Behandlung mit Ozon gegenüberstellt. Weitere Verfahren wie die Behandlung mit granulierter Aktivkohle sollten bei der Verfahrensauswahl ebenfalls berücksichtigt werden.

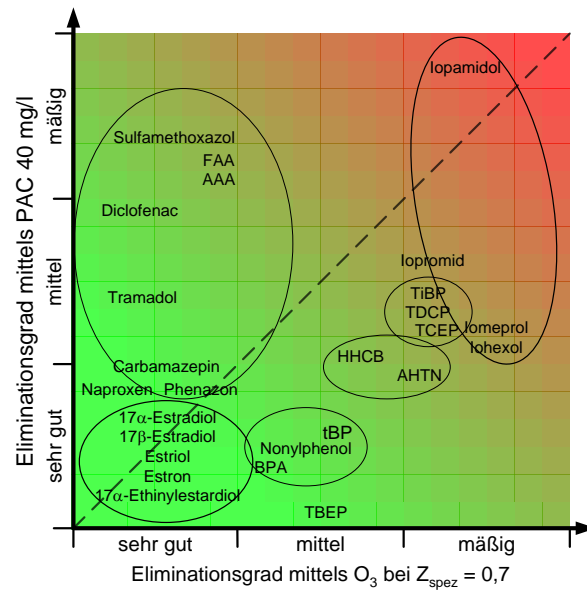


Bild 6-3: Relative Elimination umweltrelevanter Spurenstoffe in Abwasser mittels PAK Aktivkohle-adsorption (PAC) im Vergleich zur Ozon-Oxidation bei einem Betriebswert von $z_{\text{spez.}} = 0,7$ (MUNLV (2008))

Zur abschließenden Charakterisierung des Abwassers werden in Abhängigkeit von den in Betracht kommenden Verfahren Laborversuche empfohlen, die weitere Hinweise zur Eignung der Behandlungsoptionen geben, als Grundlage für die Schätzung der späteren Betriebskosten dienen und von denen Eingangsgrößen für die spätere Anlagenbemessung abgeleitet werden können. Für die Ozonierung werden Versuche zur Ermittlung der Ozonzehrung empfohlen. Die Ergebnisse können u. a. zur Festlegung des Reaktorvolumens (Kapitel 6.2.1), Ozoneintragssystems (Kapitel 6.2.2) und Abschätzung des Bedarfs an technischem Sauerstoff zur Ozonerzeugung im Hinblick auf die späteren Betriebskosten herangezogen werden.

Bei Behandlungsverfahren mit Aktivkohle werden Versuche zur Quantifizierung der adsorptiven Elimination der Spurenstoffe empfohlen. Adsorptionsversuche mit Pulveraktivkohle geben Hinweise über geeignete Kohlesorten, Einflüsse der Abwassermatrix auf die notwendige PAK-Dosierung und der erzielbaren Spurenstoffelimination. Bei granulierter Aktivkohle kann in Säulenversuchen das Durchbruchverhalten der Spurenstoffe und die daraus ableitbaren maximal erzielbaren Bettvolumina bis zum Erreichen eines zu definierenden Abbruchkriteriums und bis zum erforderlichen Austausch bzw. Regeneration der Kohle ermittelt werden. Anhand der Untersuchungsergebnisse können der spätere Kohlebedarf und die dadurch entstehenden Betriebskosten abgeschätzt werden.

6.1.3 Planerische Hinweise

Zur Auswahl eines geeigneten Behandlungsverfahrens zur Spurenstoffelimination sind die standortspezifischen Rahmenbedingungen zu berücksichtigen. Ein entscheidender Punkt ist die leichte Implementierung der neuen Verfahrensstufe in die bestehende Anlagenstruktur der Kläranlage. Zu prüfen ist, ob die erforderlichen Flächen zur Umsetzung der Verfahren vorhanden sind und ggf. eine Umnutzung von vorhandenen Anlagenteilen für die Spurenstoffelimination erfolgen kann.

Die Errichtung einer Anlage zur Abwasserozonierung benötigt im Vergleich zu einer Behandlungsanlage mit PAK-Dosierung in der Regel weniger Fläche, falls für die PAK eine separate Abscheidestufe vorgesehen wird. Benötigt werden Flächen zur Schaffung des notwendigen Reaktorvolumens, Aufstellung eines Sauerstofftanks, eines Betriebsraum für die Ozongeneratoren und eines Raums für die EMSR-Technik. Zu prüfen ist, ob vorhandene, ungenutzte Anlagenteile umgebaut werden können. Ggf. kann als Reaktorvolumen ein bestehendes Becken genutzt werden. Zu beachten sind hierbei das erforderliche Reaktorvolumen (siehe Kapitel 6.2.1) und die Mindesttiefe (siehe Kapitel 6.3.1). Ggf. kann ein bestehendes Becken aufgestockt werden. Alle Bauteile, die später mit Ozon in Kontakt treten können, müssen ozonbeständig sein. Dabei ist insbesondere auf ozonbeständige Dichtungen zu achten.

Sinnvoll ist die Errichtung der Ozonanlage in der Nähe des Kläranlagenablaufs, um die Anlage auf kürzestem Weg mit dem Ablauf der Kläranlage beschicken zu können. Um den Energiebedarf zu minimieren, ist eine Beschickung der Ozonanlage im Freigefälle anzustreben. Wie bei anderen Beckenbauwerken auch sind hierbei die Energiekosten für die Beschickung gegenüber ggf. höheren Baukosten infolge z. B. einer tieferen Gründung abzuwägen.

Eine Anlage zur Spurenstoffelimination mit Pulveraktivkohle als nachgeschaltetes Verfahren besteht, wie z. B. auf den Kläranlagen Ulm-Steinhäule und Mannheim, oftmals aus einem Kontaktreaktor, einem Sedimentationsbecken zum Sedimentieren der Pulveraktivkohle und einer nachgeschalteten Filteranlage zum Rückhalt der aus dem Sedimentationsbecken abtreibenden feinsten und ungebundenen Pulveraktivkohlepartikel. Ferner müssen Flächen für die Lagerung und Dosierung der Pulveraktivkohle und ggf. benötigte Lager für Fäll- und Flockungshilfsmittel sowie einen Betriebsraum für die EMSR-Technik berücksichtigt werden.

Zudem kommen zur adsorptiven Behandlung mittels PAK weitere Verfahrensführungen in Frage, die evtl. besser in eine bestehende Kläranlage integriert werden können. Ein Beispiel ist die Verfahrensführung der Anlage auf der Kläranlage Schwerte (vgl. Kapitel 4.2) oder die

Dosierung der PAK direkt in das Beschickungsgerinne eines Flockungsfilters ohne zusätzliches Sedimentationsbecken, wie dies auf der Schweizer Kläranlage Kloten/Opfikon und der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen großtechnisch erprobt wurde. Weitere Grundlagen zur Verfahrensführung zur Ertüchtigung von Flockungsfileranlagen für die Spurenstoffelimination wurden im Projekt MIKROFLOCK erarbeitet [Bornemann et al. (2012)].

Als Kontaktreaktor und Sedimentationsbecken können grundsätzlich vorhandene, nicht mehr benötigte Becken genutzt werden. Besonders vorteilhaft ist die Einbindung einer bestehenden Abwasserfiltration, da dadurch die Kosten für eine eventuelle Neuinvestition deutlich verringert werden können. Zu beachten ist dabei jedoch die höhere Feststoffbelastung infolge der PAK des Filters. Insbesondere bei der Nutzung von vorhandenen Rohrleitungen und Pumpen zur Förderung des Abwasser-PAK-Gemisches muss zudem das abrasive Verhalten der PAK beachtet werden. Bei nicht entsprechend ausgelegten Leitungen und Pumpen ist mit höherem Verschleiß zu rechnen.

Bei Neubau einzelner Anlagenkomponenten ist insbesondere bei beengten Platzverhältnissen zu prüfen, ob alternativ kompakte Anlagen eingesetzt werden können. Beispielhaft könnte z. B. das ACTIFLO®-Verfahren als Abscheidestufe für die PAK (Böhler 2012) oder eine Tuchfiltration alternativ zur Raumfiltration (Bornemann et al. 2012, Zwickenpflug et al. 2010) eingesetzt werden. Eine großtechnische Umsetzung dieser Verfahren in Anlagen zur Spurenstoffelimination ist bisher jedoch noch nicht erfolgt.

Für die weitere Planung ist bei einer PAK-Dosierung zu berücksichtigen, dass die Nutzung der Adsorptionskapazität der PAK für die Spurenstoffelimination und folglich die notwendige Dosiermenge von der Verfahrensführung abhängt. Ein sparsamer PAK-Bedarf wird in der Regel durch eine geringe Hintergrundbelastung des Abwassers erreicht. Ggf. können durch weitere Maßnahmen auf der Kläranlage, wie z. B. die Optimierung der Nachklärung, die Hintergrundbelastung gesenkt werden.

Bei einer Behandlung mit Pulveraktivkohle wird diese in der Regel gemeinsam mit dem Klärschlamm entsorgt. Folglich ist eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung bei einer PAK-Dosierung nicht möglich, so dass ggf. das Entsorgungskonzept der Kläranlage den neuen Randbedingungen angepasst werden muss.

Sollte die für die Spurenstoffelimination aufzurüstende Kläranlage über eine Filteranlage verfügen, könnte der Austausch des Filtermaterials gegen granuliert Aktivkohle eine Option sein. Die Investitionskosten sind hierfür gegenüber der Ozonierung und PAK-Behandlung relativ gering. Jedoch kann dieses Verfahren hohe Betriebskosten infolge der begrenzten

Standzeit des Filtermaterials bis zum Austausch bzw. zur Regenerierung aufweisen. Vorversuche zur Ermittlung der erzielbaren Standzeit sind zur Bewertung der Variante erforderlich. Zudem sind die Auswirkungen des Filtermaterialaustauschs auf den Filterbetrieb in der Planung zu berücksichtigen.

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wird empfohlen, mögliche Verfahren und Umbauvarianten zu betrachten. Zu bewerten sind auf der monetären Seite die Kapital- und Betriebskosten. Auf der betrieblichen und technischen Seite sollten die Eliminationsleistung hinsichtlich der relevanten Spurenstoffe, die allgemeine Verbesserung der Reinigungsleistung für z. B. CSB, AFS und P_{ges} , die Beeinflussung des Kläranlagenbetriebs, der Betriebs- und Wartungsaufwand sowie die Integration in die bestehende Kläranlage in die Bewertung einfließen.

6.2 Bemessungshinweise für die Abwasser ozonierung

6.2.1 Reaktorvolumen

Bei der Anwendung von Ozon zur Elimination von Spurenstoffen muss das Reaktorvolumen ausreichend groß sein, um die „reine“ Reaktionszeit der Abwasserinhaltsstoffe ($t_{\text{Reaktion, O}_3}$) mit Ozon abzudecken, sowie einem Austrag von im Wasser gelöstem Ozon entgegenzuwirken ($t_{\text{Abkling, O}_3}$). In der Regel ist $t_{\text{Reaktion, O}_3} \ll t_{\text{Abkling, O}_3}$.

Bei der Ermittlung des Volumens des Ozonierungsreaktors ist eine Festsetzung auf Basis der hydrodynamischen bzw. der mittleren Verweilzeit (Formel 6-1) nicht hinreichend, da aufgrund von molekularer und turbulenter Diffusion, durch Scherkräfte und erzwungene Konvektion, sich sehr kleine Teile des strömenden Mediums (gelöste oder dispergierte Teilchen) unterschiedlich lange in dem durchströmten Reaktor aufhalten. Im Zusammenhang mit der Abwasser ozonierung können mit Ozon angereicherte Wasserteilchen den Reaktor zum Zeitpunkt $t < \text{HRT}$ verlassen. Dies kann dazu führen, dass im Ablauf des Reaktors im Wasser gelöstes Ozon vorhanden ist.

$$\text{Mittlere Verweilzeit (HRT)} \quad \tau = \frac{V}{Q} \quad [\text{h}] \quad \begin{array}{l} V = \text{Reaktorvolumen [m}^3\text{]} \\ Q = \text{Volumenstrom [m}^3\text{/h]} \end{array} \quad \text{Formel 6-1}$$

Dabei ist von besondere Bedeutung, dass Kurzschlussströmungen im Reaktorsystem verhindert werden. Aus diesem Grund wird eine Ausführung des Eintrags- und Ausgasungsbeckens als Rührkesselkaskade oder als Strömungsrohr empfohlen. Dies bietet die Möglichkeiten, bei gleichbleibendem Volumen durch Variation der Kaskadenstufen (Einbau von Trennwänden) die hydrodynamische Verweilzeitverteilung anzupassen. Die Verweilzeitverteilung (Residence Time Distribution, RTD) besagt, wie viel Zeit die einzelnen Moleküle im Reaktor verbringen. Die Definition lautet: $\text{RTD} = E(t) dt$ und erfordert eine Normalisierung auf 1 (Formel 6-2). Die Einheit von $E(t)$ ist $1/t$.

$$\text{Normalisierung} \quad \int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad \text{Formel 6-2}$$

Die Verweilzeitdichteverteilung bzw. die Wahrscheinlichkeitsverteilung $E(t)$ der Verweilzeiten infolge einer Tracer-Pulsmarkierung für einen idealen Rührkessel, für eine zwei-, vier-, sechs- und zehnstufige ideale Rührkesselkaskade mit einer mittleren Verweilzeit $\tau = 15$ min. ist in Bild 6-4 aufgeführt. Die Gleichungen für einen idealen Rührkessel (Formel 6-3) und einer idealen Rührkesselkaskade mit N-Stufen (Formel 6-4) lauten:

Idealer Rührkessel

$$E(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$$

Formel 6-3

Ideale Rührkesselkaskade

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \frac{N}{(N-1)!} e^{-\frac{Nt}{\tau}} \left(\frac{Nt}{\tau}\right)^{(N-1)}$$

Formel 6-4

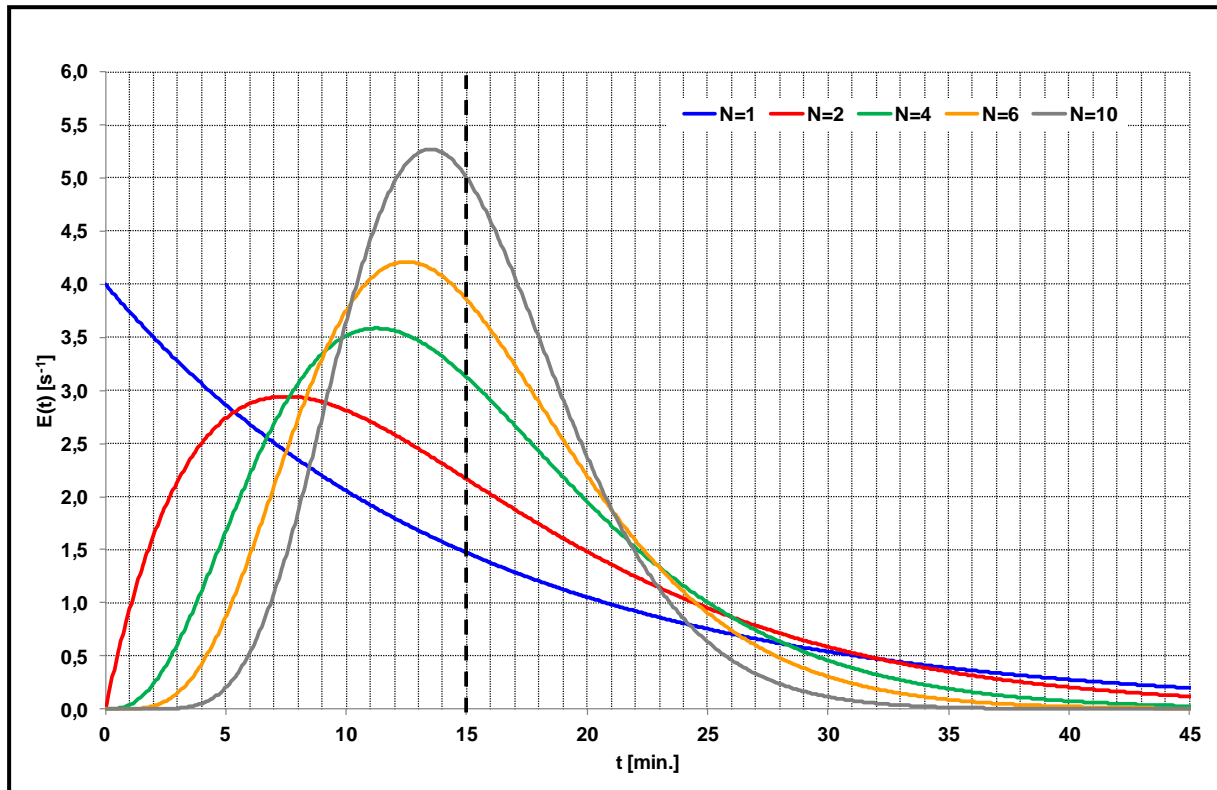


Bild 6-4: Verweilzeitdichteverteilung $E(t)$ bei einer mittleren Verweilzeit (HRT) von 15 min. für unterschiedliche Stufenanzahlen (N) idealer Reaktoren

Dabei kann $E(t) dt$ als Wahrscheinlichkeit dafür angesehen werden, dass ein zur Zeit $t = 0$ in den Reaktor eintretendes Teilchen den Reaktor im Zeitintervall t bis $t+dt$ wieder verlässt, d. h. die Verweilzeit des Teilchens liegt zwischen t und $t+dt$. Beim Maximum der jeweiligen Verweilzeitdichteverteilung liegt die höchste Wahrscheinlichkeit vor, dass die Teilchen den Reaktor mit der entsprechenden Verweilzeit t verlassen werden.

Die entsprechende Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$ ist in Bild 6-5 aufgeführt. Sie gibt den Anteil der eingebrachten Moleküle im Reaktoraustritt wieder, der eine Zeit kleiner als t im Reaktor verbracht hat (Unterschreitungshäufigkeit). Sie kann für ideale Reaktoren gemäß Formel 6-5 ermittelt werden.

Verweilzeit-Summenfunktion
(ideale Reaktoren)

$$F(t) \equiv \int_0^t E(t) dt$$

Formel 6-5

Demnach wird aus Bild 6-5 ersichtlich, dass für einen idealen Rührkessel ca. 65 % der Teilchen den Reaktor mit einer Verweilzeit verlassen, die kleiner gleich der mittleren Verweilzeit ist. Bei einer sechsstufigen Kaskade idealer Rührkessel haben rund 55 % aller Teile den Reaktor in einer Zeit verlassen, die kleiner als die mittlere Verweilzeit ist.

Unter Zuhilfenahme von Ozonzehrungskurven (s. Bild 6-6) kann anhand von festzusetzenden zulässigen Unterschreitungshäufigkeiten der Verweilzeit-Summenfunktion das Reaktorvolumen festgesetzt werden. Eine Empfehlung der einzuhaltenden bzw. zulässigen Unterschreitungshäufigkeit erfolgt an dieser Stelle nicht. Diese sind im Einzelfall im Rahmen der Planung und Genehmigung festzusetzen.

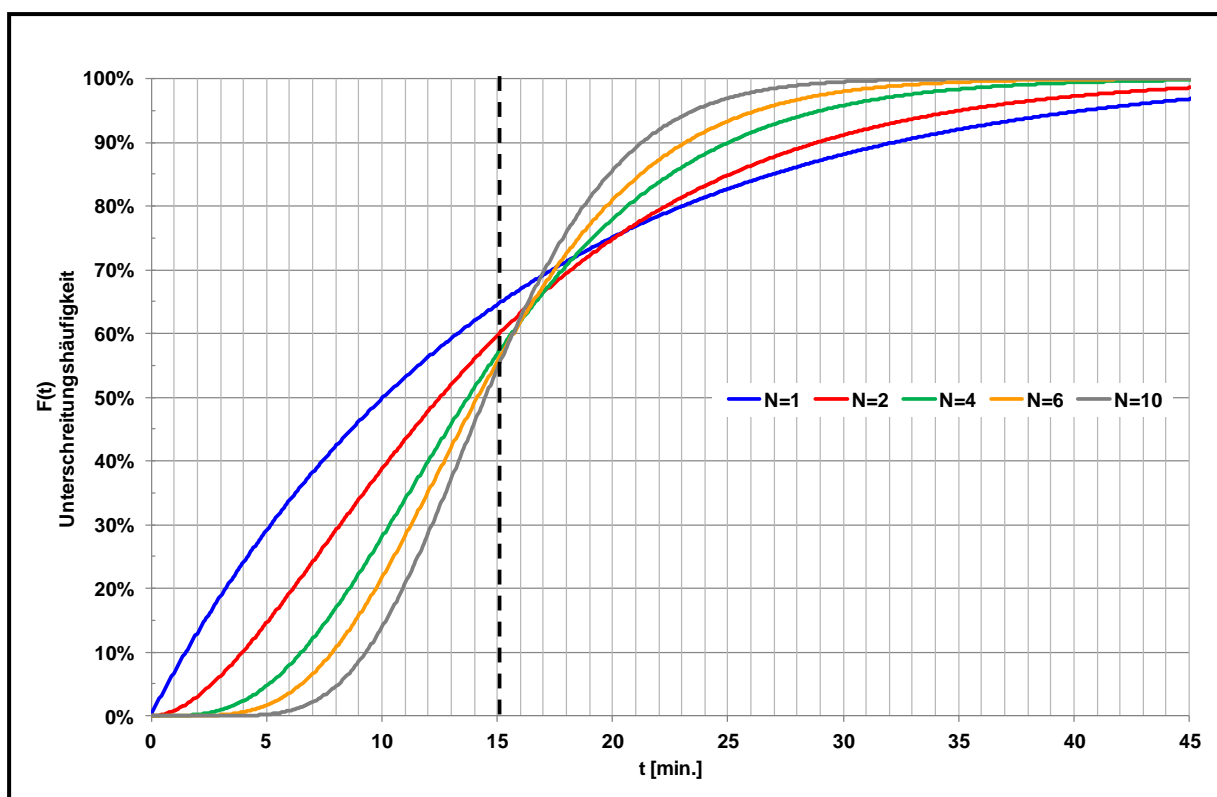


Bild 6-5: Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$ bei einer mittleren Verweilzeit (HRT) von 15 min. für unterschiedliche Stufenanzahlen idealer Reaktoren

Bei einer Ozonzugabe von $5 \text{ mgO}_3/\text{L}$ ($z_{\text{spez.}} = 0,6 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) erfolgt nach den hier behandelten Fällen üblicherweise innerhalb von 3 min. die vollständige Zehrung des Ozons. Für eine Ozondosis in Höhe von $6 \text{ mgO}_3/\text{L}$ ($z_{\text{spez.}} = 0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) wird das Ozon in etwa 6,5 min. vollständig aufgezehrt. Infolge einer Ozonzugabe von $11 \text{ mg O}_3/\text{L}$ ($z_{\text{spez.}} = 1,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) erhöht sich die Zeit auf über 10 min. (s. Bild 6-6).

Auf Basis der durchgeführten großtechnischen Untersuchungen (Kapitel 5) und der bisher publizierten Ergebnisse wird vorausgesetzt, dass eine weitestgehende Transformation der

Spurenstoffe (bei einer Ablaufozonierung) bei einem $z_{\text{spez.}}$ in Höhe von $0,7 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ erreicht werden kann.

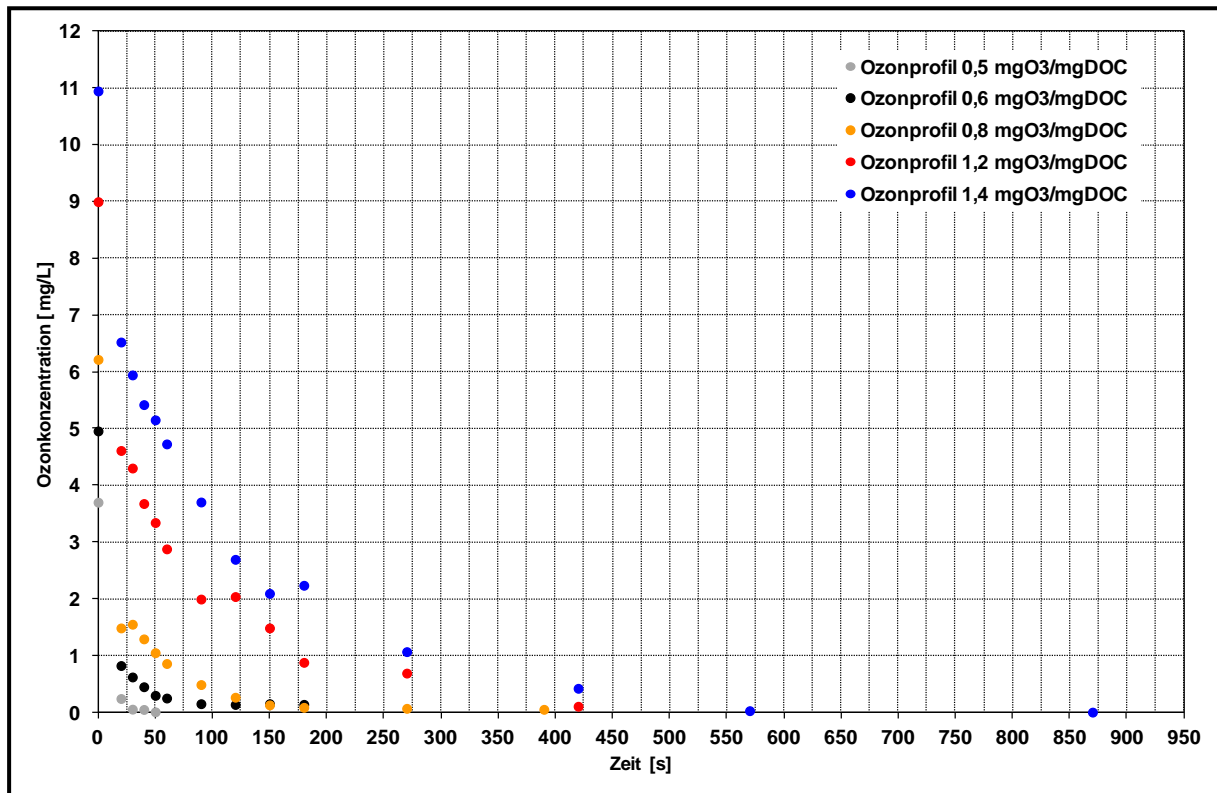


Bild 6-6: Aufgenommenes Ozonprofil für unterschiedliche spezifische Ozonzehrungen der KA Duisburg-Vierlinden

Demnach sollte für den festgesetzten Bemessungszufluss - auf Basis des Ozonprofils (s. Bild 6-6) $z_{\text{spez.}} = 0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ - sichergestellt werden, dass die Verweilzeit aller Teilchen größer gleich 6,5 min ist. Anhand der Summenhäufigkeit $F(t)$ bedeutet dies, dass für die festgesetzte Unterschreitungshäufigkeit die Verweilzeit aller Teilchen mindestens größer als 6,5 min ist.

Für zwei angenommene zulässige Unterschreitungshäufigkeiten ist in Bild 6-7 für unterschiedliche Kaskadenstufe die erforderliche mittlere Verweilzeit aufgeführt. Ausgehend von einer zulässigen Unterschreitungshäufigkeit in Höhe von 5 %, ergeben sich in Abhängigkeit der Stufenanzahl unterschiedliche mittlere Verweilzeiten. Für eine ideale Rührkesselkaskade mit mindestens sechs Stufen kann das Kriterium einer 5 %-igen Unterschreitungshäufigkeit bei einer mittleren Verweilzeit von 15 min. eingehalten werden. Für eine vierstufige ideale Rührkesselkaskade muss die mittlere Verweilzeit mindestens 20 min. betragen, um die unterstellte Unterschreitungshäufigkeit einzuhalten, für eine zweistufige Kaskade sogar mindestens 40 min. Wird bspw. eine zulässige Unterschreitungshäufigkeit von 15 %

akzeptiert, muss die mittlere Verweilzeit bei einer zweistufigen Kaskade 20 min. betragen, für eine vier- bzw. sechsstufige Kaskade liegt die einzuhaltende mittlere Verweilzeit bei 13 bzw. 11 Minuten (s. Bild 6-7).

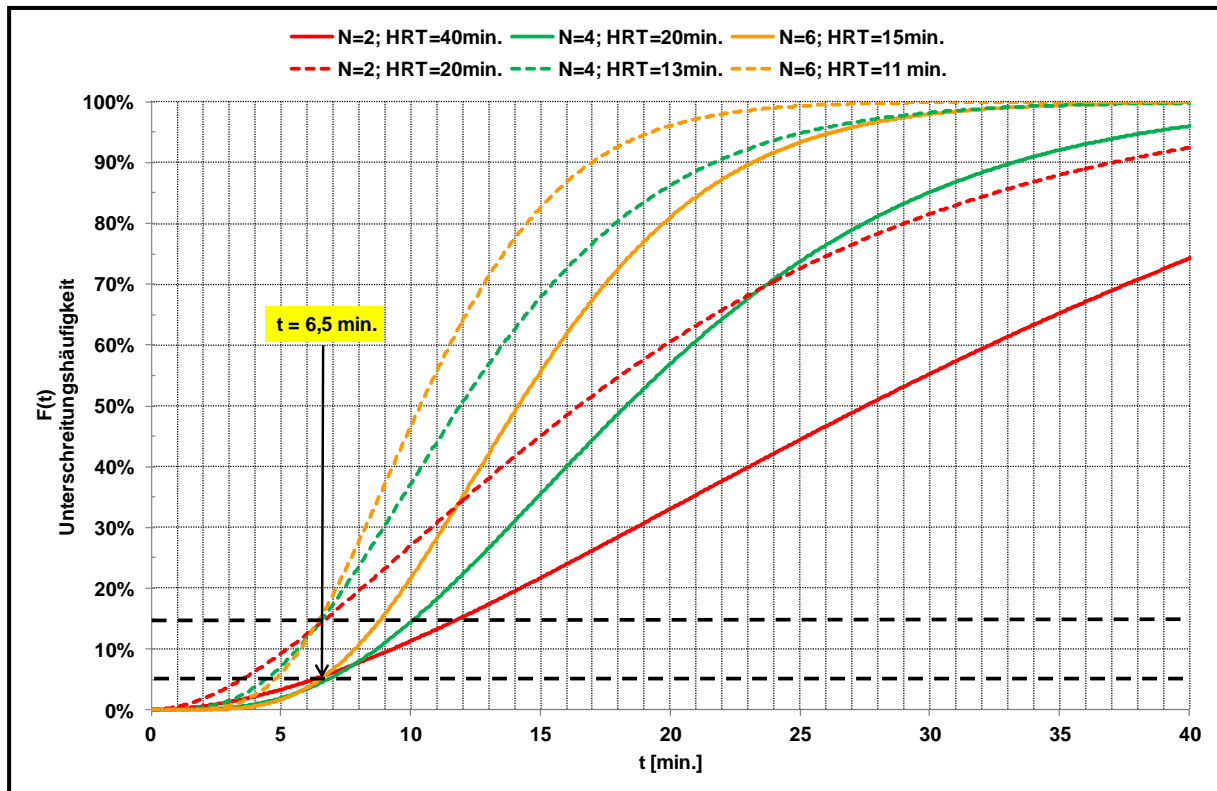


Bild 6-7: Erreichbare Unterschreitungshäufigkeiten in Abhängigkeit der Stufenanzahl (N) und der mittleren Verweilzeit (HRT)

6.2.2 Auslegung des Ozoneintrags

Die überschlägige Ermittlung der erforderlichen Massen- und Volumenströme erfolgt anhand der DOC-Zulaufkonzentration, dem gewählten $z_{\text{spez.}}$ und der zu behandelnden Wassermenge. Ausgehend von diesen Größen erfolgt die Ermittlung des Ozonbedarfs. Für die beispielhafte Auswertung wurden folgende Größen wie folgt angenommen:

- DOC-Konzentration im Zulauf der weitergehenden Behandlungsstufe: 10 mg_{DOC}/L
- Spezifische Zehrung: 0,7 mgO₃/mgDOC
- 2 h-Zulaufwassermengen
- Festsetzung der Behandlungsanteils zu $x_{\text{Beh.}} = 0,5$ bzw. $Q_{\text{beh.}} = 0,5 \cdot Q_{\text{max.}} = 400 \text{ m}^3/\text{h}$ (Erfassung von 90 % der Jahresabwassermenge, s. Bild 6-2)

Auf Basis der getroffenen Annahmen liegt die zu applizierende Ozondosis bei 7 mgO₃/L. Demnach ist ein Ozonmassenstrom von etwa 2,8 kgO₃/h (400 m³/h · 7 mgO₃/L) erforderlich.

Zur Ermittlung der Gasvolumenströme wird von einer Ozonkonzentration im Produktgas in Höhe von $148 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$ ausgegangen. Bei einer maximalen Ozonproduktion von $2,8 \text{ kg O}_3/\text{h}$ und der entsprechenden Produktgaskonzentration muss das gaseitige Eintragungssystem auf einen maximalen Volumenstrom in Höhe von knapp $19 \text{ Nm}^3/\text{h}$ dimensioniert werden. Um bei möglichst allen Betriebszuständen die optimale Produktgaskonzentration zu erreichen und um somit auch den Sauerstoffbedarf zu reduzieren, müssen bei der Ermittlung der benötigten Belüftereinheiten auch die Schwachlastzeiten berücksichtigt werden. Im Einzelfall ist zu prüfen, inwieweit einzelne Belüfter bedarfsweise zu- oder abgeschaltet werden sollen. Der im Tagesmittel benötigte Ozonmassenstrom beträgt bspw. $1 \text{ kg O}_3/\text{h}$ und der 15 %-Perzentilwert liegt bei etwa $0,25 \text{ kg O}_3/\text{h}$. Somit ergibt sich ein Tagesmittel von rund $7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bzw. ein 15 %-Perzentilwert von knapp $2 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

$$Q_{\text{O}_2/\text{O}_3, \text{max.}} = m_{\text{O}_3, \text{max}} / c_{\text{O}_3, \text{Produktgas}} = 2,8 \text{ kg O}_3/\text{h} / 0,148 \text{ kg O}_3/\text{Nm}^3 = 19 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{O}_2/\text{O}_3, \text{min.}} = m_{\text{O}_3, \text{min}} / c_{\text{O}_3, \text{Produktgas}} = 0,25 \text{ kg O}_3/\text{h} / 0,148 \text{ kg O}_3/\text{Nm}^3 = 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{O}_2/\text{O}_3, \text{mittel}} = m_{\text{O}_3, \text{mittel}} / c_{\text{O}_3, \text{Produktgas}} = 0,80 \text{ kg O}_3/\text{h} / 0,148 \text{ kg O}_3/\text{Nm}^3 = 5 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Bei einer Gasbeaufschlagung von 2 bis $8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ je Belüftereinheit kann die Anzahl der erforderlichen Eintragungselemente ermittelt werden. Die sich ergebende Produktgaskonzentration für ein System ohne und mit einzeln absperribaren Eintragungselementen ist nachfolgend beispielhaft aufgeführt:

Fall 1: Absenkung der Produktgaskonzentration; Bedarfsweise Beschickung der Belüfter ist nicht erforderlich

Ermittlung der Belüfter:

$$n_{\text{Belüfter, erf.}} = 19 \text{ Nm}^3/\text{h} / 8 \text{ Nm}^3/\text{h} \approx 3 \text{ (gewählt)}$$

Gasbeaufschlagung der Belüfter:

$$Q_{\text{O}_2/\text{O}_3} \text{ (für } m_{\text{O}_3, \text{min.}}) = 2 \text{ Nm}^3/\text{h} / 3 = 0,66 \text{ Nm}^3/\text{h} < Q_{\text{min, Belüfter}}$$

$$\Rightarrow Q_{\text{O}_2/\text{O}_3} = 6 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ (für } n = 3)$$

Produktgaskonzentration:

$$c_{\text{O}_3, \text{Produktgas}} = m_{\text{O}_3, \text{min.}} / Q_{\text{O}_2/\text{O}_3} = 0,25 \text{ kg O}_3/\text{h} / 6 \text{ Nm}^3/\text{h} = 42 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$$

**Fall 2: Absenkung der Produktgaskonzentration soll vermieden werden;
Bedarfsweise Beschickung der Belüfter ist erforderlich**

Ermittlung der Belüfteranzahl:

$$n_{\text{Belüfter,erf.}} = 19 \text{ Nm}^3/\text{h} / 8 \text{ Nm}^3/\text{h} \approx 3 \text{ (gewählt); Belüfter sind zu- und abschaltbar}$$

Gasbeaufschlagung der Belüfter:

$$Q_{\text{O}_2/\text{O}_3} \text{ (für } m_{\text{O}_3,\text{min.}}) = 2 \text{ Nm}^3/\text{h} / 3 = 0,66 \text{ Nm}^3/\text{h} < Q_{\text{min,Belüfter}} \quad \text{für } n = 3$$

$$Q_{\text{O}_2/\text{O}_3} \text{ (für } m_{\text{O}_3,\text{min.}}) = 2 \text{ Nm}^3/\text{h} / 1 = 2 \text{ Nm}^3/\text{h} = Q_{\text{min,Belüfter}} \quad \text{für } n = 1$$

Produktgaskonzentration:

$$c_{\text{O}_3,\text{Produktgas}} = m_{\text{O}_3,\text{min.}} / Q_{\text{O}_2/\text{O}_3} = 0,25 \text{ kg O}_3/\text{h} / 2 \text{ Nm}^3/\text{h} = 125 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$$

6.3 Anlagendesign der Abwasserozonierung

6.3.1 Geometrie

Die Rahmenbedingungen für das Reaktordesign ergeben sich im Wesentlichen aus Anforderungen bezüglich des hydrodynamischen Verhaltens und der Stofftransportcharakteristik, wie sie für Mehrphasensysteme bekannt sind. Für Details wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [Gottschalk et al., 2010; Beltran, 2003; Deckwer, 1985]. Eine Übertragung der in der Abwasserwirtschaft bekannten Prozesse sowie Anforderungen zum Sauerstoffeintrag in Belebungsbecken scheint mit entsprechenden Einschränkungen für den Ozoneintrag möglich [Gottschalk et al., 2010]. Trotz dieser empirisch abgeleiteten Korrelationen sind Untersuchungen mit der realen Abwassermatrix angezeigt, um der Komplexität und Variabilität der Abwasserinhaltsstoffe entsprechend Rechnung zu tragen.

Mit einer Einblastiefe von etwa 5 m konnten für die in den untersuchten Ozonanlagen eingesetzten Diffusorsysteme zufriedenstellende Eintragseffizienzen größer 98 % sichergestellt werden. Ob beim Injektorsystem die notwendige Einblastiefe abgemindert werden kann, lässt sich aufgrund der Untersuchungen auf der Ozonanlage Duisburg-Vierlinden nicht ableiten, da die Einblastiefe nicht variiert werden konnte.

6.3.2 Eintragungssystem

In den betrachteten drei Ozonanlagen wurden zwei unterschiedliche Eintragungssysteme eingesetzt. Auf allen Anlagen sind ozonbeständige Keramik-Diffusoren an der Beckensohle eingebaut und in Duisburg-Vierlinden in einer der zwei Straßen ein Pumpe-Injektor-System installiert.

Bei der Auslegung der Keramikdiffusoren sind die Planungshinweise in Kapitel 6.2.2. zu beachten. Ein wesentlicher Aspekt beim Einsatz von Diffusoren ist die Spannweite der Gasbeaufschlagung der einzelnen Elemente. Bei den eingesetzten Keramikdiffusoren liegt diese zwischen 2 bis 8 Nm³/h je Einheit. Für den Schwachlastbetrieb muss geprüft werden, ob die Mindestbeaufschlagung der Elemente eingehalten wird. Es ist zu prüfen, ob ggf. einzelne Elemente im Bedarfsfall abgeschaltet werden können. Alternativ müssen die Elemente im Schwachlastbetrieb mit der Mindestbeaufschlagung betrieben werden. Die dafür erforderliche Gasmenge kann in der Regel durch die bei den Ozonanlagen bestehende Reinsauerstoffversorgung sichergestellt werden. Diese Betriebsweise ist jedoch mit einem erhöhtem Sauerstoff- und Energiebedarf verbunden.

Das Pumpe-Injektor-System, das zum Eintrag des Ozon/Sauerstoff-Gemisches in das zu behandelnde Wasser in Duisburg-Vierlinden eingesetzt wird, besteht aus einer Kreiselpumpe

zur Druckerhöhung eines Teilstromes auf den erforderlichen Treibwasserdruck für den Injektor, einem Flüssigkeitsstrahl-Gasverdichter (Injektor) zum Ansaugen, Vermischen und Verdichten des Ozon/Sauerstoff-Gemisches und einem Hauptstrommischer zum Vermischen des ozonierten Teilstroms mit dem Abwasserhauptstrom. Das mit Ozon versetzte Abwasser wird druckseitig in die Zuführleitung zum Reaktorbecken eingeleitet. Vorteil des Pumpe-Injektor-Systems ist die frei wählbare Gasbeaufschlagung, so dass im Schwachlastbetrieb nur die für die Spurenstoffelimination erforderliche Gasmenge benötigt wird. Zudem liegen die wesentlichen Komponenten des Eintragungssystems außerhalb des Reaktorraums und sind für Wartungsarbeiten einfach zugänglich. Im Vergleich zum Diffusorsystem ist der Energiebedarf des Pumpe-Injektor-Systems durch die Injektorpumpe etwas höher.

Hinsichtlich der Elimination der Spurenstoffe konnten in Duisburg-Vierlinden nur geringe Leistungsunterschiede der Eintragungssysteme ermittelt werden (vgl. Kapitel 5.1.3), sodass von dieser Seite aus beide Systeme zu empfehlen sind.

6.3.3 Kühlung

Der Ozongenerator der Ozonanlage Bad Sassendorf wird mit einem externen, luftgekühlten Flüssigkeitskühler mit Kältemittel gekühlt. Die konstante Betriebstemperatur des Generators von 20 °C konnte zu jeder Zeit sichergestellt werden. Das Kühlsystem des Ozongenerators wurde als Teil des Auftrages durch den Anlagenbauer geplant und ausgelegt. Eine Bewertung möglicher Alternativen wie z. B. der Kühlung mit Kläranlagenablauf erfolgte nicht für die Ozonanlage Bad Sassendorf. Im Rahmen des Forschungsvorhabens erfolgte keine gezielte Untersuchung des externen Kühlsystems. Eine weitergehende Bewertung kann daher nicht erfolgen.

In Duisburg-Vierlinden werden die Ozongeneratoren mit einer Wasserkühlung betrieben. Das Kühlwasser wird aus dem Ablauf der Kläranlage gepumpt. Auf eine möglichst feststoffarme Entnahme durch eine geeignete Wahl der Entnahmestelle ist zu achten. Vor dem Plattenwärmetauscher sollte zudem ein Beutelfilter das Kühlwasser filtrieren, um Verstopfungen vorzubeugen. Bewährt haben sich in Duisburg-Vierlinden umschaltbare Doppelfilter, die einen unterbrechungsfreien Betrieb der Kühlung während der Filterreinigung ermöglichen.

Zur Kühlung des Ozongenerators auf der KA Schwerte wurde der sekundäre Kühlkreislauf mit biologisch gereinigtem Abwasser betrieben. Es erfolgt keine Vorbehandlung (Filtration) des Kühlwassers. Im Zuge des Anlagenbetriebes kam es zu Verstopfungen und Biofilmbildung innerhalb des Wärmetauschers, so dass Wartungsmaßnahmen (Öffnung und

Spülung des Wärmetauschers) erforderlich wurde. Der mögliche Wartungsaufwand sollte bei der Wahl des Aufstellungsortes berücksichtigt werden.

Ferner wird empfohlen den Ozongeneratorraum mit einer Klimaanlage auszustatten, da ansonsten insbesondere im Sommer die Raumtemperatur stark ansteigen könnte.

6.3.4 Messtechnik

Hinsichtlich der betrieblichen Überwachung und einer geschlossenen Bilanzierung des Ozonverbrauches sind alle relevanten Prozessströme zu erfassen. Im Wesentlichen betrifft dies die Ozonkonzentration und den Volumenstrom folgender Prozessströme:

- Prozessgas
- Offgas
- Abwasser

Bei der Inbetriebnahme ist eine Bilanzierung im Rahmen von Leistungsfahrten durchzuführen. Für den späteren Betrieb ist eine kontinuierliche Bilanzierung nicht erforderlich, so dass für die Messung im Offgas ggf. mobile Messgeräte statt fest installierte Messgeräte eingesetzt werden können.

In den drei untersuchten Ozonanlagen fehlte die Volumenstrommessung im Offgas, was die Bilanzierung der drei Ozonanlagen erschwerte. Aus Sicherheitsgründen sind die Freiboarde der Ozonreaktoren ständig abzusaugen und über geeignete Abluftsysteme vom Offgas zu befreien. Werden hierfür Gebläse eingesetzt (wie es in Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden der Fall war), erhöht die dabei eingesaugte Umgebungsluft den Offgasvolumenstrom (Faktor größer 3), was zur Verdünnung der Ozonkonzentration im Offgas führt. Beim Verzicht auf die Zwangsentlüftung mittels Gebläse verringert sich der Prozessgasvolumenstrom infolge des Stoffübergangs von Ozon und Sauerstoff entsprechend.

Während der Ozongehalt im Prozess- und Offgas mit den eingesetzten Sonden der Fa. Wedeco sicher erfasst wird, ist die Bestimmung von gelöstem Ozon in der wässrigen Phase anspruchsvoller. Insbesondere die geringen Konzentrationen im Ablauf der Reaktoren stellen eine Herausforderung an die Messsysteme dar. Aus betrieblichen Gründen sollte die Sonde zur Erfassung gelösten Ozons einfach zu kalibrieren sein, um geeignete Kalibrierungsintervalle zu ermöglichen.

Die Onlinemessung der UV-Absorption bei 254 nm (SAK) stellt einen geeigneten Ersatzparameter für die DOC-Messung dar. Eine SAK-Messung im Ablauf der Ozonreaktoren wird empfohlen, um die Ozonierung zu überwachen. Optional kann in diesem Fall auch eine Zugabe des Ozons in Abhängigkeit der SAK-Differenz (Δ SAK) erfolgen. Für die SAK-Sonden

Abschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

ist ein entsprechender, regelmäßiger Wartungsaufwand einzuplanen. Außerdem sind regelmäßige Kontrollmessungen in Labormessungen angezeigt.

