

UNISENSOR Sensorsysteme GmbH

**Online-Erfassung von Spurenstoffen
im Ablauf von Klärwerken
zur Regelung entsprechender Schadstoff-Eliminierungsprozesse
für die vierte Reinigungsstufe**

Abschlussbericht über ein Entwicklungs-/Forschungsvorhaben
gefördert unter dem Az: 33269/01-21
Deutsche Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr. Gunther Krieg, Marc Vollmer (Unisensor)
Dr. Oliver Happel, Frieder Junginger, Maximilian Pauli (TZW)
Prof. Dr. Jan Hoinkis, Dr. Saadia Ilhem Bouhadjar (HsKA)

März 2017

**Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	33269/01-21	Referat	Fördersumme	119.000,00 €
----	--------------------	---------	-------------	---------------------

Antragstitel **Online-Erfassung von Spurenstoffen im Ablauf von Klärwerken zur Regelung entsprechender Schadstoff-Eliminierungsprozesse für die vierte Reinigungsstufe**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
9 Monate	01.07.2016	01.03.2017	

Zwischenberichte	31.07.2016
------------------	------------

Bewilligungsempfänger	UNISENSOR Sensorsysteme GmbH Am Sandfeld 11 76149 Karlsruhe	Tel:	0721/97884-0
		Fax:	0721/97884-44
		Projektleitung	Prof. Dr. Gunther Krieg
		Bearbeiter	Marc Vollmer

Kooperationspartner DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW)
Hochschule für Technik und Wirtschaft Karlsruhe (HsKA)

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Zur erfolgreichen Durchführung einer Online-Erfassung von organischen Indikatorsubstanzen in geklärtem Abwasser mit darauf aufbauendem Regelkreis für die Pulverkohle- bzw. Ozondosierung waren sowohl analytische als auch regeltechnische Aufgaben zu lösen.

In diesem Vorprojekt sollten neun ausgewählten Indikatorsubstanzen auf ihre Detektierbarkeit mit dem Online-Sensorsystem hin untersucht werden. Da Substanzen im neutralen pH-Bereich teilweise in geladener Form vorliegen, waren bei der automatisierten Probenvorbereitung auch Destillationsvorgänge mit veränderten pH-Werten durch Zugabe von Hilfsreagenzien (d.h. Säure, Lauge) durchzuführen, um die Flüchtigkeit einiger Substanzen zu erhöhen.

Die Güte der Detektion ist eine Kombination aus Sensitivität und Selektivität. Für beide Kategorien sollten im Vorprojekt entsprechende Experimente mit den Indikatorsubstanzen durchgeführt werden (d.h. Kalibrierung aus verschiedenen Wassermatrizes, Bestimmung der Selektivitätseinbußen durch Querempfindlichkeiten). An dieser Stelle war auch die von UNISENSOR entwickelte Auswertesoftware mit einzubeziehen, die durch intelligente Algorithmen eine spektrale Entfaltung der sich überlappenden Absorptionsspektren erreicht.

Zur Absicherung der Zukunftschancen des resultierenden Produktes war vorgesehen, eine Markt-Analyse an Beispielen von Klärwerken in Baden-Württemberg und der Schweiz durchzuführen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Vorhaben wurden nach der Auswahl geeigneter Spurenstoffe, die mit erhöhten Gehalten im Abwasser vorkommen, Laborversuche zur Adsorption an Aktivkohle durchgeführt. Hierzu wurden Adsorptionsisothermen an Pulveraktivkohle aufgenommen. Weiterhin wurden in einem Aktivkohle-Kleinfiltertest mit gekörnter Kohle Durchbruchkurven erhalten, die eine weitere Stoffbewertung in Bezug auf die Eliminierbarkeit der Verbindungen in der vierten Reinigungsstufe zulassen.

Ferner wurde mittels Destillationsversuchen geprüft, inwieweit sich die ausgewählten Verbindungen mit dieser Probenvorbereitungstechnik analysieren lassen. Hierzu wurden dotierte Trinkwasserproben untersucht und anschließend die erhaltenen Fraktionen und Vorlagen mittels etablierter Laboranalytik quantitativ untersucht.

Die spektralen Eigenschaften der ausgewählten Verbindungen im UV-Bereich wurden mit definierten Standards spektroskopiert. Hierzu wurden Absorptionsspektren der Reinsubstanzen und von Mischungen aufgenommen und anschließend über eine Software ausgewertet, die anhand charakteristischer Kurvenformen eine Entmischung der Spektren erzielt.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden wichtige anthropogene Spurenstoffe ausgewählt, die u.a. in erhöhten Gehalten im Abwasser zu finden sind. Die Auswahl deckte zudem Stoffe aus verschiedenen Stoffgruppen ab (Pharmazeutika, Industriechemikalien, Pflanzenschutzmittel, Duftstoffe).

Anhand der Adsorptionsisothermen und Durchbruchkurven wurde eine Datenbasis geschaffen, über die die Eliminierbarkeit der Verbindungen in einer adsorptiven Stufe eingeordnet werden kann (z.B. gut, mäßig und schlecht adsorbierbar). Die Eliminierbarkeit von Wasserkontaminanten, die nicht über das Online-Sensorsystem erfassbar sind, kann anhand ähnlicher Adsorptionscharakteristika indirekt über Verbindungen erfasst werden, die der gleichen Gruppe zuzuordnen sind (Indikatorsubstanzen).

Bei den Versuchen zur Destillation als Probenvorbereitungstechnik hat sich gezeigt, dass einige der ausgewählten Verbindungen mit dem Verfahren kompatibel sind. Besonders ein pH-Wert der Probe hat teilweise zu signifikant höheren Wiederfindungsraten geführt. Weiterhin konnte experimentell gezeigt werden, dass über die Nutzung von speziellen Destillatfraktionen eine deutliche Signalerhöhung erzielt wird. Über beide Parameter (pH-Wert, Destillatfraktion) kann die Wiederfindung einiger Substanzen deutlich verbessert werden.

Zur Detektion wird im Online-Sensor die UV-Absorption der Verbindungen ausgenutzt. Zur Schaffung einer vergleichbaren Datenbasis wurden von den ausgewählten Verbindungen Absorptionsspektren unter einheitlichen Bedingungen aufgenommen. Alle Kontaminanten zeigten gute Absorptionswerte und substanzspezifische Kurvenformen. Über beide Parameter wird die Sensitivität und Selektivität der Methode bestimmt.

Anhand der ausgewählten Verbindungen ist es gelungen, eine Gruppe von Stoffen ausfindig zu machen, die wesentliche Eigenschaften aufweisen, die für das Regelkonzept einer vierten Reinigungsstufe nötig sind. Sie kommen im Abwasser im unteren µg/L-Bereich vor, besitzen eine mittlere Adsorption an Kohle, sind destillierbar und zeigen charakteristische Absorptionsspektren. Solche Substanzen können als Indikatorsubstanzen angesehen werden, da sie eine Verknüpfung zwischen der Adsorption an Kohle und der Detektion mit dem Online-Sensorsystem herstellen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Zur Projektlaufzeit wurde in einem einseitigen Beitrag (TZW-News) des DVGW-Technologiezentrums Wasser auf das Vorprojekt und sein Inhalt hingewiesen. Diesen Flyer erhalten die Kunden des TZW, die alle im Bereich der Wasseraufbereitung beschäftigt sind.