Die Erfahrungen mit der Anlage in Duisburg-Vierlinden zeigten eine adäquate Qualität des Messsignals der Online-DOC-Messung. Eine gute Vorfiltration ist hierfür jedoch Grundvoraussetzung. In Duisburg-Vierlinden wird eine Membranfilterplatte verwendet. Zudem ist die Online-DOC-Messung durch Labormessungen zu validieren. In Duisburg-Vierlinden wurde die Online-DOC-Messung zur Steuerung der Dosiermenge des Ozons genutzt. Es zeigte sich bei den Versuchen, dass unabhängig von einer mengenproportionalen oder DOC-proportionalen Steuerung der Ozondosierung in der Regel eine hohe Eintragungseffizienz erzielt wurde (vgl. Kapitel 5.1.3). Grundsätzlich könnte bei ähnlichen Randbedingungen wie bei der Ozonanlage Duisburg-Vierlinden auf eine Steuerung der Ozondosierung in Abhängigkeit von der DOC-Zulaufkonzentration verzichtet werden. Inwiefern eine höhere Spurenstoffelimination durch eine DOC-proportionale Steuerung bei gleicher dosierter Ozonmasse langfristig erzielt werden kann, konnte anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht quantifiziert werden. Für die Ozonanlage Duisburg-Vierlinden dürfte der Einfluss wahrscheinlich gering sein. Für die messtechnische Ausrüstung einer neuen Ozonanlage müsste daher abgewägt werden, ob eine DOC-Messung mit entsprechendem Wartungsaufwand oder ein ggf. höherer Ozonbedarf in Kauf genommen wird.

6.3.5 Offgassystem

Offgasseitig ist eine Zwangsentlüftung zu empfehlen. Die Gebläse hierfür sind so auszulegen, dass der Eintrag an Umgebungsluft auf ein Minimum begrenzt wird. Der Offgasvolumenstrom ist zu erfassen. Das Offgas ist über einen Restozonvernichter zu führen. Der Restozonvernichter ist für den maximalen Gasvolumenstrom und die zu erwartende Ozonmasse auszulegen.

6.3.6 Arbeitssicherheit

Zusätzlich zu den allgemeinen Gefahren auf Kläranlagen gehen von Ozonanlagen gesundheitliche Gefahren durch den Umgang mit Sauerstoff zur Ozonerzeugung und dem erzeugten Ozon aus.

Reiner Sauerstoff kann bei längerem Einatmen in hohen Konzentrationen von über 25 % Lungenschäden und Funktionsstörungen des vegetativen Nervensystems verursachen. Flüssiger Sauerstoff kann zudem bei Kontakt schwere Erfrierungen verursachen. Ein erhöhter Sauerstoffanteil steigert zudem die Verbrennungsgeschwindigkeit und –temperatur

und verringert die Zündtemperatur brennbarer Materialien. Insbesondere muss eine Entzündung von sauerstoffdurchsetzter Arbeitskleidung vermieden werden. U. a. ist die BG-Vorschrift „Sauerstoff“ (BGV B 7) bei der Errichtung und den Betrieb der Reinsauerstoffversorgung der Ozonanlage zu beachten.

Ozon ist bereits in geringen Konzentrationen giftig. Der Arbeitsplatzgrenzwert für Ozon (MAK-Wert) liegt bei 0,1 mL/m³ bzw. 0,2 mg/m³. Bei einer Ozonkonzentration von 0,5 mL/m³ tritt eine Betäubung des Geruchssinns ein. Ozonkonzentrationen über 0,5 mL/m³ führen zu Reizungen der Augen und Atemwege und zu Kopfschmerzen. Höhere Konzentrationen können u. a. Lungenödeme hervorrufen, die bis zum Tode führen können.

Ozonanlagen müssen zur Gewährleistung der Arbeitssicherheit nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik beschaffen sein und betrieben werden, sofern die Sicherheit nicht auf andere Weise gewährleistet ist. Hinweise zur Arbeitssicherheit bei Ozonanlagen können u. a. der „Richtlinie für die Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung“ der Berufsgenossenschaft entnommen werden (ZH 1/474).

Als organisatorische Schutzmaßnahme müssen die Aufgaben- und Verantwortungsbereiche eindeutig geregelt werden. Es ist eine entsprechende Betriebsanweisung für die Ozonanlage aufzustellen. Ozonanlagen dürfen nur von unterwiesenen Personen bedient und gewartet werden. Die Ozonanlage mit den Sicherheitseinrichtungen, wie z. B. die Restozon-Entfernungsanlage und Gaswarngeräte, sind regelmäßig zu inspizieren und zu warten. Die Ozonanlagen müssen mit Warnzeichen und Sicherheitskennzeichnungen versehen werden. Sind Ozonansammlungen in Räumen vorhanden oder zu vermuten, so sind wirksame Atemschutzmasken zu tragen. Diese müssen außerhalb des möglichen Gefahrenbereichs, aber leicht erreichbar gelagert werden. Neben einer persönlichen Zuordnung der Atemschutzmasken kann alternativ geprüft werden, ob ggf. die Anforderungen durch eine ausreichende Anzahl neuer Atemschutzmasken erfüllt werden.

Als technische Maßnahme ist eine wirksame Restozon-Entfernungsanlage zu betreiben. Räume in denen Ozon austreten kann müssen mit Gaswarngeräten mit optischer und akustischer Anzeige wirksam überwacht werden, die bei Ansprechen die Ozonerzeugung abschaltet. Die Ozonerzeugung muss über einen leicht zugänglichen, außerhalb des Gefahrenbereichs liegenden Not-Ausschalter abgeschaltet werden können. Die potenziell gefährdeten Räume der Ozonanlage sind zudem mit einer saugenden Lüftung auszurüsten, deren Ansaugöffnung direkt über den Fußbodenbereich liegt.

7. Kosten/Effektivitätsbetrachtung

7.1 Methodik

Die Frage der zusätzlichen Kosten für die weitergehende Elimination von Mikroverunreinigungen ist einer der zentralen Punkte für die technische, politische und strategische Entscheidungsfindung. Dabei ist mit den auf den Kläranlagen Schwerte, Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden durchgeführten großtechnischen Untersuchungen nunmehr eine praxisbezogene, realistische Ermittlung verfügbar, die eine entsprechende Übertragbarkeit und Bewertung ermöglicht.

Die Ermittlung der Kosten der weitergehenden Verfahrenstechnik erfolgt für **drei grundsätzliche Betrachtungen**, jeweils für die bevorzugte Betriebseinstellung der **untersuchten Verfahrenstechniken** (nachgeschaltete Ozonierung in Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden („O₃“); dynamische Rezirkulation mit Pulveraktivkohle („Rezi-PAK“), Ozon („Rezi-Ozon“) und das Kombinationsverfahren mit Pulveraktivkohle und Ozon („Rezi-Ozon-PAK“) in Schwerte). Die drei Betrachtungen sind wie folgt beschrieben:

A. Gesamtbetrachtung ohne Investitionsförderung

Bei der **Gesamtbetrachtung ohne Investitionsförderung** werden sämtliche Kosten der Versuchsanlage auf der Kläranlage angesetzt. Dies bedeutet, dass auch die Anlagenteile, die bei der bevorzugten Verfahrensvariante nicht in Betrieb sind (z. B. Messtechnik, in Schwerte zusätzlich die jeweils nicht eingesetzte Verfahrenstechnik), trotzdem hinsichtlich ihrer tatsächlich anfallenden Kosten (i.w. Kapitalkosten, konservierende Instandhaltung) berücksichtigt werden. Insofern ergeben sich hiermit Maximalkosten, die mit den installierten Anlagen anfallen, ohne dass kostenmindernde Effekte berücksichtigt werden. Dies stellt somit eine Betrachtung dar, die sich rein nach Kostenaspekten mit der jeweils installierten Anlage ergeben würde, wenn eine finanzielle Förderung durch das Land Nordrhein-Westfalen nicht gewährt würde, eine Verrechnung der Investitionen mit der Abwasserabgabe und eine Herabberklärung der Überwachungswerte zur Minderung der Abwasserabgabe nicht möglich wären.

Die **Gesamtbetrachtung ohne Investitionsförderung** stellt somit eine Maximalbetrachtung der Kostensituation dar.

B. Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung

Bei der **Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung** werden gegenüber der Gesamtbetrachtung ohne Investitionsförderung (A) kostenmindernde Effekte berücksichtigt, die sich bei der vorhandenen Anlage auf der jeweiligen Kläranlage tatsächlich ergeben (haben).

Diese ist die gewährte finanzielle Förderung der Investitionen der Versuchsanlage durch das Land Nordrhein-Westfalen (70 % der förderungsfähigen Kosten). Eine Verringerung der Abwasserabgabe durch eine verminderte CSB-Ablaufkonzentration (heraberkläarte Werte nach § 4 (5) AbwAG) wurde nicht berücksichtigt. Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen und des Demonstrationsbetriebs kann in Schwerte für die Verfahren mit Pulveraktivkohle (PAK) ein Überwachungswert für den CSB von 20 mg/L erreicht werden, was nach den Untersuchungsergebnissen als ambitioniert aber machbar erscheint. Dies würde zu einer Unterschreitung des Schwellenwerts und damit zu einem Wegfall der Abwasserabgabe für den CSB führen. Aus Gründen der Sicherheit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde dies allerdings bei der Kostenbetrachtung nicht berücksichtigt. Die tatsächlich anfallenden Kapitalkosten werden bei der Gesamtbetrachtung unter Abzug der Investitionsförderung in voller Höhe (einschließlich der Ozonierungsanlage) angesetzt. Es ist darauf hinzuweisen, dass auch bei dieser Betrachtung Bruttokosten angesetzt werden.

Die **Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung** stellt somit die tatsächliche Kostensituation auf der jeweiligen Kläranlage bei einem Weiterbetrieb am Standort realistisch dar.

C. Optimierte Betrachtung

Die Optimierte Betrachtung setzt auf der **Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung** (B) auf. Bei der Optimierten Betrachtung werden fiktive Veränderungen der Anlage berücksichtigt, die aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen sinnvoll und machbar erscheinen, und bei einer erneuten Investitionsentscheidung umgesetzt würden. Zu diesen Veränderungen gehören v. a. die um nicht benötigte MSR-Technik verminderten Investitionskosten sowie anlagenspezifische weitere Möglichkeiten. Für die KA Schwerte umfasst dies weiterhin die jeweils nicht benötigte Verfahrenstechnik (Ozonierungsanlage bzw. PAK-Anlage), sowie ein hydraulisch optimiertes Rezirkulationspumpwerk, wie es für den Normalbetrieb ohne gezielten Versuchsbetrieb angezeigt wäre. Die verminderten Investitionskosten führen zu reduzierten Instandhaltungskosten gegenüber der Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung (B). Für die Investitionsförderung wurde gemäß dem Förderprogramm „Ressourceneffiziente Abwasserreinigung in NRW“ des MKULNV ein Fördersatz von 60 % angesetzt.

Die **Optimierte Betrachtung** stellt eine realistische Darstellung dieser weitergehenden Verfahrenstechnik für andere Kläranlagenstandorte dar.

Folgende Veränderungen durch den Einsatz der weitergehenden Verfahrenstechnik auf der KA Schwerte lassen sich (derzeit) quantitativ nicht erfassen und werden bei den Betrachtungen nicht berücksichtigt:

- veränderte biologische Umsetzung

Durch die PAK-Dosierung ergeben sich möglicherweise veränderte Sauerstoffübergangskoeffizienten (α -Werte), die sich in einem (vermutlich verminderten) Energiebedarf für die Belüftung auswirken. Eine Erhöhung der Stickstoffumsatzleistung ($\text{mg N}/(\text{g oTS} \cdot \text{h})$) des belebten Schlammes aufgrund der PAK-Wirkung, wie sie theoretisch möglicherweise durch adsorptive Bindung von Inhibitoren denkbar wäre, hat sich nach den Untersuchungen nicht ergeben.

- veränderter Schlammanfall und Schlammeigenschaften

Die PAK-Dosierung von $10 \text{ g}/\text{m}^3$ bewirkt bei der üblichen Rezirkulationswassermenge eine Einlagerung von PAK im belebten Schlamm von etwa 8 % der Trockensubstanz. Dies führt zu einer Verminderung des Schlammalters durch höheren Überschussschlammanfall. Gleichzeitig ergeben sich verbesserte Schlammabsetz- sowie (vermutlich) Schlamm-entwässerungseigenschaften. Die aufgrund der besseren Eindickung ggf. mögliche geringere Rücklaufschlammführung ist derzeit ebenso nicht quantifizierbar wie die eventuelle Veränderung in der Verfahrenskette der Schlammbehandlung und -entsorgung (Voreindickung, Faulung, maschinelle Entwässerung, Transport, Verbrennung). Hierbei dürfte auch der höhere Brennwert des zu verbrennenden Schlammes durch den PAK-Gehalt im Faulschlamm eine Rolle spielen.

Regelbasierte Ermittlung der verwendeten Daten (Metainformationen)

Folgende Vorgaben wurden für die einzelnen Datensätze berücksichtigt:

Basisdaten

Basisdaten dienen im Wesentlichen als Bezugsgrößen für die Kostenstrukturen und Kostenangaben. Hierzu gehören die Abwassermengen, die Zulaufbelastungen sowie die sonstigen Bezugsgrößen.

Für die KA Schwerte ist von Bedeutung, dass sich aufgrund des Parallelbetriebs sämtliche Angaben der Basis- und Betriebsdaten sowie der Kosten nur auf die Versuchsstraße 2 beziehen. Für die Gesamtanlage wären die Absolutwerte (nicht die bezogenen Werte) somit zu verdoppeln.

Die Abwassermengen als Jahresabwassermenge und Jahresschmutzwassermenge sind die für die Abwasserabgabe relevanten Größen des Zuflusses zur Kläranlage, summiert über ein

Jahr. Zum Ausgleich von (vorwiegend niederschlagsbedingten) Schwankungen werden die Daten der letzten drei Jahre ermittelt. Relevante Bezugsgröße ist der arithmetische Mittelwert der Jahresabwasser- und Jahresschmutzwassermenge der Jahre 2010 bis 2012. Die Jahresabwassermenge [m^3/a] ist die Zuflusssumme über sämtliche Tage des Jahres. Die Jahresschmutzwassermenge [m^3/a] ist der Zufluss an Trockenwettertagen gemäß den Vorgaben für die Ermittlung der Abwasserabgabe (Grenzniederschlagshöhe 0,3 mm/d am Tag und Vortag), hochgerechnet für ein volles Jahr.

Die Rezirkulationswassermenge [m^3/a] ist die beim Verfahren der dynamischen Rezirkulation vom Ablauf der Nachklärung rezirkulierte Abwassermenge des Jahres. Zur Ermittlung der Rezirkulationswassermenge werden die Zuflussganglinien der Jahre 2010 bis 2012 als Stundenwerte ausgewertet. Die Rezirkulationswassermenge ist die für sämtliche Jahresstunden ermittelte Differenz von Mischwasserzufluss Q_M (320 L/s) und jeweiligem Zufluss, vermindert um den eingestellten Sicherheitsbereich (F-NKB2-Zu-Sich2) und die Pumpenleistungen der Kühlwasserpumpe Ozongenerator (5 L/s) und der PAK-Dosierpumpe (2 L/s), summiert für das gesamte Jahr. Zum Ausgleich von (vorwiegend niederschlagsbedingten) Schwankungen der Rezirkulationswassermenge ist der arithmetische Mittelwert der Rezirkulationswassermenge der Jahre 2010 bis 2012 angegeben.

Die Zulaufbelastungen der Kläranlage für die Parameter BSB_5 und CSB ergeben sich aus den regelmäßigen Beprobungen des Anlagenzulaufs (Ablauf Rechen) mittels mengenproportionaler 24-Stunden-Mischproben. Die jeweiligen Tagesfrachten [kg/d] errechnen sich aus dem Produkt von Konzentration und zugehörigem Tageszufluss. Zum Ausgleich (vorwiegend niederschlagsbedingter) Schwankungen wird wiederum ein Zeitraum von 2010 bis 2012 betrachtet. Als statistische Größen werden der 85-Perzentilwert sowie der arithmetische Mittelwert ermittelt. Die statistischen Größen ergeben sich aus der Gesamtheit aller Werte über den 3-Jahres-Zeitraum. Die korrespondierenden Einwohnerwerte [E] errechnen sich über die einwohnerspezifischen Größen $60 \text{ g } BSB_5 / (E \cdot \text{d})$ bzw. $120 \text{ g } CSB / (E \cdot \text{d})$. Der 85-Perzentilwert der BSB_5 -Zulauffrachten, ausgedrückt als Einwohnerwert, gilt als der gängige und übliche Einwohnerwert (Belastung) der Kläranlage und zentraler Wert der Bemessung. Allerdings setzt sich mehr und mehr der CSB-Bezug in Ablösung der BSB_5 -Zulaufbelastung durch.

Als sonstige Bezugsgröße dient die Einwohnerzahl (EZ) im Einzugsgebiet aus der amtlichen Einwohnerstatistik, wie sie auch der Ermittlung der Niederschlagswasserabgabe zugrunde gelegt wird. Relevante Größe ist der arithmetische Mittelwert der Jahre 2010 bis 2012. Zusätzlich wird der arithmetische Mittelwert des Trinkwasserverbrauchs im Einzugsgebiet der Jahre 2010 bis 2013 als Abrechnungsgröße der Kommune für die Abwassergebühren

herangezogen. Hiermit lassen sich auf direktem Weg die Gebührenausswirkungen ersehen. Zur Relativierung der zusätzlichen Kosten werden schließlich die Primär- und Sekundärkosten der Kläranlage genutzt. Die Primärkosten beinhalten sämtliche Jahreskosten der Kläranlage einschließlich der Schlammbehandlung und -entsorgung, jedoch ohne die Kosten der Niederschlagswasserbehandlung. Die Gesamtkosten beinhalten zusätzlich die Sekundärkosten der Kläranlage, also sämtliche Umlagen für Verwaltung, Leitung, Labordienste etc. Primär- und Sekundärkosten werden der Kosten- und Leistungsrechnung für die Kläranlage entnommen. Hierbei wird der Aufwand für die Versuchsanlage und die Durchführung der Untersuchungen herausgerechnet, soweit er auf den Kostenstellen der Kläranlage gebucht wurde. Als relevante Größen werden wiederum die 3-Jahres-Mittelwerte der Jahre 2010 bis 2012 angesetzt.

Betriebsdaten

Die Betriebsdaten entstammen einer Hochrechnung bzw. Kalkulation der jeweils betrachteten Verfahrenstechnik. Hierzu werden die verschiedenen Kostenarten im Einzelnen ermittelt.

Der an verschiedenen Stellen erforderliche Energieaufwand (Ozongenerator, Rezirkulationspumpwerk, Rührwerk PAK-Behälter, Silo und Dosierung einschließlich Betriebswasser, Sonstiges einschließlich Messtechnik) kann direkt aus dem Demonstrationsbetrieb hochgerechnet werden. Der Personalaufwand ergibt sich aus Erfahrungen des Anlagenbetriebs, wobei von einem regulären Betrieb nach Überwindung der Anfangsprobleme bei Inbetriebnahme und Einfahrbetrieb ausgegangen wird. Neben dem Betriebspersonal vor Ort ist auch ein anteiliger Personalaufwand für die Leitung bzw. Betreuung der Anlage aufgrund ihrer Besonderheiten zu berücksichtigen. Dieser wird üblicherweise über Sekundärkosten erfasst. Sonstige Sekundärkosten werden aufgrund der hier anzusetzenden Grenzbetrachtung (lediglich Mehraufwand gegenüber dem Normalbetrieb) bei der Kostenermittlung der weitergehenden Verfahrenstechnik nicht berücksichtigt. Die spezifischen Stundensätze werden als Vollkosten des Jahres 2012 kalkuliert.

Die Instandhaltung wird mit den üblichen Prozentsätzen für Maschinen-, Bau- und E/MSR-Technik als Jahreskosten [€/a] kalkuliert (1 % für Bautechnik, 3 % für M und EMSR-Technik). Die Ergebnisse werden mit den Betriebserfahrungen vor Ort während des Versuchs- und Demonstrationsbetriebs plausibilisiert.

Kosten

Sämtliche Kostenangaben, sofern nicht anders angegeben sind als Bruttokosten zu verstehen. Um die Vergleichbarkeit mit anderen Veröffentlichungen zu gewährleisten wurden in den Anhängen 7.2 bis 7.4 zusätzlich spezifische Nettokosten angegeben.

Die Investitionskosten werden aufgeteilt nach Bau-, Maschinen- und E/MSR-Technik sowie Sonstiges. Letztgenannter Kostenanteil umfasst Kosten für Planung, Gebühren o. ä., soweit sie nicht in den vorgenannten Gewerken berücksichtigt sind.

Die spezifischen Kosten für PAK und elektrische Energie (Strom) beinhalten sämtliche Kostenanteile für Steuern und Abgaben, ggf. Transport etc. Es werden die Preise der jeweils letzten Lieferung im Jahr 2012 zugrunde gelegt.

Sonstige Betriebskosten umfassen z. B. Öffentlichkeitsarbeit, zusätzlicher Laboraufwand und sonstige Aufwendungen, die durch die weitergehende Verfahrenstechnik bedingt sind.

Besonderheiten

Für die Kläranlage Schwerte ist zu berücksichtigen, dass sich sämtliche Daten nur auf die Straße 2 beziehen. Dies gilt auch für die Basisdaten (Abwassermengen, Zulauffrachten bzw. Einwohnerwerte, Einwohnerzahl, Primär- und Sekundärkosten etc.) und die Betriebsdaten (Personalaufwand, Instandhaltung etc.).

Die jeweiligen Kostenanteile und die Ermittlung der Ergebnisse sind den Anlagen 7.2 bis 7.4 zu entnehmen.

7.2 KA Schwerte

Auf der KA Schwerte wurde - wie oben mehrfach dargestellt - eine großtechnische Versuchsanlage als dynamische Rezirkulation, kombiniert aus einer Behandlungsstufe mit Ozon und einer Behandlungsstufe mit Pulveraktivkohle, konzipiert. Diese Versuchsanlage wurde komplett oberhalb der Geländeoberkante errichtet, um bauliche Veränderungen an der Versuchsanlage, die sich aus dem Betrieb dieser Versuchsanlage ergeben, leicht durchführen zu können. Insofern wurde die Versuchsanlage nicht unter wirtschaftlichen Aspekten in z. B. ihrer Höhenlage oder der Anzahl der Behälter optimiert. Wie oben bei den Versuchen schon mehrfach dargestellt, wurden neben den Versuchen zur kombinierten Ozon- und Pulveraktivkohlebehandlung auch Versuchsreihen zur ausschließlichen Behandlung mit Ozonzugabe und zur ausschließlichen Behandlung mit Pulveraktivkohle durchgeführt. In der Tabelle 7-1 sind die Investitionskosten der Anlage zusammengefasst, bei den Behandlungsarten Rezi-

Ozon und Rezi-PAK wurden nur die Investitionen, die ausschließlich für die Ozonbehandlung bzw. für die Pulveraktivkohlebehandlung notwendig waren, berücksichtigt.

Tabelle 7-1: Zusammenstellung der Investitionskosten KA Schwerte

	Rezi-Ozon-PAK		Rezi-Ozon		Rezi-PAK	
Bautechnik	436.000 €	24%	405.000 €	29%	383.000 €	35%
M-Technik	888.000 €	49%	596.000 €	42%	472.000 €	43%
E-Technik	369.000 €	21%	304.000 €	22%	132.000 €	12%
Sonstiges	102.000 €	6%	102.000 €	7%	102.000 €	9%
Summe	1.795.000 €	100%	1.407.000 €	100%	1.089.000 €	100%

Die unter dem Punkt „Sonstiges“ u. a. enthaltenden Planungskosten etc. wurden nicht weiter differenziert, da hierzu keine belastbaren Zahlen erfasst wurden. Die o. g. Kosten beziehen sich auf die Behandlungskapazität einer Straße der KA Schwerte (25.000 EW). Für die Rezi-Ozon-PAK-Anlage errechnet sich eine spezifische Investitionsgröße von 72 €/EW, für die Rezi-Ozon-Anlage errechnet sich dieser Betrag zu ca. 56 €/EW und für die Rezi-PAK-Anlage zu etwa 44 €/EW.

In der Tabelle 7-2 sind die Jahreskosten gemäß der entwickelten Methodik (Kapitel 7.1) aufgeführt.

Tabelle 7-2: Zusammenstellung der Jahreskosten KA Schwerte

	A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.-Förderung	C. Optimierte Betrachtung
Rezi-Ozon-PAK			
Kapitalkosten	140.000 €/a	42.000 €/a	55.000 €/a
Betriebskosten	219.000 €/a	233.000 €/a	223.000 €/a
Jahreskosten	359.000 €/a	275.000 €/a	278.000 €/a
davon Pumpkosten	47.000 €/a	47.000 €/a	47.000 €/a
Anteil an Betriebskosten	21%	20%	21%
Anteil an Jahreskosten	13%	17%	17%
Rezi-Ozon			
Kapitalkosten	140.000 €/a	42.000 €/a	43.000 €/a
Betriebskosten	215.000 €/a	215.000 €/a	204.000 €/a
Jahreskosten	355.000 €/a	257.000 €/a	247.000 €/a
davon Pumpkosten	47.000 €/a	47.000 €/a	47.000 €/a
Anteil an Betriebskosten	22%	22%	23%
Anteil an Jahreskosten	13%	18%	19%
Rezi-PAK			
Kapitalkosten	140.000 €/a	42.000 €/a	30.000 €/a
Betriebskosten	219.000 €/a	219.000 €/a	179.000 €/a
Jahreskosten	359.000 €/a	261.000 €/a	209.000 €/a
davon Pumpkosten	47.000 €/a	47.000 €/a	32.000 €/a
Anteil an Betriebskosten	21%	21%	18%
Anteil an Jahreskosten	13%	18%	15%

In dieser Aufstellung wurden die Pumpkosten separat aufgeführt, da diese aufgrund der o. g. Aufstellung der Versuchsanlage standortspezifisch sind. Sie betragen je nach Szenario zwischen 18 bis 23 % der Betriebskosten bzw. 13 bis 19 % der Jahreskosten.

In Bild 7-1 sind die spezifischen Kapital- und Betriebskosten bezogen auf die Jahres-schmutzwassermenge dargestellt. Die Kapitalkosten sind unterteilt in Bau, M- und E-Technik, die Energiekosten beinhalten den gesamten Stromverbrauch, in den O₃/PAK-Kosten sind Stoffkosten für Rein-Sauerstoff, Pulveraktivkohle und Mietkosten für das O₂-Silo enthalten.

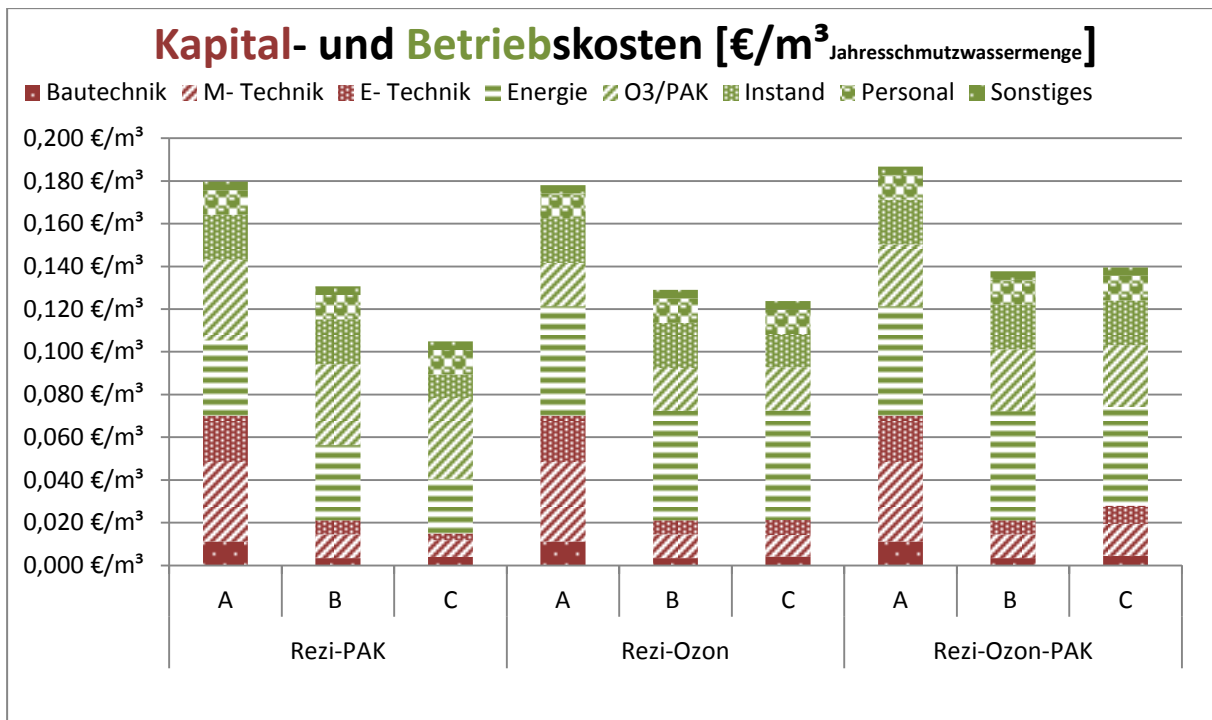


Bild 7-1: Detaillierte Kapital- und Betriebskostendarstellung KA Schwerte

In Bild 7-2 ist der Energiebedarf der Versuchsanlage in kWh pro Einwohnerwert und Jahr dargestellt. Der Einwohnerwert ist hier - wie bei Energiebetrachtung üblich - aus dem CSB-Mittelwert errechnet.

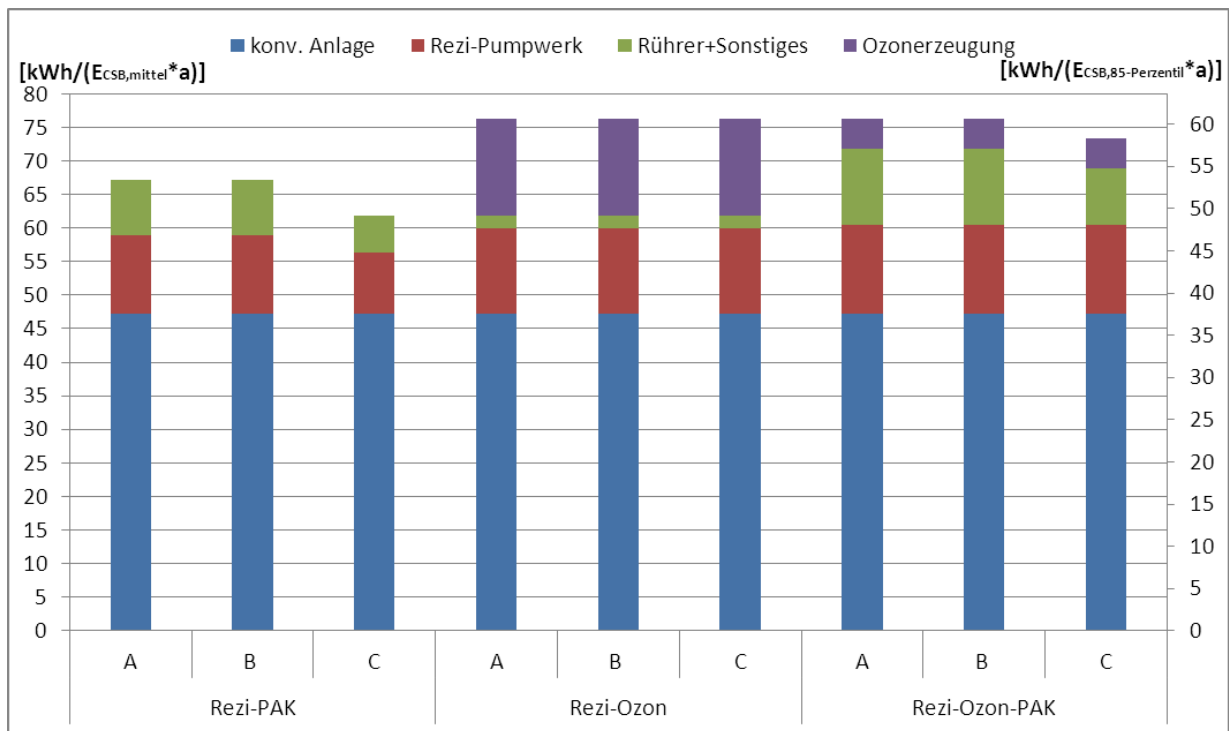


Bild 7-2: Spezifischer Energiebedarf KA Schwerte

In der gemäß Szenario C optimierten Betrachtung erhöht sich der Gesamtenergiebedarf einer konventionellen Kläranlage durch die Rezi-Ozon/PAK-Anlage um 56 %, bei der Verfahrensweise Rezi-Ozon um 62 % und bei der Verfahrensweise Rezi-PAK um 31 %. Ohne den Betrieb des standortspezifischen Rezi-Pumpwerkes ergeben sich Steigerungsraten bei Rezi-Ozon/PAK von 27 %, bei Rezi-Ozon von 35 % und bei Rezi-PAK von 11 %.

In der Tabelle 7-3 sind die spezifischen Kosten bezogen auf die Jahresschmutzwassermenge und bezogen auf die Trinkwassermenge als spezifischer Gebührenmaßstab dargestellt.

Tabelle 7-3: Spezifische Behandlungskosten in €/m³ bezogen auf Jahresschmutzwassermenge bzw. Gebührenmaßstab KA Schwerte

		A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.-Förderung	C. Optimierte Betrachtung
Rezi-Ozon-PAK				
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge	€/m ³	0,187	0,138	0,140
bezogen auf Gebührenmaßstab	€/m ³	0,363	0,267	0,271
Rezi-Ozon				
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge	€/m ³	0,178	0,129	0,124
bezogen auf Gebührenmaßstab	€/m ³	0,346	0,250	0,240
Rezi-PAK				
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge	€/m ³	0,180	0,131	0,105
bezogen auf Gebührenmaßstab	€/m ³	0,349	0,254	0,204

7.3 KA Bad Sassendorf

Entsprechend der entwickelten Methodik (Kapitel 7.1) wurden die Kosten der Ablaufozonierung Bad Sassendorf bestimmt. Basis bildeten die verursachten Investitionskosten für den Bau der Ozonanlage sowie die im Realbetrieb dokumentierten Betriebsaufwendungen. Die absoluten Kosten wurden auf abwassertypische Kennwerte wie Einwohnerzahl EZ, Einwohnerwert EW_{CSB} und Abwassermenge bezogen. Folgende Randbedingungen und Voraussetzungen wurden hierbei angenommen:

- Basisjahr für die Ermittlung der Bezugsgrößen: 2011
- Betriebseinstellung der Ozonanlage: Demonstrationsbetrieb (Dosis: 2 mg/L, mengenproportional)
- Energieverbrauch aus dokumentierten Prozessdaten für Dauerbetrieb von sieben Tagen:
 - Ozongenerator: 0,019 kWh/m³
 - Ozonanlage gesamt: 0,046 kWh/m³

Im Folgenden werden die Investitionskosten, die sich daraus ermittelnden Kapitalkosten sowie die Betriebskosten für die Ablaufozonierung Bad Sassendorf tabellarisch zusammengestellt:

Tabelle 7-4: Zusammenstellung der Investitionskosten KA Bad Sassendorf (Bruttokosten)

Bautechnik:	394.762 €
Maschinentechnik: + EMSR	505.178 €
E/MSR-Technik:	€
Sonstiges: (Planungskosten)	296.000 €
Summe Investitionskosten:	1.195.940 €

Tabelle 7-5: Zusammenstellung der Jahreskosten KA Bad Sassendorf

		A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.-Förderung	C. Optimierte Betrachtung
Kapitalkosten [€/a]	Bautechnik	20.140 €	6.042 €	8.056 €
	M+E- Technik	42.317 €	12.695 €	16.927 €
Betriebskosten [€/a]	Energie	14.418 €	14.418 €	14.418 €
	O ₃	11.237 €	11.237 €	11.237 €
	Instand	19.103 €	19.103 €	19.103 €
	Personal	22.850 €	22.850 €	22.850 €

Die spezifischen Gesamtkosten sind in Tabelle 7-6 zusammengefasst.

Tabelle 7-6: Spezifische Kosten der Ablaufozonierung KA Bad Sassendorf (Einstellung analog zu Demonstrationsbetrieb)

	A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.- Förderung	C. Optimierte Betrachtung	
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,099	0,068	0,072	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,266	0,182	0,194	€/m ³

Eine dezidierte Aufstellung der Kostenstrukturen findet sich in Bild 7-3 und Bild 7-4.

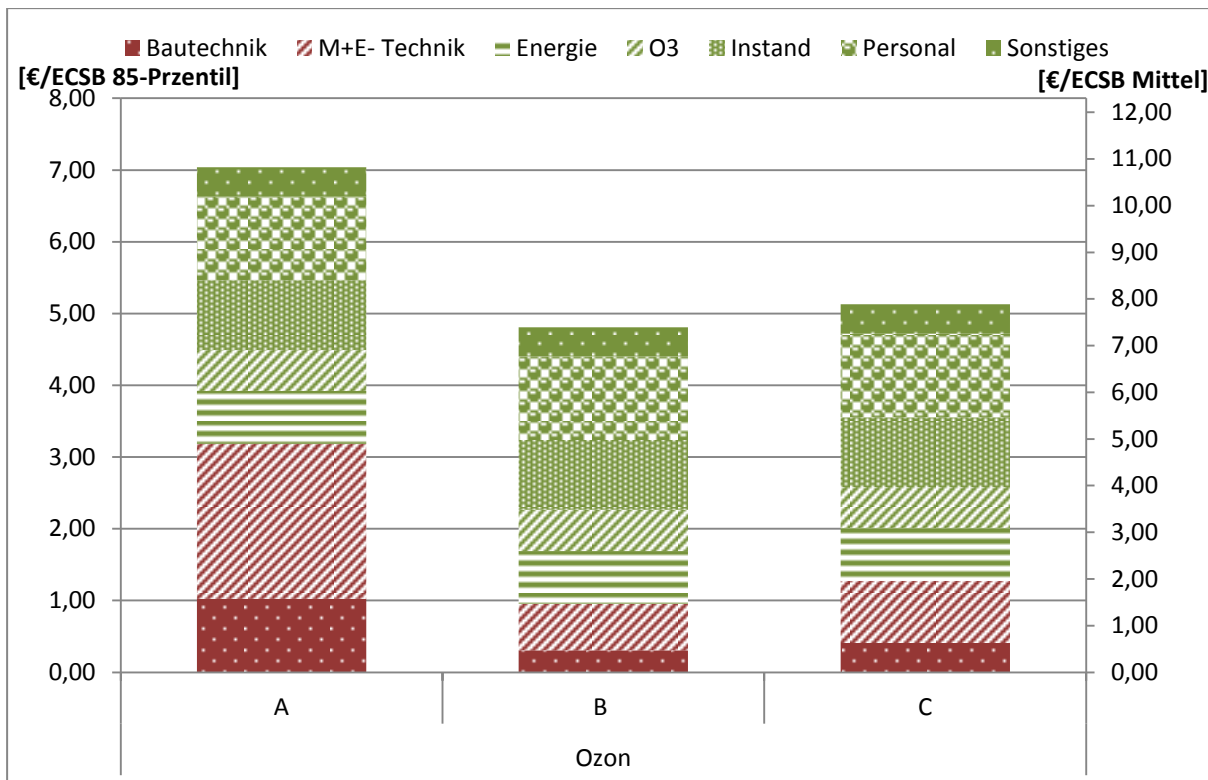


Bild 7-3: Einwohnerbelastungsspezifische Kostenstrukturen der Ablaufozonierung Bad Sassendorf

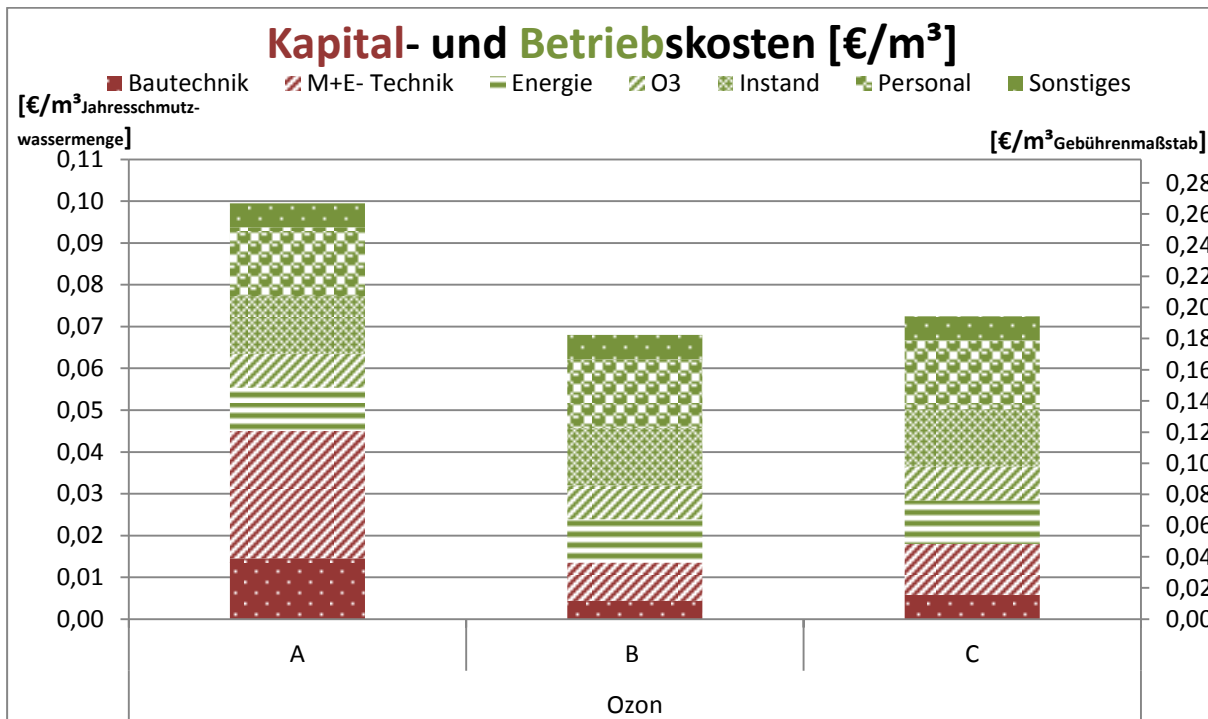


Bild 7-4: Abwasserstromspezifische Kostenstrukturen der Ablaufozonierung Bad Sassendorf

Die den Kostenannahmen zugrunde liegenden Energieverbräuche des Demonstrationsbetriebes der Ablaufozonierung Bad Sassendorf finden sich in Bild 7-5 und Bild 7-6.

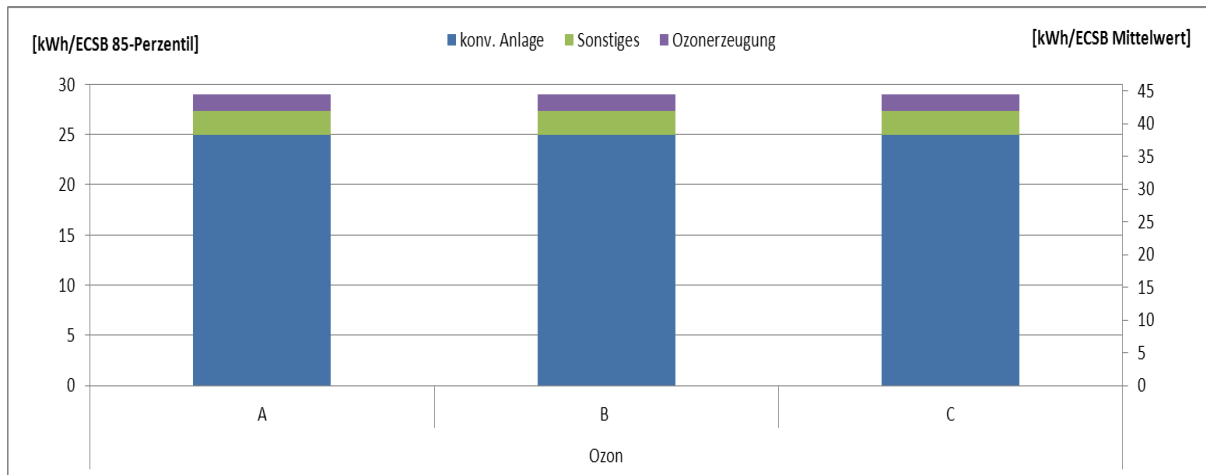


Bild 7-5: Einwohnerbelastungsspezifischer Energieverbrauch der Ablaufozonierung Bad Sassendorf

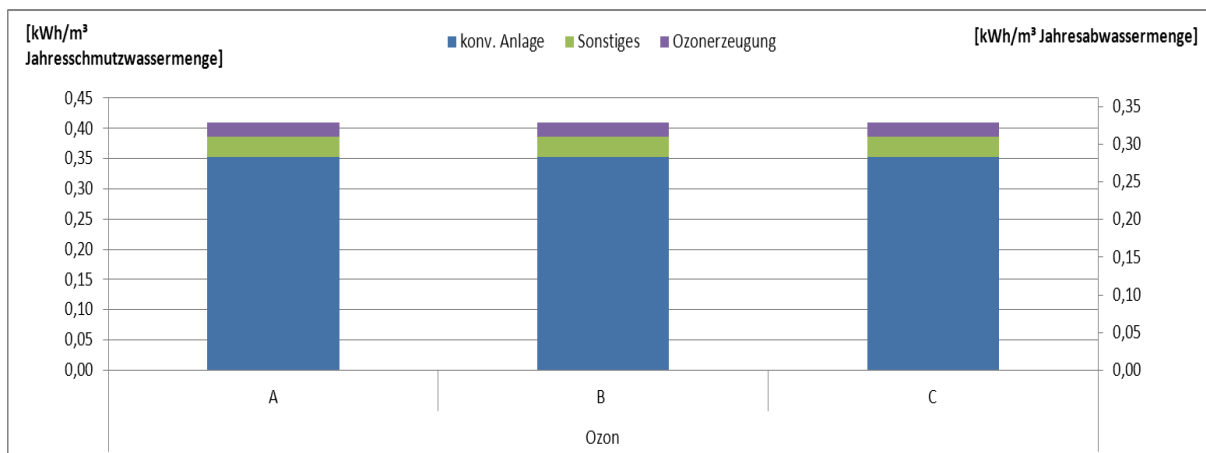


Bild 7-6: Abwasserstromspezifischer Energieverbrauch der Ablaufozonierung Bad Sassendorf

7.4 KA Duisburg-Vierlinden

Die Ozonanlage der KA Duisburg Vierlinden ist in Kapitel 4.3 beschrieben. In der nachfolgenden Tabelle 7-7 sind die Investitionskosten der Ozonanlage auf der KA Duisburg Vierlinden mit den angenommenen Nutzungsdauern aufgelistet.