Fazit

Bereits die Ergebnisse dieses Vorprojektes haben klar gezeigt, dass die Messung und Regelung einer Gruppe von 6 Kontaminanten (Indikatorsubstanzen) mit dem neuen Online-System ORGANOTRACE möglich ist. Als nächster Schritt ist die Systemerprobung im Zu- und Ablauf von Stufe 4 der Klärwerke in Mann-heim und Karlsruhe unter Einsatz von Aktivkohlestaub unter realen Bedingungen vorgesehen.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	5
2	Verzeichnis der Tabellen, Abbildungen und Abkürzungen	6
2.1	Verzeichnis der Abbildungen	6
2.2	Verzeichnis der Tabellen	6
2.3	Abkürzungsverzeichnis	7
3	Zusammenfassung	8
4	Einleitung	10
5	Hauptteil	13
5.1	Auswahl der Indikatorsubstanzen.....	13
5.2	Adsorption organischer Verbindungen an Pulverkohle.....	15
5.2.1	Ergebnisse der Adsorptions-Isothermen	16
5.2.2	Durchbruchskurven im Kleinfiltertest.....	21
5.2.3	Grundlagen eines Regelkonzepts	28
5.3	Analysierbarkeit von Indikatorsubstanzen	30
5.3.1	UV-Spektren der Indikatorsubstanzen	30
5.3.2	Destillierbarkeit der Indikatorsubstanzen.....	31
5.4	Kalibrierung und Querempfindlichkeiten.....	34
5.4.1	Kalibrierung von Mecoprop und Diclofenac	34
5.4.2	Querempfindlichkeiten.....	35
5.5	Derzeitiger Stand des Funktionsmusters ORGANOTRACE	38
5.6	Marktsituation und Kostenkalkulation	40
6	Anhang	46
6.1	Ausgewählte Verbindungen	46
6.2	Daten zu Kohleversuchen.....	52
7	Literaturverzeichnis.....	54

2 Verzeichnis der Tabellen, Abbildungen und Abkürzungen

2.1 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1 Schema zur Einordnung und Auswahl von Substanzen	14
Abbildung 2 Überkopfschüttler zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen	18
Abbildung 3 Im Projekt erhaltene Adsorptionsisothermen an der Pulverkohle Norit SAE super	18
Abbildung 4 Vielfache der aufzuwendenden Pulverkohle (w/w) für eine 90%ige Stoffentfernung.....	20
Abbildung 5 Schematischer Aufbau der Kleinfiltertest-Laboranlage	22
Abbildung 6 Kleinfiltertest: Säulen mit Aktivkohle	22
Abbildung 7 Kleinfiltertest: Zahnradpumpen (links) und Autosampler (rechts).....	23
Abbildung 8 Im Projekt ermittelte Durchbruchskurven.....	25
Abbildung 9 Durchbruchskurven von polaren Pestiziden und Pestizidmetaboliten (entnommen aus: HAIST-GULDE, 2012)	26
Abbildung 10 Durchbruchskurven von polaren Pestiziden und Pestizidmetaboliten (entnommen aus: HAIST-GULDE, 2012)	27
Abbildung 13 Durchbruchskurven von künstlichen Süßstoffen und weiteren Substanzen (entnommen aus: SCHEURER, 2010).....	27
Abbildung 12 Durchbruchskurven akut toxischer Verbindungen (entnommen aus: HAPPEL, 2013) ...	28
Abbildung 13 UV-Spektren der untersuchten Indikatorsubstanzen (Teil A).....	30
Abbildung 14 UV-Spektren der untersuchten Indikatorsubstanzen (Teil B).....	31
Abbildung 15 Laboraufbau der Destillationsapparatur zur Bestimmung der Wiederfindung	31
Abbildung 16 Automatisierte Destillationsapparatur	32
Abbildung 17 Vergleich der Effizienz der Destillation von Diclofenac, Benzotriazol und Mecoprop der Konzentration von jeweils 1 µg/L in Trinkwasser. Links: Destillation von 50 mL in einem Schritt. Mitte: Destillation der ersten 20 mL. Halbrechts: Destillation von weiteren 20 mL. Rechts: Destillation von weiteren 20 mL nach (20 + 20) mL.....	33
Abbildung 18 Vergleich zwischen Messwerten (Ordinate) und Kalibrierwerten (Abszisse) von Mecoprop aus Destillat-Matrix im Bereich bis 10 mg/L	34
Abbildung 19 Vergleich zwischen Messwerten (Ordinate) und Kalibrierwerten (Abszisse) von Diclofenac aus Destillat-Matrix im Bereich bis 10 mg/L.....	35
Abbildung 20 Einzelstoff- und Mischspektren von Diclofenac und Mecoprop.....	36
Abbildung 21 Aktueller Aufbau des Funktionsmusters ORGANOTRACE.....	38
Abbildung 22 aktueller ORGANOTRACE-Aufbau im Detail.....	39
Abbildung 23 Kostenstruktur für die PAK-Adsorption in der Kläranlage Sindelfingen [2].....	40
Abbildung 24 Typische Massenbilanz für die Herstellung von Aktivkoks [3].....	41
Abbildung 25 Aufteilung des Energiebedarfs auf einer Kläranlage bei einer Ozonung	43
Abbildung 26 Kläranlagen mit 4. Reinigungsstufe in Baden-Württemberg [7].....	44

2.2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1 Verwendete Einzelsubstanzen und deren Substanzgruppen	15
Tabelle 2 Experimentelle Bedingungen zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen.....	17

<i>Tabelle 3 Zusammenfassende Ergebnisse aus den Adsorptions-Isothermen.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabelle 4 Experimentelle Bedingungen zur Durchführung von Aktivkohle-Kleinfiltertests.....</i>	<i>24</i>
<i>Tabelle 5 Bewertungsgrundlage des Aktivkohle-Kleinfiltertests bei der Trinkwassergewinnung.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabelle 6 Bewertung der im Projekt untersuchten Stoffe im Kleinfiltertest.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabelle 7 Auswahl der Leitsubstanzen mit messbarer Konzentration nach der Destillation.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabelle 8 Test der Querempfindlichkeiten anhand des Stoffpaares Mecoprop und Diclofenac.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 9 (Anhang) Übersicht über die im Vorhaben ausgewählten</i>	<i>46</i>
<i>Tabelle 10 (Anhang) Rohdaten zur Adsorptionsisotherme – Bezafibrat.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabelle 11 (Anhang) Rohdaten zum Kleinfiltertest – Bezafibrat</i>	<i>53</i>

2.3 Abkürzungsverzeichnis

KFT	Aktivkohle Kleinfiltertest zur Generierung von Durchbruchkurven
UV-Vis	Ultraviolett-Visible (Sichtbar)
pH	Wasserstoffionenkonzentration als neg. dekadischer Logarithmus
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient (filtrierte Proben)
SSK	Spektraler Sorptionskoeffizient (nicht-filtrierte Proben)
TOC	Total Organic Carbon = gesamter gelöster Kohlenstoff
NOM	Natural Organic Matter = im Wasser gelöste natürliche org. Verbindungen
PLS	partial least squares

3 Zusammenfassung

In einem Förderantrag an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) wurde Ende 2015 von einem Entwicklungsteam, bestehend aus der UNISENSOR GmbH Karlsruhe, des DVGW-Technologiezentrums Wasser Karlsruhe (TZW) und der Hochschule Karlsruhe - Technik und Wirtschaft (HsKA) ein Entwicklungs-/Forschungsprojekt vorgeschlagen, das die Online-Messung und -Regelung von anthropogenen Schadstoffen in der vierten Reinigungsstufe von Klärwerken ermöglichen soll, um eine Reduktion der Schadstoffkonzentrationen im Klärwerksauslauf zu erreichen. Zur Reduktion der Schadstoffe wird die Adsorption an Aktivkohle-Staub bzw. alternativ die Stoffumwandlung durch chemische Reaktion mit Ozon eingesetzt. Um die grundsätzlichen physikalischen/chemischen Probleme in einer experimentellen Machbarkeitsstudie zu untersuchen, wurde von der DBU vorgeschlagen, zur eingehenden Klärung der Sachverhalte ein Vorprojekt durchzuführen (AZ 33269/01-21).

Im Vorhaben wurden nach der Auswahl geeigneter Spurenstoffe, die mit erhöhten Gehalten im Abwasser vorkommen, Laborversuche zur Adsorption an Aktivkohle durchgeführt. Anhand der Adsorptionsisothermen und Durchbruchkurven wurde eine Datenbasis geschaffen, über die die Eliminierbarkeit der Verbindungen in einer adsorptiven Stufe eingeordnet werden kann (z.B. gut, mäßig und schlecht adsorbierbar). Die Eliminierbarkeit von Wasserkontaminanten, die nicht über das Online-Sensorsystem erfassbar sind, kann anhand ähnlicher Adsorptionscharakteristika indirekt über Verbindungen erfasst werden, die der gleichen Gruppe zuzuordnen sind (Indikatorsubstanzen).