Tabelle 7-7: Zusammenstellung der Investitionskosten der Ozonanlage der Kläranlage Duisburg Vierlinden

	Bruttoinvestitionskosten		Nutzungsdauer
Bautechnik	637.215 €	35 %	30 a
Maschinentechnik	573.323 €	31 %	15 a
EMSR	379.878 €	21 %	10 a
Nebenkosten	238.000 €	13 %	30 a
Summe	1.828.416 €	100 %	-

In Tabelle 7-8 sind für die jeweiligen Kostenbetrachtungen die Jahreskosten dargestellt. Für die Anlage Duisburg-Vierlinden wurde in Variante B und C ebenfalls keine Reduzierung der Abwasserabgabe infolge der verminderten CSB-Ablaufkonzentrationen durch die Ozonierung angesetzt. Für die modifizierte Betrachtung im Rahmen der Variante C wurde folgendes Einsparpotenzial bei den Investitionskosten gegenüber der realisierten Anlage angenommen:

- Bautechnik: -36.000 €
Betonabdeckung und Betoninnenwand statt Aluminiumbauteile
- Maschinentechnik: -30.000 €
ein statt wie bisher zwei verschiedene O₃-Eintragungssysteme, Vereinfachung des Zulaufpumpwerks
- EMSR-Technik: -60.000 €
nur ein DOC-Messgerät für den Zulauf, nur eine Probenahmestation im Zulauf, nur eine Orbisphere für den gemeinsamen Ablauf

Ferner wurden bei den Betriebskosten in Variante C bedingt durch die einfachere EMSR-Technik etwas geringere Instandhaltungs- und Personalkosten angenommen.

Für die Ermittlung der Betriebskosten wurde davon ausgegangen, dass durch die Ozonanlage die Jahresschmutzwassermenge der Kläranlage von ca. 1,1 Mio. m³/a behandelt wird. Bei den Betriebskosten wurden der jährliche Bedarf an technischem Sauerstoff und der Energiebedarf zur Ozonerzeugung unter Annahme einer mittleren O₃-Dosis von 5 mgO₃/L

abgeschätzt. Die Produktgaskonzentration der Ozonanlage Vierlinden lag im Mittel bei ca. 80 g/Nm³.

Die Auswertung des Energiebedarfs der Ozonanlage Duisburg-Vierlinden kann Kapitel 5.1.3 entnommen werden. Die Energiekosten für den Betrieb des Zulaufpumpwerks der Ozonanlage sind von den standortspezifischen Höhenverhältnissen abhängig und sind daher nochmals separat aufgeführt. Sie betragen bei der Ozonanlage Duisburg Vierlinden fast 50 % der gesamten Energiekosten der Ozonanlage. Die Energiekosten für das Zulaufpumpwerk betragen je nach Variante zwischen 13 % und 14 % der Betriebskosten der Ozonanlage.

Tabelle 7-8: Zusammenstellung der Jahreskosten der Ozonanlage der KA Duisburg-Vierlinden für verschiedene Kostenbetrachtung

	Kostenbetrachtung A: gesamt ohne Inv.- Förderung	Kostenbetrachtung B: gesamt mit Inv.- Förderung	Kostenbetrachtung C: optimierte Betrachtung
Kapitalkosten	137.928 €	41.378 €	50.618 €
Betriebskosten	90.800 €	90.800 €	86.000 €
Jahreskosten	228.728 €	132.178 €	136.618 €
davon Pumpkosten	11.900 €	11.900 €	11.900 €
Anteil an Betriebskosten	13 %	13 %	14 %
Anteil an Jahreskosten	5 %	9 %	9 %

In Bild 7-7 sind die detaillierten Kapital- und Betriebskosten der Ozonanlage Duisburg-Vierlinden bezogen auf die Jahresschmutzwassermenge (1,1 Mio. m³/a) und die als Gebührenmaßstab herangezogene Trinkwassermenge dargestellt. Die Trinkwassermenge (1,14 Mio. m³) wurde über die Einwohnerzahl von 23.042 EW und einen mittleren Trinkwasserverbrauch von 135 L/(E · d) abgeschätzt. Im Einzugsgebiet der Kläranlage Duisburg Vierlinden liegen keine gemessenen Daten zum Trinkwasserverbrauch vor. Es ist davon auszugehen, dass in Wirklichkeit die Jahrestrinkwassermenge geringer als die Jahresschmutzwassermenge ist.

Ohne Berücksichtigung einer Förderung der Investitionskosten (Kostenbetrachtung A) betragen die spezifischen Jahreskosten der Ozonanlage unter Annahme einer mittleren O₃-Dosis von 5 mgO₃/L 0,208 €/m³ bezogen auf die Jahresschmutzwassermenge bzw. 0,201 €/m³ bezogen auf den Gebührenmaßstab.

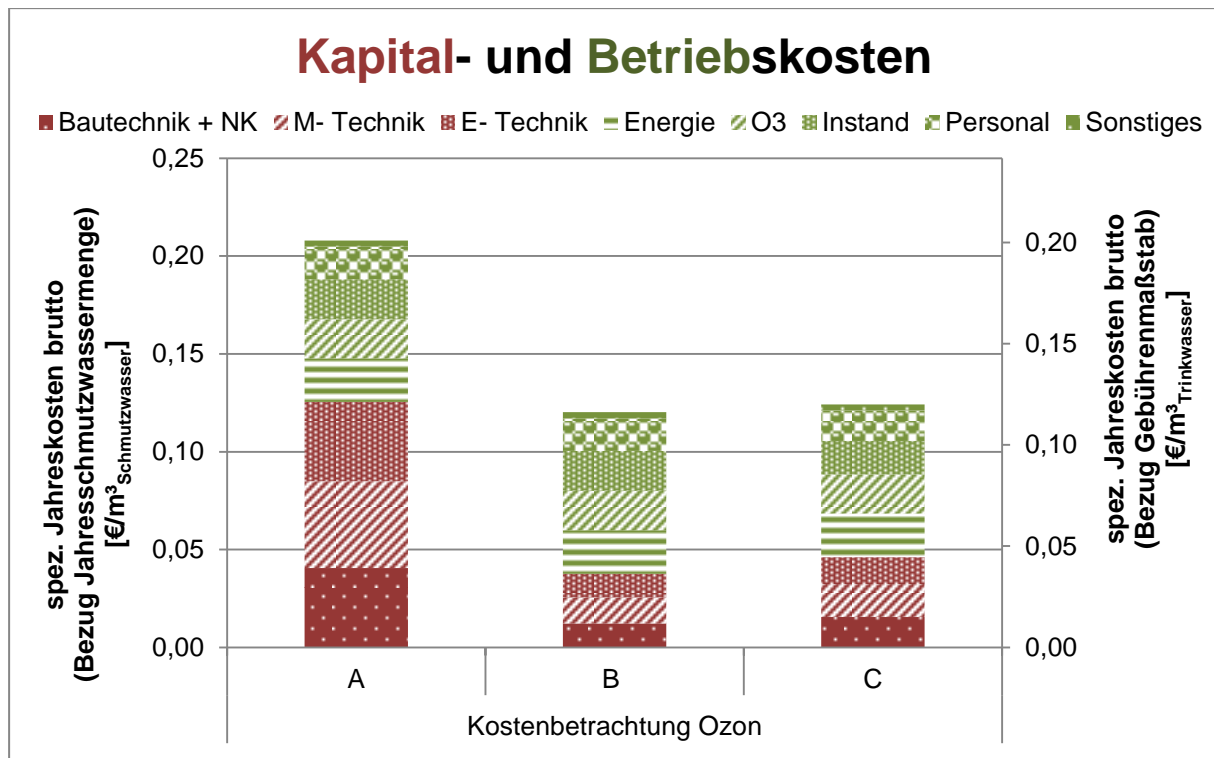


Bild 7-7: Detaillierte Kapital- und Betriebskostendarstellung KA Duisburg Vierlinden bezogen auf die Jahresschmutzwassermenge und auf die Trinkwassermenge als Gebührenmaßstab für verschiedene Kostenbetrachtungen (A, B, C)

Der Energiebedarf der gesamten KA Duisburg Vierlinden wird durch die Ozonanlage von ca. 1.700 MWh/a um 8 % auf insgesamt 1.845 MWh/a gesteigert. Bezogen auf den Einwohnerwert ergibt sich eine Steigerung von 75 kWh/(EW · a) auf insgesamt 81 kWh/(EW · a) durch die Ozonanlage.

8. Bewertung der Möglichkeiten zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen

Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war in erster Linie, weitergehende Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen für kommunale Kläranlagen („Vierte Reinigungsstufe“) weiterzuentwickeln, in der Betriebspraxis zu optimieren und hinsichtlich Umsetzbarkeit, Handhabbarkeit und ihrer Auswirkungen auf den Kläranlagenbetrieb zu untersuchen. Schwerpunkte waren dabei insbesondere die Eliminationsgrade für die Spurenstoffe und die Kosten- und Energiesituation der untersuchten Verfahrenstechniken im Betrieb unter Praxisbedingungen. Damit sollen Verfahren der „Vierten Reinigungsstufe“ als mögliche Handlungsoptionen aus technischer Sicht besser bewertbar werden.

Die hier detailliert beschriebenen Untersuchungen haben deutlich gemacht, dass die Verfahren im kommunalen Kläranlagenbetrieb handhabbar und deren Wirksamkeit unter Beachtung der entwickelten Hinweise für Planung, Bemessung und Betrieb bei weiterhin bestehenden Unsicherheiten prognostizierbar sind. Eine vollständige Elimination von Spurenstoffen aus dem Abwasser und damit aus den Gewässern ist aber auch mit diesen Verfahren nicht möglich. Vielmehr verbleiben einige Stoffe aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften zu einem nicht unbeträchtlichen Anteil auch im Ablauf der „Vierten Reinigungsstufe“ - selbst bei weiterer Steigerung des Energie- bzw. Betriebsmitteleinsatzes. Insofern ist auch vor dem Hintergrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen die „Vierte Reinigungsstufe“ keine erschöpfende Problemlösung für Spurenstoffe im Wasserkreislauf, sondern ein möglicher Beitrag im Zusammenspiel mit sonstigen Maßnahmen einer breiteren Handlungsstrategie.

Die Notwendigkeit der weitergehenden Elimination von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser als sogenannte „Vierte Reinigungsstufe“ muss an ihrem Beitrag zur Verbesserung der stofflichen Gewässersituation gemessen werden. Dabei ist das direkte Umfeld der Einleitung als auch das unterliegende gesamte Gewässersystem in Betracht zu ziehen. Letztlich ist eine geschlossene Stoffbilanzierung anzustreben, aus der auch Quellen und Senken (Aufkommen und Verbleib) sowie die Exposition von Umwelt und Menschen gegenüber Spurenstoffen und ihren Umsetzungsprodukten deutlich werden. Für das Einzugsgebiet der Ruhr ist dies in vereinfachter Form im Jahr 2008 für verschiedene Stoffe durchgeführt worden. Hierüber wurde auch eine Prognose über zu erwartende Konzentrationen der Ruhr als statistische Größen bei Betrieb einer „Vierten Reinigungsstufe“ an verschiedenen Standorten erarbeitet [Merkel und Pinnekamp, 2008].

Die Entscheidung für den Einsatz solcher weitergehender Verfahren ist immer ein Abwägungstatbestand. Mögliche Entscheidungskriterien sind in Tabelle 8-1 wiedergegeben.

Tabelle 8-1: Aktuell gängige Argumente für und gegen eine weitergehende Elimination von Spurenstoffen bei der kommunalen Abwasserreinigung („Vierte Reinigungsstufe“), nach [Grünebaum et al.; 2013], verändert

Argumente für und gegen eine weitergehende Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen	
Pro	Contra
Maßnahmen tragen zur Verbesserung des ökologischen und chemischen Zustands bzw. ökologischen Potenzials der Gewässer bei	Vorhandene Konzentrationen im Gewässer sind i.d.R. deutlich unterhalb der Wirkschwellen für ein menschliches Gesundheitsrisiko.
Maßnahmen unterstützen das Multibarrierenprinzip der Trinkwasserversorgung.	Mit kommunalem Abwasser ist nur ein Teilstrom der Spurenstoffe im Wasserkreislauf erfassbar.
Maßnahmen entsprechen dem allgemeinen Vorsorge- und Besorgnisgrundsatz.	Vollständige Entfernung ist auch bei hohem Energie- und Betriebsmitteleinsatz nicht möglich.
Maßnahmen unterstreichen Wert des Wassers und ästhetisches Empfinden der Verbraucher.	Neben dem Trinkwasser bestehen vielfältige und komplexe Expositionspfade von Menschen gegenüber Spurenstoffen.
Lebensbedingungen für aquatisches Leben werden verbessert.	Diskussion ist wegen sinkender Bestimmungsgrenzen der chemischen Analytik erschwert.
Restrisiken für die Nahrungskette werden vermindert.	Rechtssicherer Umsetzungsweg im Vollzug ist nicht verfügbar.
Mögliche technische Verfahren stehen vor der Anwendungsreife.	Maßnahmen an der Quelle und bei Gebrauch von Spurenstoffen sind nachhaltiger als "end-of-pipe"-Lösungen.
Aktuell ist politischer und administrativer Druck zur Umsetzung vorhanden.	Bei oxidativen Verfahren ist die Bildung kritischer Transformationsprodukte zu besorgen.
	Verfahren bewirken signifikante Erhöhung des Energieverbrauchs der Abwasserbehandlung. Damit kommt es zu konkurrierenden Umweltzielen (Stoffentlastung vs. Energie- und CO ₂ -Emissionsreduzierung)
	Implementierung und Betrieb der Verfahren führen zu deutlichen Kosten- und damit Gebührensteigerungen der Abwasserentsorgung.

Eine Implementierung einer „Vierten Reinigungsstufe“ in den wasserwirtschaftlichen Vollzug, auf Grundlage der in den hier beschriebenen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse, müsste in der Praxis einige administrative Hürden überwinden. Dies war jedoch nicht Gegenstand des Vorhabens. So ist mit den derzeit verfügbaren Erfahrungen insbesondere eine Umsetzung in vollzugsfähige Bescheide für Einleitungen aus der weitergehenden Behandlung mit den derzeit gängigen Ablaufanforderungen (Überwachungswerte für 2-h-Misch-

proben oder „Qualifizierte Stichprobe“, „4-von-5-Regelung“ etc.) nicht machbar. Auch die Vorgabe einer Eliminationsleistung ist nicht zielführend. Die Untersuchungen haben deutlich gemacht, dass die Entfernungsrates sehr stark von den jeweiligen spezifischen Eigenschaften der betrachteten Spurenstoffe abhängig ist, sodass eine pauschale Vorgabe nicht machbar erscheint. Denkbar wäre ggf. eine Auswahl von Stoffen mit ähnlichem Verhalten bei den eingesetzten Verfahren, so dass hiermit ein Reinigungsniveau vorgegeben werden könnte. Allerdings erscheint generell die praktische Umsetzung im Kläranlagenbetrieb weiterhin problematisch, da eine korrespondierende Probenahme (Zulauf/Ablauf) zur Ermittlung der Eliminationsleistung wegen der Verweilzeit und Durchmischung des Abwassers im System nicht sicher möglich ist. In diesem Zusammenhang sollte auch diskutiert werden, inwieweit ein Betrieb einer „Vierten Reinigungsstufe“ auf Zeiten mit kritischen Gewässerzuständen beschränkt bleiben könnte. Diese ergeben sich z. B. aus einem geringen Abfluss im Gewässer und niedrigem Mischungsverhältnis an der Einleitungsstelle oder aus temporären Gewässernutzungen (z. B. Baden, Freizeit und Erholung, Naturschutz).

Darüber hinaus ist festzustellen, dass eine freiwillige Implementierung dieser Verfahren aus Sicht der Verfasser wegen deren Kostenträchtigkeit für manche Kläranlagenbetreiber mit rechtlichen Risiken verbunden sein könnte. Eine Umlage der hierdurch verursachten Kosten auf Gebühren oder Veranlagung ohne gesetzliche oder behördliche Vorgabe würde eine Anfechtung der Bescheide nach sich ziehen, so dass - auch wenn dies nur vereinzelt aufkäme - eine Finanzierung nicht mehr gegeben wäre.

Die Diskussion um Spurenstoffe ist also nicht nur eine Frage von Techniken auf Kläranlagen oder Technik insgesamt. Sie ist auch keine isolierte Diskussion in der Wasserwirtschaft, sondern berührt Fragen der Ernährung, der Hygiene und Gesundheit, der Produktgestaltung und -verantwortung und nicht zuletzt der gesellschaftlichen Ansprüche an Lebensqualität und Lebensstil sowie an die Umwelt und die verfügbaren (natürlichen, technischen und ökonomischen) Ressourcen. Es geht also nicht nur um Verfügbarkeit und Machbarkeit von technischen Verfahren der Abwasserbehandlung. Vielmehr bedarf es einer viel breiteren politischen und gesellschaftlichen Diskussion um persönlichen Anspruch und Umgang mit anthropogenen Stoffen, um technischen und wissenschaftlichen Fortschritt sowie um Errungenschaften und Verhalten in einer „modernen“ Industrie-, Agrar- und Dienstleistungsgesellschaft.

9. Öffentlichkeitsarbeit

Zur Stärkung der öffentlichen Akzeptanz hinsichtlich der Notwendigkeit der Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen und den damit verbundenen Mehrkosten, ist es wichtig die Chancen und Risiken der 4. Aufbereitungsstufe auf bürgernahen, politischen und fachlichen Veranstaltungen zu präsentieren und diskutieren. Eine so gewonnene Akzeptanz ist Grundlage für eine langfristig erfolgreiche Umsetzung der politischen Rahmenbedingungen zur Reduktion des Spurenstoffeintrages in den Wasserkreislauf.

Als Grundlage der effizienten Kommunikation wurde das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MKULNV) gegründet. In diesem Rahmen wurde das Fachsymposium Mikroschadstoffe.NRW veranstaltet, wo u.a. die Erkenntnisse aus der ersten Phase dieses Projektes vorgestellt wurden.

Darüber hinaus haben die Partner der Arbeitsgemeinschaft auf über 70 Veranstaltungen ihre Erfahrungen mit den Anlagen zur Mikroschadstoffelimination dargestellt. Davon wurden ca. 50 Veranstaltungen auf den Kläranlagen, sowohl öffentlich als auch im Rahmen von geschlossenen Fachgesprächen, z. B. mit Vertretern der Politik und internationalen Forschern, durchgeführt (Stand April 2013). Darüber hinaus wurden Vorträge und Poster auf diversen Fachveranstaltungen wie z. B. der 42. Essener Tagung, dem Fachsymposium Mikroschadstoffe in Rheinland-Pfalz und dem 8. European Congress of Chemical Engineering (ECCE) in Berlin vorgetragen.

Als Ergänzung dazu haben die Anlagenbetreiber ebenfalls weitere Forschungs- und Entwicklungsprojekte durch Datenbereitstellung unterstützt, diverse Pressemitteilungen herausgegeben, sowie Zeitungs- und Fernsehberichte gefördert wie z. B. Artikel in der Frankfurter Rundschau, die Fernsehsendung „Leonardo“ des WDR 5 und den Arbeitsbericht „Spurenstoffe“ der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA).

Aus den Vorträgen, Veranstaltungen und den dort geführten Diskussionen lässt sich in der Zusammenschau ein positives Fazit ziehen. Es erfolgte eine umfassende Information der Bürger sowie der Fachöffentlichkeit zur Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen. Wichtige Punkte in der Diskussion waren z. B. die Eliminationsleistung, der Betrieb, der Energiebedarf und die Arbeitssicherheit der Anlagen zur Spurenstoffelimination. Ferner standen die Kosten der Spurenstoffelimination und deren Nutzen im Fokus der Debatte. Die gewonnene Akzeptanz der Spurenstoffelimination in der Fachöffentlichkeit zeigt eine aktuelle Online-Umfrage des Kompetenzzentrums Mikroschadstoffe.NRW. Auf die Frage „Ist es not-

wendig, durch eine weitergehende Abwasserreinigung bei Kläranlagen Medikamente und Spurenstoffe aus Gewässern fernzuhalten?“ antworteten 86 % mit „ja“ und 8 % mit „nein“ (Stand 29.05.2013). Insgesamt lässt sich festhalten, dass ein Großteil der Fachöffentlichkeit die Spurenstoffelimination befürwortet, jedoch wird vereinzelt die Notwendigkeit der Spurenstoffelimination in Kläranlagen in Frage gestellt.

Die Wirkung der generierten Medienberichte und Aktivitäten auf die Akzeptanz der allgemeinen Öffentlichkeit zur Spurenstoffelimination ist mit den vorliegenden Informationen derzeit kaum zu bewerten. Insgesamt dürfte jedoch das Thema noch nicht umfänglich in allen Bevölkerungsschichten angekommen sein. Zukünftig wird empfohlen, die Öffentlichkeit weiter über das Thema „Reduktion des Spurenstoffeintrages in den Wasserkreislauf“ gezielt zu informieren. Die Fachöffentlichkeit kann dabei zusätzlich als Multiplikator dienen. Sinnvoll erscheint zudem eine systematische Evaluation der Öffentlichkeitsarbeit und Beurteilung der Akzeptanz der Maßnahmen zur Spurenstoffelimination bei den Bürgern durchzuführen.

Die ausführliche Darstellung aller Veranstaltungen, Poster, Vorträge und Ereignisse kann Anhang 9 entnommen werden.

10. Kapitelbearbeitung

Kurzdarstellung	Dr. Thomas Grünebaum (RV)
Kapitel 1	Dr. Thomas Grünebaum (RV)
Kapitel 2	Dr. Thomas Grünebaum, Nicole Stenzel (RV)
Kapitel 3	
Kapitel 3.1.1	Holger Lutze (IWW)
Kapitel 3.1.2	Emma Haun, Dr. Stefanie Wolter (ISAH)
Kapitel 3.2	Dr. Thomas Grünebaum (RV)
Kapitel 4	
Kapitel 4.1	Dr. Sven Lyko (EGLV)
Kapitel 4.2	Christopher Keysers (ISA), Dr. Dieter Thöle (RV)
Kapitel 4.3	Christian Maus, Dr. Heinrich Herbst (Grontmij), Dr. Jochen Türk (IUTA)
Kapitel 4.4	Christopher Keysers (ISA), Dr. Dieter Thöle (RV)
Kapitel 5	
Kapitel 5.1.1	Dr. Sven Lyko (EGLV)
Kapitel 5.1.2	Christopher Keysers (ISA), Dr. Dieter Thöle (RV)
Kapitel 5.1.3	Christian Maus, Dr. Heinrich Herbst (Grontmij) Andrea Börgers, Dr. Jochen Türk (IUTA)
Kapitel 5.1.3.7	Linda Gehrman, Dr. Christoph Portner, Dr. Jochen Türk (IUTA)
Kapitel 5.2	Christopher Keysers (ISA), Dr. Dieter Thöle (RV)
Kapitel 5.3.1	Dr. Martin Launer (TU Dortmund)
Kapitel 5.3.2	Dr. Manfred Lübken (RUB)
Kapitel 5.4	Dr. Lars Jurzik (RUB)
Kapitel 5.5	Dr. Jochen Türk, Andrea Börgers (IUTA)
Kapitel 5.6.1-3	Dr. Thomas Grünebaum (RV), Christopher Keysers (ISA)
Kapitel 5.6.4	Dr. Sven Lyko (EGLV)
Kapitel 6	
Kapitel 6.1.1, 6.2	Christopher Keysers (ISA), Ludger Rath, Dr. Dieter Thöle (RV)
Kapitel 6.1.2., 6.1.3, 6.3.2, 6.3.6	Christian Maus, Dr. Heinrich Herbst (Grontmij)
Kapitel 6.3.1, 6.3.4	Dr. Sven Lyko (EGLV)
Kapitel 6.3.3, 6.3.5	Dr. Sven Lyko (EGLV), Christian Maus, Dr. Heinrich Herbst (Grontmij)
Kapitel 7	
Kapitel 7.1	Dr. Thomas Grünebaum (RV)
Kapitel 7.2	Ludger Rath, Dr. Dieter Thöle, Nicole Stenzel (RV)
Kapitel 7.3	Dr. Sven Lyko (EGLV)
Kapitel 7.4	Christian Maus, Dr. Heinrich Herbst (Grontmij)
Kapitel 8	Dr. Thomas Grünebaum (RV)
Kapitel 9	Christian Maus, Dr. Heinrich Herbst (Grontmij)
Gesamtredaktion:	Oliver Seidel, Dr. Thomas Grünebaum, Nicole Stenzel, Christian Högel, Ludger Rath, Dr. Dieter Thöle (RV)
Abschlussbericht	„Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

11. Literaturverzeichnis

ABEGGLEN, C.; SIEGRIST, H. (2012):

Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt – Wissen Nr. 1214: 210 S.
(<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01661/index.html?lang=de>)

ALBUQUERQUE, J.S., DOMINGOS, J.C., SANT'ANNA, G.L., JR., DEZOTTI, M., 2008.

Application of ozonation to reduce biological sludge production in an industrial wastewater treatment plant. *Water Sci Technol* 58, 1971-1976.

ANSARI, S.A., SPRINGTHORPE, V.S., SATTAR, S.A., 1991.

Survival and Vehicular Spread of Human Rotaviruses - Possible Relation to Seasonality of Outbreaks. *Reviews of Infectious Diseases* 13, 448-461.

ARAUJO, R.M., PUIG, A., LASOBRAS, J., LUCENA, F., JOFRE, J., 1997.

Phages of enteric bacteria in fresh water with different levels of faecal pollution. *J Appl Microbiol* 82, 281-286.

ARGE (2011):

Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 1 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (Arge), gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).
(<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm>)

AWWARF (1996):

Tracer Studies in Water Treatment Facilities: A Protocol and Case Studies. American Water Works Research Foundation, Denver, CO.

BAE, J., SCHWAB, K.J., 2008.

Evaluation of murine norovirus, feline calicivirus, poliovirus, and MS2 as surrogates for human norovirus in a model of viral persistence in surface water and groundwater. *Appl Environ Microbiol* 74, 477-484.

BAHR, C., ERNST, M., JEKEL, M., HEINZMANN, B., LUCK, F., & RIED, A. (2007).

Pilotox - Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion (p. 94).

BAFU (2009):

Eintrag von organischen Spurenstoffen in die Gewässer. Erläuternder Bericht zur Änderung der Gewässerschutzverordnung GSchV vom 18.11.2009,
<http://www.news.admin.ch/NSBSubscriber/message/attachments/17612.pdf>

BELTRAN, F. J. (2003).

Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems (p. 385). Lewis Publishers.

BODE, H.; GRÜNEBAUM, T.; KLOPP, R. (2010):

Anthropogene Spurenstoffe aus Kläranlagen. Teil 1: Herausforderungen für die Wasserwirtschaft in Zusammenarbeit mit anderen Disziplinen. Teil 2: Maßnahmen bei der Abwasserbehandlung – Möglichkeiten, Notwendigkeiten und Voraussetzungen. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 2010 (57) Nr. 2, Seite 138 bis 144, Nr. 3, Seite 240 bis 244

BODE, H. (2012):

Ist eine weitere Entfernung von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser angezeigt? Ein Aufruf zur Bedachtsamkeit. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 2012 (59) Nr. 10, Seite 912 bis 913

BORNEMANN ET AL. (2012):

MIKROFLOCK: „Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle“, Abschlussbericht an das MKULNV, AZ IV-7-042 600 001E

BOSCH, A., 1998.

Human enteric viruses in the water environment: a minireview. *Int Microbiol* 1, 191-196.

BÖHLER, M., BROCKER, S., KOBLER, S., LE GOAZIOU, Y., MOSER, R., RETTBY, R., RIGALT, M., (2012):

Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser mittels PAK in einem Actiflo® Carb und durch Ozon auf der ARA Schönau, Cham (GVRZ), Technologieförderungsprojekt des Bundesamtes für Umwelt (Bafu), Bern, Herausgeber: Alpha Umwelttechnik AG, Nidau

DECKWER, W.-D. (1985).

Reaktionstechnik in Blasensäulen (1st editio., p. 279). Otto Salle Verlag.

DIN EN ISO 7899-1 (1999)

Nachweis und Zählung von intestinalen Enterokokken in Oberflächenwasser und Abwasser.

DIN EN ISO 9308-3 (1999)

Nachweis und Zählung von *Escherichia coli* und coliformen Bakterien in Oberflächenwasser und Abwasser.

DOULTREE, J.C., DRUCE, J.D., BIRCH, C.J., BOWDEN, D.S., MARSHALL, J.A., 1999.

Inactivation of feline calicivirus, a Norwalk virus surrogate. *J Hosp Infect* 41, 51-57.

DURAN, A.E., MUNIESA, M., MENDEZ, X., VALERO, F., LUCENA, F., JOFRE, J., 2002.

Removal and inactivation of indicator bacteriophages in fresh waters. *J Appl Microbiol* 92, 338-347.

D.J. DÜRRENMATT, M. AHNERT, J. ALEX, G. LANGERGRABER, KEYSERS, M. REICHEL, S. SCHMUCK (2011):

Excel Workbook for the Generation of diurnal variation for influent data for dynamic simulation. Hochschulgruppe Simulation.

DWA (2003):

Arbeitsblatt ATW-DVWK-A 198- Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (Hrsg.), ISBN 3-924063-48-6, Hennef.

EAWAG (2011):

Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Studie im Auftrag des BAFU, Juli 2011

<http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11217/index.html?lang=de>;

<http://www.micropoll.ch/de/faq/>

ENGELBRECHT, R.S., WEBER, M.J., SALTER, B.L., SCHMIDT, C.A., 1980.

Comparative inactivation of viruses by chlorine. *Appl Environ Microbiol* 40, 249-256.

FÄSSLER, S.; STÖCKLI, A. (2013):

Das Fehlen von Bachflohkrebsen. *Aqua & Gas*, Seite 62 bis 72

FEACHEM, R.G., BRADLEY, D.J., GERELICK, H., MARA, D. 1983.

Sanitation and Disease, Health Aspectsof Excreta and Wastewater Management (Wiley-Blackwell).

GEHR, R., WAGNER, M., VEERASUBRAMANIAN, P., PAYMENT, P., 2003.

Disinfection efficiency of peracetic acid, UV and ozone after enhanced primary treatment of municipal wastewater. *Water Res* 37, 4573-4586.

GERBA, C.P., SOBSEY, M.D., WALLIS, C., MELNICK, J.L., 1975.

Adsorption of Poliovirus onto Activated Carbon in Wastewater. *Environmental Science and Technology* 9, 727731.

GEERSBERG, R.M., LYON, S.R., BRENNER, R., ELKINS, B.V., 1987.

Fate of viruses in artificial wetlands. *Appl Environ Microbiol* 53, 731-736.

GERRITY, D., GAMAGE, S., JONES, D., KORSHIN, G.V., LEE, Y., PISARENKO, A., TRENHOLM, R.A., VON GUNTEN, U., WERT, E.C., SNYDER, S.A. (2012).

Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. *Water Research* 46, 6257-6272.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., & SAUPE, A. (2010).

Ozonation of Water and Waste Water A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications (2nd editio., p. 369). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

GOMILA, M., SOLIS, J.J., DAVID, Z., RAMON, C., LALUCAT, J., 2008.

Comparative reductions of bacterial indicators, bacteriophage-infecting enteric bacteria and enteroviruses in wastewater tertiary treatments by lagooning and UV-radiation. *Water Sci Technol* 58, 2223-2233.

GRÜNEBAUM, T., BÖRGERS, A., FAHLENKAMP, H., GEHRING, T., HAUN, E., HERBST, H., HERR, J., ET AL. (2011).

Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren Vergabenummer 08-058/1 Bezug: (p. 206). Essen. Retrieved from

http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Arzneimittelr_Abschlussbericht.pdf

GRÜNEBAUM, T.; KLOPP, R.; THÖLE, D. (2013):

Mikroverunreinigungen in der Ruhr – Eintragspfade und technische Möglichkeiten auf Kläranlagen. 12. Ruhrverbands-Forum („RV-Forum“) am 18. April 2013 in Essen

- GUILLOT, E., LORET, J.F., 2010.
Waterborne Pathogens: Review for the Drinking Water Industry. GWRC Report Series.
- GUJER, W., HENZE, M., MINO, T., VAN LOOSDRECHT, M. (1999):
Activated Sludge Model No. 3, Water Sci. Technol., Vol. 39(1), pp. 183-193.
- HAMZA, I.A., JURZIK, L., STANG, A., SURE, K., UBERLA, K., WILHELM, M., 2009.
Detection of human viruses in rivers of a densely-populated area in Germany using a virus adsorption elution method optimized for PCR analyses. Water Res 43, 2657-2668.
- HARAKEH, M., BUTLER, M., 1984.
Inactivation of human rotavirus, SA11 and other enteric viruses in effluent by disinfectants. J Hyg (Lond) 93, 157-163.
- HIRNEISEN, K.A., MARKLAND, S.M., KNIEL, K.E., 2011.
Ozone inactivation of norovirus surrogates on fresh produce. J Food Prot 74, 836-839.
- HUNT, N.K., MARINAS, B.J., 1997.
Kinetics of Escherichia coli inactivation with ozone. Water Res 31, 1355-1362.
- HUNTER, P.R., 2003.
Climate change and waterborne and vector-borne disease. J Appl Microbiol 94 Suppl, 37S-46S.
- IRMER, U. (2012):
Die stoffliche Komponente der Wasserrahmenrichtlinie – was wird sich durch die neuen Vorgaben ändern? 13. Workshop „Flussgebietsmanagement“, Gemeinschaftsveranstaltung von DWA, BWK, DVGW, EWA in Kooperation mit dem IFWW, 7./8. November 2012 in Essen, DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef
- JOSS, A., KELLER, E., ALDER, A. C., GÖBEL, A., MCARDELL, C. S., TERNES, T., SIEGRIST, H. (2005):
Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. Water Res., Vol. 39 (14), 3139 – 3152
- KAPP, H. (2012):
Beispiele für den Einsatz von Aktivkohle bei der kommunalen Abwasserbehandlung in Baden-Württemberg. Gewässerschutz Wasser Abwasser, Band 230, Aachen, ISBN 978-3-938996-36-2, Seite 52-1 bis 52-15
- KIM, T.D., AND H. UNNO. 1996.
The roles of microbes in the removal and inactivation of viruses in a biological wastewater treatment system. Water Science and Technology. 33:243-250.
- KNOOP, S. (1997):
Untersuchungen zum Vorkommen von *Microthrix parvicella* in Kläranlagen mit Nährstoffelimination. Veröffentlichungen des Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover.
- KREUZINGER, N., SCHAAR, H. (2011):
KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonierungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser - Heranführung an den Stand der Technik. Lebensministerium (Hrsg.), Wien, Im Internet unter:
- Abschlussbericht „Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen“

- http://www.lebensministerium.at/dms/lmat/wasser/wasser-oesterreich/foerderungen/trinkwasser_abwasser/forschung/KomOzon_Endbericht.pdf (letzter Zugriff: 24.06.2013).
- LABELLE, M., RAMDANI, A., DELERIS, S., GADBOIS, A., DOLD, P., COMEAU, Y. (2011).
Ozonation of endogenous residue and active biomass from a synthetic activated sludge. *Water Science and Technology*. 63: 297-302.
- LAKHE, S.B., W.N. PAUNIKAR, AND N.M. PARHAD. 2002.
Use of bituminous coal for concentration of enteroviruses from sewage and effluent. *Water Res.* 36:3298-3306.
- LENES, D., DEBOOSERE, N., MENARD-SZCZEBARA, F., JOSSENT, J., ALEXANDRE, V., MACHINAL, C., VIALETTE, M., 2010.
Assessment of the removal and inactivation of influenza viruses H5N1 and H1N1 by drinking water treatment. *Water Res* 44, 2473-2486.
- LIM, M.Y., KIM, J.M., LEE, J.E., KO, G., 2010.
Characterization of ozone disinfection of murine norovirus. *Appl Environ Microb* 76, 1120-1124.
- LYKO, S., & JAGEMANN, P. (2011).
Mess- und Regelungskonzepte beim großtechnischen Einsatz weitergehender Abwasserreinigungsverfahren - Fallbeispiel AblaufOzonierung. DWA/VDI-Tagung „Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen“ am 25./26.10.2011, Fulda.
- MERKEL, W.; PINNEKAMP, J. (2008):
Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Gütebetrachtungen; Kostenbetrachtungen. Abschlussbericht zu den Forschungsvorhaben für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen,
http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_IV-7-042%201%20D%206+7.pdf (letzter Zugriff: 19.06.2013)
- METZGER, S. (2010):
Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Oldenbourg Industrieverlag, zugleich Dissertation der TU Berlin, ISBN-13: 978-3-86593231-8
- MOUSEL, D., EVERDING, W., JANPT, C., PALMOWSKI, L., PINNEKAMP, J. (2013):
Significance of aged care facilities as point sources of micropollutants, Vortrag Micropol Ecohazard 2013, 19.06.2013 09:45
- MUNLV 2008:
Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Phase 3. Abschlussbericht.
- NAKAJIMA, M., UWATOKO, K., KOBAYASHI, K., PAN, I.J., IWABUCHI, N., SUNAIRI, M., 2003.
Adhesion and releasing of Poliovirus to activated sludge of wastewater purifying plants. *Water Science and Technology* 47, 117-121.

- NEUMANN, K.-D., MERKEL, W., SCHMIDT, T. C., WERRES, F., BALSAA, P., KOWAL, S., LUTZE, H., ET AL. (2011) Schlussbericht zum Forschungsvorhaben Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon AZ IV-7-042 600 OO1J Vergabenummer 08/058.1 Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigung (p. 145). Mülheim. Retrieved from http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_Metabolitenbildung.pdf
- OCHSENBEIN, U.; BERSET, J.-D.; SCHEIWILLER, E.; GUTHRUF, K. (2012): Mikroverunreinigungen in Aaretalgewässern – Ein Risiko? *Aqua & Gas*, Seite 68 bis 79
- OMURA, T., SHIN, H.K., KETRATANAKUL, A., 1985. Behavior of Coliphages in Oxidation Ponds. *Water Science and Technology* 17, 219-227.
- PAUL, E. DEBELLEFONTAINE, H. (2007). Reduction of Excess Sludge Produced by Biological Treatment Processes: Effect of Ozonation on Biomass and on Sludge. *Ozone: Science & Engineering*.
- PHAM, H.T.M., KUNATH, K., GEHRMANN, L., GIERSBERG, M., TUERK, J., UHLIG, S., HANKE, G., SIMON, K., BARONIAN, K., KUNZE, G. (2013): Application of modified *Arxula adenivorans* yeast cells in an online biosensor for the detection of estrogenic compounds in wastewater samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Accepted manuscript
- PINHEIRO, M.D.O., M.E. POWER, B.J. BUTLER, V.R. DAYEH, R. SLAWSON, L.E.J. LEE, D.H. LYNN, AND N.C. BOLS. 2007. Use of *Tetrahymena thermophila* to study the role of protozoa in inactivation of viruses in water. *Appl Environ Microb.* 73:643-649.
- PINHEIRO, M.D.O., M.E. POWER, B.J. BUTLER, V.R. DAYEH, R. SLAWSON, L.E.J. LEE, D.H. LYNN, AND N.C. BOLS. 2008. Inactivation of the Bacteriophage MS2 by the Ciliated Protozoan, *Tetrahymena thermophila*. *Water Qual Res J Can.* 43:69-76.
- PINNEKAMP, J.; KEYSERS, C.; MONTAG, D.; VELTMANN, K. (2010): Elimination von Mikroschadstoffen – Stand der Wissenschaft. *Gewässerschutz Wasser Abwasser*, Band 220, Aachen, ISBN 978-3-938996-26-3, Seite 28-1 bis 28-21
- PUSCH, D., IHLE, S., LEBUHN, M., GRAEBER, I., LOPEZ-PILA, J.M., 2005. Quantitative detection of enteroviruses in activated sludge by cell culture and real-time RT-PCR using paramagnetic capturing. *J Water Health* 3, 313-324.
- QUINONEZ-DIAZ, M.J., KARPISCAK, M.M., ELLMAN, E.D., GERBA, C.P., 2001. Removal of pathogenic and indicator microorganisms by a constructed wetland receiving untreated domestic wastewater. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 36, 1311-1320.
- RAO, V.C., LAKHE, S.B., WAGHMARE, S.V., 1981. Virus Removal in Waste Stabilization Ponds in India. *Water Res* 15, 773-778.

- REINOSO, R., BECARES, E., 2008.
Environmental inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts in waste stabilization ponds. *Microbial ecology* 56, 585-592.
- REINOSO, R., BECARES, E., SMITH, H.V., 2008.
Effect of various environmental factors on the viability of *Cryptosporidium parvum* oocysts. *Journal of Applied Microbiology* 104, 980-986.
- SCHMIDT ET AL. (2011):
Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon. Schlussbericht Phase I, Teilprojekt 10, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).
(<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm>)
- SCHIJVEN, J.F., DE RODA HUSMAN, A.M., 2005.
Effect of climate changes on waterborne disease in The Netherlands. *Water Sci Technol* 51, 79-87.
- SEO, G.T., SUZUKI, Y., OHGAKI, S., 1996.
Biological powdered activated carbon (BPAC) microfiltration for wastewater reclamation and reuse. *Desalination* 106, 39-45.
- SHIN, G.A., SOBSEY, M.D., 2003.
Reduction of Norwalk virus, poliovirus 1, and bacteriophage MS2 by ozone disinfection of water. *Appl Environ Microbiol* 69, 3975-3978.
- TANNER, B.D., KUWAHARA, S., GERBA, C.P., REYNOLDS, K.A., 2004.
Evaluation of electrochemically generated ozone for the disinfection of water and wastewater. *Water Sci Technol* 50, 19-25.
- TEILPROJEKT 10
Charakterisierung der AbwasserOzonierung der Standorte Duisburg-Vierlinden, Bad Sassendorf und Schwerte, „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“, Förderung durch das MKULNV (AZIV-7-042 600 001J)
- TEMPLETON, M.R., R.C. ANDREWS, AND R. HOFMANN. 2005.
Inactivation of particle-associated viral surrogates by ultraviolet light. *Water Res.* 39:3487-3500.
- THURSTON-ENRIQUEZ, J.A., HAAS, C.N., JACANGELO, J., GERBA, C.P., 2003.
Chlorine inactivation of adenovirus type 40 and feline calicivirus. *Appl Environ Microbiol* 69, 3979-3985.
- THURSTON-ENRIQUEZ, J.A., HAAS, C.N., JACANGELO, J., GERBA, C.P., 2005.
Inactivation of enteric adenovirus and feline calicivirus by chlorine dioxide. *Appl Environ Microb* 71, 3100-3105.
- TIEDTKE, A., A. HILLMANN, AND F. WESTERMEIER. 2006.
Untersuchung zur Beseitigung von Bakterien im Abfluss von Kläranlagen mittels Tetrahymena, Teil 1.

- TRIPATHI, S., PATHAK, V., TRIPATHI, D.M., TRIPATHI, B.D., 2011.
Application of ozone based treatments of secondary effluents. *Bioresource Technol* 102, 2481-2486.
- TÜRK, J., PORTNER, C., GEHRMANN, L., GIERSBERG, M., PHAM, M.T.H., KUNZE, G. (2012):
Energieeffiziente Eliminierung von persistenten Pharmazeutika aus Abwässern mittels eines schadstoffabhängig gesteuerten Oxidationsverfahrens (EPASGO). Abschlussbericht zum IGF-FV Nr. 1645 BG, http://www.veu.de/files/abschlussbericht_igf_epasgo_16145_bg.pdf
- TÜRK ET AL. (2013):
Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren. Schlussbericht Teilprojekt 9, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).
- VIETORIS, F. (2013):
Vorkommen und Relevanz von Mikroverunreinigungen in Gewässern NRW's. *Gewässerschutz Wasser Abwasser*, Band 232, Aachen, ISBN 978-3-938996-38-6, Seite 29-1 bis 29-8
- VAN DEN BERG, H., LODDER, W., VAN DER POEL, W., VENNEMA, H., DE RODA HUSMAN, A.M., 2005.
Genetic diversity of noroviruses in raw and treated sewage water. *Res Microbiol* 156, 532-540.
- VON SONNTAG, C., VON GUNTEN, U. (2012):
Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment – From Basic to Applications. IWA Publishing (Hrsg.), London, ISBN-13: 9781843393139.
- WALLHÄUßER, K.H. 1988.
Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Konservierung. Keimidentifizierung, Betriebshygiene. Thieme Verlag.
- WERT, E. C., ROSARIO-ORTIZ, F. L., & SNYDER, S. A. (2009).
Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater. *Water research*, 43(4), 1005–14. doi:10.1016/j.watres.2008.11.050
- WESTERHOFF, P. (1998).
Kinetic-Based Models for Bromate Formation in Natural Waters (p. 7).
- WINKLER, M.K., R. KLEEREBEZEM, W.O. KHUNJAR, B. DE BRUIN, AND M.C. VAN LOOSDRECHT. 2012.
Evaluating the solid retention time of bacteria in flocculent and granular sludge. *Water Res.* 46:4973-4980.
- WOLF, L., ZWIENER C. M. ZEMANN (2012):
Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. *Sci Tot Env.* 430 (2012) 8-19.
- XU, P., JANEX, M.L., SAVOYE, P., COCKX, A., LAZAROVA, V., 2002.
Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Res* 36, 1043-1055.

ZWICKENPFLUG, B.; BÖHLER, M.; STERKELE, B.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TRABER, J.; GUJER, W.; BEHL, M.; DORUSCH, F.; HOLLENDER, J. (2010):
Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Abschlussbericht. EAWAG. Dübendorf

12. Anhang

Anhang 3.1.2

Potentielle Auswirkung auf den Belebtschlamm durch Pulveraktivkohle- bzw. Ozonbehandlung im Rezirkulationsbetrieb

Methodik zur Aufnahme von mikroskopischen Bildern

Für die Untersuchung des mikroskopischen Bildes wurde am ISAH der Leibniz Universität Hannover ein Zeiss Lichtmikroskop AxioStar plus eingesetzt. Die Belebtschlämme wurden unverdünnt mit 100facher bis 1000facher Vergrößerung als Lebendpräparat am Tag der Anlieferung mikroskopiert. Zur Bestimmung der Fädigkeit werden von den belebten Schlämmen Trockenpräparate hergestellt, unterschiedlich gefärbt und mikroskopiert. Viele der fädigen Mikroorganismen zeigen ganz spezifische Färbereaktionen, sodass man anhand dieser spezifisch gefärbten Trockenpräparate dann die Häufigkeit der Fäden anhand der Referenzbilder und Beschreibungen von Knoop (1997) auf einer Skala von 0-7 einstufen kann (s. Bild 12-1).

		0-1	Keine bis wenig Fäden
		2	Einige Fäden
	Grundzustand, VE PAK, VE Ozon, VE Ozon + PAK	3	Häufig Fäden
		4	Sehr häufig Fäden
		5	Reichlich Fäden
		6	Übermäßig Fäden
		6-7	Fast ausschließlich Fäden
		7	Ausschließlich Fäden

ISV relevante Fädigkeitsstufe	Schlammindex ISV [ml/g]
0-1, 2 und 3	< bzw. stabil um 150
4 und 5	> 150
6 und 6-7	> 200
7	nur für Schaum

Bild 12-1: Skala der Gesamtfädigkeit nach Knoop (1997) in Zusammenhang mit Schlammindex [mL/g]

Methodik zur Bestimmung der Nitrifikations- und Denitrifikationsleistung im Batchverfahren

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

Zum Beginn des Versuchs wird aus jedem Reaktor eine Schlammprobe für die Trockensubstanz- und Glühverlust-Bestimmung entnommen. Der Belebtschlamm wird auf 20°C temperiert und während des Versuchs kontinuierlich gerührt und ggf. belüftet (Nitrifikationstest). Dem Reaktor wird nach 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240 und 300 Minuten eine Probe entnommen, durch Papierfilter filtriert und die chemischen Parameter mittels Küvetten-tests der Fa Hach-Lange analysiert. Aus den gemessenen Abnahmen der Stickstoffkonzentrationen wird die Umsatzrate für den untersuchten Prozess bestimmt und in mg N/(g oTS·h) angegeben. Nach fünf Stunden wird der Versuch beendet.

Nitrifikationsleistung

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

Denitrifikationsleistung

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

Anhang 5.1.2

**Oxidative Spurenstoffelimination im Rezirkulationsbetrieb auf der
KA Schwerte**

5.1.2.2 VE1 Volumenproportionale Ozonzugabe

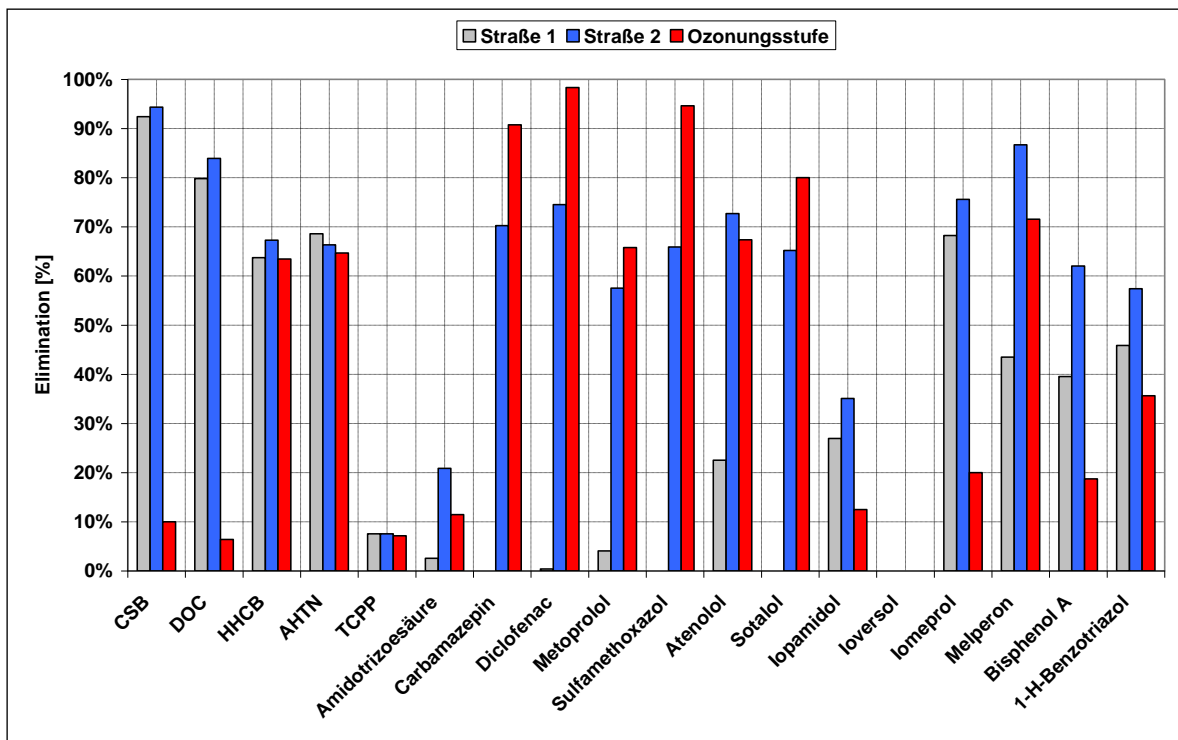


Bild 12-2: Durchschnittliche Reinigungsleistung (Bilanzraum I und II) bei einer volumenproportionalen Ozonzugabe von 2 mg_{O3}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

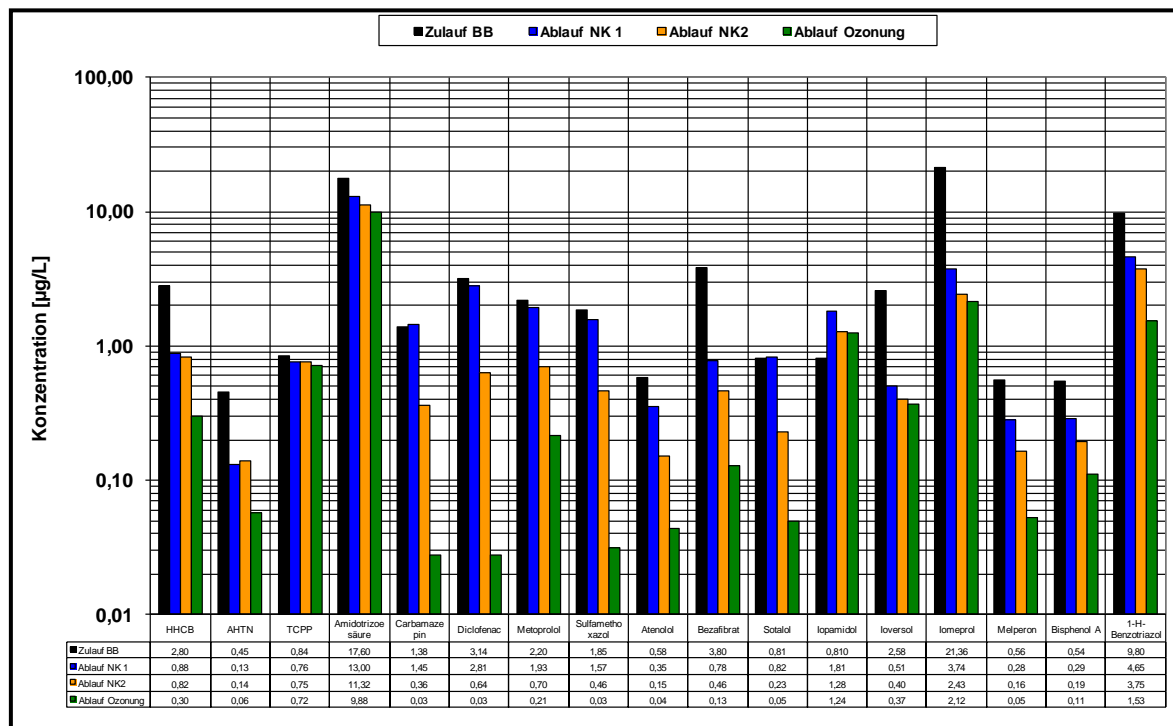


Bild 12-3: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer volumenproportionalen Ozonzugabe von 2 mg_{O3}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

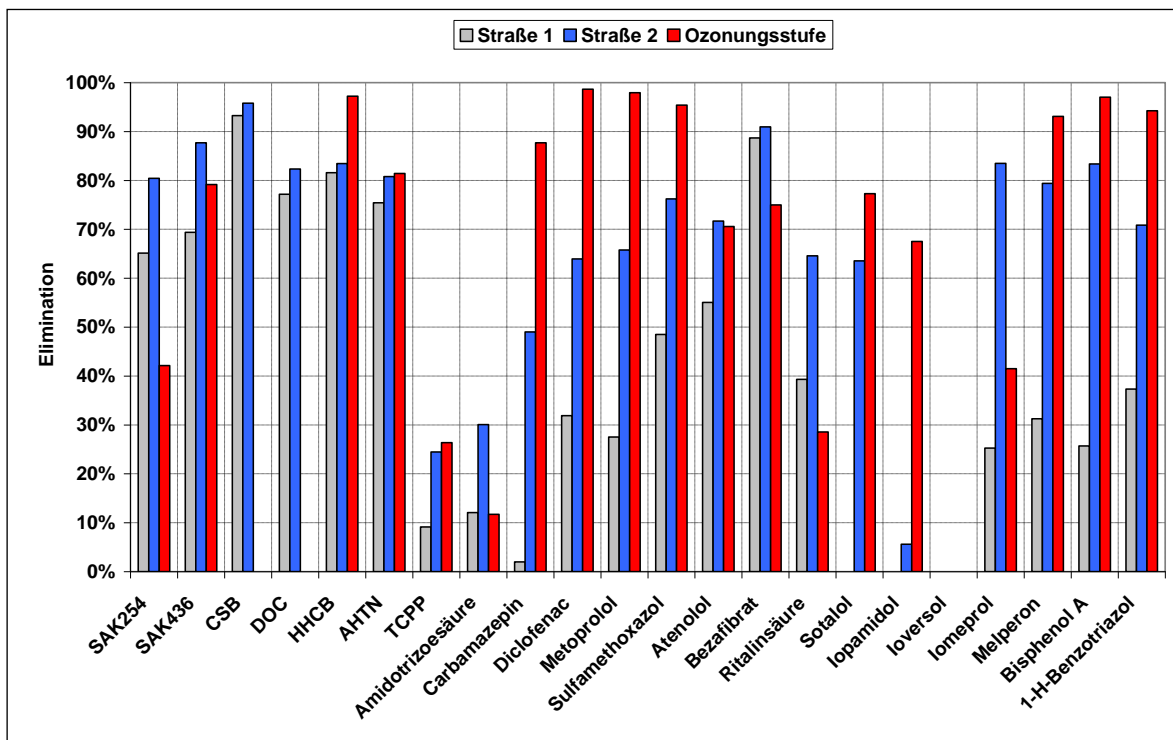


Bild 12-4: Durchschnittliche Reinigungsleistung (Bilanzraum I und II) bei einer volumenproportionalen Ozonzugabe von 5 mg_{O3}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

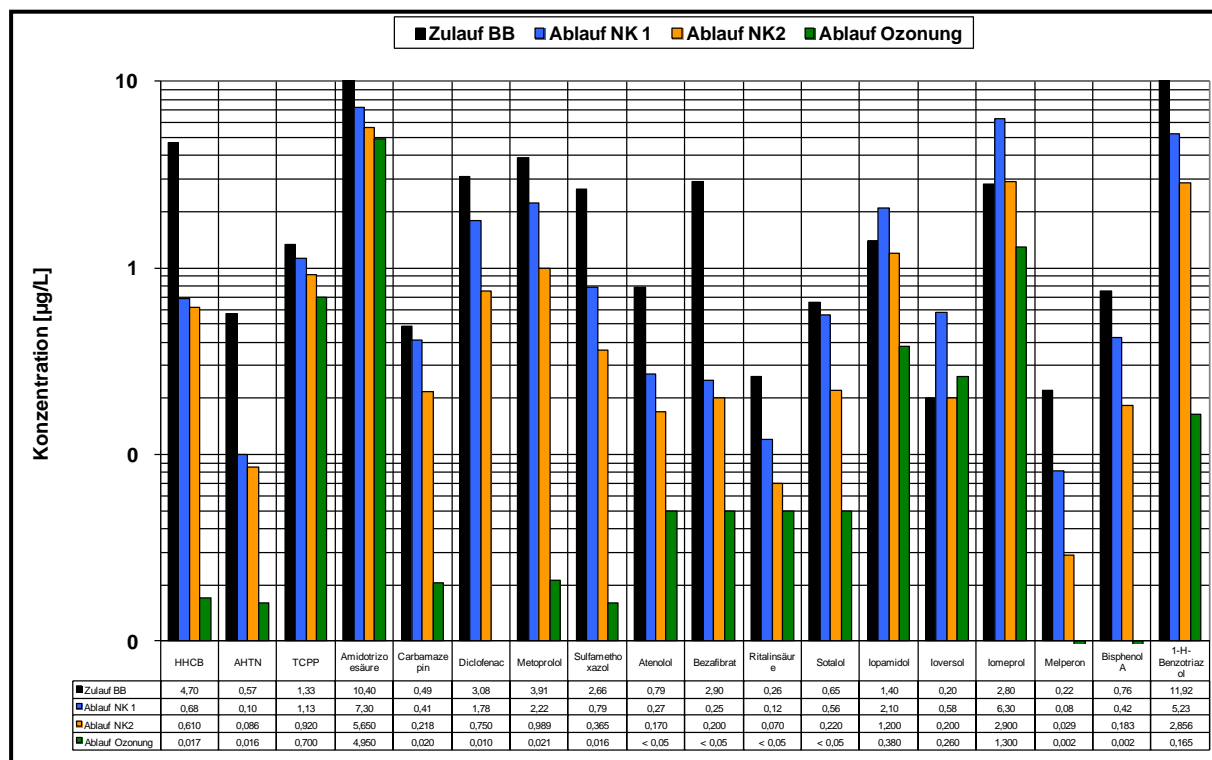


Bild 12-5: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer volumenproportionalen Ozonzugabe von 5 mg_{O3}/L im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

5.1.2.3 VE2 Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Offgas

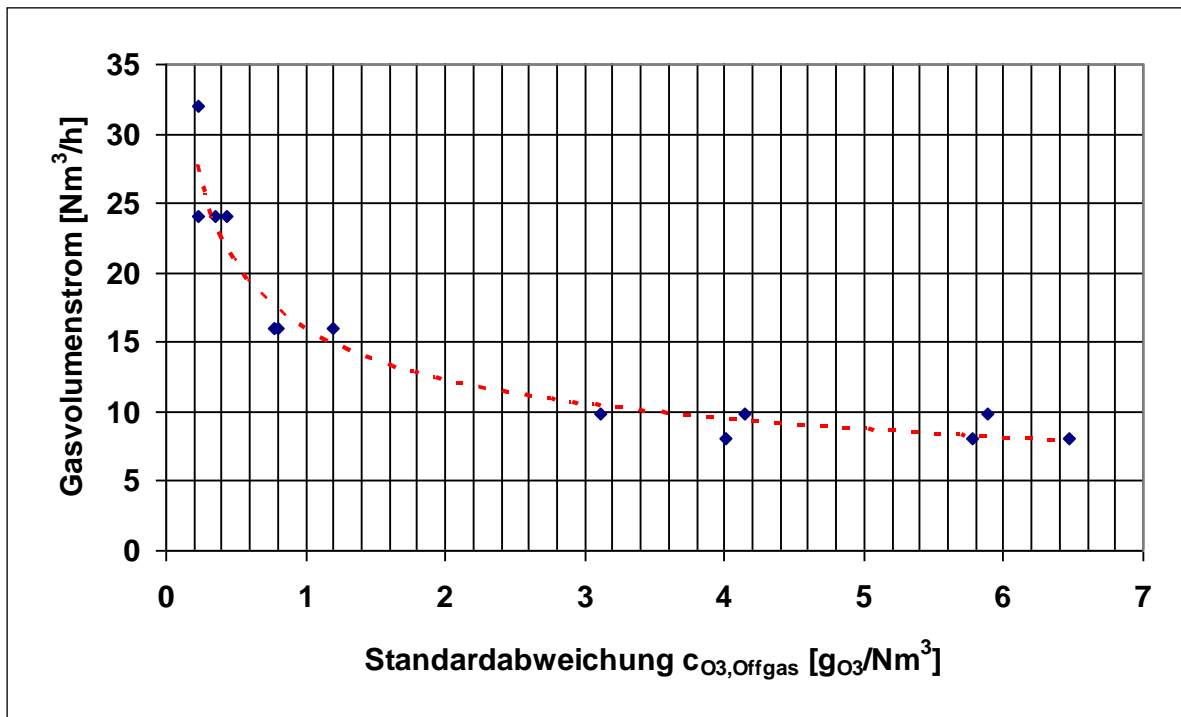


Bild 12-6: Standardabweichung der Ozonkonzentration im Offgas in Abhängigkeit der Höhe des eintretenden Gasvolumenstroms

5.1.2.4 VE3 Ozonzugabe in Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase

Tabelle 12-1: Gegenüberstellung der gemessenen Gelöstozonkonzentrationen, den Onlinemesswerten und den Labormessungen

Datum	Behälter	Messwert Sonde	Messwert Indigotrisulfonat (DIN 38409 G3-3)		Messwert DPD (Küvettest)	relative Abweichung	
		[mg _{O₃} /L]	[mg _{O₃} /L]	relative Abweichung	[mg _{O₃} /L]	relative Abweichung	relative Abweichung
				[(C _{Nachmessung} -C _{Sonde})/C _{Labor}]		[(C _{Nachmessung} -C _{Sonde})/C _{Labor}]	
25.07.12	2	0,33	-	-	0,71	-54%	
22.08.12	2	0,59	0,53	11%	0,66	-11%	
22.08.12	2	0,59	0,59	0%	0,72	-18%	
22.08.12	2	0,51	0,50	2%	0,66	-23%	
07.11.12	2	1,53	1,50	2%	-	-	
14.11.12	2	0,43	1,20	-64%	-	-	
23.11.12	2	0,42	0,72	-42%	-	-	
26.11.12	2	0,59	0,98	-40%	-	-	
25.07.12	4	0,79	-	-	1,43	-45%	
22.08.12	4	0,11	0,18	-39%	0,36	-69%	
31.08.12	4	0,69	0,76	-9%	1,57	-56%	
31.08.12	4	0,69	0,83	-17%	1,52	-55%	
31.08.12	4	0,86	1,10	-22%	1,9	-55%	
31.08.12	4	0,72	0,95	-24%	1,99	-64%	
07.11.12	4	0,59	1,00	-41%	-	-	
14.11.12	4	0,50	0,70	-29%	-	-	
23.11.12	4	0,26	0,33	-21%	-	-	
26.11.12	4	0,17	0,33	-48%	-	-	
25.07.12	6	0,45	-	-	0,88	-49%	
22.08.12	6	0,00	0,02	-	0,21		
07.11.12	6	0,43	1,00	-57%	-		
14.11.12	6	0,29	0,73	-60%	-		
23.11.12	6	0,19	0,23	-17%	-		
26.11.12	6	0,05	0,11	-55%	-	-54%	

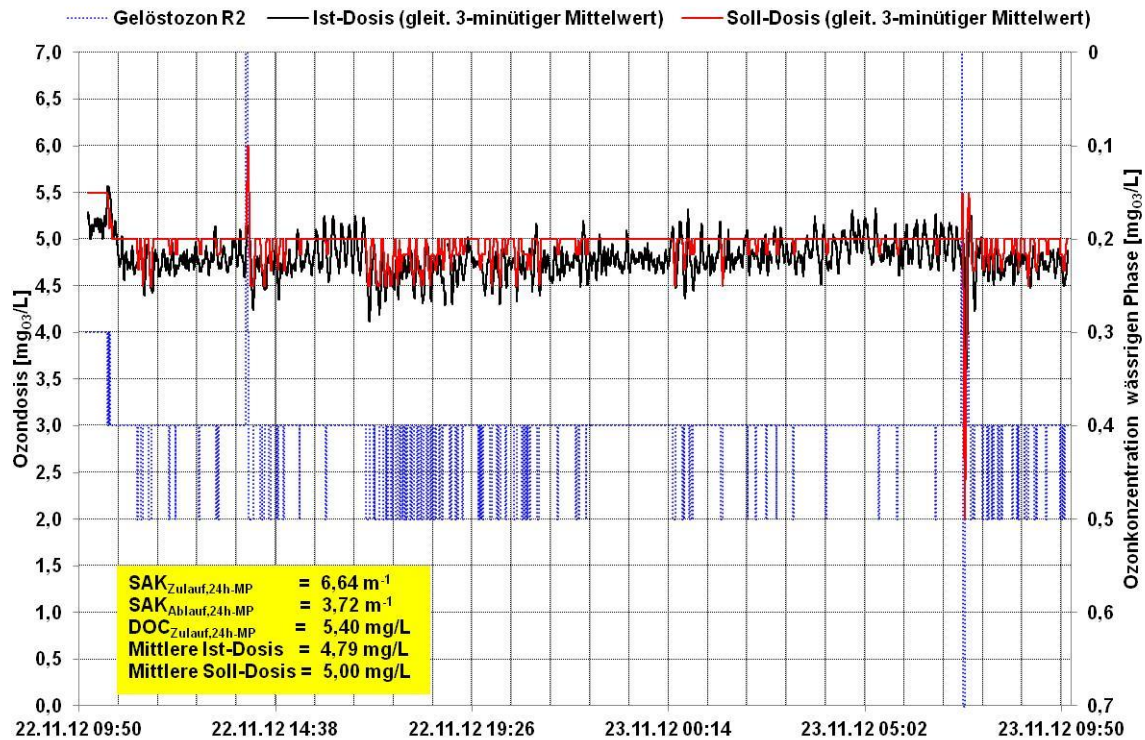


Bild 12-7: Verlauf der in Abhängigkeit der gemessenen Gelöstozonkonzentration des Reaktors 2 berechneten Soll-Dosis mit der tatsächlich applizierten Ist-Dosis am 22.11.2012

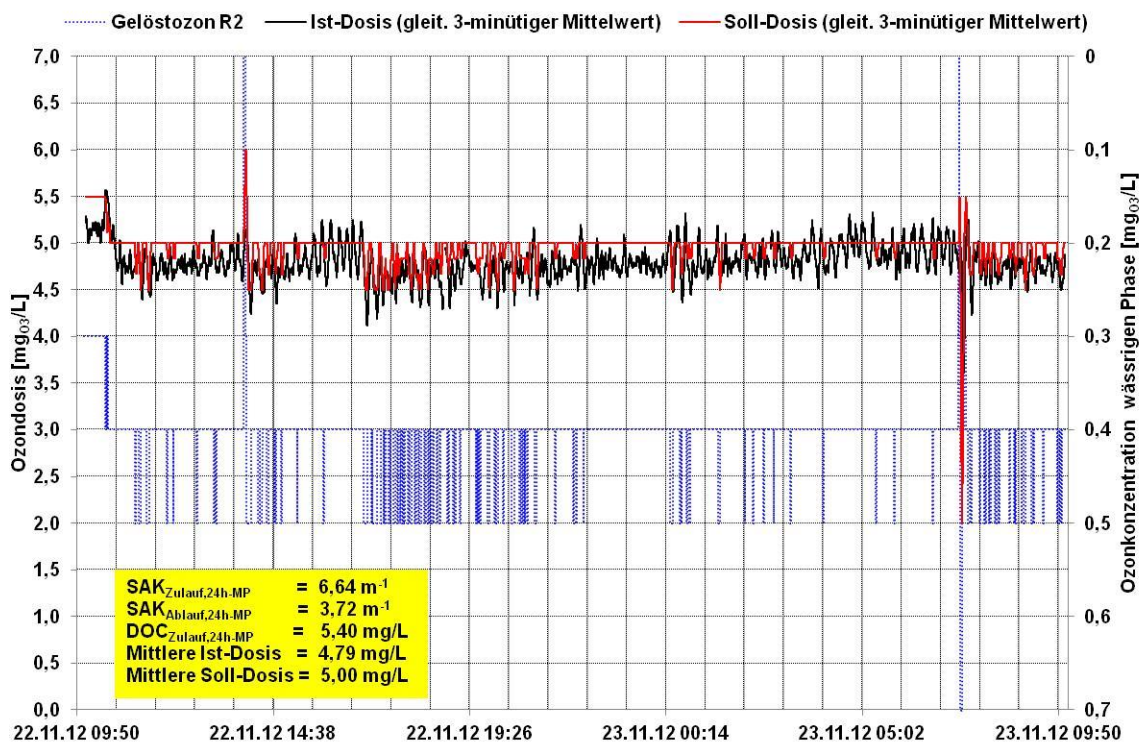


Bild 12-8: Verlauf der in Abhängigkeit der gemessenen Gelöstozonkonzentration des Reaktors 2 berechneten Soll-Dosis mit der tatsächlich applizierten Ist-Dosis am 25.11.2012

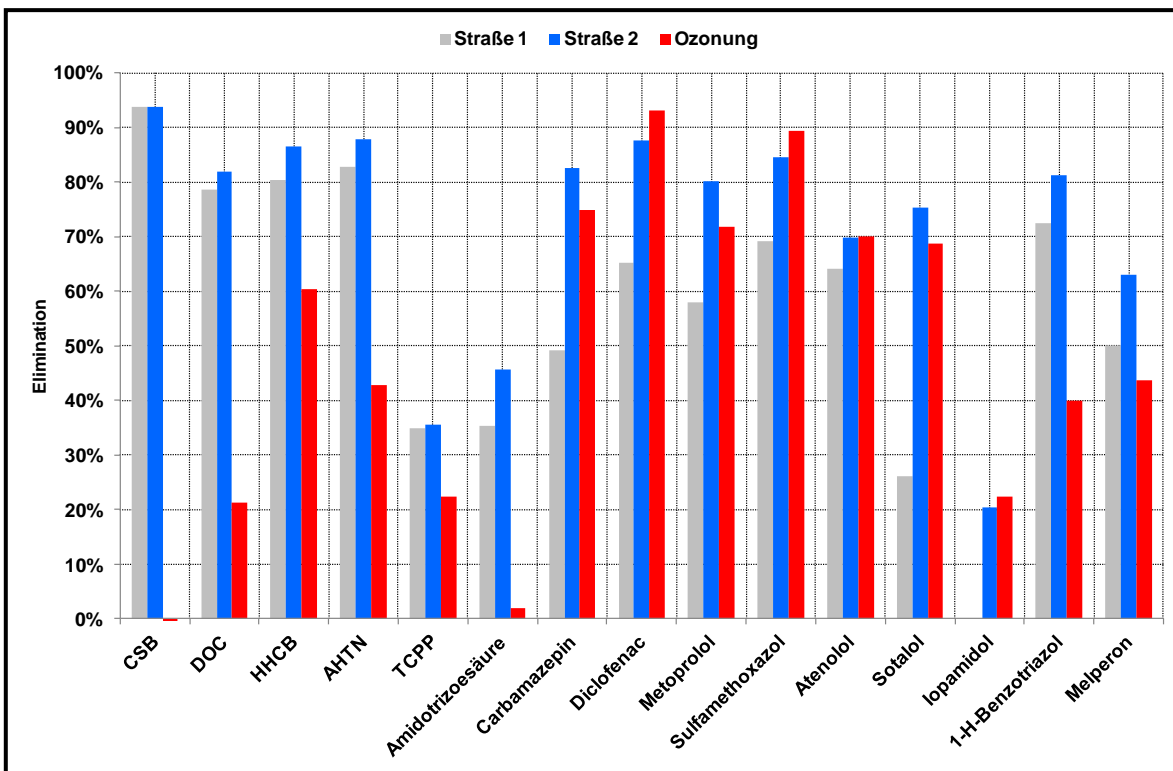


Bild 12-9: Durchschnittliche Reinigungsleistung (Bilanzraum I und II) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem Ozon in der wässrigen Phase (Soll-Wert = 2 mg_{O3}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

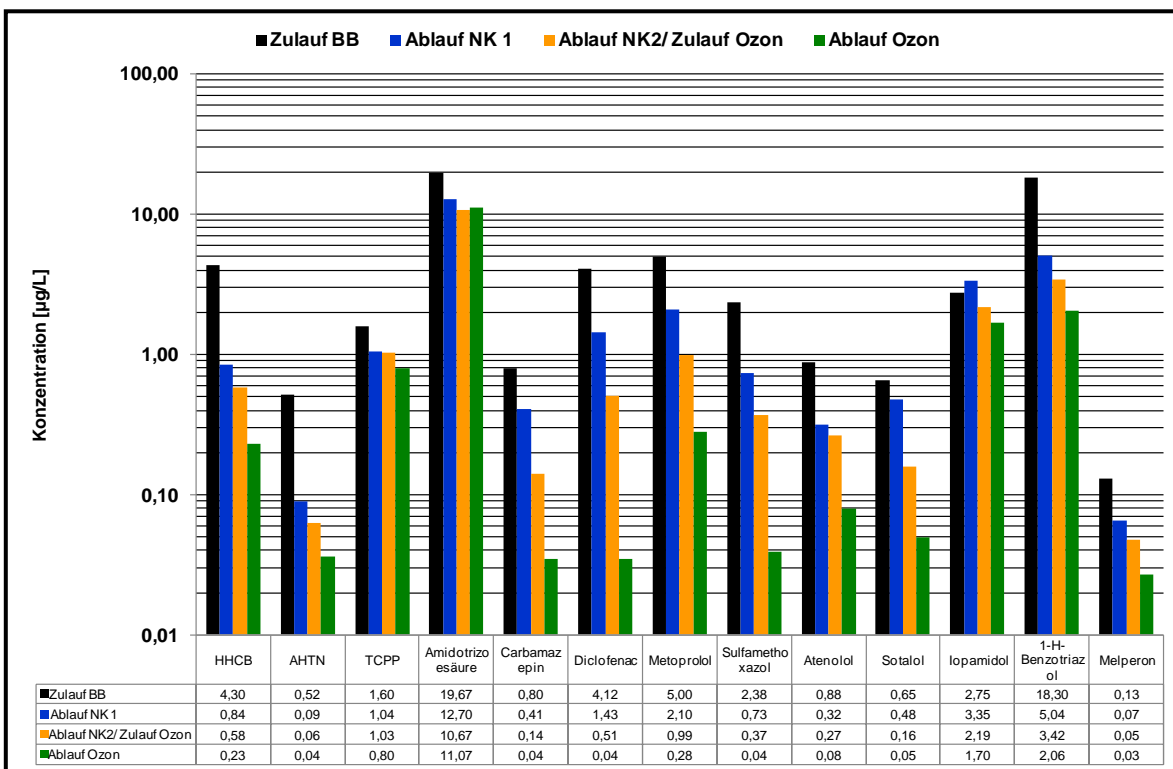


Bild 12-10: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=3) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem Ozon in der wässrigen Phase (Soll-Wert = 2 mg_{O3}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

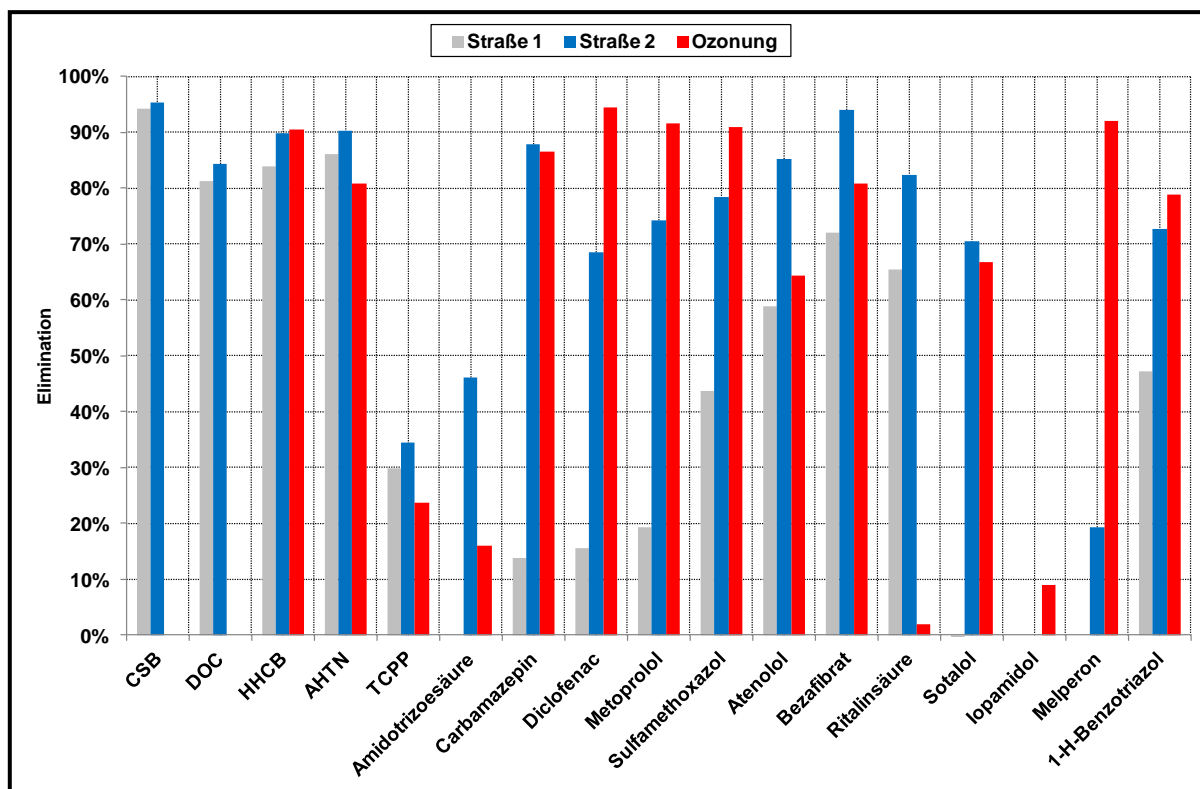


Bild 12-11: Durchschnittliche Reinigungsleistung (Bilanzraum I und II) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelösten Ozon in der wässrigen Phase (Soll-Wert = 2 mgO₃/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

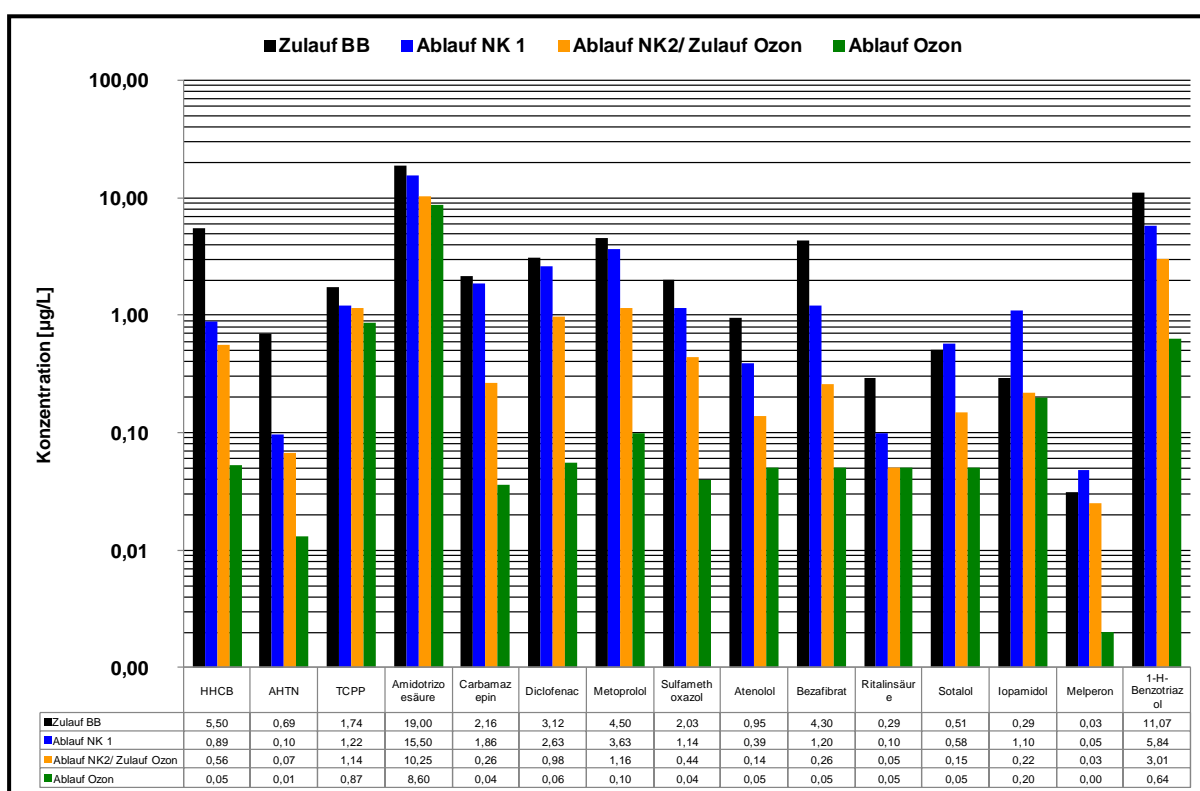


Bild 12-12: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=2) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelösten Ozon in der wässrigen Phase (Soll-Wert = 2 mgO₃/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

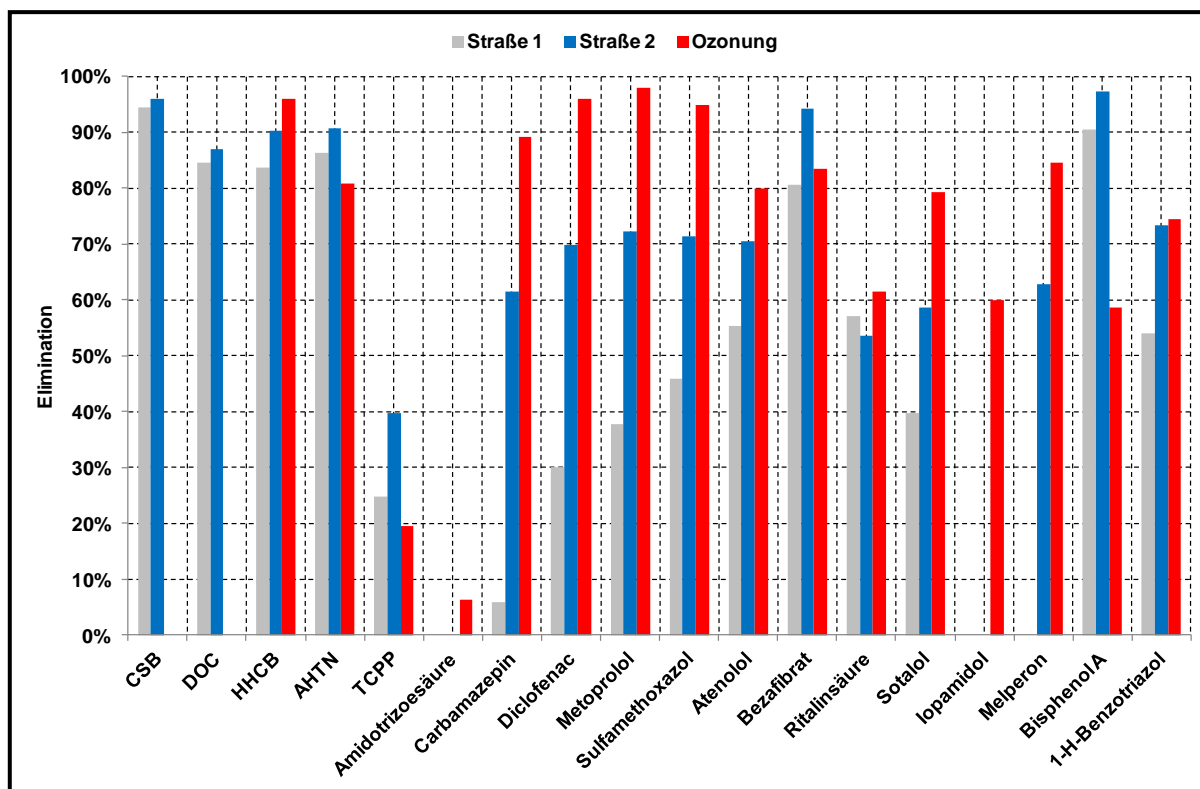


Bild 12-13: Durchschnittliche Reinigungsleistung (Bilanzraum I und II) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelösten Ozon in der wässrigen Phase (Soll-Wert = 2 mgO₃/L) im statischen Rezirkulationsbetrieb

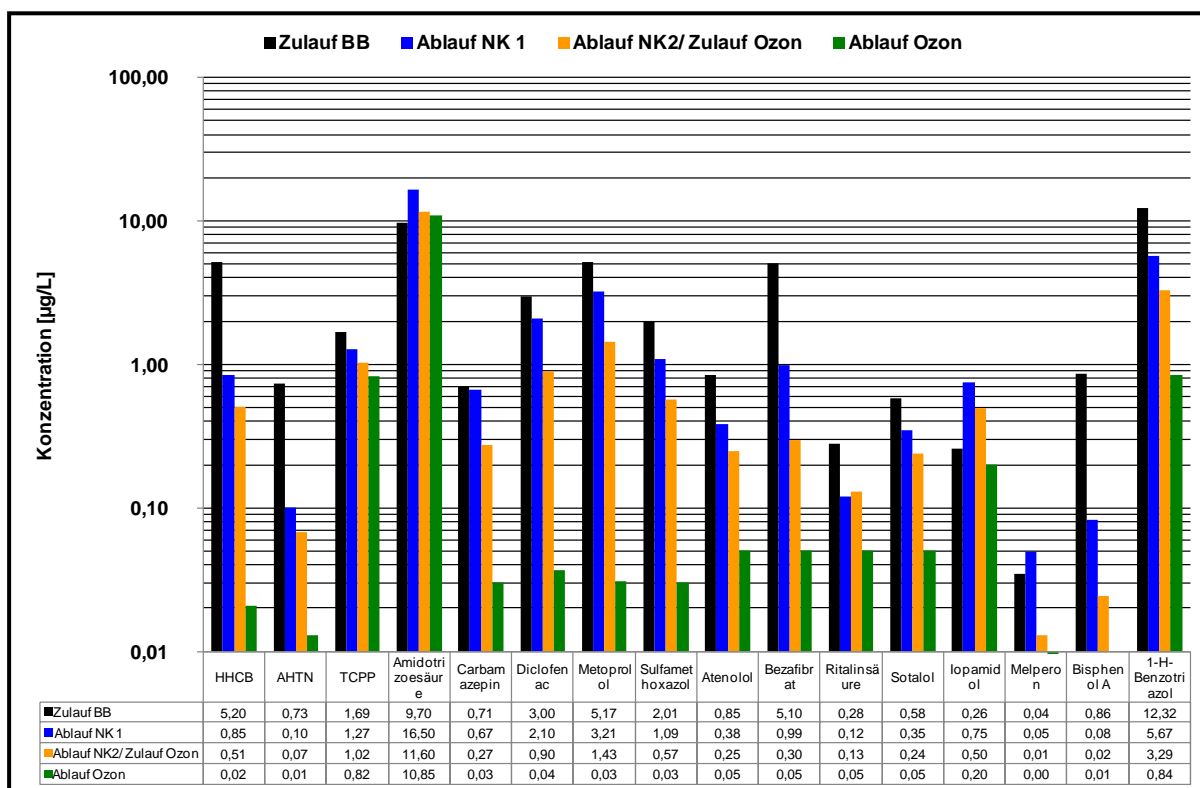


Bild 12-14: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=2) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit der Konzentration an gelösten Ozon in der wässrigen Phase (Soll-Wert = 2 mgO₃/L) im statischen Rezirkulationsbetrieb

5.1.2.5 VE4 Ozonzugabe in Abhängigkeit des SAK₂₅₄ Ablaufwerts

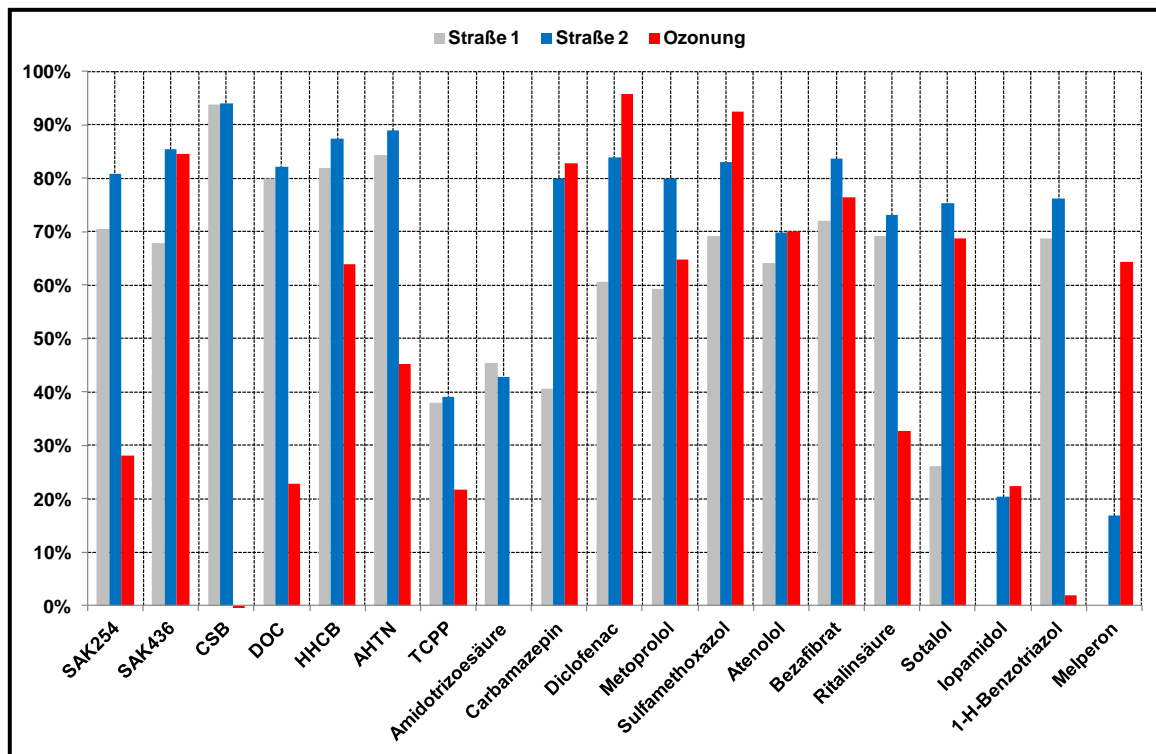


Bild 12-15: Durchschnittliche Reinigungsleistung (Bilanzraum I und II) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit des SAK (Soll-Wert = 2 mg_{O3}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

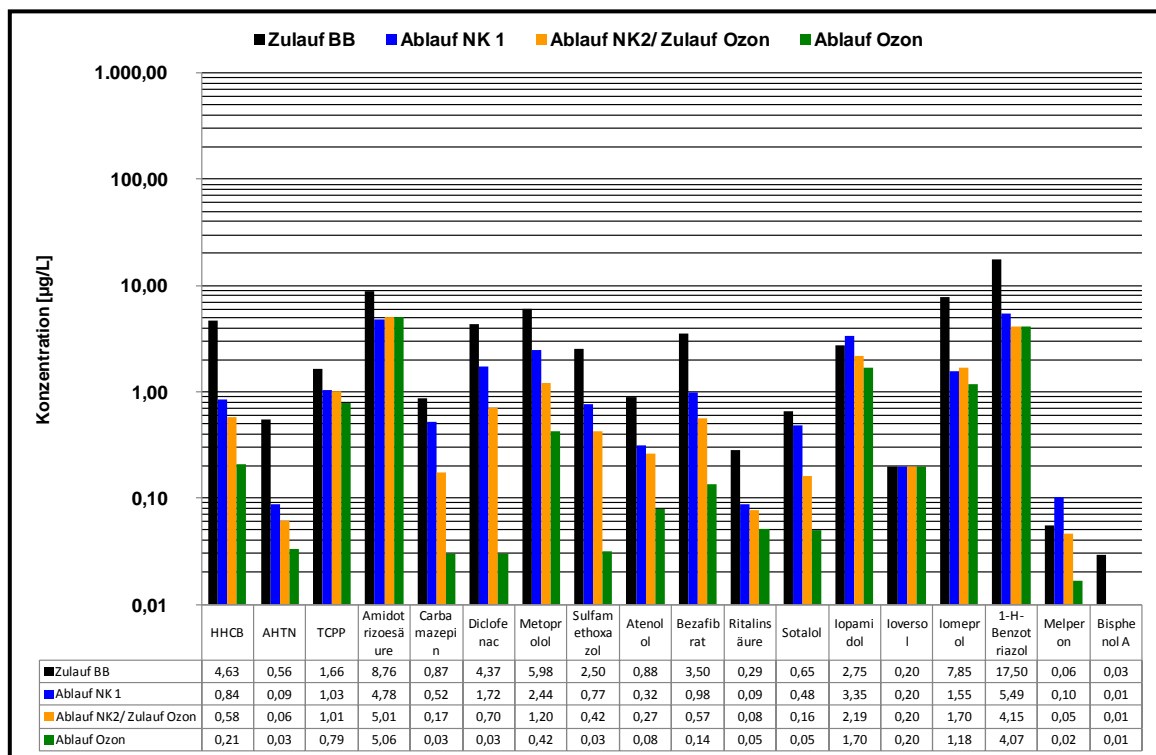


Bild 12-16: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer Ozonzugabe in Abhängigkeit des SAK (Soll-Wert = 2 mg_{O3}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