Weiterhin wurde mittels Destillationsversuchen geprüft, inwieweit sich die ausgewählten Verbindungen mit dieser Probenvorbereitungstechnik behandeln lassen. Hierzu wurden dotierte Trinkwasserproben destilliert und untersucht sowie anschließend die erhaltenen Fraktionen und Vorlagen mittels etablierter Laboranalytik quantitativ analysiert. Bei den Versuchen zur Destillation als Probenvorbereitungstechnik hat sich gezeigt, dass einige der ausgewählten Verbindungen eine Flüchtigkeit aufweisen und sich das Verfahren somit für diese Anwendung eignet. Besonders ein niedriger pH-Wert (ca. $\text{pH} = 3$) der Probe hat auf Grund der Protonierung der organischen Verbindung teilweise zu signifikant höheren Wiederfindungsraten geführt. Weiterhin konnte experimentell gezeigt werden, dass über die Nutzung von speziellen Destillatfraktionen eine deutliche Signalerhöhung erzielbar ist. Über beide Parameter (pH-Wert, Destillatfraktion) kann die Wiederfindung einiger Substanzen also deutlich gesteigert werden.

Die spektralen Eigenschaften der ausgewählten Verbindungen im UV-Bereich wurden mit definierten Standards untersucht. Hierzu wurden Absorptionsspektren der Reinsubstanzen und von Mischungen aufgenommen und anschließend über eine Software ausgewertet, die anhand charakteristischer Kurvenformen eine Entmischung der Spektren erzielt.

Aus den Experimenten des Vorprojektes zur Destillation und den erreichten stoffspezifischen Nachweisgrenzen konnten sechs Indikatorsubstanzen mit der UV-Spektroskopie ermittelt werden, welche in einem Feldversuch in der vierten Reinigungsstufe im Klärwerk Mannheim mit dem Messsystem *ORGANOTRACE* online erstmalig unter realen Bedingungen erfasst werden sollen. Die Indikatorsubstanzen sind Diclofenac und Ibuprofen (Schmerzmittel), Ethinylestradiol (Hormon), Mecoprop (Herbizid), Galaxolide (Duftstoff), Benzotriazol

(Korrosionsschutzmittel). Die Online-Messungen werden sowohl am Zulauf als auch am Auslauf der vierten Reinigungsstufe erfolgen. Die geplanten Entwicklungsschritte und Arbeitspakete zu diesem Vorhaben können dem Förderantrag vom 24.03.2017 entnommen werden.

Die Ergebnisse der experimentellen Machbarkeitsstudie zeigen, dass die geplanten Entwicklungen und die realen Testphasen an Klärwerken zu einem großen Fortschritt auf dem Gebiet der Reduktion von pharmazeutischen Schadstoffen im Auslauf von der vierten Reinigungsstufe führen werden.

4 Einleitung

Ein großes und sehr wichtiges Thema in unserer modernen Zeit ist die Belastung des Abwassers mit anthropogenen Spurenstoffen. Z.B. gibt es einen signifikanten Eintrag von Pharmazeutika in Klärwerke. Hierzu können Antibiotika, Schmerzmittel, Hormone, Lipidsenker, Röntgenkontrastmittel, etc. gezählt werden.

Ferner sind auch einige Pflanzenschutzmittel, Wasch- und Reinigungsmittel und Industriechemikalien zu betrachten.

Da die Gefahr besteht, dass Spuren dieser Stoffe über das Oberflächenwasser und die Uferfiltration schließlich in das Trinkwasser gelangen, ist in Zukunft dafür Sorge zu tragen, dass die Belastungen der Umwelt durch Kläranlagen minimiert werden. Breite Anstrengungen in diese Richtung sind in Deutschland und der Schweiz bereits im Gange, indem zusätzlich vierte Klärwerksstufen errichtet und in Betrieb genommen werden, wobei die Schadstoffe durch Adsorption an Pulveraktivkohle gebunden oder mit Hilfe von Ozon oxidativ in möglichst unschädliche Stoffe überführt werden. Bei den derzeit in Betrieb befindlichen vierten Klärwerksstufen werden Aktivkohle bzw. Ozon durch Steuerungen dosiert, die lediglich auf dem aktuellen Massenstrom des in die vierte Reinigungsstufe einströmenden Wassers beruhen. Um eine konzentrationsabhängige und schadstoffangepasste Dosierung zu ermöglichen sowie um insbesondere zeitliche Spitzenkonzentrationen der Schadstoffe abfangen zu können, ist ein Online-Messsystem erforderlich. Die Entwicklung eines zur Lösung des Problems geeigneten Mess- und Regelsystems zur prozesstechnischen Erfassung der aktuellen Schadstoff-Konzentrationen am Einlauf der vierten Stufe, die daraus resultierende geregelte Zugabe von Aktivkohle bzw. Ozon sowie die Kontrolle der reduzierten Schadstoffgehalte am Auslauf der vierten Reinigungsstufe sind Gegenstand eines geplanten Vorhabens, dessen Förderung bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) beantragt wurde. Daran anschließend wurden im Rahmen eines von der DBU geförderten Vorprojektes (AZ: 33269/01-21) intensive Untersuchungen zur Machbarkeit der geplanten Entwicklung durchgeführt.

Die Ergebnisse des schwerpunktmäßig experimentellen Vorprojektes werden in diesem Abschlussbericht dargestellt. Die Untersuchungen, Auswertungen und Dokumentationen wurden in enger Kooperation zwischen den drei Teams der UNISENSOR GmbH, des DVGW-Technologiezentrums Wasser (TZW, Karlsruhe) und der Hochschule für Technik und Wirtschaft (HsKA, Karlsruhe) erarbeitet.

Als Schwerpunktthemen des Vorprojektes sind insbesondere aufzuführen:

- ⇒ Die geforderten niedrigen Nachweisgrenzen sowie die notwendige hohe Selektivität bei der Online-Detektion der Schadstoffe im $\mu\text{g/L}$ -Bereich. (Arbeitspaket UNISENSOR)
- ⇒ Die erfolgreiche Abtrennung der Schadstoffe aus den Klärwässern der vierten Reinigungsstufe durch pH-Wert angepasste Destillation sowie der sich anschließende Nachweis mittels UV-Absorption. (Arbeitspaket HsKA)

- ⇒ Nachweis der Effizienz der Schadstoffadsorption an Aktivkohle in Laborexperimenten zur Erstellung von Adsorptionsisothermen und Durchbruchkurven. (Arbeitspaket TZW)

Nachweis der Vorteile der zu entwickelnden Online-Einzelstoffmessung im Vergleich zum Stand der Technik, z.B. mit TOC-, pH- und Leitfähigkeits-Methoden

Derzeit ist Stand der Technik die Effizienz der vierten Reinigungsstufe mittels der sogenannten SAK254 Messung zu überwachen. Bei dieser Messung werden allerdings unspezifisch alle bei dieser Wellenlänge absorbierenden Reststoffe im Abwasser (z.B. Huminstoffe, Nitrat) erfasst. Ferner liegt die Empfindlichkeit der Messung lediglich im mg/L-Bereich. Die Arbeiten im Vorprojekt haben eindeutig gezeigt, dass zur Realisierung einer Online-Messung und Regelung von Einzelkomponenten folgende Lösungswege eingeschlagen werden müssen.

Nachweisgrenzen im sub- $\mu\text{g/L}$ -Bereich können durch Einsatz der UV-Absorptions-Spektroskopie im kurzwelligen Bereich zwischen 200 nm und 270 nm erreicht werden. Voraussetzungen dafür sind, dass optische Weglängen von mindestens 50 cm eingesetzt und optische Extinktionsstabilitäten von besser als $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 0,1$ mAU) realisiert werden. Beide Bedingungen sind dank der für diese Aufgabenstellung patentierten Destillationsmethode auch unter Prozessbedingungen erreichbar, da Störungen wie z.B. Nitrat, Trübung und Huminsäuren etc. quantitativ abgetrennt werden.