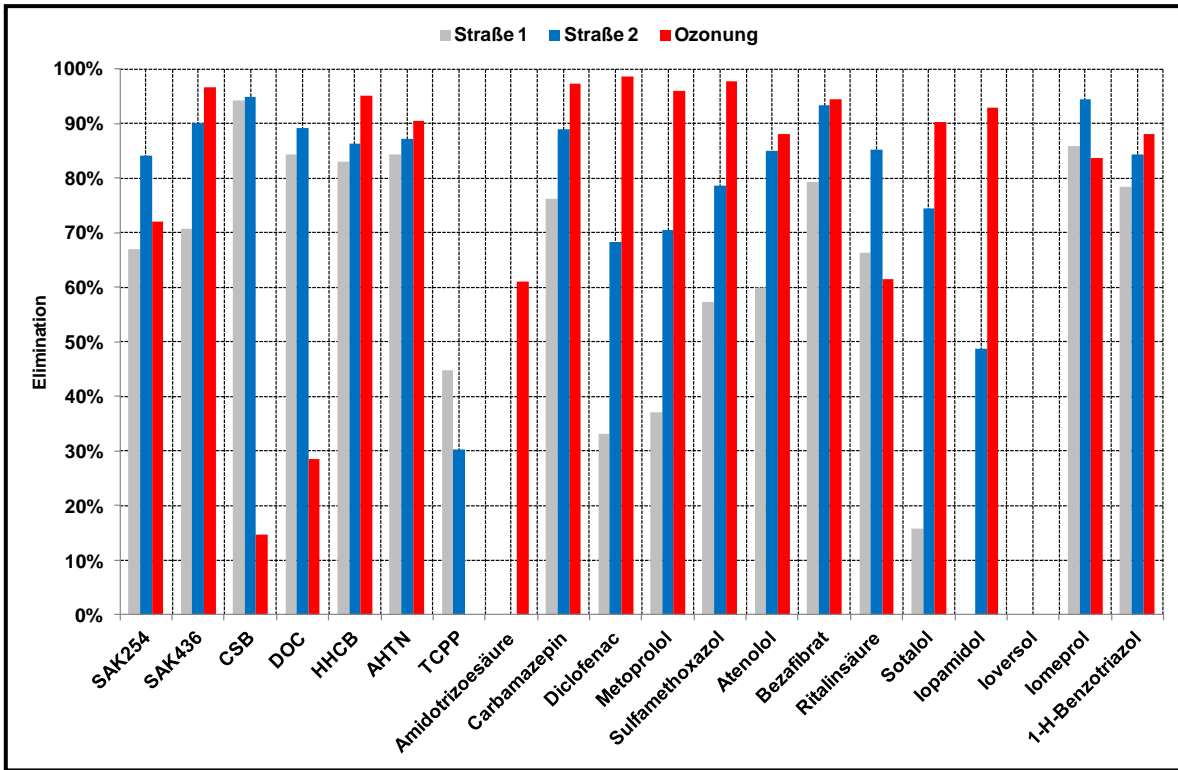


Bild 12-17: Durchschnittliche Reinigungsleistung (Bilanzraum I und II) bei einer Ozonugabe in Abhängigkeit des SAK (Soll-Wert = 5 mg_{O3}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

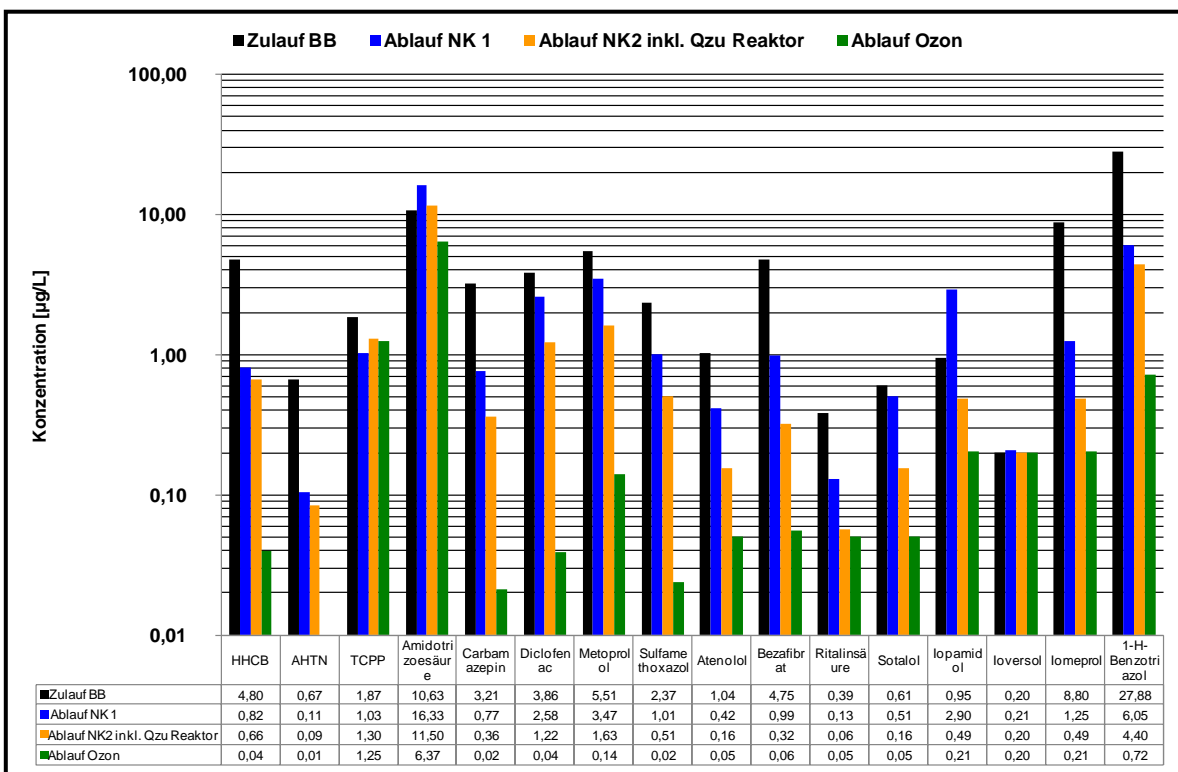


Bild 12-18: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer Ozonugabe in Abhängigkeit des SAK (Soll-Wert = 5 mg_{O3}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Anhang 5.1.3

Versuchsergebnisse Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße
- mengenproportionale O₃-Dosierung -

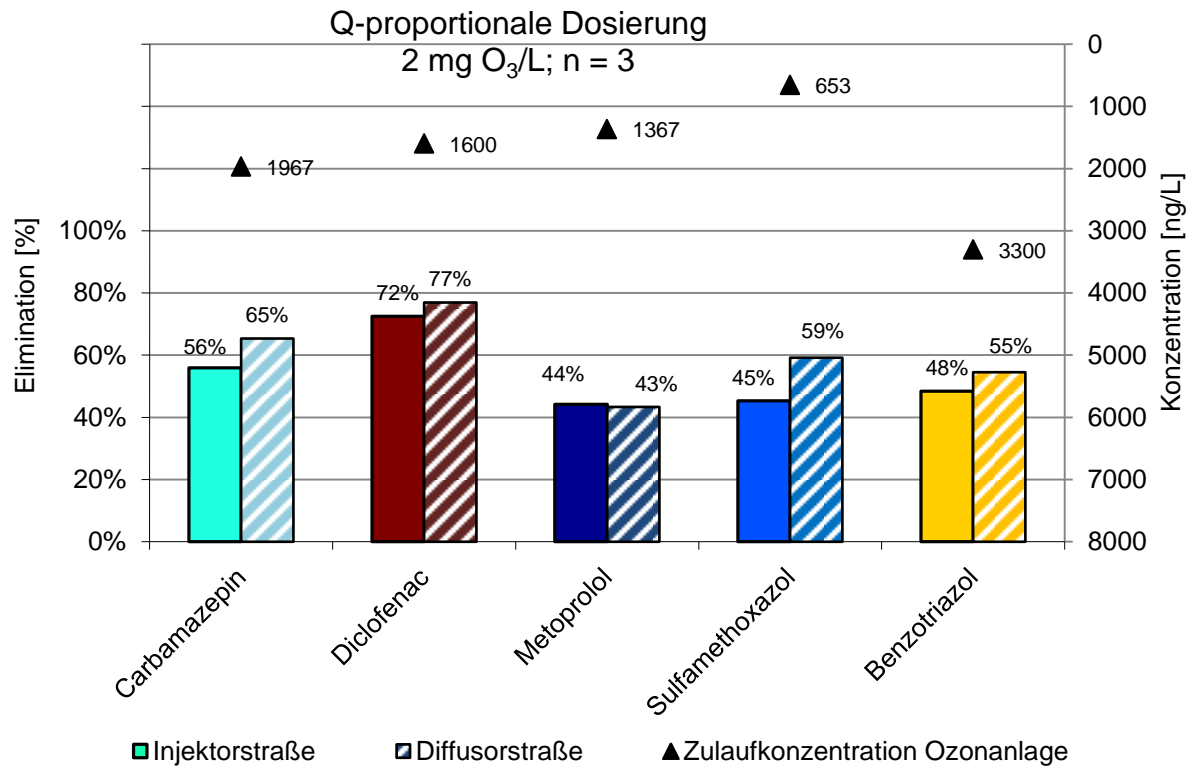


Bild 12-19: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 2 mg O₃/L

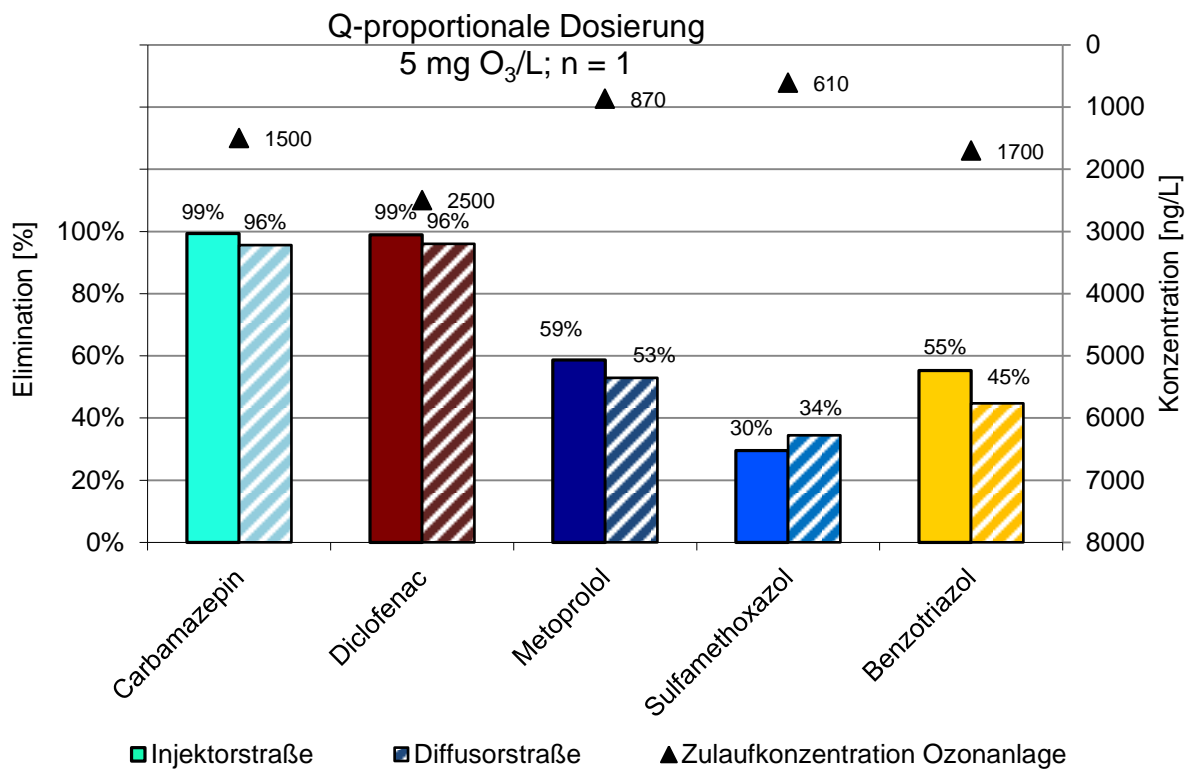


Bild 12-20: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 5 mg O₃/L

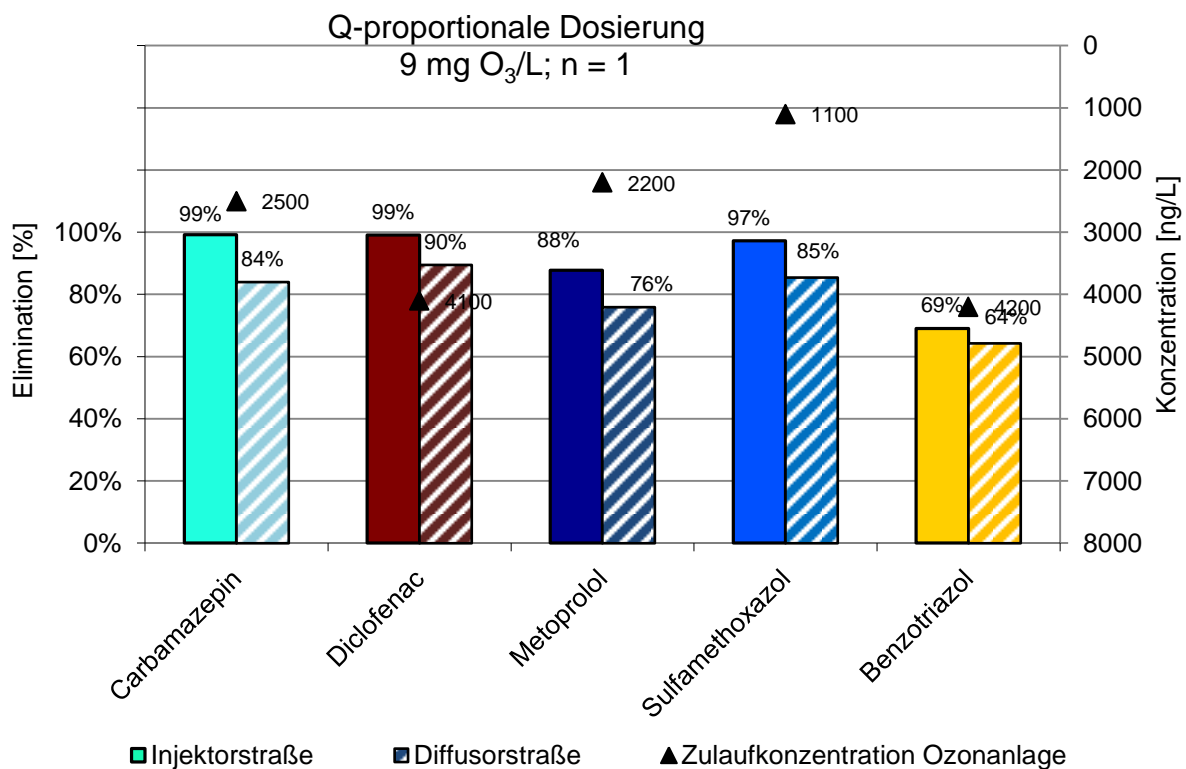


Bild 12-21: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 9 mg O₃/L

Versuchsergebnisse Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße

– DOC-proportionale O₃-Dosierung –

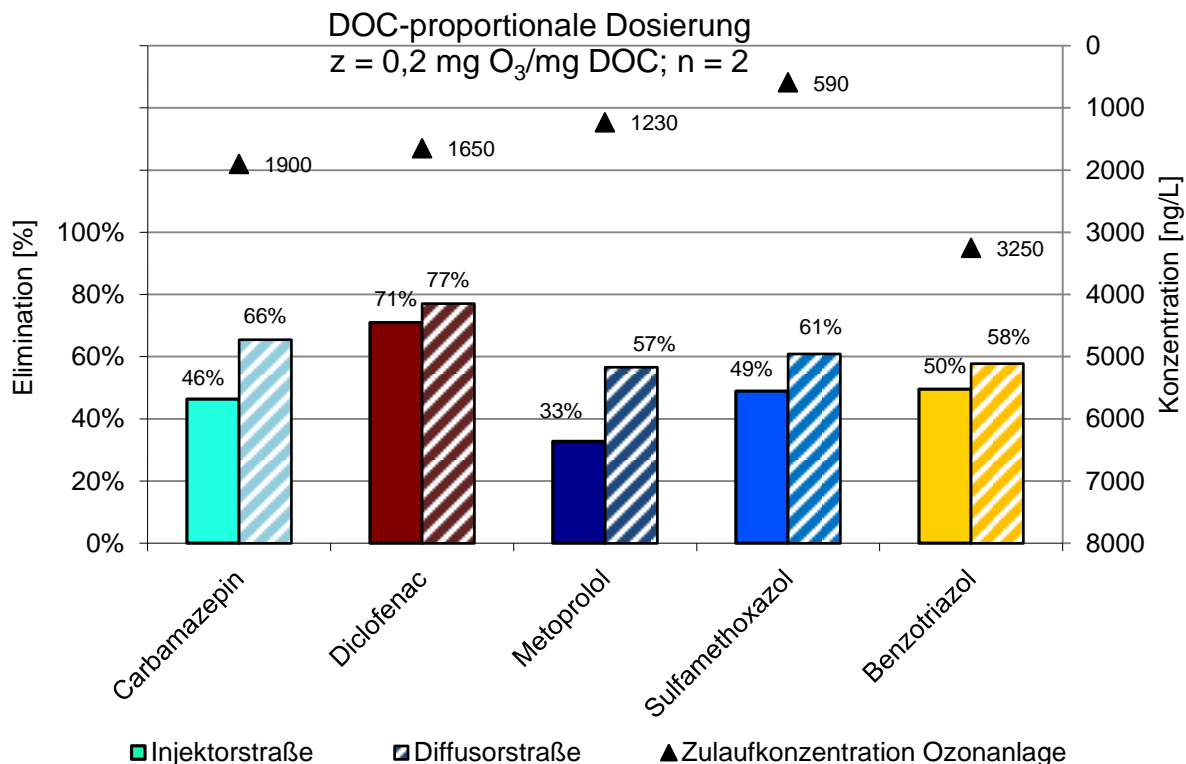


Bild 12-22: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 0,2 g_{O₃}/g_{DOC}

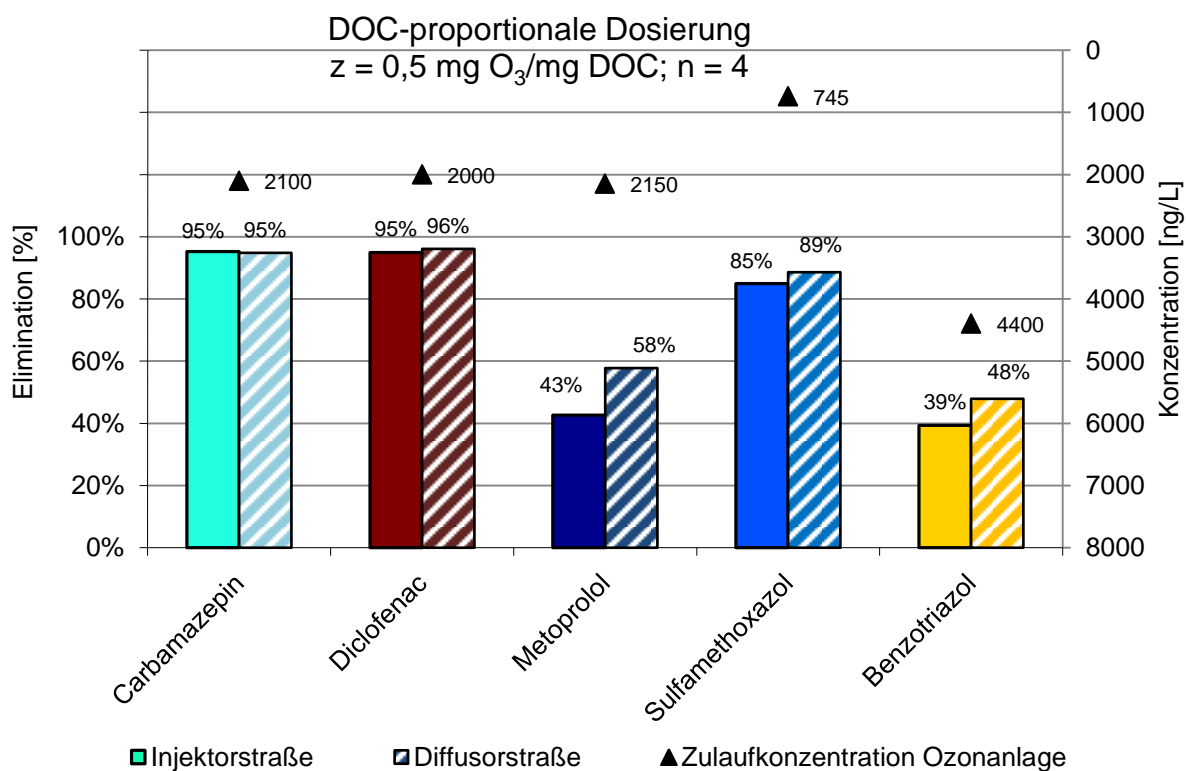


Bild 12-23: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 0,5 g_{O₃}/g_{DOC}

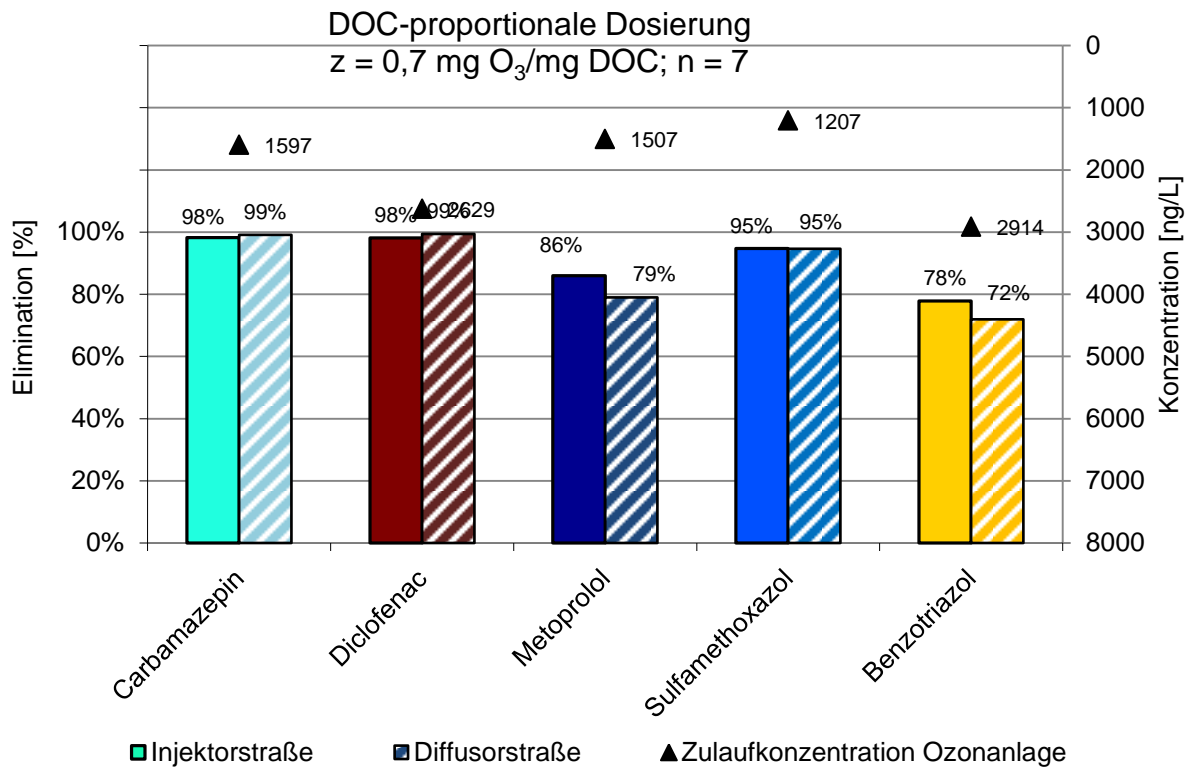


Bild 12-24: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, $0,7 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$

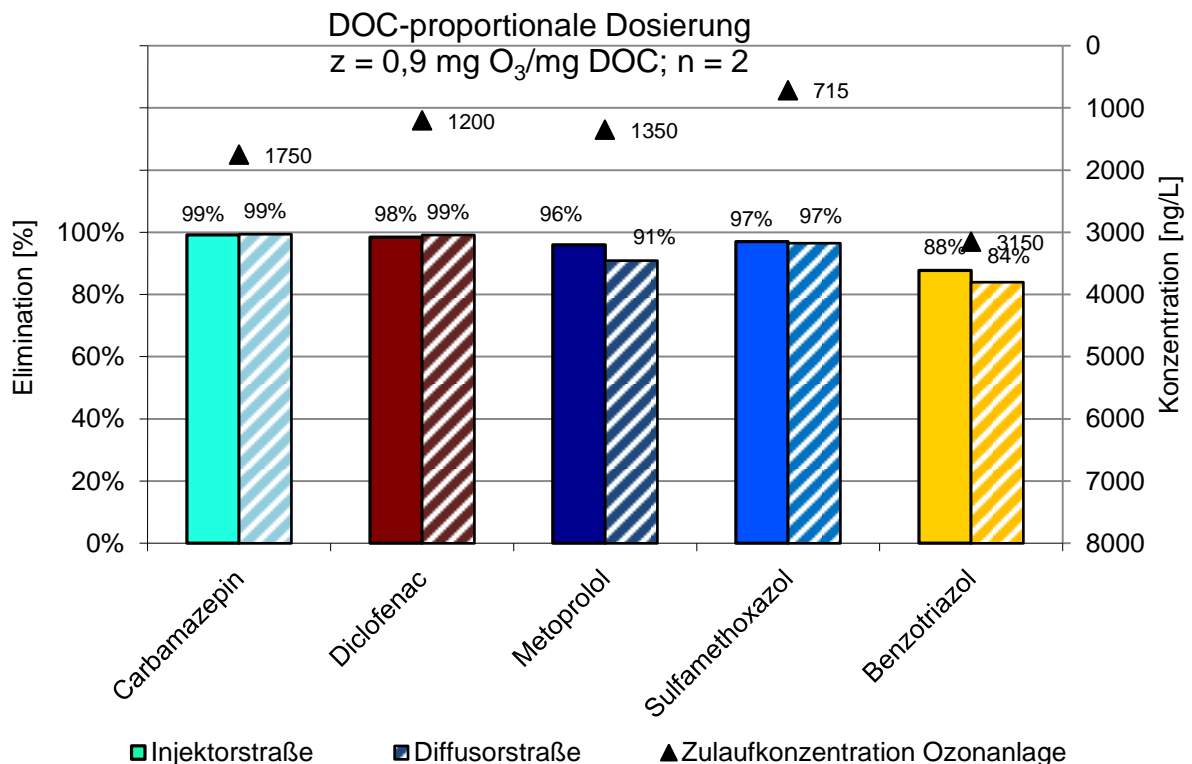


Bild 12-25: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, $0,9 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$

Versuchsergebnisse Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße

– mengenproportionale O₃-Dosierung –

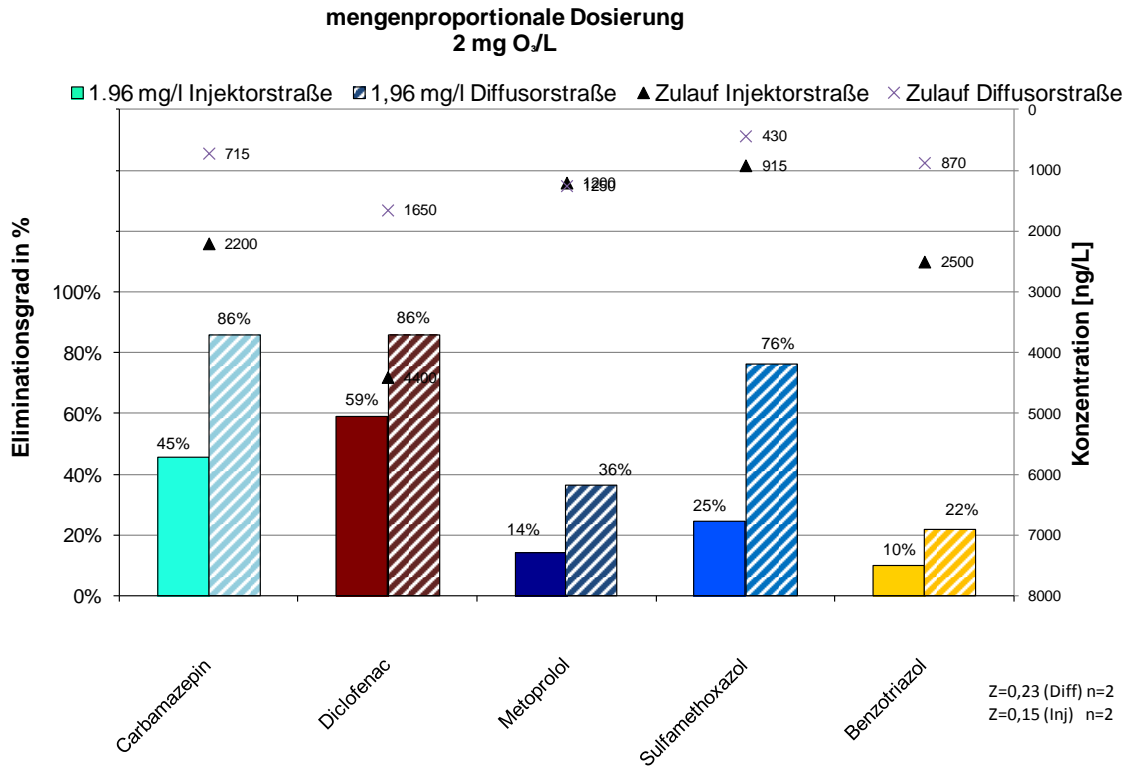


Bild 12-26: Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße, 2 mg O₃/L

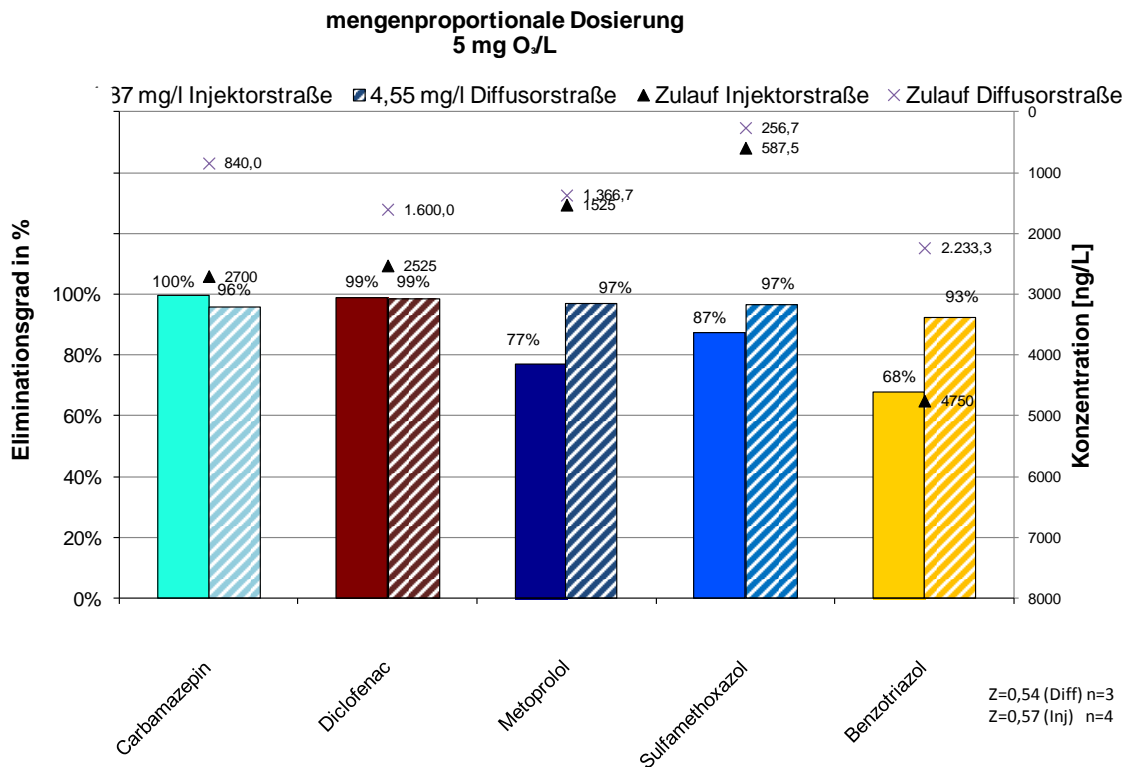


Bild 12-27: Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße, 5 mg O₃/L

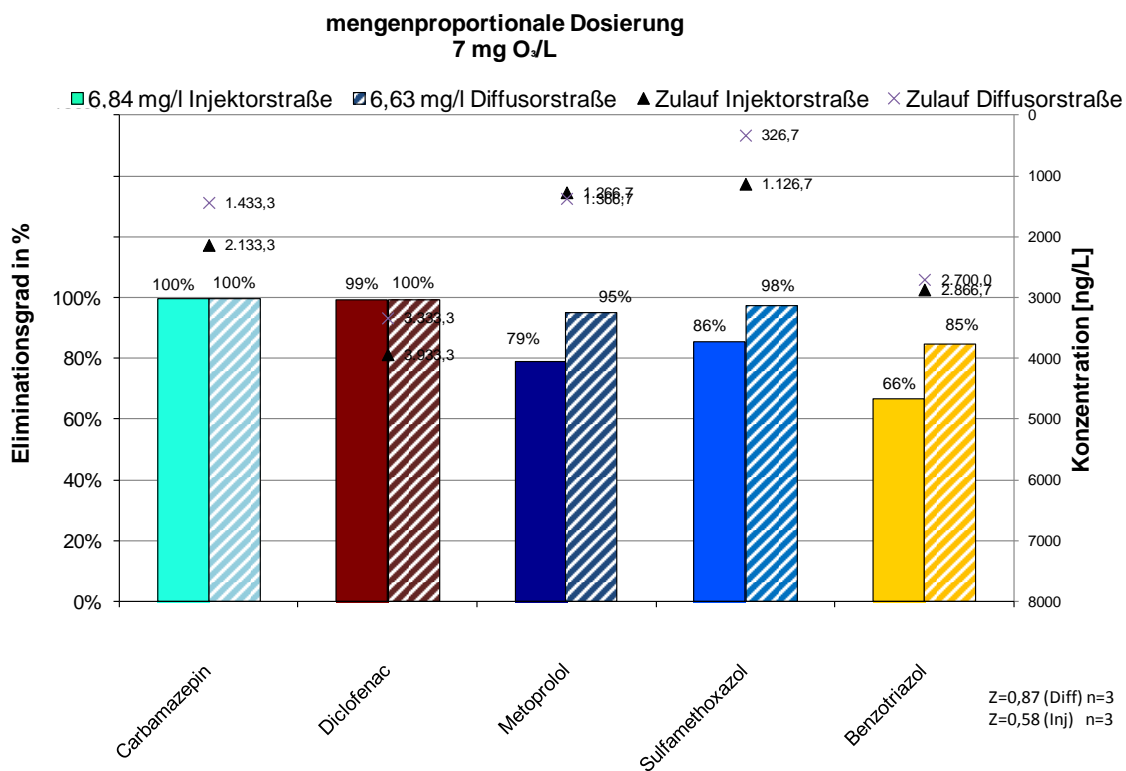


Bild 12-28: Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße, 7 mg_{O₃}/L

Versuchsergebnisse Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße

– DOC-proportionale O₃-Dosierung –

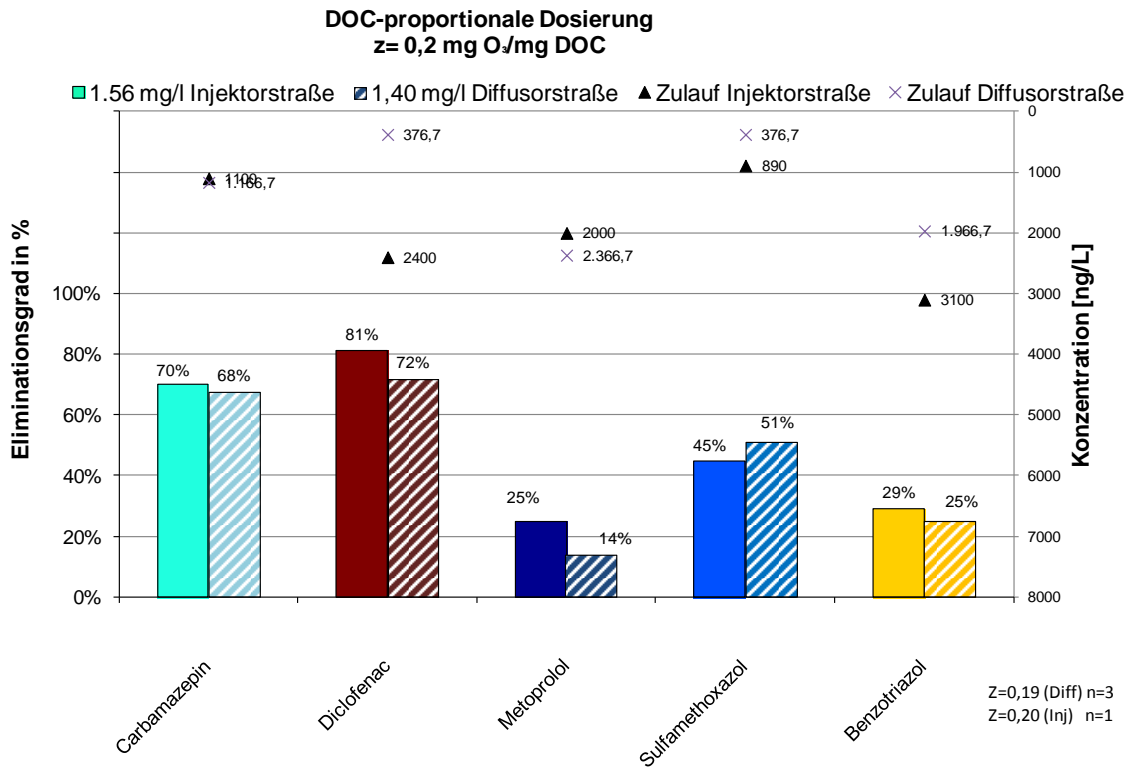


Bild 12-29: Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße, 0,2 g_{O3}/g_{DOC}

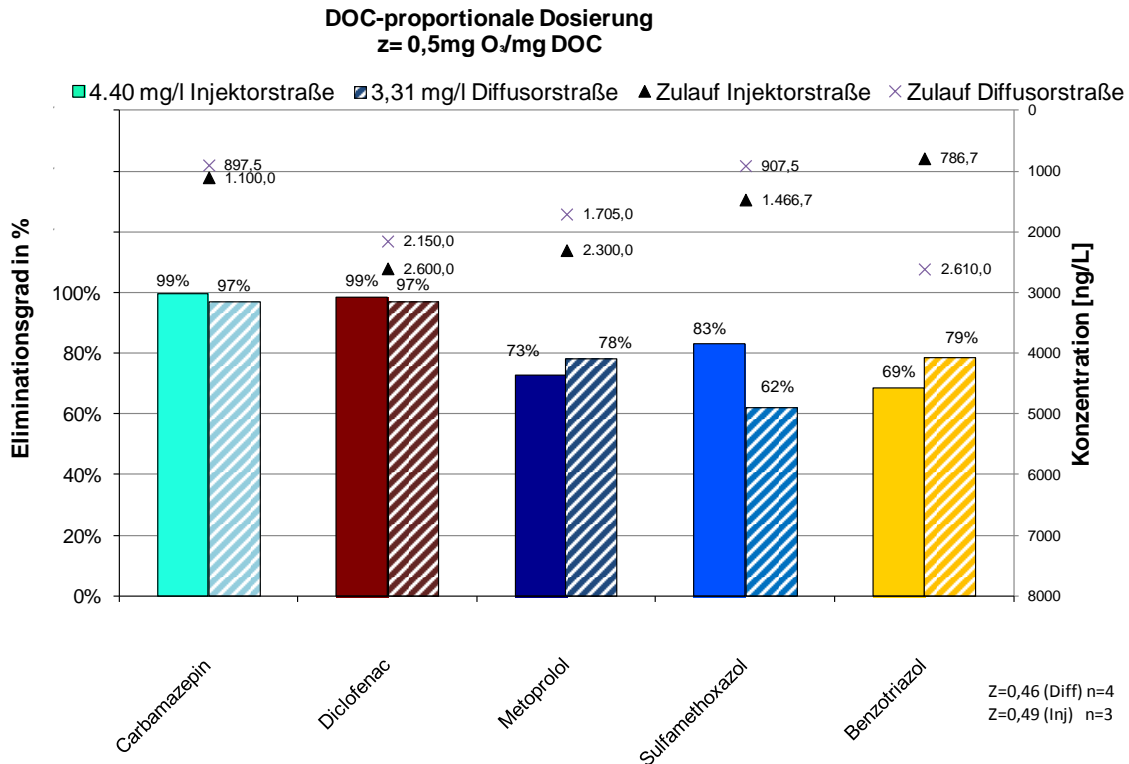


Bild 12-30: Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße, 0,5 g_{O3}/g_{DOC}

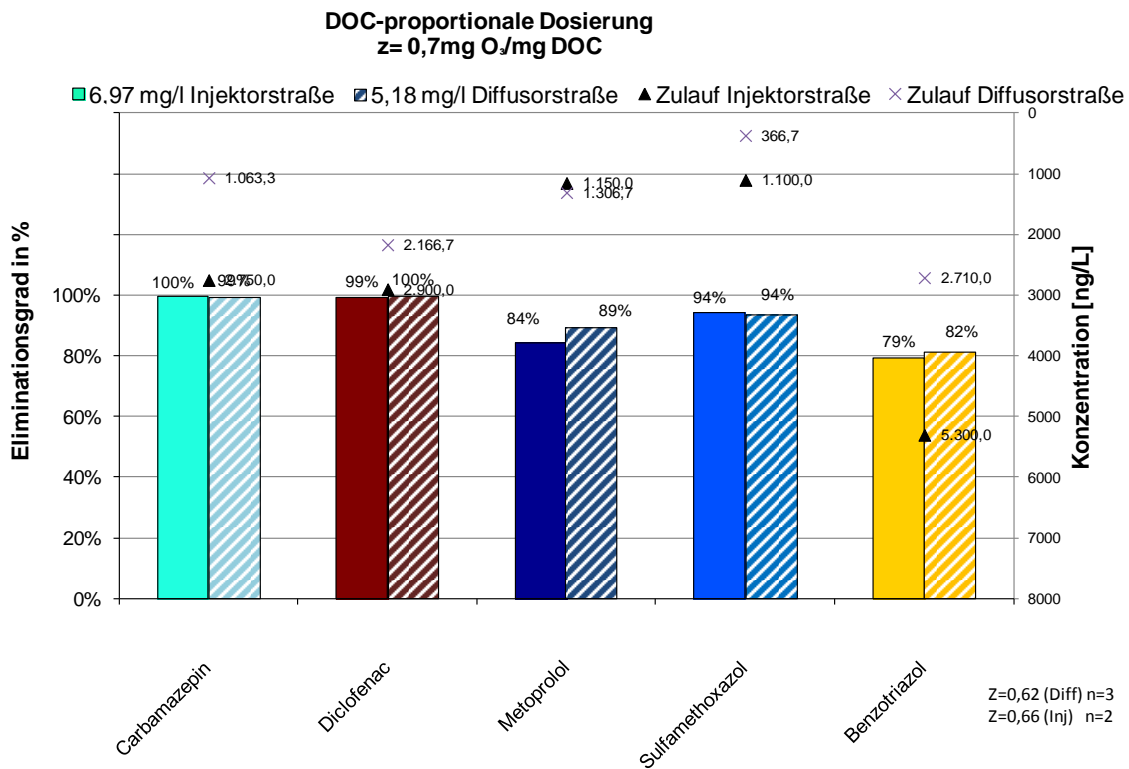


Bild 12-31: Einzelbetrieb der Injektor- oder Diffusorstraße, 0,7 g_{O₂}/g_{DOC}

Versuchsergebnisse Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße
– mengenproportionale O₃-Dosierung – erweiterte Parameterliste der Spurenstoffe
mengenproportionale Dosierung
2 mg O₃/L , n = 1