Selektivität der Schadstoff-Detektion

Unter Einsatz von modernen Software-Methoden mittels PLS-Algorithmen ist erfahrungsgemäß davon auszugehen, dass die erforderliche Selektivität und Quantifizierung bei der Detektion von Einzelsubstanzen in den Multi-Stoffgemischen erreicht wird. Letzteres konnte im Vorprojekt am Beispiel des Stoffgemisches Diclofenac/Mecoprop (**Tabelle 8**) gezeigt werden, d.h. trotz stark überlappender Spektren werden die Gehalte aller Gemische quantitativ richtig erfasst. Obwohl die Schwierigkeiten der Entfaltung derartig überlappender Spektren bekannt sind, sei in diesem Fall auf die 15-jährige praktische Erfahrung der UNISENSOR GmbH auf dem Gebiet der „Multivariaten Systeme“ [8] verwiesen. Die UNISENSOR GmbH setzt diese Systeme selbst in all ihren Hochgeschwindigkeits-Prozess-Systemen, wie z.B. REFPET-Sniffer INNOCHECK, Polymer-Recycling mit POWERSORT sowie bei der Getränke-Kohlensäure-Reinheitskontrolle mit CARBOSCAN weltweit erfolgreich ein. Im zuletzt genannten System werden bis zu 48 verschiedene Substanzen mit überlappenden Spektren simultan verarbeitet und bezüglich ihrer aktuellen Konzentrationen bestimmt. Entsprechend gute Ergebnisse werden daher auch im Falle der Konzentrationsbestimmungen anthropogener Spurenstoffe in Klärwerken erzielbar sein.

Destillation als Probenvorbereitungstechnik für Schadstoffe aus Klärwerkswässern

Gemäß den Ergebnissen des Vorprojektes wurde die Destillierbarkeit von insgesamt 15 typischen Schadstoffen aus Wasser untersucht, wobei pH-Werte zwischen pH = 1 und pH = 11 experimentell realisiert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass an einer genügenden Anzahl repräsentativer Schadstoffe das Destillationsverfahren bei ausreichender Effizienz funktioniert. Weitere Verbesserungen werden im Rahmen des geplanten Hauptprojektes durch Nutzung der zeitabhängigen Destillationscharakteristik des jeweiligen Schadstoffes erwartet.

Bindung der Schadstoffe an Aktivkohle

Um die Effizienz der Bindung ausgewählter Schadstoffe an Kohle quantitativ zu untersuchen, wurden Experimente mit Pulverkohle und gekörnter Kohle in standardisierten Labortests durchgeführt. Insbesondere wurden Adsorptionsisothermen für die ausgewählten Schadstoffe aufgenommen, welche die Stoffentfernung in Abhängigkeit von der Kohlemenge wiedergeben. Aus den Messdaten wurde eine Reihenfolge der Eliminierbarkeit der Schadstoffe aufgestellt und ein Verfahren zur Vorhersage der Entfernbarekeit anderer Stoffgehalte entwickelt. Ferner wurde ein „Kohlefaktor“ für eine 90%-Eliminierung verschiedener Stoffe definiert, welcher Aussagen über die Effizienz und die Wirtschaftlichkeit der Eliminierung eines Schadstoffes ermöglicht. Entsprechende Ergebnisse sind im vorliegenden Bericht dargestellt.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die für das geplante Hauptprojekt vorliegenden Anforderungen im Vorprojekt eingehend experimentell untersucht wurden. Der erfolgreichen Durchführung des Hauptprojektes mittels Feldtests an den 4. Stufen der Klärwerke Mannheim und Karlsruhe steht daher nichts entgegen.

5 Hauptteil

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse fokussieren sich auf die Auswahl geeigneter Indikatorsubstanzen, die Untersuchung ihrer Adsorptionsfähigkeit an Aktivkohle sowie ihre Analysierbarkeit mit dem vorgeschlagenen Online-Mess- und Regelsystem.

5.1 Auswahl der Indikatorsubstanzen

Das primäre Ziel des Vorprojekts war es, geeignete Indikatorsubstanzen aus der Abwassermatrix ausfindig zu machen, die repräsentativ sind und über die sich ein Regelkonzept realisieren lässt. Geeignete Substanzen müssen dabei mehrere Randbedingungen erfüllen. Eine gute Indikatorsubstanz sollte

- im Abwasser in ausreichender Menge, d.h. konzentrationsabhängig unterer $\mu\text{g/L}$ -Bereich, enthalten sein.
- im Sinne einer Stellvertreterfunktion repräsentativ sein.
- eine mittlere Adsorption an Aktivkohle aufweisen, um regelbar zu sein.
- direkt bzw. über eine pH-Wert-Anpassung wasserdampfflüchtig, um destillierbar zu sein.
- hohe und charakteristische UV-Absorptionsspektren besitzen.

Aus den aufgeführten Randbedingungen geht hervor, dass im Rahmen des Vorprojekts mit der getroffenen Stoffauswahl Versuche in verschiedenen Bereichen durchzuführen und zu interpretieren waren. Eine graphische Darstellung der zu erwartenden Schnittmengen ist aus Abbildung 1 ersichtlich. Letztere zeigt, dass erfolgreiche Messungen und Regelungen der Schadstoff-/Indikatorsubstanzen voraussetzen, dass der jeweilige Stoff an Pulveraktivkohle adsorbierbar und mit dem Sensorsystem detektierbar ist. Die zugeordnete Schnittmenge ist durch grüne Sterne gekennzeichnet. In dieser Schnittmenge der Indikatorsubstanzen finden sich die Verbindungen wieder, die im Abwasser enthalten sind, eine mittlere Entfernbarkeit über Aktivkohle zeigen und mit dem Onlinesensorsystem in ausreichender Empfindlichkeit messbar sind.

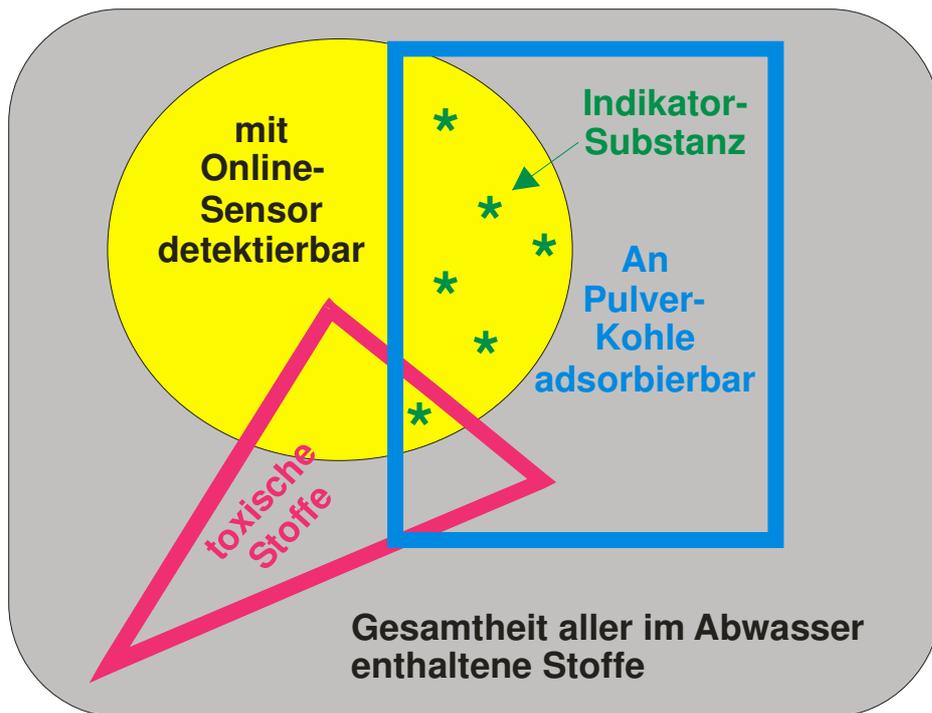


Abbildung 1 Schema zur Einordnung und Auswahl von Substanzen

Tabelle 1 ist eine Auflistung der im Projekt ausgewählten Verbindungen enthalten. Es wurde bei der Auswahl darauf geachtet, dass die Verbindungen mit erhöhten Gehalten im Abwasser zu finden sind, also Bedeutung für die Aktivkohle-Adsorption haben und aus unterschiedlichen Einsatzbereichen stammen. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Substanzen (Strukturformel, CAS-Nummer, Molgewicht, usw.) sind zusätzlich im Anhang zu diesem Bericht aufgeführt.

Als weitere Schnittmenge sollen im Schema der Abbildung 1 Verbindungen angesprochen werden, die eine ökotoxikologische oder humantoxikologische Relevanz aufweisen. Diese Abgrenzung zu den anderen im Wasser vorkommenden Verbindungen ist wichtig, da von toxischen Stoffen ein erhöhtes Gefährdungspotenzial ausgeht. Als Ergänzung können zu dieser Gruppe auch regulierte Verbindungen (z.B. über einen Grenzwert, GOW-Wert) gezählt werden.

Im Schema (Abbildung 1) werden gut bis mäßig adsorptiv entfernbare Verbindungen mit einem blauen Rahmen umschlossen. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Rahmen auch eine deutliche Schnittmenge mit den im Online-Sensorsystem messbaren Verbindungen aufweist, so dass davon auszugehen ist, dass das in diesem Vorhaben gesetzte Projektziel erreichbar ist.

Tabelle 1 Verwendete Einzelsubstanzen und deren Substanzgruppen

Substanzname	Substanzgruppe
Amidotrizoessäure	Röntgenkontrastmittel
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel
Carbamazepin	Antiepileptika
Diclofenac	Schmerzmittel
Mecoprop	Herbizid
Sulfamethoxazol	Antibiotikum
Metoprolol	Betablocker
Ethinylestradiol	Hormon
Oxazepam	Anxiolytika
Galaxolide	Duftstoff
Bezafibrat	Lipidsenker
Ibuprofen	Schmerzmittel
Valsartansäure	Betablocker
Methylisothiazolinon	Fungizid
Benzisothiazolinon	Fungizid

5.2 Adsorption organischer Verbindungen an Pulverkohle

Zur Beurteilung der Reinigungsleistung einer vierten Reinigungsstufe und zur Etablierung eines Regelkonzepts zur Pulverkohledosierung kann jeder im Abwasser enthaltene Stoff in Bezug auf seine Adsorbierbarkeit an Kohle eingeordnet werden. Die Skala reicht dabei von *sehr gut adsorbierbar* bis hin zu nicht *adsorbierbar*. Sehr gut adsorbierbare Verbindungen können auch mit geringen Aktivkohledosierungen aus dem Wasser effektiv entfernt werden. Wirtschaftlich relevant ist jedoch der mittlere Bereich, mit Stoffen, die nur mäßig entfernt werden können. Um bei diesen Stoffen gute Eliminierungsraten zu erzielen, sind deutlich höhere Pulverkohledosierungen nötig. In Bezug auf ein automatisiertes Regelkonzept zur Aktivkohledosierung spielt dieser Bereich eine wichtige Rolle. Dem gegenüber sind sehr gut adsorbierbare Stoffe, da sie sofort eliminiert werden, und nicht adsorbierbare Stoffe, da eine Konzentrationsabnahme fehlt, für eine Online-Regelung nicht geeignet.

Das Adsorptionsverhalten eines Stoffes an Aktivkohle wird von mehreren Randbedingungen beeinflusst, wobei insbesondere die folgenden Parameter wichtig sind:

- Chemische Struktur und Vorhandensein von funktionellen Gruppen (z.B. Aromate, Doppelbindungen, Amine, Carbonsäuren, usw.)
- Ladungszustand der Verbindung (ggf. pH-abhängig)
- Pulverkohle-Typ, Kontaktzeit
- Sonstige Matrixzusammensetzung (ggf. Konkurrenzadsorption)

Auf Grundlage dieser Randbedingungen darf die Beurteilung der Adsorption von Stoffen an Kohle nicht isoliert betrachtet werden. Adsorptionsversuche in Reinstwasser sind weniger gut auf die Praxis übertragbar, da wichtige Matrixkomponenten (Salze und konkurrierende organische Verbindungen) nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden in diesem Entwicklungsvorhaben die Experimente mit Karlsruher Trinkwasser als Matrix durchgeführt. Hierüber konnten stabile und vergleichbare Verhältnisse im Hinblick auf anorganische Salze, dem pH-Wert und organischen Konkurrenten (DOC) erzielt werden.

Zur Charakterisierung der Entfernbarekeit ausgewählter Modellverbindungen an Pulverkohle wurden zwei unterschiedliche Labortests durchgeführt. Mit der Pulverkohle *Norit SAE super* wurden Adsorptionsisothermen der Verbindungen aufgenommen. Da diese Pulverkohle bereits in der vierten Reinigungsstufe in verschiedenen Kläranlagen zum Einsatz kommt und z.B. auch in der Kläranlage Karlsruhe direkt nach Inbetriebnahme eingesetzt werden soll, wurde dieser Kohletyp ausgewählt.

Ergänzend zu den Isothermen-Versuchen wurden auch Durchbruchskurven mit gekörnter Kohle (Typ *Fitrasorb F300*) in einem standardisierten Filter-Test durchgeführt. Typischerweise wird dieser Test im Bereich der Aktivkohlefiltration im Trinkwasserbereich eingesetzt, um das Adsorptionsverhalten von Spurenstoffen zu charakterisieren. Es hat sich an vielen Beispielen gezeigt, dass die im Aktivkohle-Kleinfiltrertest erhaltenen Durchbruchskurven innerhalb eines kurzen Zeitraums (ca. 2 bis 3 Wochen) valide Aussagen zum Verhalten in Großfiltern erlauben. Da weiterhin bereits für eine Vielzahl an Verbindungen Durchbruchskurven unter standardisierten Testbedingungen vorliegen, ist die Aufnahme der in diesem Projekt ausgewählten Verbindungen in den Datensatz zielführend.

5.2.1 Ergebnisse der Adsorptions-Isothermen

Um die Entfernbarekeit organischer Verbindungen mittels Pulverkohle im Laborversuch nachstellen zu können, wurden im Rahmen des Vorhabens Aktivkohleisothermen aufgenommen. Hierzu werden verschiedene Einwaagen an Aktivkohle verwendet, die jeweils mit dem gleichen Volumen an dotierter Probe (200 mL, $\beta_0 = 500 \mu\text{g/L}$) versetzt werden und für 24 Stunden auf einem Horizontalschüttler bewegt werden. Die in diesem Projekt verwendete Methode ist in Tabelle 2 aufgelistet.

In Abbildung 2 ist ein Foto des verwendeten Horizontalschüttlers zu sehen, der zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen verwendet wurde. Über diese Technik wird eine gleichmäßige Durchmischung ohne abrasive Effekte erhalten (im Gegensatz zu einem Magnetrühr Tisch).

Nach der Kontaktzeit von 24 h, in der sich ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen Lösung und Kohle eingestellt hat, werden die Proben filtriert (Spritzenfilter mit 0,45 µm Porenweite) und die Restgehalte in Lösung über eine geeignete Analytik bestimmt. Die angewandten Analysetechniken werden im Anhang bei den jeweiligen Verbindungen genannt.