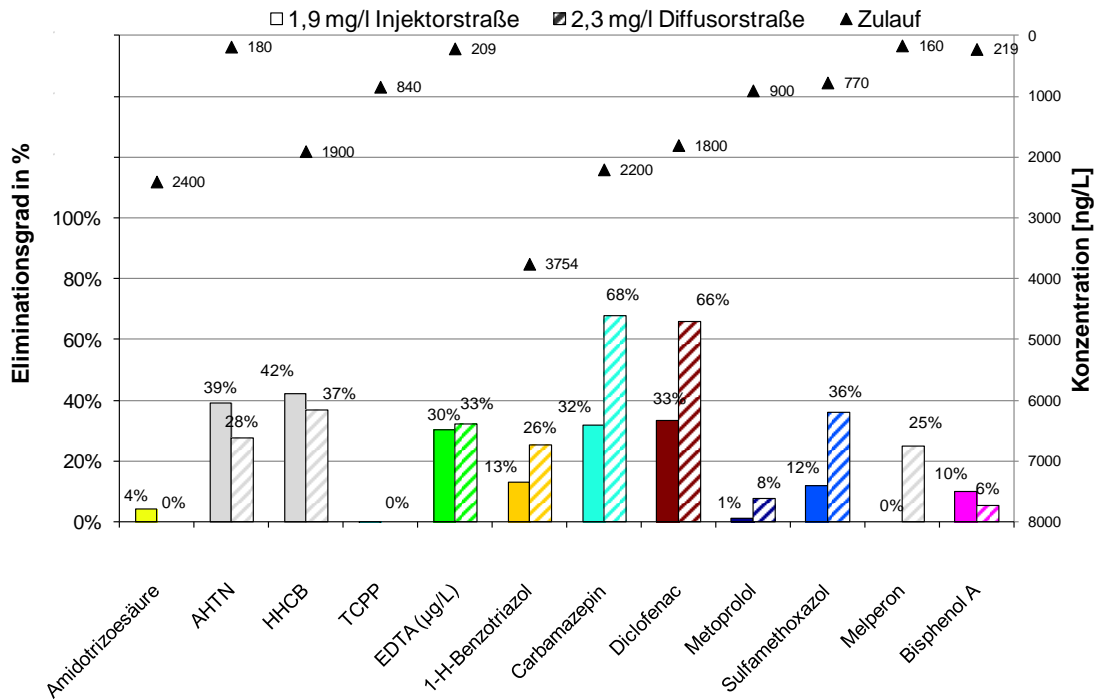


Bild 12-32: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 2 mg O₃/L

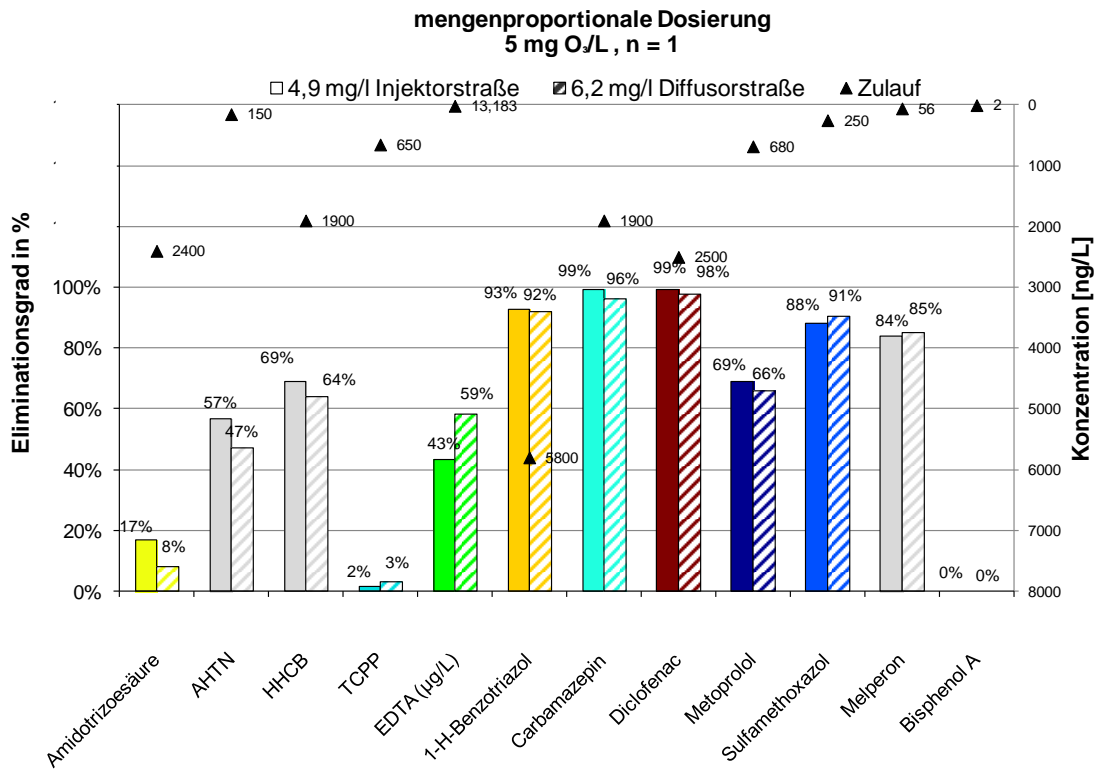


Bild 12-33: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 5 mg O₃/L

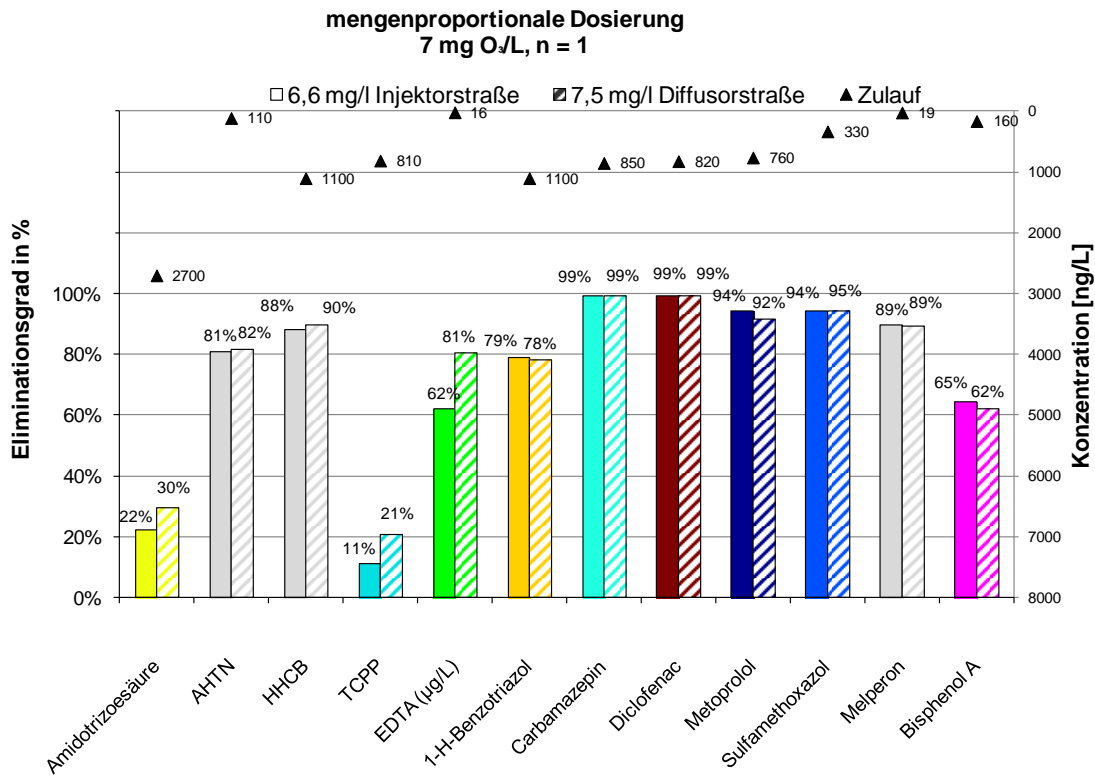


Bild 12-34: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 7 mg O₃/L

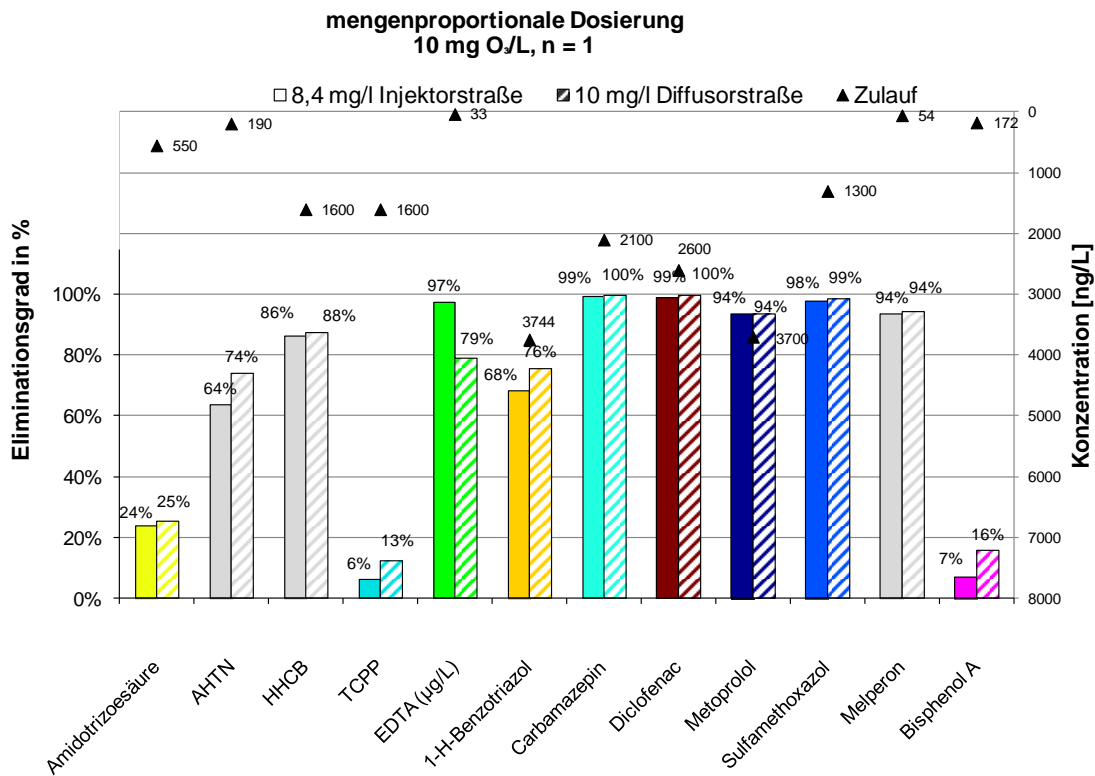


Bild 12-35: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 10 mg O₃/L

Versuchsergebnisse Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße
– mengenproportionale O₃-Dosierung – erweiterte Parameterliste der Spurenstoffe

DOC-proportionale Dosierung
 $z = 0,2 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$, $n = 1$

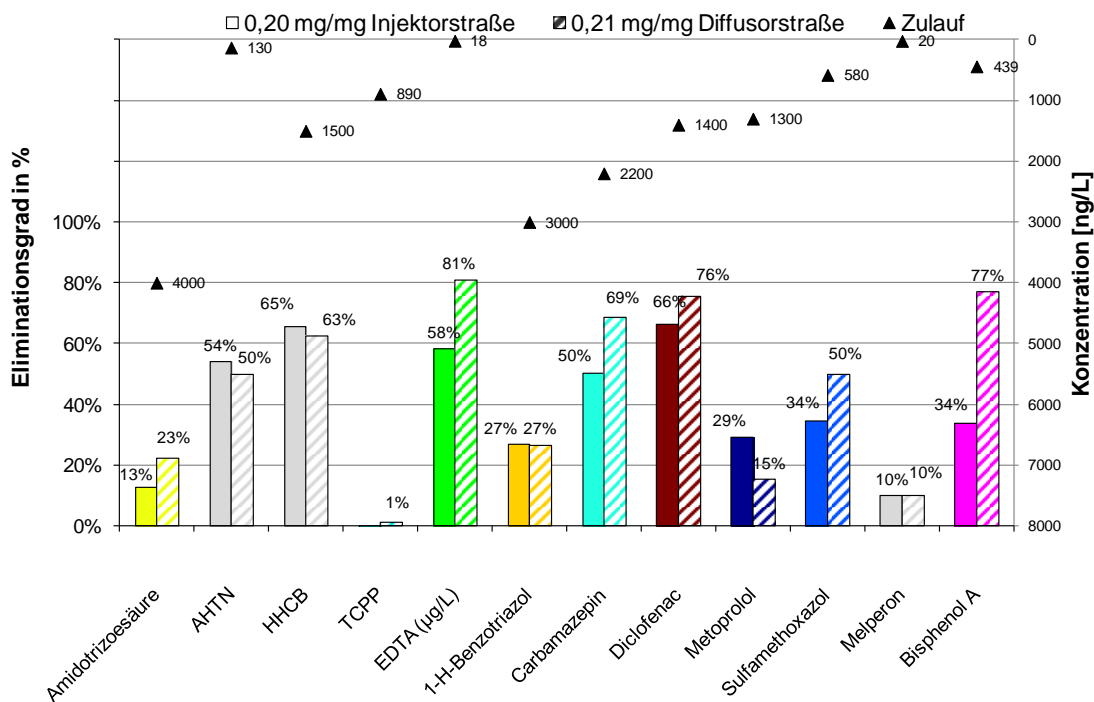


Bild 12-36: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 0,2 g_{O₃}/g_{DOC}

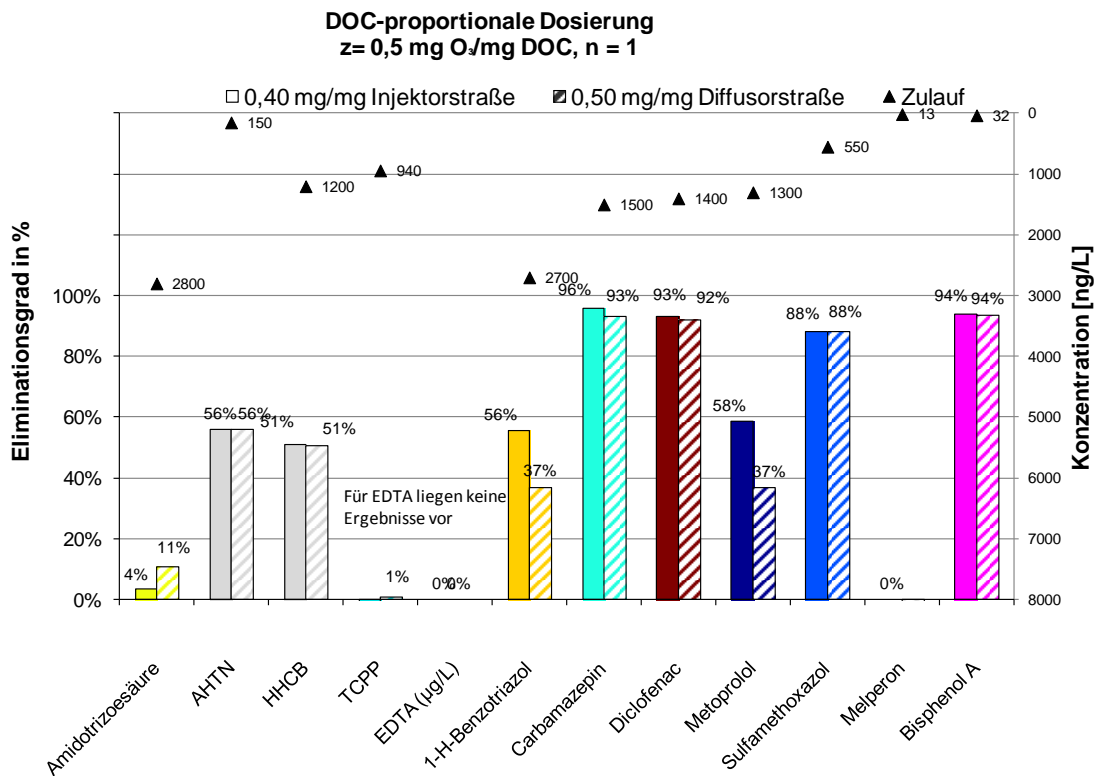


Bild 12-37: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 0,5 g_{O3}/g_{DOC}

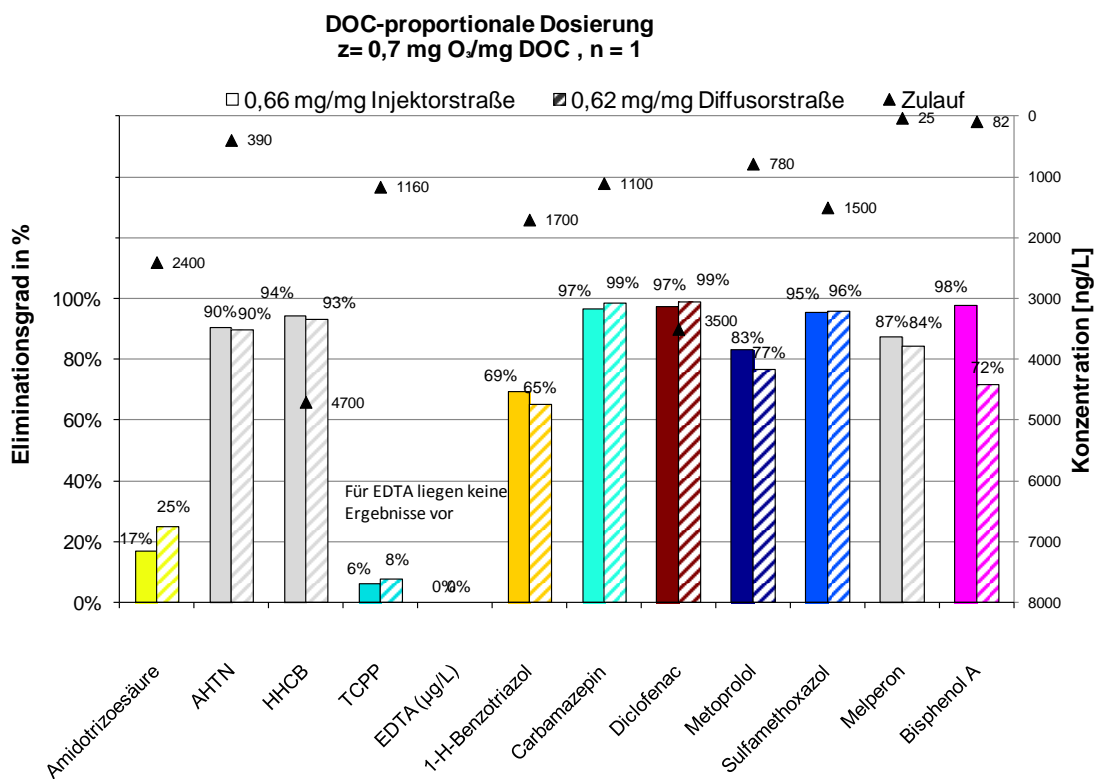


Bild 12-38: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 0,7 g_{O3}/g_{DOC}

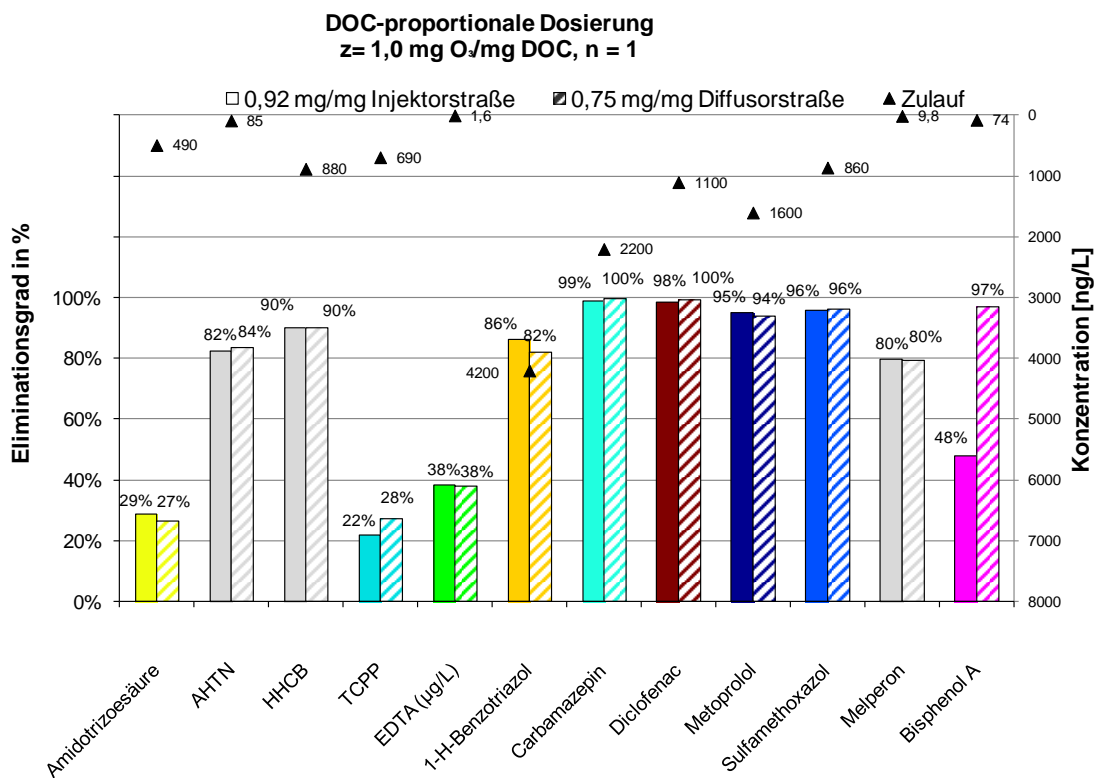


Bild 12-39: Parallelbetrieb der Injektor- und Diffusorstraße, 1,0 g_{O₃}/g_{DOC}

Anhang 5.2

Kombinierte Ozonierung und Pulveraktivkohleadsorption im großtechnischen Betrieb

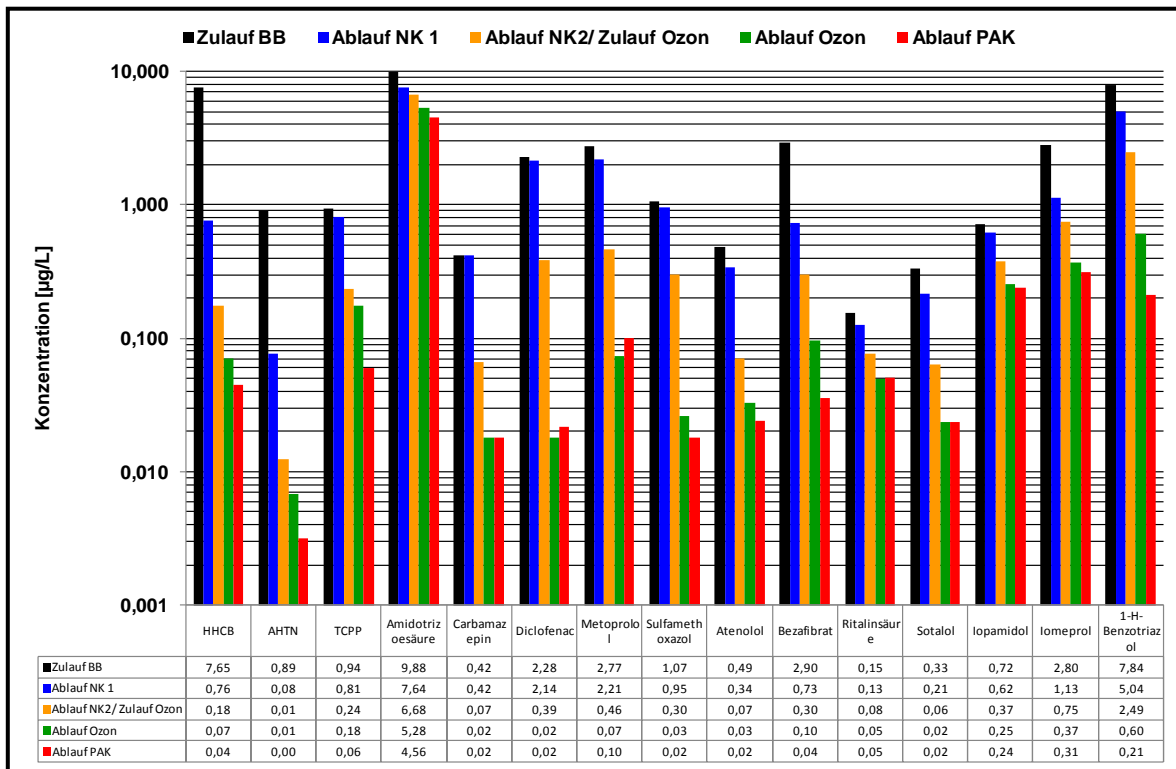


Bild 12-40: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer kombinierten Ozonzugabe (2 mgO₃/L) und PAK-Zugabe (5 mgPAK/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

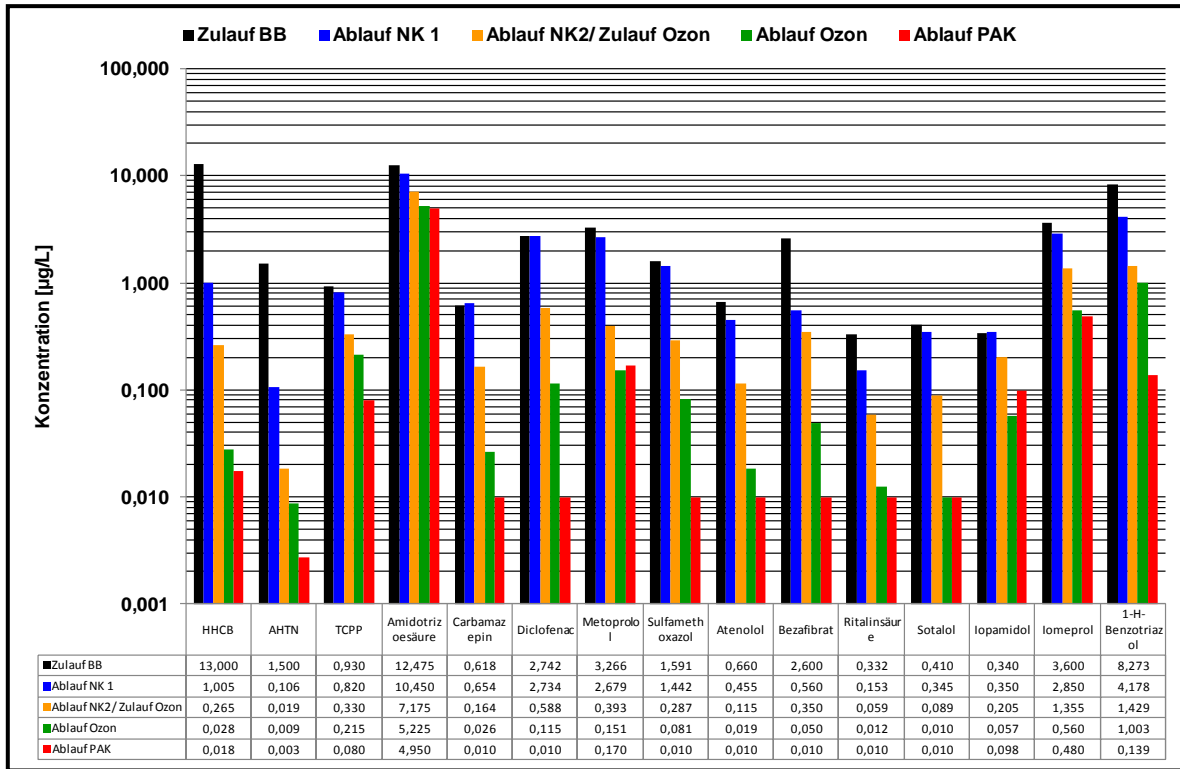


Bild 12-41 Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer kombinierten Ozonzugabe (5 mg_{O3}/L) und PAK-Zugabe (5 mg_{PAK}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

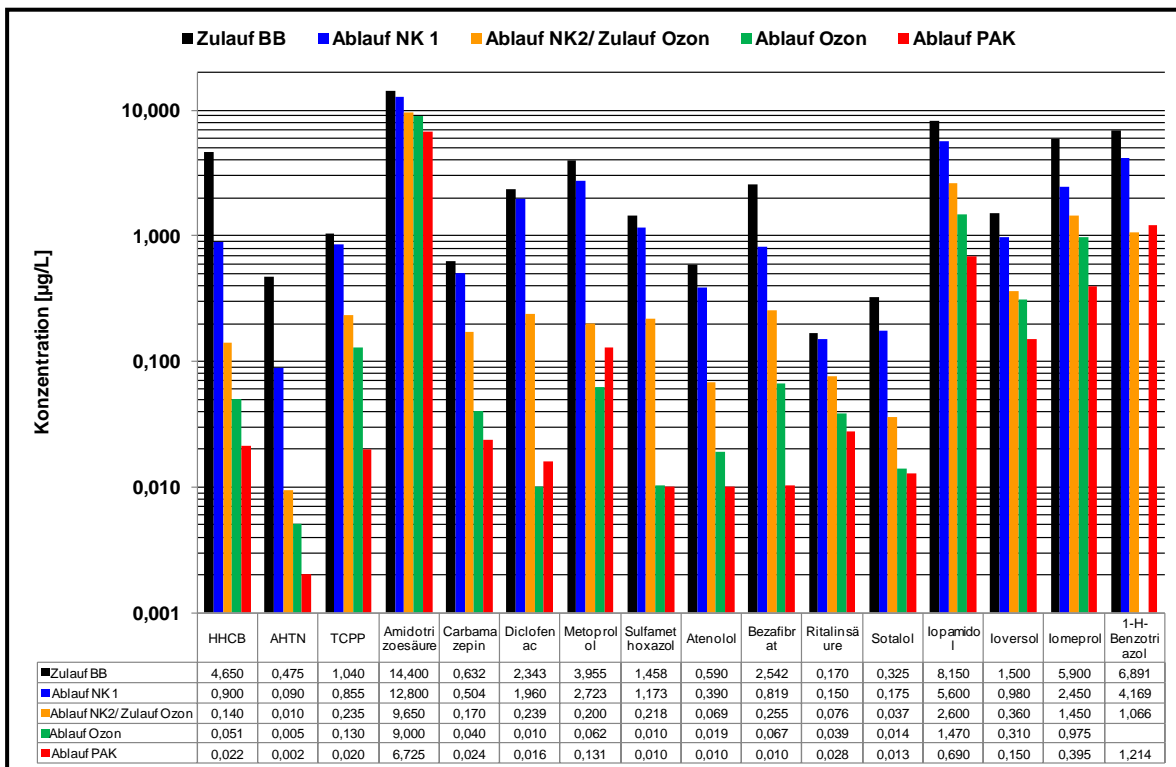


Bild 12-42: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer kombinierten Ozonzugabe (2 mg_{O3}/L) und PAK-Zugabe (10 mg_{PAK}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

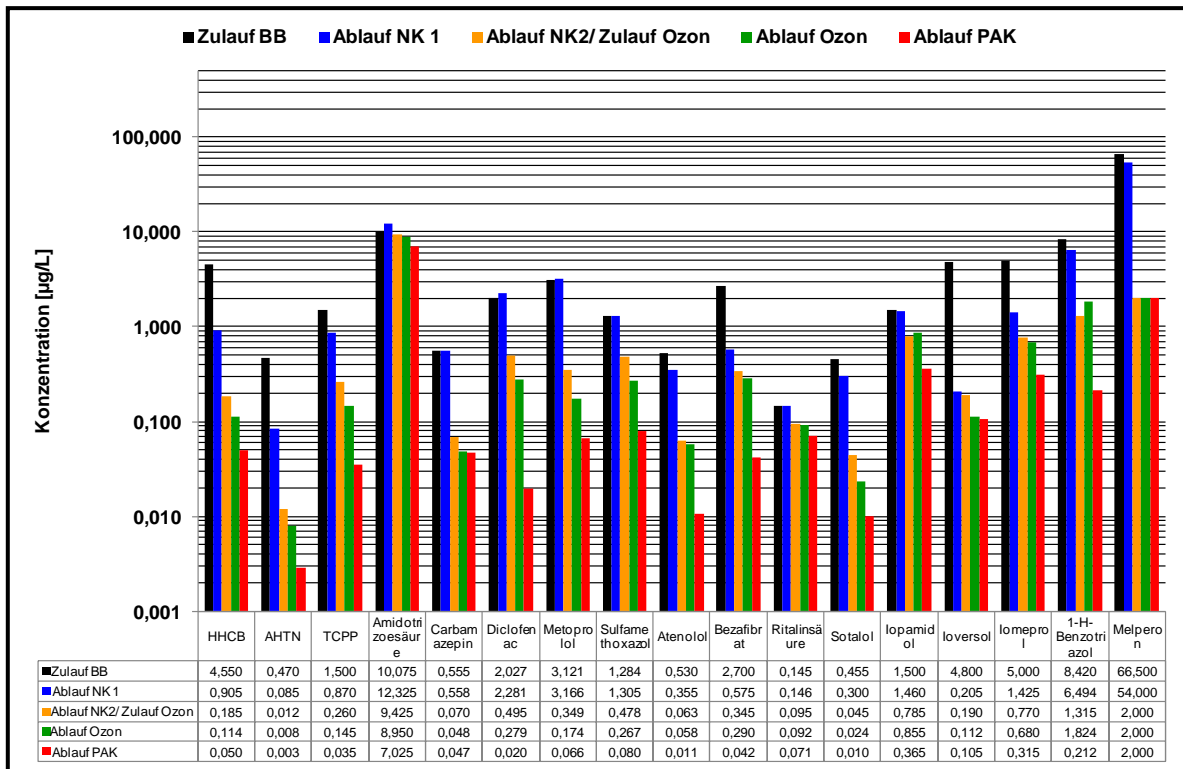


Bild 12-43: Durchschnittliche Stoffkonzentrationen (n=4) bei einer PAK-Zugabe (10 mg_{PAK}/L) im dynamischen Rezirkulationsbetrieb

Anhang 5.3.1

Ermittelte Reaktionsparameter der Anpassungsrechnung für Simulation mit 1,98 mg/L,

KA Schwerte

Fiktive Komponenten	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [L/(mol s)]	Startkonzentrationen [mol/L]
Matrix A	6.700	0,000037
Matrix B	1.400	0,000037
Matrix C	340	0,000001

Probe des geklärten Abwassers der KA Schwerte vom 08.03.2012 (T = 21°C; pH-Wert = 6,5 – 6,8; DOC = 6,6 mg/L) bei einer Ozondosis von 2,3 mg/L bei den experimentellen Ozonzehrungsversuchen

Ermittelte Reaktionsparameter der Anpassungsrechnung für Simulation mit 4,92 mg/L,

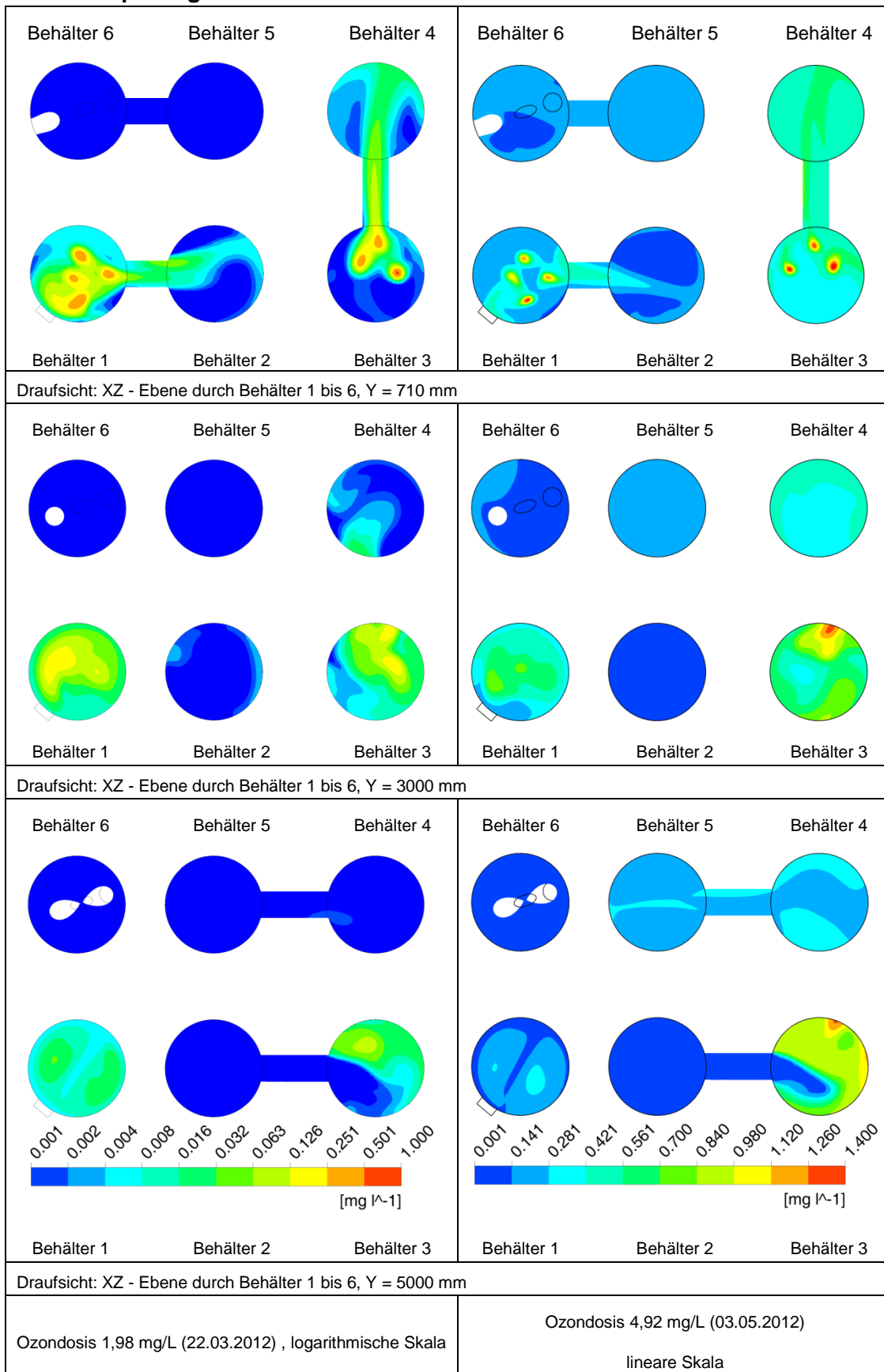
KA Schwerte

Fiktive Komponenten	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [L/(mol s)]	Startkonzentrationen [mol/L]
Matrix A	1.350	0,000064
Matrix B	110	0,000001
Matrix C	50	0,000075

Probe des geklärten Abwassers der KA Schwerte vom 08.03.2012 (T = 21°C; pH-Wert = 6,5 – 6,8; DOC = 6,6 mg/L) bei einer Ozondosis von 6,3 mg/L bei den experimentellen Ozonzehrungsversuchen

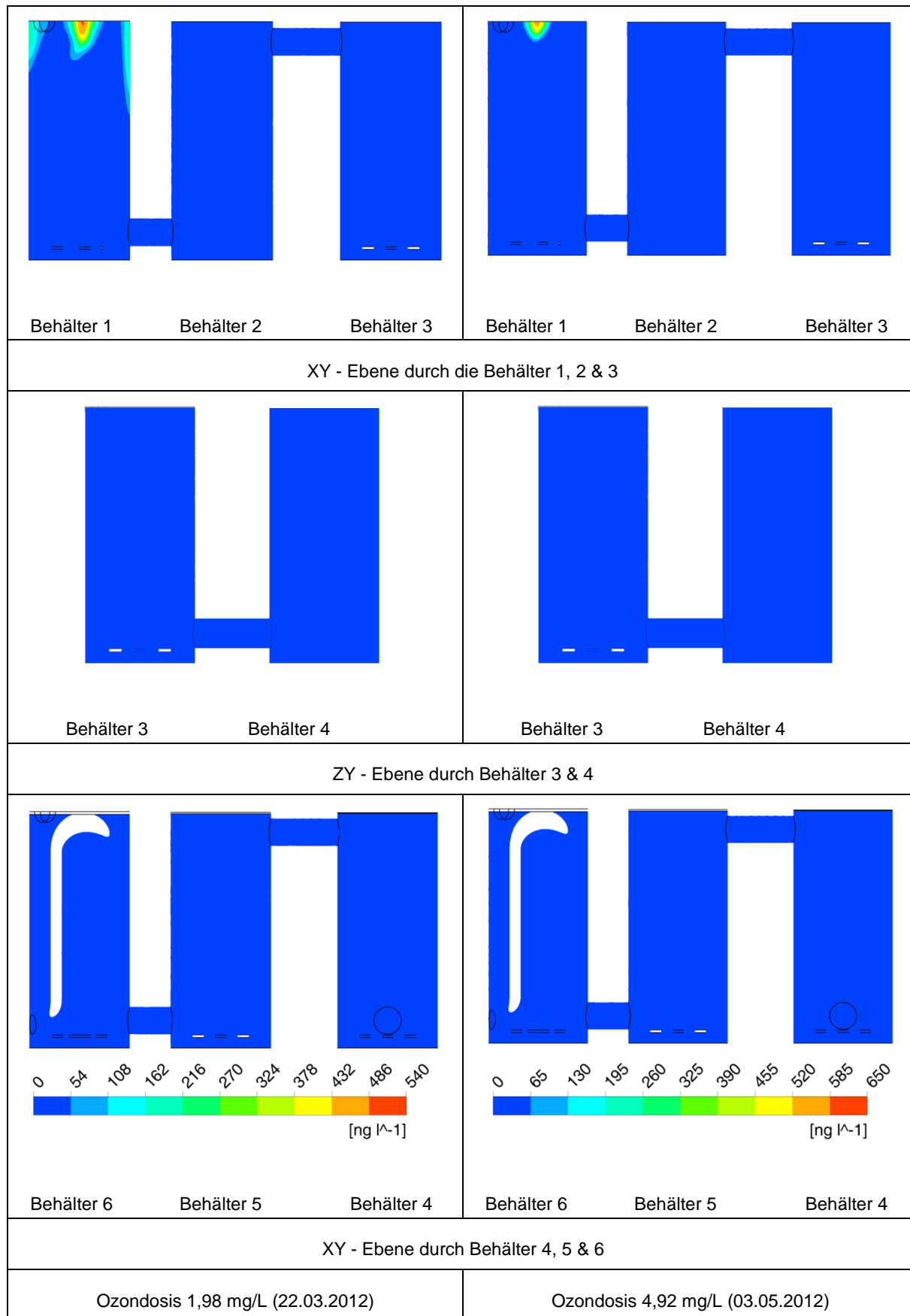
Anhang 5.3.1.1

Restozonprofil-gelöst der KA Schwerte - Draufsicht



Anhang 5.3.1.2

Diclofenac-Konzentration der KA Schwerte



Anhang 5.3.1.3

Ermittelte Reaktionsparameter für die KA Duisburg-Vierlinden

Fiktive Komponenten	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [L/(mol s)]	Startkonzentrationen [mol/L]
Matrix A	20.000	0,000021
Matrix B	1.800	0,000021
Matrix C	500	0,00018525

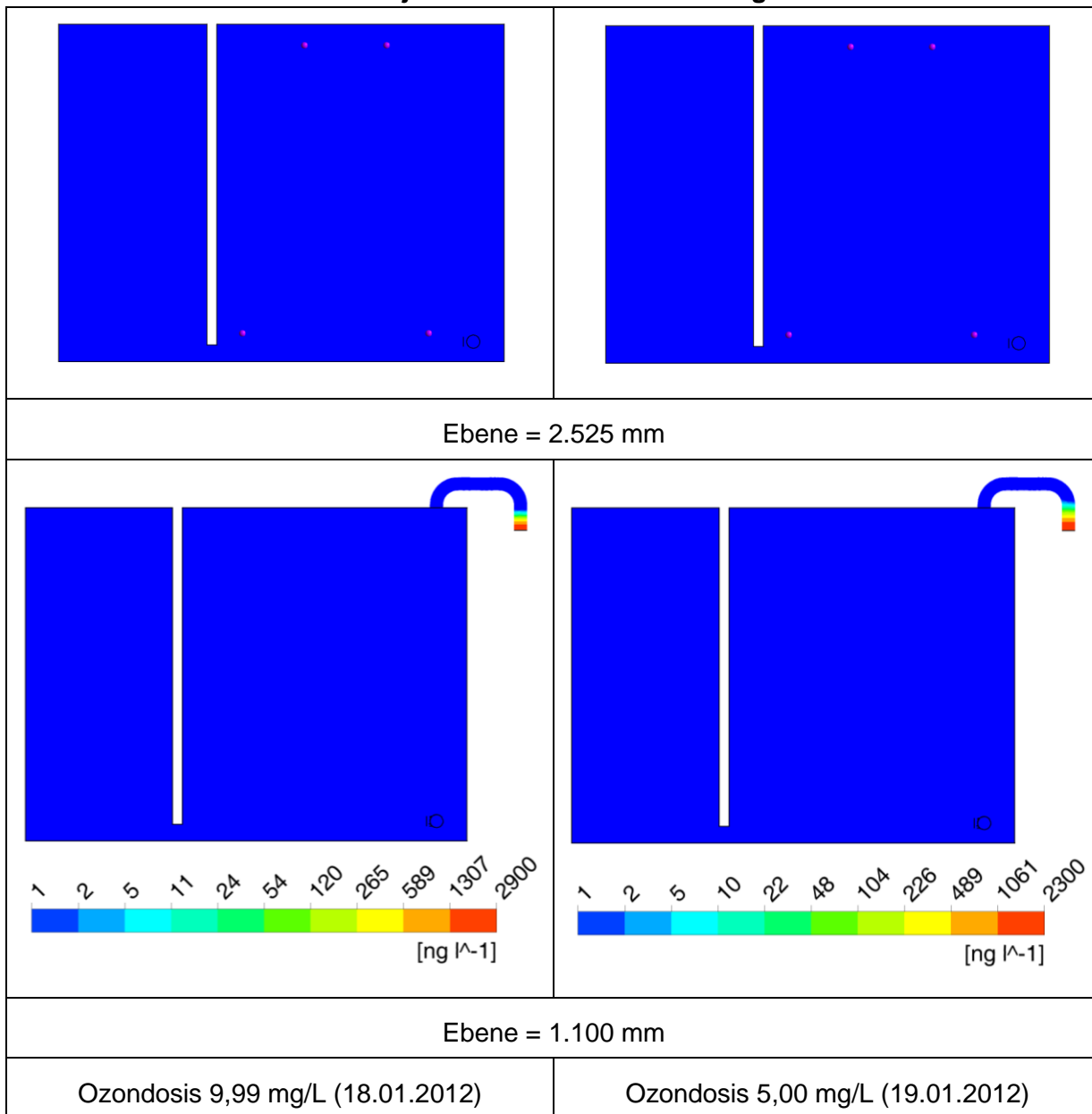
Abwasserprobe der KA Bottrop (T = 20°C; DOC = 10,9 mg/L; pH = 8,0)

Anhang 5.3.1.4

Koordinaten der Probenahmestellen in den Reaktorstraßen KA Duisburg-Vierlinden

Koordinaten	X [mm]	Y [mm]	Z [mm]
Probenahmestelle 1 (P 1)	1.130	425	475 bzw. 2.525
Probenahmestelle 2 (P 2)	1.760	4.725	475 bzw. 2.525
Probenahmestelle 3 (P 3)	2.990	4.725	475 bzw. 2.525
Probenahmestelle 4 (P 4)	3.920	425	475 bzw. 2.525
Reaktormaße	6.670	5.000	3.000

Anhang 5.3.1.5

Diclofenac Konzentration der Injektorstraße der KA Duisburg-Vierlinden

Anhang 5.3.1.6

Simulation der KA Duisburg-Vierlinden für die Auslegungwassermenge - Diffusorstraße