Tabelle 2 Experimentelle Bedingungen zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen

Parameter	Wert
Wassermatrix	Karlsruher Trinkwasser
Wasservolumen	200 mL pro Flasche
Kohletyp	Pulverkohle (Norit SAE Super) (pro Substanz werden 0 mg bis 10 mg Kohle verbraucht)
Stoffgehalt	500 µg/L
Zugabe-Variante	Variation der Kohlemenge unter Beibehaltung einer gleichbleibenden Stoff-Konzentration
Versuchsdauer	24 Stunden auf Horizontalschüttler
Temperatur	Raumtemperatur
Probenanzahl	12 Proben (Referenzprobe +11 aufsteigende Kohledosen)
Pulverkohledosierung	Die Dosis orientiert sich am vorliegenden Stoffgehalt. Es wird eine Spanne zwischen 1x bis 100x untersucht. Zu jeweils 200 mL Probe werden folgende Kohlemengen (stoffbezogene Vielfache) dosiert: 0 // 1 // 2 // 3 // 5 // 8 // 10 // 20 // 30 // 50 // 80 // 100 (d.h.: 0 mg // 0,1 mg // 0,2 mg // ... // 8 mg // 10 mg)
Einzelstoff-Analytik	Stoffspezifische Methodik (z.B. GC-MS, LC-MS)



Abbildung 2 Überkopfschüttler zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen

In Abbildung 3 werden die erhaltenen Entfernungskurven zusammenfassend gezeigt, die im Rahmen des Projekts erhalten wurden. Auf der y-Achse sind die zu erwartenden Eliminierungsraten in Abhängigkeit von der Pulverkohledosierung (x-Achse, halb-logarithmisch) aufgetragen. Diese Form der Darstellung erlaubt bereits erste Abschätzungen zur Eliminierung einzelner Modellverbindungen bei gegebenen Kohledosierungen.

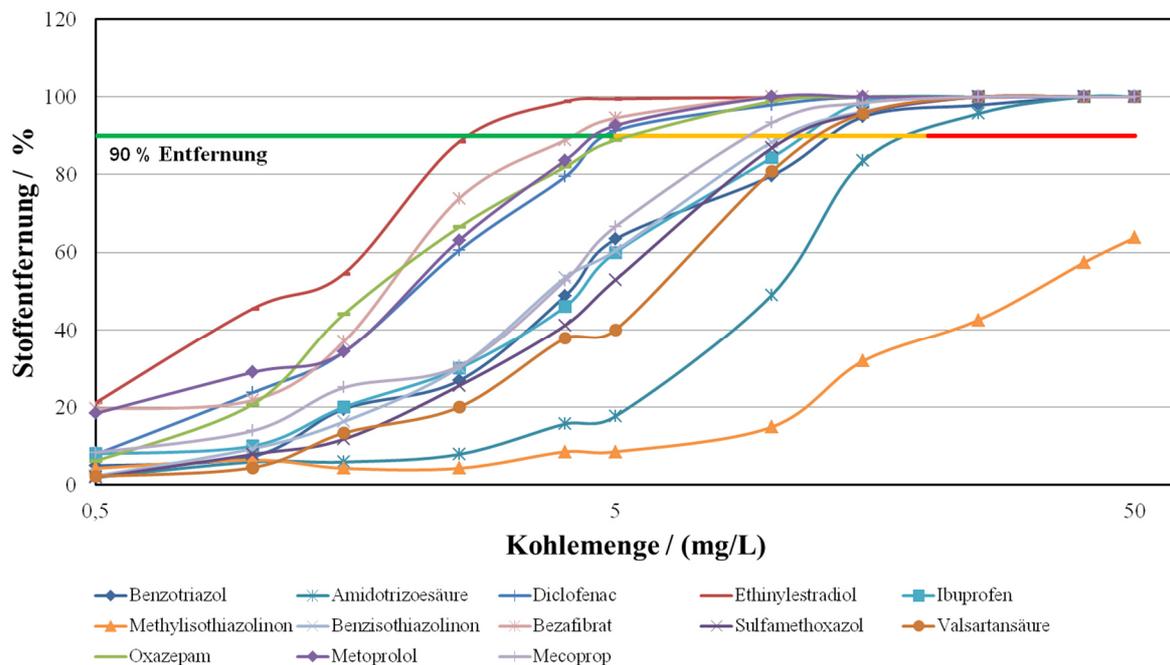


Abbildung 3 Im Projekt erhaltene Adsorptionsisothermen an der Pulverkohle *Norit SAE super*

Um Aussagen zur Wirtschaftlichkeit und technischen Umsetzbarkeit bei der Entfernung eines Stoffes zu erhalten, können gewisse Mindestentfernungsraten definiert werden. Beispielsweise kann eine 90%ige Entfernung eines Stoffes als eine signifikante Verbesserung der

Wasserqualität angesehen werden. Die zum Erreichen dieser Rate notwendige Pulverkohledosierung ergibt sich über den Schnittpunkt der Kurve mit der 90%-Linie. Die farbliche Einteilung der 90%-Linie verknüpft diese Ergebnisse mit Fragen der Wirtschaftlichkeit oder technischen Umsetzbarkeit. Die farblichen Bereiche wurden in einer ersten Näherung folgendermaßen definiert und müssen ggf. an die jeweiligen Gegebenheiten vor Ort angepasst werden:

- GRÜN
Werden für eine 90%ige Entfernung weniger als 5 mg/L Pulverkohle benötigt, handelt es sich um eine gut bis sehr gut per Pulverkohle entfernbare Substanz. Die geringe Kohlemenge hält die Betriebskosten moderat.
- GELB
Für eine 90%ige Entfernung werden Dosierungen im Bereich von 5 mg/L bis 20 mg/L benötigt. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die mäßig mit Kohle entfernbar sind. Aufgrund der höheren Dosierung steigen Betriebskosten und die Anlagengröße.
- ROT
Liegt die notwendige Kohledosis über 20 mg/L für eine 90%ige Stoffeliminierung, werden zunehmend wirtschaftliche und technische Fragen bedeutsam. Für Verbindungen mit schlechter bis sehr schlechter Entfernbarkeit muss entschieden werden, ob die Adsorption an Kohle die richtige Aufbereitungstechnik ist. Ggf. kann in diesen Fällen ein komplementäres Verfahren (z.B. Ozonung) effektiver sein.

Wie bereits angedeutet, wird diese Einteilung immer auch von den Rahmenbedingungen vor Ort (technische Realisierbarkeit einer Pulveranlage), den finanziellen Möglichkeiten und weiteren regulativen Vorgaben (z.B. Einhalten von Grenz- oder GOW-Werten) und anderen Spezifikationen abhängen. Aus den erhaltenen Messdaten lässt sich eine Reihenfolge der Eliminierbarkeit aufstellen, die für die weitere Beurteilung der ausgewählten Verbindungen und das spätere Regelungskonzept nützlich ist. Die vergleichenden Adsorptionsisothermen wurden mit einer einheitlichen Stoffdosis von 500 µg/L in Trinkwasser als Matrix aufgenommen.

In gewissen Grenzen kann aber auch für andere Stoffgehalte eine Entfernbarkeit abgeschätzt werden. Wird ein proportionales Verhalten angenommen, lässt sich über einen Faktor die Eliminationsleistung abschätzen. Es muss aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass diese Beziehung nicht überstrapaziert werden darf. Grund hierfür ist u.a. auch die als Konkurrent auftretende übrige Wassermatrix. Es wird daher z.B. nicht möglich sein, mit nur einer Dosis von 10 ng/L Pulverkohle 1 ng/L Ethinylestradiol quantitativ aus Abwasser zu entfernen!

Aus den Messdaten kann ein Kohlefaktor für eine 90%-Eliminierung berechnet werden. Dieser sagt aus, welche vielfache Menge an Kohle in Bezug auf den Substanzgehalt verwendet werden muss, um den Stoff zu 90% zu eliminieren. Dabei gilt: Je höher der Kohlefaktor ist, desto höher ist die zur Stoffentfernung erforderliche Kohlemenge, was

zugleich bedeutet, dass der Stoff weniger gut an der Kohle adsorbiert wird. In Abbildung 4 sind die Kohlefaktoren für die in diesem Projekt untersuchten Verbindungen aufgetragen. Auf der Seite der sehr gut entfernbaren Verbindungen liegt Ethinylestradiol. Da zudem mit relativ geringen Hormongehalten zu rechnen ist, wird sich für diese Verbindung eine effektive Entfernung realisieren lassen.