Vergleichsdaten	Einheit	5 mg/L	7 mg/L	10 mg/L
Volumenstrom Abwasser	[m³/h]		200	
Produktgas - insgesamt	[Nm³/h]	7,0	9,5	13,5
Produktgas-Strang 1	[Nm³/h]	2,31	3,42	4,86
Produktgas-Strang 2	[Nm³/h]	1,82	2,66	3,78
Produktgas-Strang 3	[Nm³/h]	2,87	3,42	4,86
Volumenstrom Offgas	[m³/h]	3,90	5,59	8,51
Anzahl der Diffusoren	[-]	14 (5 / 4 / 5); je Ø = 0,178 m		
Temperatur	[°C]		20,0	
DOC	[mg/L]		10,9	
Ozoneintrag	[g/h]	1.000,08	1.399,81	1.999,61
Ozonaustrag (Offgas)	[g/h]	34,69	54,63	100,16
Eintragungseffizienz O ₃	[%]	96,53	96,10	94,99
c(O ₃) im Produktgas	[g/Nm³]	142,87	147,37	148,15
c(O ₃) im Offgas	[g/Nm³]	8,89	9,77	11,76
c(O ₃) im Ablauf	[mg/L]	0,000	0,000	0,005
O ₃ -Dosis	[mg/L]	5,00	7,00	10,00
verbrauchtes Ozon	[mg/L]	4,83	6,73	9,50
Z _{spez.}	[mg/mg]	0,46	0,64	0,92
Diclofenac – Startkonz.	[ng/L]		2.000	
Diclofenac – Ablaufkonz.	[%], [ng/L]	99 / 13	100 / 0	100 / 0
Metoprolol – Startkonz.	[ng/L]		1.000	
Metoprolol – Ablaufkonz.	[%], [ng/L]	88 / 119	89 / 106	98 / 22

Anhang 5.3.1.7

Simulation der KA Duisburg-Vierlinden für die Auslegungswassermenge - Injektorstraße

Vergleichsdaten	Einheit	5 mg/L	7 mg/L	10 mg/L
Abwasser	[m³/h]		200	
Produktgas - insgesamt	[Nm³/h]	7,0	9,5	13,5
Volumenstrom Offgas	[m³/h]	3,56	5,46	8,81
Temperatur	[°C]		20,0	
DOC	[mg/L]		10,9	
Ozoneintrag	[g/h]	999,90	1.400,21	1.999,95
Ozонаustrag (Offgas)	[g/h]	0,47	2,44	16,41
Eintragungseffizienz O ₃	[%]	99,95	99,83	99,18
c(O ₃) im Produktgas	[g/Nm³]	142,87	147,37	148,15
c(O ₃) im Offgas	[g/Nm³]	0,13	0,45	1,86
c(O ₃) im Ablauf	[mg/L]	0,000	0,003	0,023
O ₃ -Dosis	[mg/L]	5,00	7,00	10,00
verbrauchtes Ozon	[mg/L]	5,00	6,99	9,92
Z _{spez.}	[mg/mg]	0,46	0,64	0,92
Diclofenac – Startkonz.	[ng/L]		2.000	
Diclofenac – Ablaufkonz.	[%], [ng/L]	100 / 0	100 / 0	100 / 0
Metoprolol – Startkonz.	[ng/L]		1.000	
Metoprolol – Ablaufkonz.	[%], [ng/L]	99 / 9	100 / 1	100 / 0

Anhang 5.4

Hygienische Untersuchungen auf der Kläranlage in Duisburg-Vierlinden

Probenahme- datum	Probenahmeort	Probenahme- stelle	E. coli	Enterokokk en	humane Adenovire n	humane Polyomavir en	Enterovire n
06.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 1	6,51E+0 2	2,08E+02	7,05E+02	0,00E+00	0,00E+00
07.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 1	1,35E+0 3	1,56E+02	1,86E+02	1,48E+03	0,00E+00
10.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 1	1,86E+0 3	3,57E+02	1,01E+03	0,00E+00	0,00E+00
11.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 1	1,67E+0 3	3,49E+02	4,20E+02	0,00E+00	0,00E+00
12.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 1	1,57E+0 3	2,08E+02	3,90E+03	1,62E+04	0,00E+00
06.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 2	1,01E+0 3	1,63E+02	4,97E+02	0,00E+00	0,00E+00
07.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 2	2,08E+0 3	1,63E+02	3,44E+04	3,79E+04	5,62E+04
10.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 2	1,27E+0 3	1,19E+02	4,07E+02	3,18E+02	0,00E+00
11.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 2	1,01E+0 3	2,08E+02	-	-	-
12.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Str. 2	2,36E+0 3	2,55E+02	6,50E+02	0,00E+00	0,00E+00
06.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Vorklä rung	2,90E+0 6	1,02E+06	0,00E+00	1,46E+04	2,19E+04
07.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Vorklä rung	7,27E+0 6	1,07E+06	1,66E+03	1,09E+04	1,27E+05
10.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Vorklä rung	6,24E+0 6	6,42E+05	2,90E+03	4,38E+04	5,21E+04
11.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Vorklä rung	2,03E+0 6	4,43E+05	1,22E+03	1,17E+03	0,00E+00
12.03.13	Duisburg Vierlinden	Ablauf Vorklä rung	3,90E+0 6	3,03E+05	8,25E+02	0,00E+00	2,41E+02
06.03.13	Duisburg Vierlinden	Zulauf Ozonierung	1,71E+0 4	4,06E+03	1,24E+03	9,60E+02	0,00E+00
07.03.13	Duisburg Vierlinden	Zulauf Ozonierung	2,02E+0 4	5,94E+03	9,20E+02	1,16E+04	0,00E+00
10.03.13	Duisburg Vierlinden	Zulauf Ozonierung	1,38E+0 5	1,71E+04	6,10E+02	7,25E+02	0,00E+00
11.03.13	Duisburg Vierlinden	Zulauf Ozonierung	7,21E+0 4	1,11E+04	9,10E+02	0,00E+00	0,00E+00
12.03.13	Duisburg Vierlinden	Zulauf Ozonierung	3,91E+0 4	7,95E+03	4,38E+02	1,56E+03	0,00E+00

Hygienische Untersuchungen auf der Kläranlage in Bad Sassendorf

Probenahme- datum	Probenahme- ort	Probenahme- stelle	<i>E. coli</i>	Enterokokke n	humane Adenovire n	humane Polyomavire n	Enterovire n
05.07.2012	Bad Sassendorf	Zulauf Kläranlage	2,37E+0 7	3,70E+06	1,48E+05	2,7E+02	1,7E+05
03.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Kläranlage	2,44E+0 7	1,85E+06	1,53E+03	1,3E+04	6,3E+04
09.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Kläranlage	2,47E+0 7	4,12E+06	2,34E+04	9,2E+03	5,3E+04
16.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Kläranlage	2,13E+0 7	2,20E+06	1,46E+06	1,6E+04	2,0E+04
23.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Kläranlage	2,84E+0 7	5,36E+06	1,27E+05	0,0E+00	0,0E+00
27.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Kläranlage	3,78E+0 5	1,18E+05	1,69E+05	7,1E+03	5,4E+03
05.07.12	Bad Sassendorf	Zulauf Ozonierung	4,59E+0 4	5,73E+03	1,67E+03	4,3E+04	3,7E+04
03.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Ozonierung	3,6E+04	6,8E+03	2,4E+03	3,6E+03	1,1E+02
09.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Ozonierung	3,8E+01	0,0E+00	7,4E+03	2,8E+04	2,9E+04
16.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Ozonierung	5,5E+04	5,8E+03	2,1E+03	9,5E+03	1,1E+04
23.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Ozonierung	6,2E+04	5,8E+03	3,0E+04	7,2E+03	9,6E+02
27.08.12	Bad Sassendorf	Zulauf Ozonierung	2,5E+04	2,6E+04	2,4E+04	2,0E+04	2,8E+03
03.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Ozonierung	3,6E+02	3,8E+01	3,1E+03	7,0E+04	2,0E+02
09.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Ozonierung	1,1E+04	3,9E+03	4,5E+03	2,1E+03	1,0E+01
16.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Ozonierung	3,5E+02	3,8E+01	7,5E+03	2,5E+03	0,0E+00
23.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Ozonierung	3,8E+03	2,1E+02	3,2E+03	7,2E+03	1,2E+03
27.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Ozonierung	4,9E+04	3,1E+03	5,2E+04	2,0E+04	5,1E+02
03.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Teich	3,8E+01	0,0E+00	4,6E+03	1,5E+03	2,5E+04
09.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Teich	0,0E+00	7,8E+01	1,7E+04	2,7E+03	2,8E+02
16.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Teich	7,8E+01	0,0E+00	2,3E+04	2,7E+03	2,9E+02
23.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Teich	1,6E+02	0,0E+00	2,1E+03	5,0E+03	5,7E+02
27.08.12	Bad Sassendorf	Ablauf Teich	2,6E+02	0,0E+00	3,9E+03	1,4E+03	1,6E+02

Hygienische Untersuchungen auf der Kläranlage in Schwerte

Probenahmedatum	Probenahmeort	Probenahmestelle	E. coli	Enterokokken	humane Adenoviren	humane Polyomaviren	Enteroviren
25.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 1	1,35E+06	1,39E+06	1,01E+03	1,01E+03	4,97E+03
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 1	7,97E+05	7,15E+05	7,74E+02	1,58E+02	1,69E+04
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 1	2,67E+05	1,86E+06	1,97E+02	3,29E+02	0,00E+00
28.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 1	7,97E+05	2,03E+06	1,23E+02	4,26E+02	0,00E+00
25.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 2	3,24E+05	2,96E+05	3,18E+03	1,59E+03	3,70E+04
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 2	1,23E+05	4,43E+05	8,15E+01	3,49E+01	0,00E+00
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 2	4,07E+05	1,27E+06	8,69E+02	1,84E+03	0,00E+00
28.03.2013	Schwerte	Ablauf Belebungsbecken 2	2,92E+05	1,45E+06	3,42E+02	6,10E+03	0,00E+00
07.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 1	6,25E+02	6,87E+02	0,00E+00	1,25E+02	0,00E+00
08.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 1	7,54E+02	6,86E+02	2,52E+02	2,01E+02	0,00E+00
25.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 1	1,75E+03	1,05E+03	7,90E+01	7,90E+01	0,00E+00
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 1	1,11E+04	9,53E+03	1,16E+02	0,00E+00	1,25E+04
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 1	1,22E+03	1,75E+03	3,99E+02	9,85E+01	0,00E+00
28.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 1	6,33E+03	3,90E+03	2,95E+01	1,34E+02	0,00E+00
07.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 2	5,55E+03	8,62E+02	1,20E+03	6,15E+03	0,00E+00
08.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 2	5,87E+03	9,12E+02	2,87E+02	0,00E+00	0,00E+00
25.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 2	3,10E+03	2,07E+03	4,43E+02	4,43E+02	0,00E+00
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 2	7,06E+03	2,35E+03	8,30E+01	0,00E+00	0,00E+00
27.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 2	1,01E+03	4,94E+02	6,40E+02	2,60E+04	0,00E+00
28.03.2013	Schwerte	Ablauf Nachklärung 2	1,12E+04	2,41E+03	1,78E+02	0,00E+00	0,00E+00

Anhang 5.5

Kurzbeschreibungen der Analysemethoden

1. Moschusverbindungen (KL)

Geräte

- Gaschromatograph 7890 A & 240 Ion Trap, Fa. Agilent

Probenvorbereitung und Flüssig-flüssig Extraktion

- 250 mL der Probe mit Millipore Wasser auf 1 L auffüllen
- Zugabe von 50 µL internem Standard: Moschus-Xylol d15 / PCB 209 und 10 µL n-Hexan
- Extraktion in 1 h mit 1000 U/min auf dem Magnetrührer
- Entnahme der organischen Phase mittels Mikroseparator
- Eindampfung auf 1 mL

GS-MS Bedingungen

- Injektor (1079 Varian): Start 60 °C,
mit 200 °C/min auf 280 °C, 40 min halten
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 1 min halten
mit 10 °C/min auf 100 °C, 2 min halten
mit 6 °C/min auf 280 °C, 10 min halten
- Trägergas: Helium, mit einem Fluss von 14 psi
- 240 Ion Trap: Trap 200 °C
Transferline 270 °C
Manifold 80 °C
- Kapillartrennsäule: Agilent J&W DB-5MS;
Länge 30 m; I.D = 0,25 mm; df = 0,25 µl

Tabelle 12-2: Substanzen und EI Massen der Analysenmethode 1

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
Cashmeran	191	173
Celestolid	229	244
Phantholid	229	
Moschus-Ambrette	253	219
Traseolid	215	
Galaxolid	243	213
Moschus-Xylol	282	265
Tonalid	243	201
Moschus-Mosken	263	221
Moschus-Tibeten	251	
Moschus-Keton	279	202
PCB 209	498	428

2. Phosphorflammschutzmittel (KL)

Geräte

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

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter um Schwebstoffe zu entfernen
- Abmessen von 1000 mL Probe
- Zugabe 100 µL internen Standard (d27-Tributylphosphat, 1 mg/L in Ethylacetat)
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Macherey & Nagel HR-P 200 mg
- Extrakte bei 40°C im Stickstoffstrom auf 1 mL einengen und Überführung in GC-Vial

GS-MS Bedingungen

- Injektor (1079 Varian): 250 °C, 2 µL Splitlessinjection
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 3 min halten,
mit 12 °C/min auf 200 °C,
mit 5 °C/min auf 250 °C, 8 min halten
mit 10 °C/min auf 300°C, 15 min halten
- Trägergas: Helium, mit einem Fluss von 14 psi
- Kapillartrennsäule: Trennkapillare SGE HT 8; 50 m Länge; 0,22 mm ID;
0,25 µm FD
- Transferlinietemperatur: 300 °C

Tabelle 12-3: Substanzen und EI Massen der Analysenmethode 2

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

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

3. Röntgenkontrastmittel (KL)

Geräte

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

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Faltenfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Abmessen von 10 bis 500 mL Probe (je nach erwarteten Konzentrationen), Auffüllen mit Millipore Wasser auf 500 mL
- Einstellung von pH 3 mittels Essigsäure
- Zugabe von 50 µL Amidotrizoesäure-d6, Iohexol-d5, Iomeprol-d3, Iopamidol-d3 und Iopromid-d3 (10 mg/L) als internem Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels 200 mg Isolute ENV+, 3 mL
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom zur Trockne einengen
- Aufnahme des Rückstands mit 1 mL MeOH/Wasser (5/95)

HPLC-MS Bedingungen

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

Tabelle 12-4: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode 3

Substanz	Quantifizier		Qualifizier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Amidotrizoesäure	632	361	233
Iohexol	822	804	375
Iomeprol	778	405	532
Iopamidol	778	559	387
Iopromid	792	573	559
Ioversol	808	589	433

4. Benzotriazole (KL)

Geräte

- Xevo TQ-S, I-Class UPLC, Fa. Waters
- Qtrap 5500, Fa. ABSciex; 1200 HPLC System, Fa. Agilent Technologies

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Zentrifugieren
- Eventuell Verdünnungen herstellen
- 1000 µL in Messvials füllen
- Zugabe von 50 µL IS-Lösung (1H-Benzotriazol-d4, 4-Methylbenzotriazol-d3, 5-Methylbenzotriazol-d6)

HPLC-MS Bedingungen (Waters)

- Eluent A Wasser (0,1 % Ameisensäure)
- Eluent B Acetonitril (0,1 % Ameisensäure)
- HPLC-Gradient 0 min 75 % A
 1 min 75 % A
 6 min 20 % A
 6,1 min 75 % A
 7 min 75 % A
- Säulentemperatur 25 °C
- Flussrate 1,0 mL/min
- Trennsäule Zorbax Eclipse XDB-C18, 100x2,1 mm, 1,8µm (Agilent)
- Injektionsvolumen 50 µL

Tabelle 12-5: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode 4

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q1 [m/z]	Q3 [m/z]	Q3 [m/z]
1H-Benzotriazol	120	65	92
4-Methylbenzotriazol	134	79	77
5-Methylbenzotriazol	134	79	77
5,6-Dimethylbenzotriazol	148	77	93

5. Desinfektionsmittel und Medikamente (KL)

Geräte

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

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Glasfaserfilter um Schwebstoffe zu entfernen
- Abmessen von bis zu 1000 mL Probe
- Zugabe von 200 µL des Internen Standards (Diclofenac D4, Mecoprop D3 und 3,4-DCB) conc. 1 mg/L
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels 200 mg Strata-X-C (33µ), 3 mL Fa. Phenomenex
- Extrakte bei 40°C im Stickstoffstrom zur Trockne einengen
- Aufnahme des Rückstandes mit 200 µL Ethylacetat
- Zur Derivatisierung Proben mit 130 µL Diazomethan-Lösung versetzen und 1 h dunkel stellen
- Beendigung der Reaktion durch Versetzen der Lösungen mit 40 µL einer 10%-igen Essigsäurelösung in Aceton und Überführung in GC-Vial

GS-MS Bedingungen

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

Tabelle 12-6: Substanzen und EI Massen der Analysenmethode 5

Substanz	Quantifier [m/z]	Qualifier [m/z]
Salicylsäure	120	
5-Chlorsalicylsäure	126	
Methylparaben	135	
5-Bromsalicylsäure	230+232	200
Ethylparaben	135	
Clofibrinsäure	128	169
2-Phenylphenol	169+170	128
Ibuprofen	161	
Propylparaben	135	
2,4,6-Tribromphenol	331	344
Butylparaben	135	139
Gemfibrocil	107	143
o-Hydroxyhippursäure	135	
Fenoprofen	197	
Flurbiprofen	199	
Naproxen	170	244
Benzylparaben	77+92	107
Tolbutamid	120+121	
Triclosan	302	
Tetra-bromo-o-cresol	425+423	
Ketoprofen	209	269
Tolfenaminsäure	275+277	243
Diclofenac	214+309	242
Bromochlorphen	454+456	419
Carprofen	228+287	193
Hexachlorophen	189+223	434
Indoprofen	236	295
Indometazin	139+371	
Nicosamid	169+170	
3,4-DCB	173+175	
Mecoprop D3	172	
Diclofenac D4	218+313	246

6. Arzneimittel und Pestizide (IUTA)

Geräte

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

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Glasfaserfilter (1 µm) zur Entfernung von Schwebstoffen
- Abmessen von 1000 mL Probe
- Einstellung von pH 3 mittels Salzsäure
- Zugabe von internem Standard (Carbamazepin-d10, Ibuprofen-d3, Cyclophosphamid-d6, ¹³C₆-Sulfamethazine, Diclophenac-d4, ¹³C₃-Ciprofloxacin; Diuron-d6; Metoprolol-d7; Sulfamethoxazol-d4)
- Anreicherung am Gilsonsystem
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB (200 mg/6 mL)
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 1 mL Wasser (95 %) / Acetonitril (5 %) mit jeweils 0.1% Essigsäure

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 0,1 % Ameisensäure
- Eluent B Acetonitril mit 0,1 % Ameisensäure
- HPLC-Gradient 0 min 95 % A
- 2 min 95 A
- 6 min 70 % A
- 10 min 70 % A
- 15 min 5 % A
- 19 min 5 % A
- 19,5 min 95 % A
- 25 min 95 % A
- Säulentemperatur 35 °C
- Flussrate 0,35 mL/min
- Trennsäule Phenomenex Synergi 4u Polar-RP 80A (150 mm x 2 mm, 4 µm)
- Injektionsvolumen 20 µL
- Ionenquelle 450 °C
- ESI-Ionisierungsspannung: positiv 5000 V, negativ -4500 V

Tabelle 12-7: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode 6 im negativen Messmodus

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Bezafibrat	360	274	153
Cefuroxim	423	207	317
Ibuprofen	205	161	159
Mecoprop	213	141	105
Metotrexat	453	324	174

Tabelle 12-8: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode 6 im positiven Messmodus

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
N ⁴ -Acetyl-Sulfadiazin	293	198	134
N ⁴ -Acetyl-Sulfamerazin	307	134	65
N ⁴ -Acetyl-Sulfamethazin	321	198	156
N ⁴ -Acetyl-Sulfamethoxazol	307	65	112
Amoxicillin	366	114	207
Antipyrin/Phenanzon	189	77	104
Azithromycin	750	592	83
Bendroflumethiazid	422	91	271
Bisoprolol	327	116	74
Carbamazepin	237	194	192
Ciprofloxacin	332	288	314
Citalopram	325	109	262
Clarithromycin	749	158	590
Cyclophosphamid	261	140	233
Diclofenac	296	215	250
Diuron	233	72	160
Dehydrato-Erythromycin	716	558	158

Substanz	Quantifier		Qualifier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Flutamid	275	202	205
Furosemid	331	81	53
Gemcitabin	264	112	95
Ifosfamid	261	92	154
Isoproturon	207	72	165
Linuron	249	160	182
Metoprolol	268	116	77
Metronidazol	172	128	82
Norfloxacin	320	276	233
Ofloxacin	362	318	260
Oxazepam	287	241	269
Paclitaxel	876	308	591
Paracetamol	152	110	65
Propranolol	260	116	182
Propylphenanzon	231	189	56
Ritalinsäure	222	84	56
Roxithromycin	838	158	116
Simvastatin	419	199	243
Sulfadiazin	251	156	92
Sulfadimethoxin	311	156	108
Sulfamethazin	279	92	185
Sulfamethoxazol	254	156	92
Sulfapyridin	250	156	92
Tamoxifen	372	72	70
Terbutryn	242	186	68
Tramadol	264	58	91
Trimethoprim	291	230	123
Venlafaxin	279	58	78

7. Pharmaka (ISA)

Geräte

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

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard (Bisphenol A-d14)
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Fa. Waters
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 0,5 mL Methanol und 0,5 mL Wasser

HPLC-MS Bedingungen

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

- Ionisierung APCI positiv und negativ

Tabelle 12-9: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode 7

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

8. Psychopharmaka (IUTA)

Geräte

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

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

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

HPLC-MS Bedingungen

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

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

Tabelle 12-10: Substanzen und MRM-Übergänge (Q1- und Q3- Massen) der Analysenmethode 8

Substanz	Quantifizier		Qualifizier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Benperidol	382	123	165
Chlorprothixen	316	271	231
Clozapin	327	270	192
Haloperidol	376	123	165
Melperon	264	123	165
Olanzapin	313	256	84
Perazin	340	141	70
Pipamperon	376	123	165
Risperidon	411	191	110
Zuclopenthixol	401	231	97

9. Endokrine Stoffe (ISA)

Geräte

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

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard (Bisphenol A-d14)
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels C18-SPE-Kartuschen 1000 mg, Baker
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 1 mL Methanol/Wasser 50:50

HPLC-MS Bedingungen

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

Tabelle 12-11: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode 9

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

10. Komplexbildner (ISA)

Geräte

- Autotrace SPE Workstation, Fa. Zymark
- Autosampler: CTC A 200 S, Fa. CTC
- Gaschromatograph: HP 6890, Fa. Agilent Technologies
- Massenspektrometer: Finnigan MAT 95 XL, Fa. Thermo Fisher Scientific

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

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

GC-MS Bedingungen

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

Tabelle 12-12: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode 10

Substanz	Quantifizierungsmasse [M + H] ⁺ [m/z]	Quantifizierungsmasse [M - H] ⁻ [m/z]
EDTA-n-Butylester	258,1705	-
DTPA-n-Butylester	415.2923	-

11. PFC Bestimmung (KL)

Geräte

- TSQ Quantum Ultra, Fa. Thermo Fisher
- 1100 HPLC System, Fa. Agilent

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

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

HPLC-MS Bedingungen

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

Tabelle 12-13: Substanzen und MRM-Übergänge (Q₁- und Q₃- Massen) der Analysenmethode 11

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

12. Süßstoffe (IUTA)

Geräte

- QTrap 3200
- Shimadzu

Acesulfame wird mittels Direktmessung extern quantifiziert.

Sucralose wird mittels SPE extern quantifiziert

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Bei schwebstoffhaltigen Proben: ggf. Filtration über Glasfaserfilter (pore size: 1µm)
- KA-Abläufe: I.d.R. keine Filtration
- 250 mL Probe
- Anreicherung erfolgt manuell mittels einer Vakuum-Kammer
- Festphasenextraktion mittels ENV+ (200 mg/6 mL)
- Extrakt bei 40 °C im Stickstoffstrom bis fast zur Trockne einengen
- Aufnahme des Rückstands mit 1 mL Wasser (95 %) / ACN (5 %) mit jeweils 0.1% HCOOH

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A LCMS-H₂O + 0,1% FA
- Eluent B Acetonitril + 0,1% FA
- HPLC-Gradient
 - 0 min 10 % B
 - 8 min 60 % B
 - 8,5 min 10 % B
 - 10 min 10 % B
- Säulentemperatur 40 °C
- Flussrate 0,5 mL/min
- Trennsäule Phenomenex Kinetex 2,6µ 50x2,1mm + HyperCarb Vorsäule
- Injektionsvolumen 30 µL

Tabelle 12-14: Substanzen und MRM-Übergänge (Q₁- und Q₃- Massen) der Analysenmethode 12

Substanz	Quantifier	Qualifier
	Q ₁ [m/z]	Q ₃ [m/z]
Acesulfam K	162	82 78
Sucralose	395	359 101

13. DEHP, Octylphenol, Nonylphenol (IUTA)

Geräte

- Trace GC Ultra
- DSQ Massenspektrometer

Probenvorbereitung und Flüssig-Flüssig Extraktion

- 250 mL der Probe werden in einen Scheidetrichter gegeben
- Flüssig/Flüssig Extraktion mit 20 mL Dichlormethan
- Flüssig/Flüssig Extraktion mit 20 mL n-Pentan
- Organische Phasen vereinigen und über Natriumsulfat trocknen
- Getrocknete organische Phase in ein 1 mL Messkolben überführen und im Stickstoffstrom auf 1 mL einengen.
- In 1,8 mL Braunglasvial überführen

GC-MS Bedingungen

- Injektor splitless
- GC-Ofenprogramm: Start 50 °C, 4 min halten,
mit 20 °C/min auf 170 °C, mit 8 °C/min auf 310 °C,
1 min halten
- Kapillartrennsäule: DB5 , (30m x 0.32mm x 0.25um)
- Transferline: 310 °C
- Injektionsvolumen 1 µL

Tabelle 12-15: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode 13

Substanz	Quantifizierung [m/z]	Verifizierung [m/z]
4-Octylphenol	206	107, 108
4-Nonylphenol	220	107, 77
Diethylhexylphthalat (DEHP)	149	167, 279, 57

Anhang 7.2

Kostenübersicht Rezi-Ozon-PAK (brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.- Förderung	C. Optimierte Betrachtung	
bezogen auf Einwohnerzahl:	18,13	13,37	13,55	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB5;85\text{Perzentil}}$:	19,67	14,50	14,70	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB5;\text{Mittelwert}}$:	25,19	18,57	18,82	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;85\text{Perzentil}}$:	15,21	11,22	11,37	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;\text{Mittelwert}}$:	19,10	14,08	14,27	€/(E*a)
Kostensteigerung Primärkosten:	24,1	17,8	18,0	%
Kostensteigerung Gesamtkosten:	19,2	14,2	14,4	%
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,140	0,103	0,104	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,187	0,138	0,140	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,363	0,267	0,271	€/m ³

Kostenübersicht Schwerte (netto) Rezi-Ozon-PAK (ohne 19 % MwSt., Personal netto = brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-förderung	B. Gesamt mit Inv.- förderung	C. Optimierte Betrachtung	
Jahreskosten netto:	316.892	234.595	237.706	€/a
bezogen auf Einwohnerzahl:	15,41	11,41	11,56	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB;85\text{-Perzentil}}$:	16,72	12,38	12,54	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB;\text{Mittelwert}}$:	21,41	15,85	16,06	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;85\text{-Perzentil}}$:	12,93	9,57	9,70	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;\text{Mittelwert}}$:	16,24	12,02	12,18	€/(E*a)
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,12	0,09	0,09	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,16	0,12	0,12	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,31	0,23	0,23	€/m ³

Kostenermittlung Rezi-Ozon-PAK									
Zusammenstellung der Investkosten									
Gesamtanlage		Rückerstattung AbWAg:		Förderung		60% Eigenanteil RV		70% Eigenanteil RV	
Bautechnik									
Rohbauarbeiten	418.137,00								
Stahlbau	8.827,00								
Landschaftsbau	8.679,00								
Summe Bautechnik		435.643,00	26%	0	435.643	261.385,80	174.257,20	304.950,10	130.692,90
M-Technik									
WABAG	632.525,00								
Ozonanlage mit Container	255.606,00								
Summe M-Technik		888.131,00	52%	0	888.131	532.878,60	355.252,40	621.691,70	266.439,30
E-Technik									
WABAG	302.051,00								
Energietechnik	23.733,00								
PLS-Technik	34.377,00								
Sonstiges	9.046,00								
Summe E-Technik		369.207,00	22%	0	369.207	221.524,20	147.682,80	258.444,90	110.762,10
Summe M+E-Technik									
		1.692.981,00	100%	0,00	1.692.981,00	754.402,80	502.935,20	880.136,60	377.201,40
Honorare, Sonstiges									
Honorare etc	98.356,00								
Sonstiges	3.459,00								
		101.815,00					101.815,00		101.815,00
Gesamtsumme		1.794.796,00				1.015.788,60	779.007,40	1.185.086,70	609.709,30
Abschreibungskosten									
Summe Bautechnik (Brutto):		435.643,-					174.257,-		130.693,-
Nutzungsdauer:		30 Jahre					30 Jahre		30 Jahre
Zinssatz:		3,0%					3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:		5,1019%					5,1019%		5,1019%
Jahreskosten Bautechnik:		22.226,-					8.890,-		6.668,-
Summe M.-Technik (Brutto):		888.131,-					355.252,-		266.439,-
Nutzungsdauer:		15 Jahre					15 Jahre		15 Jahre
Zinssatz:		3,0%					3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:		8,3767%					8,3767%		8,3767%
Jahreskosten M.+E.-Technik:		74.396,-					29.758,-		22.319,-
Summe E.-Technik (Brutto):		369.207,-					147.683,-		110.762,-
Nutzungsdauer:		10 Jahre					10 Jahre		10 Jahre
Zinssatz:		3,0%					3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:		11,7231%					11,7231%		11,7231%
Jahreskosten M.+E.-Technik:		43.282,-					17.313,-		12.985,-
Summe Abschreibungskosten		139.904,20					55.961,68		41.971,26

Kostenübersicht Rezi-Ozon (brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.- Förderung	C. Optimierte Betrachtung	
bezogen auf Einwohnerzahl:	17,29	12,52	12,01	€/(E*a)
bezogen auf EW _{BSB5;85Perzentil} :	18,75	13,58	13,03	€/(E*a)
bezogen auf EW _{BSB5;Mittelwert} :	24,01	17,40	16,69	€/(E*a)
bezogen auf EW _{CSB;85Perzentil} :	14,51	10,51	10,08	€/(E*a)
bezogen auf EW _{CSB;Mittelwert} :	18,21	13,19	12,65	€/(E*a)
Kostensteigerung Primärkosten:	23,0	16,6	16,0	%
Kostensteigerung Gesamtkosten:	18,3	13,3	12,7	%
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,133	0,096	0,093	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,178	0,129	0,124	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,346	0,250	0,240	€/m ³

Kostenübersicht Rezi-Ozon Schwerte (netto)				
(ohne 19 % MwSt., Personal netto = brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-förderung	B. Gesamt mit Inv.- förderung	C. Optimierte Betrachtung	
Jahreskosten netto:	302.304	220.007	211.166	€/a
bezogen auf Einwohnerzahl:	14,70	10,70	10,27	€/(E*a)
bezogen auf EW _{BSB;85-Perzentil} :	15,95	11,61	11,14	€/(E*a)
bezogen auf EW _{BSB;Mittelwert} :	20,43	14,87	14,27	€/(E*a)
bezogen auf EW _{CSB;85-Perzentil} :	12,34	8,98	8,62	€/(E*a)
bezogen auf EW _{CSB;Mittelwert} :	15,49	11,27	10,82	€/(E*a)
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,11	0,08	0,08	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,15	0,11	0,11	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,29	0,21	0,21	€/m ³

KA Schwerte, Kostenermittlung Rezi-Ozon					
		A: Gesamtbetrachtung ohne Investitionsförderung	B: Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung	C: Modifizierte Betrachtung	
1.	Basisdaten				Beschreibung, Bemerkungen
1.1	Kläranlage:	Schwerte			sämtliche Daten nur für Straße 1 !!!
1.2	Abwassermengen				
1.2.1	Jahresabwassermenge:	2.668.116	2.668.116	2.668.116	m ³ /a Auswertung der Jahre 2007 bis 2011
1.2.2	Jahresschmutzwassermenge:	1.995.942	1.995.942	1.995.942	m ³ /a Auswertung der Jahre 2007 bis 2011, Grenzniederschlagshöhe 0,3 mm/d
1.2.3	Rezirkulationswassermenge:	5.026.866	5.026.866	5.026.866	m ³ /a Auswertung der Jahre 2011 bis 2012 (2010 derzeit nicht lieferbar)
1.3	Belastung				
1.3.1	Zulaufbelastung BSB _{5,85-Perzentil} :	1.137	1.137	1.137	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischproben)
1.3.2	Einwohnerwert _{BSB,85-Perzentil} :	18.953	18.953	18.953	E mit 60 g BSB ₅ /(E*d)
1.3.3	Zulaufbelastung BSB _{5,Mittelwert} :	888	888	888	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischproben)
1.3.4	Einwohnerwert _{BSB,5-Mittelwert} :	14.800	14.800	14.800	E mit 60 g BSB ₅ /(E*d)
1.3.5	Zulaufbelastung CSB _{85-Perzentil} :	2.940	2.940	2.940	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischproben)
1.3.6	Einwohnerwert _{CSB,85-Perzentil} :	24.501	24.501	24.501	E mit 120 g CSB/(E*d)
1.3.7	Zulaufbelastung CSB _{Mittelwert} :	2.342	2.342	2.342	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischproben)
1.3.8	Einwohnerwert _{CSB,Mittelwert} :	19.517	19.517	19.517	E mit 120 g CSB/(E*d)
1.4	Sonstige Bezugsgrößen				
1.4.1	Trinkwassermaßstab:	1.028.000	1.028.000	1.028.000	m ³ /a spez. TW-Verbrauch mit 137 l/E*d hochgerechnet
1.4.2	Einwohnerzahl:	20.560	20.560	20.560	- Auswertung der Jahre 2010 bis 2012
1.4.3	Primärkosten Kläranlage (Straße 1 I):	1.547.439	1.547.439	1.547.439	€/a Jahreskosten RV 2011 ohne Niederschlagswasserbehandlung
1.4.4	Gesamtkosten Kläranlage (Straße 1 I):	1.939.465	1.939.465	1.939.465	€/a Jahreskosten RV 2011 ohne Niederschlagswasserbehandlung
2.	Betriebsdaten				
2.1	Ozon (O3)				
2.1.1	Ozon-Dosierung:	5	5	5	g/m3
2.1.3	Trägergasverbrauchsmenge O2/O3:	250,8	250,8	250,8	t/a
2.1.4	Ozon-Dosierung bezogen auf Zufluss:	9	9	9	g/m3
2.2	Energiedaten				
2.2.1	Rezirkulationspumpwerk:				
	spez. Energieverbrauch	49,73	49,73	49,73	Wh/m ³ Berechnung siehe Register Energiebedarf Pumpwerk
	absoluter Energieverbrauch	249.981	249.981	249.981	kWh/a Auswertung 2012:
2.2.2	Ozonerzeuger	284.202	284.202	284.202	kWh/a
2.2.3	Sonstiges (Messtechnik o.ä.):	34.179	34.179	34.179	kWh/a
2.2.4	Summe Energie weitergehende Behandlung:	568.362	568.362	568.362	kWh/a
2.2.5	Strombedarf KA ohne weitergehende Behandlung:	918.733	918.733	918.733	kWh/a Strombezug zzgl. Eigenzeugung ohne Einspeisung, ohne NWBA; Auswertung 2012
2.3	Personal				
2.3.1	Betriebspersonal:	300	300	300	h/a als Grenzaufwand (= Mehraufwand gegenüber Normalbetrieb)
2.3.2	Sonstiges Personal (Leitung):	50	50	50	h/a als Grenzaufwand (= Mehraufwand gegenüber Normalbetrieb)
2.3.3	Personalaufwand insgesamt:	350	350	350	h/a
2.4	Instandhaltung (gesamte Versuchsanlage)				
2.4.1	Bautechnik:	4.356	4.356	4.051	€/a 1% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.2	Maschinentechnik:	26.644	26.644	17.869	€/a 3% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.3	E/MSR-Technik:	11.076	11.076	9.123	€/a 3% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.4	Instandhaltung insgesamt:	42.077	42.077	31.043	€/a
3.	Kosten (Bruttokosten)				Nebenrechnungen:
3.1	Investitionskosten (gesamte Versuchsanlage)				
3.1.1	Bautechnik:	435.643	435.643	405.055	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.2	Maschinentechnik:	888.131	888.131	595.628	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.3	E/MSR-Technik:	369.207	369.207	304.105	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.4	Sonstiges:	101.815	101.815	101.815	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.5	Summe Investitionskosten:	1.794.796	1.794.796	1.406.603	€
3.1.6	abzüglich Förderung MKULNV	0	-1.185.087	-782.873	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.7	Summe Investitionskosten RV:	1.794.796	609.709	623.730	€
3.1.8	Kapitalkosten:	139.904	41.971	42.484	€/a
3.2	Betriebskosten				
3.2.1	technischer Sauerstoff:	33.765	33.765	33.765	€/a techn. Sauerstoff-Preis 2012: 134,61 €/t (brutto)
3.2.2	O2 Tank Fa. Messer	6.500	6.500	6.500	€/a
3.2.3	Energie:	102.305	102.305	102.305	€/a Strompreis 2012: 18,00 ct/kWh (brutto)
3.2.4	Personal:	22.850	22.850	22.850	€/a Stundensätze 2012 Betriebspersonal: 60,00 €/h Leitung: 97,00 €/h
3.2.5	Instandhaltung:	42.077	42.077	31.043	€/a
3.2.6	Sonstiges (Labor, Öffentlichkeitsarbeit etc.):	8.000	8.000	8.000	€/a
3.2.8	abzüglich Einsparung Abwasserabgabe				€/a
3.2.7	Summe Betriebskosten:	215.496	215.496	204.462	€/a
3.3	Jahreskosten:	355.400	257.467	246.946	€/a Summe Kapital- und Betriebskosten
4.	Bezogene Kosten				
4.1	bezogen auf Einwohnerzahl:	17,29	12,52	12,01	€/ (E*a)
4.2	bezogen auf EW _{BSB,85-Perzentil} :	18,75	13,58	13,03	€/ (E*a)
4.3	bezogen auf EW _{BSB,Mittelwert} :	24,01	17,40	16,69	€/ (E*a)
4.4	bezogen auf EW _{CSB,85-Perzentil} :	14,51	10,51	10,08	€/ (E*a)
4.5	bezogen auf EW _{CSB,Mittelwert} :	18,21	13,19	12,65	€/ (E*a)
4.6	Kostensteigerung Primärkosten:	23,0	16,6	16,0	%
4.7	Kostensteigerung Gesamtkosten:	18,3	13,3	12,7	%
4.8	Steigerung Energieverbrauch:	61,9	61,9	61,9	%
4.9	bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,133	0,096	0,093	€/m ³
4.10	bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,178	0,129	0,124	€/m ³
4.11	bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,346	0,250	0,240	€/m ³

Kostenermittlung Rezi-Ozon										
Zusammenstellung der Investkosten										
Gesamtanlage										
					Investkosten mit Rückerstattung	Förderung	Eigenanteil RV	Förderung	Eigenanteil RV	
						Förderung	Eigenanteil RV	Förderung	Eigenanteil RV	
Bautechnik										
Rohbauarbeiten	418.137,00			0						
Stahlbau	8.827,00									
Landschaftsbau	8.679,00									
Summe Bautechnik	435.643,00	26%	0	435.643	261.385,80	174.257,20	304.950,10	130.692,90		
M-Technik										
WABAG	632.525,00									
Ozonanlage mit Container	255.606,00									
Summe M-Technik	888.131,00	52%	0	888.131	532.878,60	355.252,40	621.691,70	266.439,30		
E-Technik										
WABAG	302.051,00									
Energetechnik	23.733,00									
PLS-Technik	34.377,00									
Sonstiges	9.046,00									
Summe E-Technik	369.207,00	22%	0	369.207	221.524,20	147.682,80	258.444,90	110.762,10		
Summe Investitionskosten			1.692.981,00	0,00	1.692.981,00	1.015.788,60	677.192,40	1.185.086,70	507.894,30	
Honorare, Sonstiges										
Honorare etc	98.356,00									
Sonstiges	3.459,00									
			101.815,00					101.815,00		101.815,00
Gesamtsumme	1.794.796,00					1.015.788,60	779.007,40	1.185.086,70	609.709,30	
Abschreibungskosten										
Summe Bautechnik (Brutto):	435.643,-						174.257,-		130.693,-	
Nutzungsdauer:	30 Jahre						30 Jahre		30 Jahre	
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	5,1019%						5,1019%		5,1019%	
Jahreskosten Bautechnik:	22.226,-						8.890,-		6.668,-	
Summe M-Technik (Brutto):	888.131,-						355.252,-		266.439,-	
Nutzungsdauer:	15 Jahre						15 Jahre		15 Jahre	
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	8,3767%						8,3767%		8,3767%	
Jahreskosten M.+E.-Technik:	74.396,-						29.758,-		22.319,-	
Summe E.-Technik (Brutto):	369.207,-						147.683,-		110.762,-	
Nutzungsdauer:	10 Jahre						10 Jahre		10 Jahre	
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	11,7231%						11,7231%		11,7231%	
Jahreskosten M.+E.-Technik:	43.282,-						17.313,-		12.985,-	
Summe Abschreibungskosten	139.904,20						55.961,68		41.971,26	
Optimierte Anlage										
Bautechnik										
Rohbauarbeiten	418.137,00									
Stahlbau	8.827,00									
Landschaftsbau	8.679,00									
Summe Bautechnik	435.643,00									
abzgl. Bodenplatte	-20.587,60									
abzgl. Infrastruktur, geschätzt	-10.000,00									
Summe Bautechnik	405.055,40	31%	0	405.055	243.033,24	162.022,16	283.538,78	121.516,62		
M-Technik										
WABAG	632.525,00									
Ozonanlage mit Container	255.606,00									
abzgl. Adsorptionsstufe	-292.503,19									
Summe M-Technik	595.627,81	46%	0	595.628	357.376,69	238.251,12	416.939,47	178.688,34		
E-Technik										
WABAG	302.051,00									
Energetechnik	23.733,00									
PLS-Technik	34.377,00									
Sonstiges	9.046,00									
abzgl. E-Technik PAK Anlage	-65.102,00									
Summe E-Technik	304.105,00	23%	0	304.105	182.463,00	121.642,00	212.873,50	91.231,50		
Summe Investitionskosten			1.304.788,21	0,00	1.304.788,21	782.872,93	521.915,29	913.351,75	391.436,46	
Honorare, Sonstiges										
Honorare etc	98.356,00									
Sonstiges	3.459,00									
			101.815,00					101.815,00		101.815,00
Gesamtsumme	1.406.603,21					782.872,93	623.730,29	913.351,75	493.251,46	
Abschreibungskosten										
Summe Bautechnik (Brutto):	405.055,-						162.022,-		121.517,-	
Nutzungsdauer:	30 Jahre						30 Jahre		30 Jahre	
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	5,1019%						5,1019%		5,1019%	
Jahreskosten Bautechnik:	20.666,-						8.266,-		6.200,-	
Summe M-Technik (Brutto):	595.628,-						238.251,-		178.688,-	
Nutzungsdauer:	15 Jahre						15 Jahre		15 Jahre	
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	8,3767%						8,3767%		8,3767%	
Jahreskosten M.+E.-Technik:	49.894,-						19.957,-		14.968,-	
Summe E.-Technik (Brutto):	304.105,-						121.642,-		91.232,-	
Nutzungsdauer:	10 Jahre						10 Jahre		10 Jahre	
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	11,7231%						11,7231%		11,7231%	
Jahreskosten M.+E.-Technik:	35.650,-						14.260,-		10.695,-	
Summe Abschreibungskosten	106.209,71						42.483,89		31.862,91	

Kostenübersicht Rezi-PAK (brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.- Förderung	C. Optimierte Betrachtung	
bezogen auf Einwohnerzahl:	17,44	12,68	10,18	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB;85\text{Perzentil}}$:	18,92	13,75	11,04	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB;\text{Mittelwert}}$:	24,23	17,61	14,14	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;85\text{Perzentil}}$:	14,64	10,64	8,54	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;\text{Mittelwert}}$:	18,37	13,36	10,72	€/(E*a)
Kostensteigerung Primärkosten:	23,2	16,8	13,5	%
Kostensteigerung Gesamtkosten:	18,5	13,4	10,8	%
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,134	0,098	0,078	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,180	0,131	0,105	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,349	0,254	0,204	€/m ³

Kostenübersicht Rezi-PAK Schwerte (netto)				
(ohne 19 % MwSt., Personal netto = brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-förderung	B. Gesamt mit Inv.- förderung	C. Optimierte Betrachtung	
Jahreskosten netto:	304.997	222.700	179.472	€/a
bezogen auf Einwohnerzahl:	14,83	10,83	8,73	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB;85\text{-Perzentil}}$:	16,09	11,75	9,47	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{BSB;\text{Mittelwert}}$:	20,61	15,05	12,13	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;85\text{-Perzentil}}$:	12,45	9,09	7,33	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;\text{Mittelwert}}$:	15,63	11,41	9,20	€/(E*a)
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,11	0,08	0,07	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,15	0,11	0,09	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,30	0,22	0,17	€/m ³