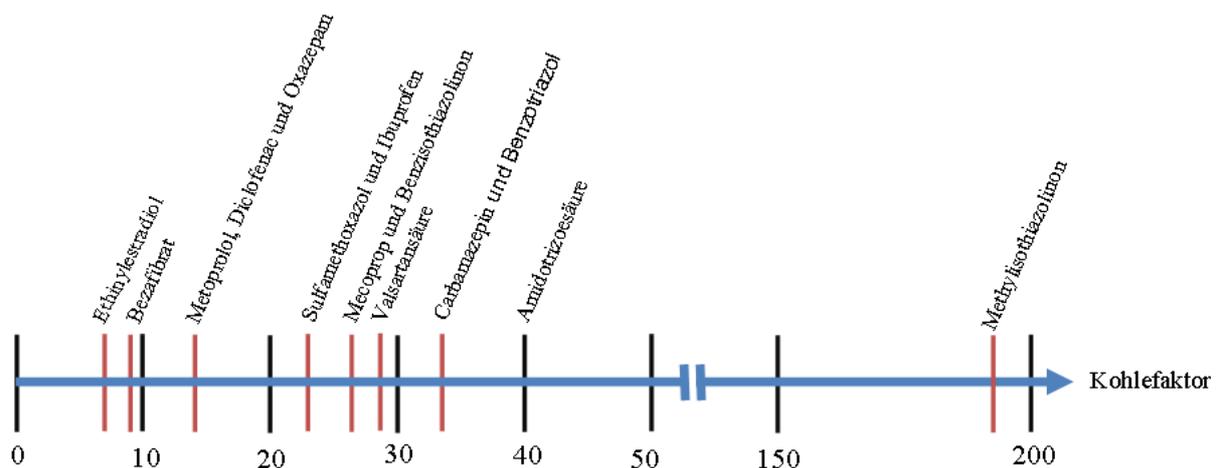


Abbildung 4 Vielfache der aufzuwendenden Pulverkohle (w/w) für eine 90%ige Stoffentfernung

Im Gegensatz dazu sind zur Entfernung von Carbamazepin, Benzotriazol und Amidotrizoesäure deutlich größere Kohledosen nötig. Liegen zudem die absoluten Gehalte im Vergleich zu Ethinylestradiol deutlich höher, ergibt sich eine entsprechend höhere Kohledosierung. Diese Ergebnisse sind konsistent mit Erfahrungen aus der Praxis, in der z.B. Amidotrizoesäure nur schlecht, wohingegen Hormone sehr gut adsorptiv eliminierbar sind.

Tabelle 3 Ergebnisse aus den Adsorptions-Isothermen mit Pulverkohle

Substanz	mg Kohle für 90 % Elimination	Kohlefaktor	Freundlichparameter		Ampel
			K-Wert	n-Wert	
Ethinylestradiol	3	8	107	0,124	
Bezafibrat	4	9	123	0,066	
Diclofenac	5	13	80	0,029	
Metoprolol	5	12	166	0,253	
Oxazepam	6	14	182	0,287	
Mecoprop	9	26	76	0,224	
Benzisothiazolinon	11	26	53	0,071	
Sulfamethoxazol	12	23	45	-0,022	
Ibuprofen	12	24	82	0,252	
Benzotriazol	13	33	44	0,026	
Carbamazepin	13	32	99	0,117	
Valsartansäure	13	29	43	0,095	
Amidotrizoesäure	20	40	18	-0,197	
Methylisothiazolinon	91	194	11	0,323	

5.2.2 Durchbruchkurven im Kleinfiltertest

In Ergänzung zu den Adsorptionsisothermen wurden für die ausgewählten Verbindungen Aktivkohle-Kleinfiltertest durchgeföhrt, sofern zu diesen Stoffen noch keine Durchbruchkurven vorlagen und sofern eine gute Chance zur Detektierbarkeit der Stoffe mit dem Online-Sensorsystem besteht.

Die Ermittlung von Durchbruchkurven in einem standardisierten Labortest wird seit vielen Jahren am TZW durchgeföhrt. Dabei werden mit Trinkwasser befüllte Wassertanks mit je einer Wasserkontaminante so dotiert, dass die jeweilige Kontaminante mit einem Gehalt von $\beta(\text{Stoff}) = 500 \mu\text{g/L}$ vorliegt. In Abbildung 5 ist der Aufbau des Kleinfiltertestes skizziert, in dem das dotierte Wasser mit einer konstanten Flussrate über eine mit Aktivkohle befüllte

Säule gepumpt wird. Abweichend zum gezeigten Schema wurde für jeden Einzelstoff ein extra Tank und ein separates Pumpensystem verwendet. Um das Rückhaltevermögen der verwendeten Aktivkohle bezogen auf den jeweiligen Dotierstoff über einen Zeitraum von 2 bis 3 Wochen in regelmäßigen Abständen beproben zu können, wird ein automatisierter Probensammler eingesetzt, der eine Einzelstoffanalytik im Nachhinein ermöglicht. Anhand der Messergebnisse lassen sich Durchbruchkurven aufnehmen. Um eine Vergleichbarkeit mit der bereits bestehenden Datenbasis zu erhalten, wurden die Kleinfiltertests auch in diesem Projekt unter Standardbedingungen durchgeführt.

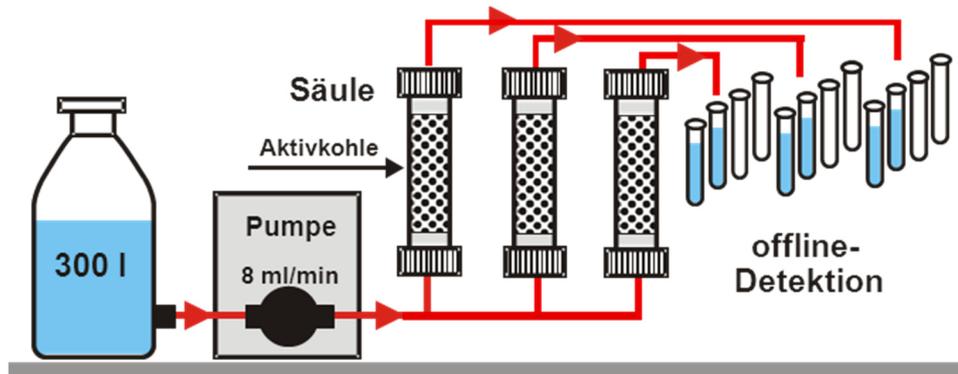


Abbildung 5 Schematischer Aufbau der Kleinfiltertest-Laboranlage

In Abbildung 6 werden zwei der verwendeten Filtersäulen gezeigt. Die Lösung durchfließt das Filterbett von unten nach oben, wodurch länger anhaftende Luftblasen im Filterbett vermieden werden. In Abbildung 7 sind drei Zahnradpumpen zur Förderung des Testwassers und der 3-Kanal-Autosamplern für die Probenahme zu sehen.

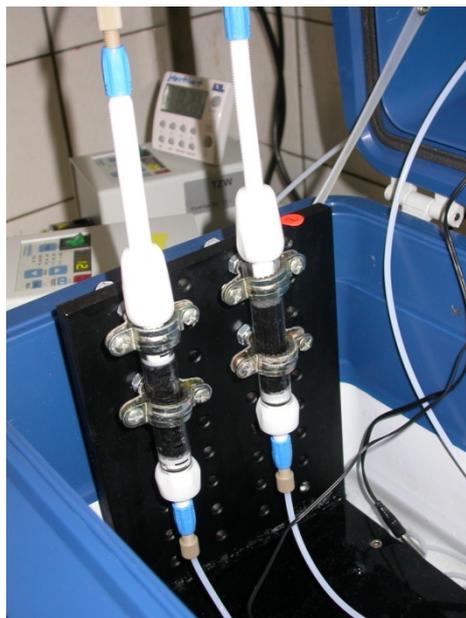


Abbildung 6 Kleinfiltertest: Säulen mit Aktivkohle



Abbildung 7 Kleinfiltertest: Zahnradpumpen (links) und Autosampler (rechts)

Das Ziel der Kleinfiltertest-Versuche sind stoffspezifische Durchbruchskurven, die im Gegensatz zu den Aktivkohle-Isothermen (= thermodynamischer Gleichgewichtszustand) noch die kinetische Komponente der Kontaktzeit im Versuchsdesign berücksichtigen. Die Dimensionierung des Versuchs ist so gestaltet, dass innerhalb weniger Tage bereits eine Aussage zum Stoffverhalten möglich ist, die sich in ihren Grundzügen auch auf Großfilter übertragen lässt. In Tabelle 4 werden die experimentellen Randbedingungen des Aktivkohle-Kleinfiltertestes unter Standardbedingungen aufgeführt. Zur Einordnung und Interpretation der erhaltenen Durchbruchskurven steht eine Vielzahl bereits bestimmter Stoff-Durchbruchskurven zur Verfügung.