KA Schwerte, Kostermittlung Rezi-PAK

1. Basisdaten		A: Gesamtbetrachtung ohne Investitionsförderung	B: Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung	C: Modifizierte Betrachtung	
1.1	Kläranlage:	Schwerte			sämtliche Daten nur für Straße 1 !!!
1.2	Abwassermengen				
1.2.1	Jahresabwassermenge:	2.668.116	2.668.116	2.668.116	m ³ /a Auswertung der Jahre 2007 bis 2011
1.2.2	Jahresschmutzwassermenge:	1.995.942	1.995.942	1.995.942	m ³ /a Auswertung der Jahre 2007 bis 2011, Grenzniederschlagshöhe 0,3 mm/d
1.2.3	Rezirkulationswassermenge:	5.026.866	5.026.866	5.026.866	m ³ /a Auswertung der Jahre 2011 bis 2012 (2010 derzeit nicht lieferbar)
1.3	Belastung				nur Straße 1 !!!
1.3.1	Zulaufbelastung BSB _{5,85} -Perzentil:	1.137	1.137	1.137	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprob
1.3.2	Einwohnerwert _{TSB_{5,85}Perzentil} :	18.953	18.953	18.953	E mit 60 g BSB ₅ /(E*d)
1.3.3	Zulaufbelastung BSB ₅ -Mittelwert:	888	888	888	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprob
1.3.4	Einwohnerwert _{TSB₅Mittelwert} :	14.800	14.800	14.800	E mit 60 g BSB ₅ /(E*d)
1.3.5	Zulaufbelastung CSB ₅ -Perzentil:	2.940	2.940	2.940	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprob
1.3.6	Einwohnerwert _{TSB₅Perzentil} :	24.501	24.501	24.501	E mit 120 g CSB ₅ /(E*d)
1.3.7	Zulaufbelastung CSB ₅ -Mittelwert:	2.342	2.342	2.342	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprob
1.3.8	Einwohnerwert _{TSB₅Mittelwert} :	19.517	19.517	19.517	E mit 120 g CSB ₅ /(E*d)
1.4	Sonstige Bezugsgrößen				
1.4.1	Trinkwassermaßstab:	1.028.000	1.028.000	1.028.000	m ³ /a spez. TW-Verbrauch mit 137 l/E*d hochgerechnet
1.4.2	Einwohnerzahl:	20.560	20.560	20.560	- Auswertung der Jahre 2010 bis 2012
1.4.3	Primärkosten Kläranlage (Straße 1 !):	1.547.439	1.547.439	1.547.439	€/a Jahreskosten RV 2011 ohne Niederschlagswasserbehandlung
1.4.4	Gesamtkosten Kläranlage (Straße 1 !):	1.939.465	1.939.465	1.939.465	€/a Jahreskosten RV 2011 ohne Niederschlagswasserbehandlung
2. Betriebsdaten					
2.1	Pulveraktivkohle (PAK)				
2.1.1	PAK-Dosierung:	10	10	10	g/m ³
2.1.2	PAK-Verbrauchsmenge:	50,3	50,3	50,3	t/a
2.1.3	PAK-Dosierung bezogen auf Zufluss:	19	19	19	g/m ³
2.2	Energiedaten				Nebenrechnungen:
2.2.1	Rezirkulationspumpwerk:				
	spez. Energieverbrauch	45,63	45,63	35,80	Wh/m ³ Berechnung siehe Register Acron Auswertung
	absoluter Energieverbrauch	229.375	229.375	179.962	kWh/a Auswertung 2012:
2.2.2	Rührwerk:	76.212	76.212	19.053	kWh/a
2.2.3	Silo und Dosierung, Sonstiges (Messtechnik o.Ä.):	85.365	85.365	85.365	kWh/a
2.2.4	Summe Energie weitergehende Behandlung:	390.951	390.951	284.380	kWh/a
2.2.5	Strombedarf KA ohne weitergehende Behandlung:	918.733	918.733	918.733	kWh/a Strombezug zzgl. Eigenerzeugung ohne Einspeisung, ohne NWBA
2.3	Personal				
2.3.1	Betriebspersonal:	300	300	300	h/a als Grenzaufwand (= Mehraufwand gegenüber Normalbetrieb)
2.3.2	Sonstiges Personal (Leitung):	50	50	50	h/a als Grenzaufwand (= Mehraufwand gegenüber Normalbetrieb)
2.3.3	Personalaufwand insgesamt:	350	350	350	h/a
2.4	Instandhaltung (gesamte Versuchsanlage)				
2.4.1	Bautechnik:	4.356	4.356	3.828	€/a 1% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.2	Maschinentechnik:	26.644	26.644	14.163	€/a 3% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.3	E/MSR-Technik:	11.076	11.076	3.968	€/a 3% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.4	Instandhaltung insgesamt:	42.077	42.077	21.958	€/a
3. Kosten (Bruttokosten)					
Nebenrechnungen:					
3.1	Investitionskosten (gesamte Versuchsanlage)				
3.1.1	Bautechnik:	435.643	435.643	382.752	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.2	Maschinentechnik:	888.131	888.131	472.084	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.3	E/MSR-Technik:	369.207	369.207	132.258	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.4	Sonstiges:	101.815	101.815	101.815	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.5	Summe Investitionskosten:	1.794.796	1.794.796	1.088.909	€
3.1.6	abzüglich Förderung MKULNV	139.904	-1.185.087	-1.015.789	€/a Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.7	Summe Investitionskosten RV:		609.709	73.121	
3.1.8	Kapitalkosten:		41.971	29.831	
3.2	Betriebskosten				
3.2.1	PAK:	75.403	75.403	75.403	€/a PAK-Preis 2012: 1.500,00 €/t (brutto)
3.2.2	Energie:	70.371	70.371	51.188	€/a Strompreis 2012: 18,00 ct/kWh (brutto)
3.2.3	Personal:	22.850	22.850	22.850	€/a Stundensätze 201: Betriebspersonal: 60,00 €/h Leitung: 97,00 €/h
3.2.4	Instandhaltung:	42.077	42.077	21.958	€/a
3.2.5	Sonstiges (Labor, Öffentlichkeitsarbeit etc.):	8.000	8.000	8.000	€/a
3.2.6	Summe Betriebskosten:	218.701	218.701	179.399	€/a
3.3	Jahreskosten:	358.605	260.672	209.230	€/a Summe Kapital- und Betriebskosten
4. Bezogene Kosten					
4.1	bezogen auf Einwohnerzahl:	17,44	12,68	10,18	€/E*a
4.2	bezogen auf EW _{BSB_{5,85}Perzentil} :	18,92	13,75	11,04	€/E*a
4.3	bezogen auf EW _{BSB₅Mittelwert} :	24,23	17,61	14,14	€/E*a
4.4	bezogen auf EW _{CSB_{5,85}Perzentil} :	14,64	10,64	8,54	€/E*a
4.5	bezogen auf EW _{CSB₅Mittelwert} :	18,37	13,36	10,72	€/E*a
4.6	Kostensteigerung Primärkosten:	23,2	16,8	13,5	%
4.7	Kostensteigerung Gesamtkosten:	18,5	13,4	10,8	%
4.8	Steigerung Energieverbrauch:	42,6	42,6	31,0	%
4.9	bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,134	0,098	0,078	€/m ³
4.10	bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,180	0,131	0,105	€/m ³
4.11	bezogen auf Gebühremaßstab:	0,349	0,254	0,204	€/m ³

Kostenermittlung Rezi-PAK			
Berechnung des Jahresenergiebedarfes Pumpwerke			
Jahrespumpmenge	m ³ /a	5.000.000	
Ozonreaktor			
WSP Ozonreaktor 1	m NN	112,26	
WSP Pumpwerk optimiert	m NN	103,50	103,87
Förderhöhe	m	8,39	aus Mittelwert PLS
Jahresenergiebedarf Pumpwerk gerundet	kWh/a	235.000	
spezifischer Energiebedarf	Wh/m ³	47	kalibriert mit gemessenen Werten
PAK-Reaktor			
WSP PAK Reaktor	m NN	110,29	
WSP Pumpwerk optimiert	m NN	103,50	
Förderhöhe	m	6,41	hochgerechnet mit Mittelwert PLS
Jahresenergiebedarf Pumpwerk gerundet	kWh/a	179.000	
spezifischer Energiebedarf	Wh/m ³	35,8	

Kostermittlung Rezi-PAK									
Zusammenstellung der Investkosten									
Gesamtanlage									
						Förderung	60% Eigenanteil RV	Förderung	70% Eigenanteil RV
		Rückerstattung AbWag:		Investkosten mit Rückerstattung					
Bautechnik				0					
Rohbauarbeiten	418.137,00								
Stahlbau	8.827,00								
Landschaftsbau	8.679,00								
Summe Bautechnik	435.643,00	26%	0	435.643		261.385,80	174.257,20	304.950,10	130.692,90
M-Technik									
WABAG	632.525,00								
Ozonanlage mit Container	255.606,00								
Summe M-Technik	888.131,00	52%	0	888.131		532.878,60	355.252,40	621.691,70	266.439,30
E-Technik									
WABAG	302.051,00								
Energietechnik	23.733,00								
PLS-Technik	34.377,00								
Sonstiges	9.046,00								
Summe E-Technik	369.207,00	22%	0	369.207		221.524,20	147.682,80	258.444,90	110.762,10
Summe Investkosten			1.692.981,00	0,00	1.692.981,00	1.015.788,60	677.192,40	1.185.086,70	507.894,30
Honorare, Sonstiges									
Honorare etc	98.356,00								
Sonstiges	3.459,00								
	101.815,00						101.815,00		101.815,00
Gesamtsumme	1.794.796,00					1.015.788,60	779.007,40	1.185.086,70	609.709,30
Abschreibungskosten									
Summe Bautechnik (Brutto):	435.643,-						174.257,-		130.693,-
Nutzungsdauer:	30 Jahre						30 Jahre		30 Jahre
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	5,1019%						5,1019%		5,1019%
Jahreskosten Bautechnik:	22.226,-						8.890,-		6.668,-
Summe M-Technik (Brutto):	888.131,-						355.252,-		266.439,-
Nutzungsdauer:	15 Jahre						15 Jahre		15 Jahre
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	8,3767%						8,3767%		8,3767%
Jahreskosten M.+E.-Technik:	74.396,-						29.758,-		22.319,-
Summe E-Technik (Brutto):	369.207,-						147.683,-		110.762,-
Nutzungsdauer:	10 Jahre						10 Jahre		10 Jahre
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	11,7231%						11,7231%		11,7231%
Jahreskosten M.+E.-Technik:	43.282,-						17.313,-		12.985,-
Summe Abschreibungskosten	139.904,20						55.961,68		41.971,26
Optimierte Anlage									
Bautechnik									
Rohbauarbeiten	418.137,00								
Stahlbau	8.827,00								
Landschaftsbau	8.679,00								
Summe Bautechnik	435.643,00								
abzgl. Bodenplatte	-42.890,82								
abzgl. Infrastruktur, geschätzt	-10.000,00								
Summe Bautechnik	382.752,18	39%	0	382.752		229.651,31	153.100,87	267.926,52	114.825,65
M-Technik									
Summe M-Technik	472.084,00	48%	0	472.084		283.250,40	188.833,60	330.458,80	141.625,20
E-Technik									
E-Technik PAK Anlage	65.102,00								
Energietechnik	23.733,00								
PLS-Technik	34.377,00								
Sonstiges	9.046,00								
Summe E-Technik	132.258,00	13%	0	132.258		79.354,80	52.903,20	92.580,60	39.677,40
Summe Investitionskosten			987.094,18						
Honorare, Sonstiges									
Honorare etc	98.356,00								
Sonstiges	3.459,00								
	101.815,00						101.815,00		101.815,00
Gesamtsumme	1.088.909,18		0	987.094		592.256,51	496.652,67	690.965,92	397.943,25
Abschreibungskosten									
Summe Bautechnik (Brutto):	382.752,-						153.101,-		114.826,-
Nutzungsdauer:	30 Jahre						30 Jahre		30 Jahre
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	5,1019%						5,1019%		5,1019%
Jahreskosten Bautechnik:	19.528,-						7.811,-		5.858,-
Summe M-Technik (Brutto):	472.084,-						188.834,-		141.625,-
Nutzungsdauer:	15 Jahre						15 Jahre		15 Jahre
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	8,3767%						8,3767%		8,3767%
Jahreskosten M.+E.-Technik:	39.545,-						15.818,-		11.863,-
Summe E-Technik (Brutto):	132.258,-						52.903,-		39.677,-
Nutzungsdauer:	10 Jahre						10 Jahre		10 Jahre
Zinssatz:	3,0%						3,0%		3,0%
Kapitalwiedergewinnungsfaktor:	11,7231%						11,7231%		11,7231%
Jahreskosten M.+E.-Technik:	15.505,-						6.202,-		4.651,-
Summe Abschreibungskosten	74.577,27						29.830,91		22.373,18

Anhang 7.3

Kostenübersicht Ablaufozonierung (brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-Förderung	B. Gesamt mit Inv.- Förderung	C. Optimierte Betrachtung	
bezogen auf Einwohnerzahl:	13,32	9,10	9,70	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;85\text{Perzentil}}$:	7,04	4,81	5,13	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;\text{Mittelwert}}$:	10,77	7,36	7,85	€/(E*a)
Kostensteigerung Primärkosten:	20,5	14,0	15,0	%
Kostensteigerung Gesamtkosten:	14,5	9,9	10,6	%
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,080	0,055	0,058	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,099	0,068	0,072	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,266	0,182	0,194	€/m ³

Kostenübersicht Ablaufozonierung Bad Sassendorf (netto)				
(ohne 19 % MwSt., Personal netto = brutto)				
	A. Gesamt ohne Inv.-förderung	B. Gesamt mit Inv.- förderung	C. Optimierte Betrachtung	
Jahreskosten netto:	119.671	82.931	88.095	€/a
bezogen auf Einwohnerzahl:	11,54	8,00	8,50	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;85\text{-Perzentil}}$:	6,10	4,23	4,49	€/(E*a)
bezogen auf $EW_{CSB;\text{Mittelwert}}$:	9,34	6,47	6,87	€/(E*a)
bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,07	0,05	0,05	€/m ³
bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,09	0,06	0,06	€/m ³
bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,23	0,16	0,17	€/m ³

KA Bad Sassendorf, weitergehende Abwasserreinigung					
		A: Gesamtbetrachtung ohne Investitionsförderung	B: Gesamtbetrachtung mit Investitionsförderung	C: Modifizierte Betrachtung	
1.	Basisdaten				Beschreibung, Bemerkungen
1.1	Kläranlage:	Bad Sassendorf			
1.2	Abwassermengen				
1.2.1	Jahresabwassermenge:	1.725.945	1.725.945	1.725.945	m ³ /a Auswertung der Jahre 2007 bis 2011
1.2.2	Jahresschmutzwassermenge:	1.388.060	1.388.060	1.388.060	m ³ /a Auswertung der Jahre 2007 bis 2011, Grenzniederschlagshöhe 0,3 mm/d
1.3	Belastung				
1.3.1	Zulaufbelastung BSB _{5,85-Perzentil} :		0	0	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprober
1.3.2	Einwohnerwert _{BSB5,85Perzentil} :		0	0	E mit 60 g BSB ₅ /(E*d)
1.3.3	Zulaufbelastung BSB _{5,Mittelwert} :		0	0	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprober
1.3.4	Einwohnerwert _{BSB5,Mittelwert} :		0	0	E mit 60 g BSB ₅ /(E*d)
1.3.5	Zulaufbelastung CSB _{85-Perzentil} :	2.095	2.095	2.095	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprober
1.3.6	Einwohnerwert _{CSB85Perzentil} :	19.620	19.620	19.620	E mit 120 g CSB/(E*d)
1.3.7	Zulaufbelastung CSB _{Mittelwert} :	1.538	1.538	1.538	kg/d Auswertung der Jahre 2010 bis 2012 (mengeproportionale 24-Stunden-Mischprober
1.3.8	Einwohnerwert _{CSB,Mittelwert} :	12.816	12.816	12.816	E mit 120 g CSB/(E*d)
1.4	Sonstige Bezugsgrößen				
1.4.1	Trinkwassermaßstab:	518.402	518.402	518.402	m ³ /a mit 137 l/E*d hochgerechnet
1.4.2	Einwohnerzahl:	10.367	10.367	10.367	- Auswertung der Jahre 2010 bis 2012
1.4.3	Primärkosten Kläranlage	672.181	672.181	672.181	€/a Jahreskosten ohne Niederschlagswasserbehandlung
1.4.4	Gesamtkosten Kläranlage	952.159	952.159	952.159	€/a Jahreskosten ohne Niederschlagswasserbehandlung
2.	Betriebsdaten				
2.1	Ozon (O3)				
2.1.1	Ozon-Dosierung:	2	2	2	g/m3
2.1.2	Trägergasverbrauchsmenge O2/O3:	34	34	34	t/a
2.1.3	Ozon-Dosierung bezogen auf Zufluss:				g/m3
2.2	Energiedaten				Nebenrechnungen:
	spez. Energieverbrauch	46,41	46,41	46,41	Wh/m ³ Berechnung siehe Register Energiebedarf Pumpwerk
2.2.1	absoluter Energieverbrauch	80.102	80.102	80.102	kWh/a
2.2.2	davon Ozonerzeuger	32.201	32.201	32.201	kWh/a über spez. Energieverbrauch
2.2.3	davon Sonstiges (Messtechnik o.ä.):	47.902	47.902	47.902	kWh/a über spez. Energieverbrauch
2.2.4	Summe Energie weitergehende Behandlung:				kWh/a
2.2.5	Strombedarf KA ohne weitergehende Behandlung:	489.333	489.333	489.333	kWh/a Strombezug zzgl. Eigenzeugung ohne Einspeisung, ohne NWBA; Auswertung 2012
2.3	Personal				
2.3.1	Betriebspersonal:	300	300	300	h/a als Grenzaufwand (= Mehraufwand gegenüber Normalbetrieb)
2.3.2	Sonstiges Personal (Leitung):	50	50	50	h/a als Grenzaufwand (= Mehraufwand gegenüber Normalbetrieb)
2.3.3	Personalaufwand insgesamt:	350	350	350	h/a
2.4	Instandhaltung (gesamte Versuchsanlage)				
2.4.1	Bautechnik:	3.948	3.948	3.948	€/a 1% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.2	Maschinentechnik:	15.155	15.155	15.155	€/a 3% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.3	E/MSR-Technik:	0	0	0	€/a 3% Ansatz über Invest, Plausibilitätskontrolle über Betriebserfahrungen
2.4.4	Instandhaltung insgesamt:	19.103	19.103	19.103	€/a
3.	Kosten (Bruttokosten)				Nebenrechnungen:
3.1	Investitionskosten (gesamte Versuchsanlage)				
3.1.1	Bautechnik:	394.762	394.762	394.762	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.2	Maschinentechnik:	505.178	505.178	505.178	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.3	E/MSR-Technik:		0	0	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.4	Sonstiges:	296.000	296.000	296.000	€ Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.1.5	Summe Investitionskosten:		1.195.940	1.195.940	€
3.1.6	abzüglich Förderung MKULNV		-629.958	-539.964	€
3.1.7	Summe Investitionskosten RV:	1.195.940	565.982	655.976	€
3.1.8	Kapitalkosten:	62.458	18.737	24.983	€/a Berechnung siehe Register Kostenzusammenstellung
3.2	Betriebskosten				
3.2.1	technischer Sauerstoff:	4.637	4.637	4.637	€/a techn.-Sauerstoff-Preis 2012: 134,61 €/t (brutto)
3.2.2	O2 Tank Fa. Messer	6.600	6.600	6.500	€/a
3.2.3	Energie:	14.418	14.418	14.418	€/a Strompreis 2012: 18,00 ct/kWh (brutto)
3.2.4	Personal:	22.850	22.850	22.850	€/a Stundensätze 2012: Betriebspersonal: 60,00 €/h Leitung: 97,00 €/h
3.2.5	Instandhaltung:	19.103	19.103	19.103	€/a (Nr. 2.4.4)
3.2.6	Sonstiges (Labor, Öffentlichkeitsarbeit etc.):	8.000	8.000	8.000	€/a
3.2.7	Summe Betriebskosten:	75.609	75.609	75.509	€/a
3.3	Jahreskosten:	138.066	94.346	100.492	€/a Summe Kapital- und Betriebskosten
4.	Bezogene Kosten				
4.1	bezogen auf Einwohnerzahl:	13,32	9,10	9,69	€/(E*a)
4.2	bezogen auf EW _{BSB5,85Perzentil} :	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	€/(E*a)
4.3	bezogen auf EW _{BSB5,Mittelwert} :	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	€/(E*a)
4.4	bezogen auf EW _{CSB85Perzentil} :	7,04	4,81	5,12	€/(E*a)
4.5	bezogen auf EW _{CSB,Mittelwert} :	10,77	7,36	7,84	€/(E*a)
4.6	Kostensteigerung Primärkosten:	20,5	14,0	15,0	%
4.7	Kostensteigerung Gesamtkosten:	14,5	9,9	10,6	%
4.8	Steigerung Energieverbrauch:	16,4	0,0	16,4	%
4.9	bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,080	0,055	0,058	€/m ³
4.10	bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,099	0,068	0,072	€/m ³
4.11	bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,266	0,182	0,194	€/m ³

Zusammenstellung der Investkosten							Fördersatz	60%	Fördersatz	70%	
Gesamtanlage							Investkosten mit Rückerstattung	Förderung	Eigenanteil EGLV	Förderung	Eigenanteil EGLV
Bautechnik						0					
Rohbauarbeiten											
Stahlbau											
Landschaftsbau											
Summe Bautechnik		394.761,95	44%	0	394.762	236.857,17	157.904,78	276.333,37	118.428,59		
M-Technik + E-Technik											
WABAG											
Ozonanlage mit Container											
Summe M-Technik		505.178,28	56%	0	505.178	303.106,97	202.071,31	353.624,80	151.553,48		
E-Technik											
WABAG											
Energietechnik											
PLS-Technik											
Sonstiges											
Summe E-Technik			0%	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00		
Summe Investitionskosten			899.940,23	0,00	899.940,23	539.964,14	359.976,09	629.958,16	269.982,07		
Honorare, Sonstiges											
Honorare etc											
Sonstiges		296.000,00					296.000,00		296.000,00		
Gesamtsumme		1.195.940,23				539.964,14	655.976,09	629.958,16	565.982,07		
Abschreibungskosten											
Summe Bautechnik (Brutto):		394.762,-					157.905,-		118.429,-		
Nutzungsdauer:		30 Jahre					30 Jahre		30 Jahre		
Zinssatz:		3,0%					3,0%		3,0%		
Kapitalw iedergew innungsfaktor:		5,1019%					5,1019%		5,1019%		
Jahreskosten Bautechnik:		20.140,-					8.056,-		6.042,-		
Summe M.-Technik (Brutto):		505.178,-					202.071,-		151.553,-		
Nutzungsdauer:		15 Jahre					15 Jahre		15 Jahre		
Zinssatz:		3,0%					3,0%		3,0%		
Kapitalw iedergew innungsfaktor:		8,3767%					8,3767%		8,3767%		
Jahreskosten M.+E.-Technik:		42.317,-					16.927,-		12.695,-		
Summe E.-Technik (Brutto):		0,-					0,-		0,-		
Nutzungsdauer:		10 Jahre					10 Jahre		10 Jahre		
Zinssatz:		3,0%					3,0%		3,0%		
Kapitalw iedergew innungsfaktor:		11,7231%					11,7231%		11,7231%		
Jahreskosten M.+E.-Technik:		0,-					0,-		0,-		
Summe Abschreibungskosten		62.457,52					24.983,01		18.737,26		

Anhang 7.4

Kostenermittlung

Gesamtbetrachtung Ozonanlage Duisburg Vierlinden

1.	Basisdaten	Kostenbetrachtung			Beschreibung, Bemerkungen
		A	B	C	
1.1	Kläranlage Duisburg Vierlinden				
1.2	Abwassermengen:				
1.2.1	Jahresabwassermenge:	1.500.000	1.500.000	1.500.000	m ³ /a WBD
1.2.2	Jahresschmutzwassermenge:	1.100.000	1.100.000	1.100.000	m ³ /a WBD
1.3	Belastung				
1.3.1	Zulaufbelastung CSB _{Mittelwert} :	2.765	2.765	2.765	kg/d WBD
1.3.2	Einwohnerwert _{CSB;Mittelwert} :	23.042	23.042	23.042	E Auswertung mit 120 g CSB/(E*d)
1.4	Sonstige Bezugsgrößen				
1.4.1	Trinkwassermenge:	1.135.395	1.135.395	1.135.395	m ³ /a Maßstab Abwassergebühr; Schätzung basierend auf Einwohnerzahl und spez. TW-Verbrauch mit 135 l/(E*d)
1.4.2	Einwohnerzahl:	23.042	23.042	23.042	E keine EGW ausgewiesen
2.	Betriebsdaten				
2.1	Ozon (O3)				
2.1.1	Ozon-Dosierung:	5	5	5	g/m3 Produktgaskonzentration ca. 80 g/Nm ³
2.1.2	Trägergasverbrauchs menge O2/O3:	100	100	100	t/a zur Behandlung der Jahresschmutzwassermenge
2.2	Energiedaten				
2.2.1	Ozonerzeugung, Ozoneintrag, Messtechnik	74.460	74.460	74.460	kWh/a
2.2.2	Zulaufpumpwerk Ozonanlage	70.080	70.080	70.080	kWh/a
2.2.3	Summe Energie weitergehende Behandlung:	144.540	144.540	144.540	kWh/a
2.2.4	Strombedarf KA ohne weitergehende Behandlung:	1.700.000	1.700.000	1.700.000	kWh/a Strombezug zzgl. Eigenerzeugung ohne Einspeisung, mit Betrieb Regenbecken!
2.3	Personalaufwand (Ozonanlage):	475	475	444	h/a als Grenzaufwand (= Mehraufwand gegenüber Normalbetrieb)
2.4	Instandhaltung (Ozonanlage)	22.600	22.600	19.000	€/a Berücksichtigung von Wartungsverträgen
3.	Kosten (Bruttokosten)				
3.1	Investitionskosten (gesamte Versuchsanlage)				
3.1.1	Bautechnik:	637.215	637.215	601.215	€
3.1.2	Maschinentechnik:	573.323	573.323	543.323	€
3.1.3	E/MSR-Technik:	379.878	379.878	319.878	€
3.1.4	Nebenkosten:	238.000	238.000	238.000	€
3.1.5	Summe Investitionskosten:	1.828.416	1.828.416	1.702.416	€
3.1.6	Förderung Investitionskosten MKULNV		1.279.891	1.021.450	€ Kostenbetrachtung B: Zuschuss 70 %, Kostenbetrachtung C: Zuschuss 60 % für Anträge ab 2014
3.1.7	Summe Investitionskosten WBD:	1.828.416	548.525	680.966	€
3.1.8	Kapitalkosten:	137.928	41.378	50.618	€/a
3.2	Betriebskosten				
3.2.1	Ozon:	14.029	14.029	14.029	€/a
3.2.2	O2 Tank	7.971	7.971	7.971	€/a
3.2.3	Energie:	24.500	24.500	24.500	€/a
3.2.4	Personal:	18.200	18.200	17.000	€/a Stundensatz Betriebspersonal/Fachkraft: 38,30 €/h
3.2.5	Instandhaltung:	22.600	22.600	19.000	€/a
3.2.6	Sonstiges:	3.500	3.500	3.500	€/a
3.2.7	Summe Betriebskosten:	90.800	90.800	86.000	€/a
3.3	Jahreskosten brutto:	228.728	132.178	136.618	€/a Summe Kapital- und Betriebskosten
4.	Bezogene Kosten				
Gesamt-Jahreskosten brutto					
4.1	bezogen auf Einwohnerzahl:	9,93	5,74	5,93	€/(E*a)
4.2	bezogen auf EW _{CSB;Mittelwert} :	9,93	5,74	5,93	€/(E*a)
4.3	Steigerung Energieverbrauch:	8,5	8,5	8,5	%
4.4	bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,152	0,088	0,091	€/m ³
4.5	bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,208	0,120	0,124	€/m ³
4.6	bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,201	0,116	0,120	€/m ³
Gesamt-Jahreskosten netto					
5.0	Jahreskosten netto:	195.114	113.980	117.519	€/a (ohne 19 % MwSt., Personalkosten netto = brutto)
5.1	bezogen auf Einwohnerzahl:	8,47	4,95	5,10	€/(E*a)
5.2	bezogen auf EW _{CSB;Mittelwert} :	8,47	4,95	5,10	€/(E*a)
5.3	bezogen auf Jahresabwassermenge:	0,130	0,076	0,078	€/m ³
5.4	bezogen auf Jahresschmutzwassermenge:	0,177	0,104	0,107	€/m ³
5.5	bezogen auf Gebührenmaßstab:	0,172	0,100	0,104	€/m ³

Anhang 9

Veranstaltungen und Ereignisse auf den Kläranlagen

Veranstaltungen und Gruppen auf der Kläranlage Bad Sassendorf	Datum
Erfahrungsaustausch mit Bayer HealthCare	10.02.2010
DWA-Nachbarschaftstreffen in Bad Sassendorf	01.10.2010
Erfahrungsaustausch mit ITT Wedeco (Xylem)	05.09.2011
Offizielle Einweihung durch NRW-Umweltminister	22.11.2011
Diverse Pressemitteilungen, Newsletter, Fernsehtermine des Lippeverbandes	
Interne Vorträge auf Verbandsgremien und Mitarbeiterinformation	
Besuch von Vertretern der EAWAG, BAFU und dem Kompetenzzentrum	08.02. - 10.02.2012

Veranstaltungen und Gruppen auf der Kläranlage Schwerte	Datum
Waternet/NL	13.05.2009
Delegation aus der Schweiz	22.07.2010
Einweihung KA Schwerte	06.10.2010
Entsorgungsbetriebe Wiesbaden	29.06.2011
Stadtwerke Schwerte	07.07.2011
Summer School der Uni Duisburg-Essen	21.07.2011
Fachhochschule Aachen	14.11.2011
Besuch von Vertretern der EAWAG, BAFU und dem Kompetenzzentrum	08.02. - 10.02.2012
Besuch der TU Berlin auf der HtK Neuss und der KA Schwerte	24.02.2012
"Dr. Takao Murakami Executive Director Japan Sewage Works Agency und Visiting Professor Research Center for Water Environment Technology Graduate School of Engineering, Tokyo"	13.03.2012
Statusgespräch Mikroverunreinigungen von BDEW und UBA	18.06.2012
Besuch Uni Frankfurt	12. 07.2012
Besuch der Uni de Waterschappen aus Holland	13.07.2012
Besuch SYVAB, Ing.-Büro Ramböll aus Schweden	19.09.2012
Summer School der Uni Duisburg-Essen	04.10.2012
Besuch der Universität der Bundeswehr München	09.10.2012

Besuch der dänischen Delegation	26.04.2012
Besuch Prof. Firk mit 15 Studenten	21.05.2012
Studentenexkursion der RWTH Aachen im Fach „Weitergehende Abwasserreinigung“	SS 2012
Besucherguppe FH Oldenburg	12.11.2012
Delegation der TU Wien	09.04.2013
Delegation der TU Berlin und der Berliner Wasserbetriebe	19.04.2013

Veranstaltungen und Gruppen auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden	Datum
Offizielle Eröffnung und Einweihung der Ozonanlage, Erstellen von Postern und eines Flyers, Vortrag von Herr Dr. Herbst	14.10.2011
MKULNV AG Abwasserbehandlung, Vertreter verschiedener Bezirksregierungen; Besuch und Führung auf der Anlage in Duisburg-Vierlinden	25.10.2011
Besuch von Fachleuten und Interessierten aus der Schweiz auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden, Vortrag von Herr Dr. Herbst	10.02.2012
Ortstermin zur Besichtigung der Anlage für die Projektpartner des TP 6 und weitere projektinteressierte Fachleute	15.02.2012
Besuch von Fachleuten und Interessierten aus Dänemark auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden, Vortrag von Herr Dr. Herbst	27.04.2012
Besuch der Universität der Bundeswehr München	17.10.2012
Delegation der TU Wien	08.04.2013
Besuch von Fachleuten und Interessierten des Leibnitz-Institutes für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung (IPK) sowie den Firmen Medizin- und Labortechnik Engineering GmbH (MLE) Dresden, quo data GmbH Dresden und new diagnostics GmbH Freising	13.05.2013
Ortstermin zur Besichtigung der Anlage und Fachgespräch, Vertreter des Gemeindebandes ARA Thunersee (Schweiz)	18.06.2013

Externe Berichterstattung und sonstige Ereignisse

Ereignis	Datum
Gründung des „Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW“ durch das MKULNV	14.03.2012
Tagung der Grontmij Arbeitsgemeinschaft „New Technologies“	11.- 12.10.2012
Datenweitergabe, bezüglich der Kläranlage Duisburg Vierlinden, an die Universität der Bundeswehr München zur Bestandsanalyse der 4. Reinigungsstufe im Forschungsprojekt „Elimination anthropogener Spurenstoffe“	09.11.2012
WDR5 "Leonardo" zu Besuch auf der KA Schwerte	04.10.2012
Ergebnisbereitstellung für den DWA Arbeitsbericht „Spurenstoffe“	
Joachim Wille, Redakteur Frankfurter Rundschau recherchiert für Artikel in "Bild der Wissenschaft" 3/2012: "Das Ringen ums letzte Prozent"	24.10.2011
Fernsehteam des WDR Dortmund (Lokalzeit Studio Dortmund in WDR 3) auf der KA Schwerte	05.04.2013

Fachzeitschriften und Vorträge bei Fachveranstaltungen

Verfasser	Titel	Vortrag: Datum, Anlass, Ort	erschienen/ veröffentlicht in
Grünebaum, T. Evers, P. Klopp, R. Schmitt, F. Jardin, N.	Spurenstoffe aus Kläranlagen und ihre Bedeutung für die Ruhr	27. Mai 2008 8. IFWW-Kolloquium, Haltern "Hygiene in der Wasserwirtschaft"	Internet IFWW
Bode, H. Grünebaum, T. Klopp, R. Jardin, N. (Vortragender)	Spurenstoffe - Eintragspfade, Bewertung und Maßnahmen aus Sicht des Ruhrverbandes als Betreiber	18./19. März 2009 Neue Herausforderungen an die Wassergütwirtschaft Tagung der TU Wien in Wien	Wiener Mitteilungen, Band 212, S. 51 - 74 (Vortrag Jardin)
Bode, H. Grünebaum, T. Klopp, R.	Bewertung der Spurenstoffsituation in der Ruhr aus Sicht der Abwasserbeseitigung	18. - 20.03.2009 42. Essener Tagung, Aachen	GWA-Schriftenreihe, Nr. 217 ISBN 978-3-938996-23-2 S. 11/1 - 11/16
Herbst, H. Ante, S.	Umsetzung innovativer Techniken zur Abwasser- und Schlammbehandlung	18. - 20.03.2009 42. Essener Tagung, Aachen	Vortrag auf dem Technologieforum
Grünebaum, T. Enxing, K. Jardin, N. Rath, L. Sadowski, A.	Veranlassung und Zielstellung der weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Schwerte des Ruhrverbandes	1. September 2009 27. Bochumer Workshop Siedlungswasserwirtschaft	Schriftenreihe SIWAWI RUB Nr. 57, ISSN 0178-0980, S. 119-144
Grünebaum, T. Enxing, K. Jardin, N. Rath, L. Sadowski, A.	Implementierung von Verfahren zur weitergehenden Spurenstoffelimination auf der KA Schwerte des Ruhrverbandes (s.a. 153.)	9. September 2009 21. Kolloquium zur Abwasserwirtschaft, TU Hamburg-Harburg	Tagungsband (Vortrag Rath)
Grünebaum, T. Enxing, K. Jardin, N. Rath, L. Sadowski, A.	Spurenstoffelimination durch Ozonierung und Aktivkohleadoption: Planung und Bau der großtechnischen Versuchsanlage auf der KA Schwerte	23./24. September 2009 10. Kölner Kanal- und Kläranlagen-Kolloquium im Maternushaus in Köln	Aachener Schriften zur Stadtentwässerung, Band 13, ISBN Nr. 978-3-938996-06-5, S. 18/1 - 18/17
Grünebaum, T.	Spurenstoffe - Aktueller Stand der Aktivitäten des Ruhrverbandes	29.09.2009 AWWR-Ausschuss Wassergewinnung in Meschede	Vortrag
Grünebaum, T. Jardin, N. Schmitt, F.	Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen: Notwendigkeit und Möglichkeiten	11. März 2010 23. Mülheimer Wassertechnisches Seminar im Aquatorium der RWW, Mülheim	Internet IWW
Grünebaum, T. Evers, P.	Erfahrungen aus Planung und Bau einer Ozonierungs- und Pulveraktivkohleanlage auf der Kläranlage Schwerte	17. - 19. März 2010 43. ESSENER TAGUNG Messe Essen	GWA-Schriftenreihe, Nr. 220; ISBN 978-3-938996-26-3, S. 29/1 - 29/16

Bode, H. Grünebaum, T. Klopp, R.	Anthropogene Spurenstoffe aus Kläranlagen Teil 1: Herausforderungen für die Wasserwirtschaft in Zusammenarbeit mit anderen Disziplinen"		KA Korrespondenz Abwasser Abfall 2/10, 57. Jahrgang Nr. 2, Febr. 2010, S. 138-144, ISSN 1866-0029
Grünebaum, T.	Mikroschadstoffe in der aquatischen Umwelt, Fachkolloquium des MUNLV NRW am 21.10.2009 in Berlin		KA Korrespondenz Abwasser Abfall 2/10, 57. Jahrgang Nr. 2, Febr. 2010, S. 120-123, ISSN 1866-0029 und KW Korrespondenz Wasserwirtschaft 2/10, 3. Jahrgang Nr. 2, Febr. 2010, S. 69-72, ISSN 1865-9926 sowie in Tagungsbericht
Bode, H. Grünebaum, T. Klopp, R.	Anthropogene Spurenstoffe aus Kläranlagen Teil 2: Maßnahmen bei der Abwasserbehandlung - Möglichkeiten, Notwendigkeiten und Voraussetzungen		KA Korrespondenz Abwasser Abfall 3/10, S. 240-244, 57. Jahrgang Nr. 3, März 2010, ISSN 1866-0029
Grünebaum, T. Nafo, I.	Large-Scale Investigations on Micropollutants Removal in Municipal Wastewater Treatment Plants	15.-16. April 2010 Workshop an Detection and Elimination of Organic Micropollution for Improved Protection of the Aquatic Environment, Tsinghua University, Beijing/China	Internet (Vortrag Nafo)
Grünebaum, T.	Das Problem der Mikroverunreinigungen im Wasser und mögliche Lösungsansätze		"Städte- und Gemeinderat", Heft 5/2010, Verbandszeitschrift von Städte- und Gemeindebund NRW
Türk, J.		06.04.2011 Workshop des IGF-Projektes 'Oxidationsnebenprodukte' IUTA, Duisburg	Vortrag
Enxing, K.; Grünebaum, T.; Lorenz, G. Thöle, D	Betriebserfahrungen mit der weitergehenden Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser auf der Kläranlage Schwerte	31.8.2011 23. Hamburger Kolloquiums zur Abwasserwirtschaft, Hamburg	Tagungsband ISBN 978-3-942768-02-3
Grünebaum, T. Jardin, N. Thöle, D.	Lage-Scale Treatment of Micropollutants at Schwerte WWTP of Ruhrverband	04. - 08.09.2011 IWA LWWTP in Budapest	(Vortrag Jardin)
Grünebaum, T.	Elimination of micropollutants in municipal WWTP Projects in NRW, Posterpräsentation	11.04.2011 Deutsch-niederländischer Workshop "New approaches of emission reduction measures for emerging compounds in wastewater, Maritim-Hotel, Düsseldorf	Posterpräsentation

Grünebaum, T.	Mikroschadstoffelimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen	12. April 2011 1. Fachgespräch "Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen", Düsseldorf, Rheinterrassen	Tagungsunterlagen
Grünebaum, T. Jagemann, P.	Mikroverunreinigungen im Wasserkreislauf – Problemrelevanz und Perspektiven für Essen aus Sicht der Abwasserentsorgung	13.09.2011 17. Sitzung des Ausschusses für Umwelt, Verbraucherschutz, Grün und Gruga der Stadt Essen in Essen	Tagungsunterlagen (Präsentationsfolien)
Herbst, H.	Spurenstoffelimination im Wasser	24.10.2011 Jahresveranstaltung des Cluster Umwelttechnologien.NRW in Köln	Vortrag
Lübken, M. Gehring, T. Grünebaum, T. Janzen, M. Wichern, M.	Simulative Evaluierung unterschiedlicher Steuerungsstrategien des Rezirkulationsbetriebes der KA Schwerte bei Pulveraktivkohledosierung zur Spurenstoffelimination	25./26.10.2011 DWA/VDI-Tagung "Mess- u. Regeltechnik in abwassertechnischen Anlagen", Fulda	Vortrag und Tagungsunterlagen
Herbst, H. Kauffmann, M. Türk, J. Launer M.	Abwasserozonierung Kläranlage Duisburg Vierlinden Auslegung, Bau und erste Betriebsergebnisse	14.11.2011 Karlsruher Flockungstage in Karlsruhe	Vortrag und Tagungsband
Türk, J.	Elimination of micro pollutants from the water cycle: Chemical and toxicological evaluation of advanced oxidation processes	11.01.2012 GeoEnviron Seminar der Eberhard Karls Universität in Tübingen	Vortrag
Launer, M. Fahlenkamp, H. Ehrhard, P.	CFD Simulation eines Ozonierungsreaktors zur Elimination von Arzneimittelrückständen aus kommunalen Kläranlagenabläufen	15.03.2012 ProcessNet-Jahrestreffen der Fachgruppen Mehrphasenströmungen und Mischvorgänge in Weimar	Vortrag und Poster
Jagemann, P. Lyko, S. Herbst, H. Türk J.	Ergebnisse der großtechnischen Versuche zur Entfernung von Mikroverunreinigungen auf den Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden	16.03.2012 Essener Tagung	Vortrag und Tagungsband
	Spurenstoffentfernung mittels Pulveraktivkohle und Ozonierung – Großtechnische Erfahrungen auf der Kläranlage Schwerte	23.03.2012 Erfahrungsaustausch Aktivkohle zur weitergehenden Abwasserreinigung in Berlin	
Herbst, H.		29.03.2012 Projektworkshops zum IGF-FV „EPASGO“ in Gattersleben	Vortrag

<u>Tuerk, J</u> Börgers, A. Launer, M. Herbst, H.	Full scale application of two ozone injection systems for the removal of micro pollutants at the waste water treatment plant Duisburg-Vierlinden	07.-09.05.2012 Advanced Oxidation Processes Konferenz (AOP 6) in Goslar	Vortrag und Poster
<u>Launer, M.</u> Lyko, S. Fahlenkamp. Jagemann, P. Ehrhard, P.	Application of CFD simulation for process optimization at a full-scale ozonation plant for the removal of micropollutants from secondary effluent	07.-09.05.2012 Advanced Oxidation Processes Konferenz (AOP 6) in Goslar	Vortrag
<u>Türk, J.</u> Börgers, A. Lyko, S. Jagemann, P. Launer, M. Gebhardt, W. Pinnekamp, J. Klopp, R. Herbst, H.	Elimination von Spurenstoffen mittels Ozonierung im großtechnischen Maßstab an den Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden	14.-16.05.2012 Jahrestagung „Wasser 2012“ der Wasserchemischen Gesellschaft in Neu-Ulm	Poster
<u>Keysers, C.</u> Grünebaum, T. Türk, J. Thöle, D. Gebhardt, W. Klopp, R. Pinnekamp, J.	Weitergehende Spurenstoffelimination mittels dynamischer Rezirkulation auf der Kläranlage Schwerte	14.-16.05.2012 Jahrestagung „Wasser 2012“ der Wasserchemischen Gesellschaft in Neu-Ulm	Vortrag und Tagungsunterlagen
Grünebaum, T., Herbst, H. Keysers, C. Lyko, S. Türk, J.	Mikroschadstoffelimination mit Ozon: Beispiele für Kläranlagen: Bewertung - Maßnahmen - Kosten	21.06.2012 2. Fachsymposium Mikroschadstoffe.NRW in Düsseldorf:	Vortrag und Tagungsunterlagen
<u>Keysers, C.</u> Grünebaum, T. Herbst, H. Lyko, S. Türk, J.	Großtechnische Betriebserfahrungen mit der Anwendung der Ozonierung	18.10.2012 Kölner Kanal Kolloquium	Vortrag und Tagungsband
<u>Grünebaum, T.</u> Herbst, H. Launer, M. Lyko, S. Türk, J.	Möglichkeiten der Eliminierung bei der (kommunalen) Abwasserreinigung	23.10.2012 Fachsymposium „Mikroschadstoffe in Rheinland-Pfalz“ in Mainz	Vortrag
Türk, J., Bester, K., Börgers, A., Dopp, E., Eschke, H.-D., Freihoff, S., Gebhardt, W., Gehrmann, L., Grünebaum, T., Herbst, H., Klopp, R., Kowal, S., Kunze, G., Lyko, S., Portner, C., Richard, J., Schmidt, T.C., Teutenberg, T., Will, J.	Instrumentelle und wirkungsbezogene Analytik beim Abbau von Spurenstoffen mittels Ozon	13.11.2012 9. Langenauer Wasserforum (LWF 2012) - Von der Probennahme über die Probenvorbereitung bis zur Massenspektrometrie	Vortrag
Lübken, M., Gehring, T. Grünebaum, T. Janzen, M. Wichern, M.:	Stand und Entwicklungen der Spurenstoffelimination	28.11.2012, Erfahrungsaustausch der Gewässerschutzbeauftragten in Fulda	Tagungsunterlagen

Launer, M. Fahlenkamp, H. Ehrhard, P.	CFD-Simulation of Ozone Reactors for the Elimination of Micropollutants from Municipal Wastewater Effluent	25.-29.11.2012 8th European Congress of Chemical Engineering (ECCE) in Berlin	Poster
Grünebaum, T.	Mikroschadstoffe - Möglichkeiten der Elimination bei der kommunalen Abwasserreinigung	07.02.2013 Fortbildung Betriebspersonal für Kläranlagen, Betreuer/Obeutetag 2013 des DWA-Landesverbandes Hessen/Rheinland-Pfalz/Saarland in Bad Münster am Stein	Internet
Grünebaum, T. Klopp, R. Thöle, D.	Mikroverunreinigungen in der Ruhr – Eintragspfade und technische Möglichkeiten auf Kläranlagen	18.04.2013 12 Ruhrverbands-Forum in Essen	
Keysers, C. Grünebaum, T. Thöle, D. Lübken, M. Türk, J. Gehring, T. Pinnekamp, J. Wichern, M.	Weitergehende Spurenstoffelimination mittels dynamischer Rezirkulation auf der Kläranlage Schwerte		gwf wasser abwasser Ausgabe 04 2013; 154. Jahrgang 2013, Seite 486-492
Tuerk, J. Lyko, S. Launer, M. Boergers, A. Jagemann, P. Herbst, H.	Removal of micropollutants by full scale ozonation at the waste water treatment plants Bad Sassendorf and Duisburg-Vierlinden	24.04.2013 IOA ³ - International Conference EA3G 2013. Ozone and Related Oxidants in: Safe water along its cycle in Berlin	Vortrag
Grünebaum, T. Rath, L. Thöle, D.	Weitergehende Spurenstoffelimination in der Praxis kommunaler Kläranlagen	29. Mai 2013 13. IFWW-Fachkolloquium in Haltern	Vortrag
Keysers, C. Grünebaum, T. Thöle, D. Pinnekamp, J.	Adsorptive and oxidative elimination of micropollutants by the operation of "dynamic recirculation" at Schwerte wastewater treatment plant	16.-20.06.2013 8th IWA Micropol & Ecohazard, Zürich.	Vortrag und Tagungsunterlagen
Gehrmann, L. Pham, T.M.H. Portner, C. Giersberg, M. Kunze, G. Tuerk, J.	Photometric and amperometric determination of estrogen activity in wastewater samples after ozonisation using Arxula adenivorans yeast cell systems	16.-20.06.2013 8th IWA Micropol & Ecohazard, Zürich	Vortrag und Tagungsunterlagen