Tabelle 4 Experimentelle Bedingungen zur Durchführung von Aktivkohle-Kleinfiltertesten

Parameter	Wert
Wassermatrix	Karlsruher Trinkwasser
Weitere Zusätze	100 mg/L Natriumazid zur Verhinderung biologischer Aktivität
Wasservolumen	300 Liter
Kohletyp	F300 (Fraktion: 300 µm bis 400 µm; 1,65g Kohle pro Säule)
Stoffgehalt	0,5 mg/L
Stoffverbrauch	ca. 150 mg
Versuchsdauer	ca. 3 Wochen
Temperatur	Raumtemperatur
Probenanzahl	Bis zu 30 Proben (c ₀ -Bestimmungen + Proben aus Filterauslauf)
Probenahme	Täglich mind. 1 Probe
Einzelstoff-Analytik	Stoffspezifische Methodik (z.B. GC-MS, LC-MS)

In Abbildung 8 werden alle in diesem Projekt aufgenommenen Durchbruchkurven zusammenfassend dargestellt. Eine Ausnahme ist die Durchbruchkurve von Valsatansäure, zu der bereits aus einem früheren Experiment Daten vorlagen. Diese Daten wurden auch mit in die Graphik aufgenommen. Die Rohdaten und Einzelauftragungen sind im Anhang enthalten. Aus dem Bettvolumen der Säule und der konstant gehaltenen Flussrate kann das täglich durchgesetzte Bettvolumen (BVT) errechnet werden. Die täglich durchgesetzten 11520 mL Probe entsprechen 3500 durchgesetzten Bettvolumen.

Als prozentualer Durchbruch wird der gemessene Stoffgehalt nach Passieren der Aktivkohlesäule in Relation zum Ausgangsstoffgehalt im Wassertank gesetzt. Die Bewertung des Stoffrückhaltevermögens erfolgt anhand des Überschreitens von mehr als 10% Durchbruch (bzw. weniger als 90% Rückhalt). Analog zur 90%-Linie der Aktivkohleisotherme in Abbildung 3 ist hier in Abbildung 8 die 10%-Linie hervorgehoben und entsprechend der wirtschaftlich rentablen (grün) und unrentablen (orange und rot) Stoffentfernung farblich gekennzeichnet. Mit Hilfe dieses Ampelsystems kann verdeutlicht werden, welche Stoffe als trinkwasserrelevant gelten. Ein Stoff gilt in der Regel als nicht trinkwasserrelevant, wenn er erst nach mehr als 15.000 Bettvolumen durchbricht. Tabelle 5 beschreibt das Bewertungskonzept des Kleinfiltertestes für den Trinkwasserbereich. Den Autoren des Berichts ist bewusst, dass eine einfache Übertragbarkeit von Versuchen im Trinkwasserbereich auf den Abwasserbereich nicht gegeben sein muss. Weiterhin handelt es sich beim Kleinfiltertest um ein anderes Versuchsdesign (Filtersäule vs.

Pulverkohledosierung). Da über Durchbruchkurven aber das Adsorptionsverhalten gut eingeschätzt werden kann, können diese Versuche als sinnvolle Ergänzung zu den Adsorptionsisothermen gesehen werden. Über beide Testmethoden sollte sich eine ähnliche Aussage zur Eliminierbarkeit von Schadstoffen ergeben.

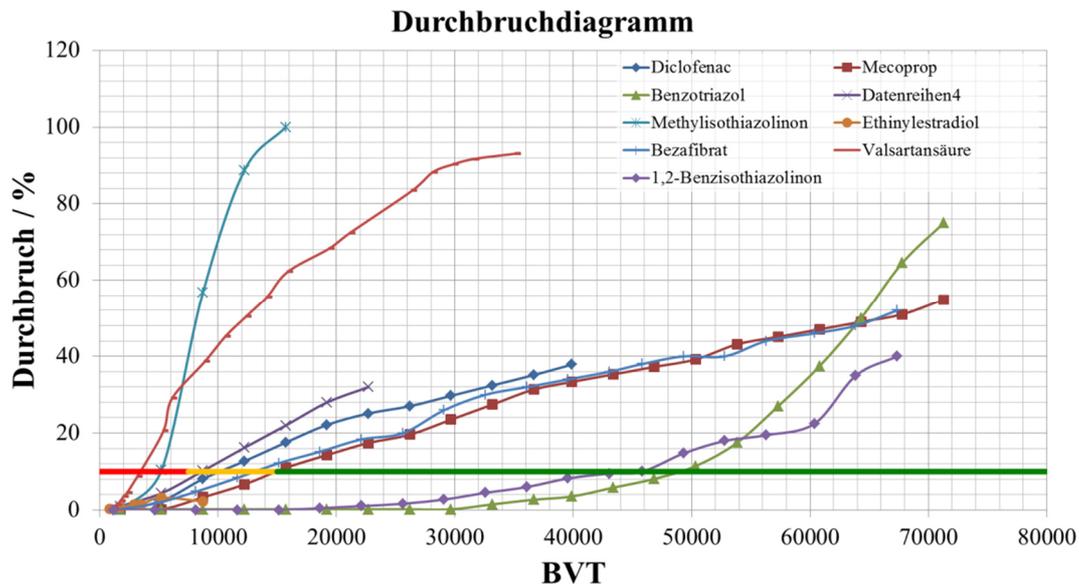


Abbildung 8 Im Projekt ermittelte Durchbruchkurven

Tabelle 5 Bewertungsgrundlage des Aktivkohle-Kleinfiltertests bei der Trinkwassergewinnung

Kategorie	BVT bei 10% Durchbruch	Bewertung
Grün	> 15.000	Stoff nicht trinkwasserrelevant, da wirtschaftlich mit Kohle leicht entfernbar.
Gelb	7.500 bis 15.000	Stoff trinkwasserrelevant. Adsorption noch vorhanden, aber wirtschaftlich unrentabel.
Rot	< 7.500	Stoff trinkwasserrelevant. Kaum mit Kohle eliminierbar.

Auf Grundlage des in Tabelle 5 vorgestellten Bewertungskonzepts werden die in diesem Projekt ausgewählten Verbindungen bewertet. In Tabelle 6 werden die erhaltenen Bettvolumen bei einem Durchbruch von 10% aufgelistet. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass sich Methylothiazolinon und Valsartansäure nur schlecht mit Kohle entfernen lassen. Die Verbindungen Diclofenac, Ibuprofen und Bezaifibrat zeigen eine deutlich bessere Eliminierbarkeit mit Kohle und liegen unter den ausgewählten Verbindungen in einem mittleren, d.h. für Regelungen optimalen Bereich. Für Mecoprop, Benzotriazol und

Benzisothiazolinon werden lange Filterlaufzeiten bis zur 10%-Marke benötigt. Diese Verbindungen lassen sich über das adsorptive Verfahren aus dem Wasser entfernen.

Tabelle 6 Bewertung der im Projekt untersuchten Stoffe im Kleinfiltertest

#	Stoffname	BVT bei 10%	
1	Diclofenac	10.200	Orange
2	Mecoprop	15.700	Grün
3	Benzotriazol	48.800	Grün
4	Ibuprofen	8.600	Orange
5	Methylisothiazolinon	5.100	Rosa
6	Bezafibrat	13.100	Orange
7	Valsartansäure	3.400	Rosa
8	Benzisothiazolinon	45.800	Grün

Ergänzend zu den in Abbildung 8 gezeigten Durchbruchskurven sollen weitere Daten früherer Arbeiten gezeigt werden. Hierüber wird eine Einordnung der in diesem Projekt erhaltenen Durchbruchskurven möglich, was wichtig für das aufzustellende Regelkonzept ist.

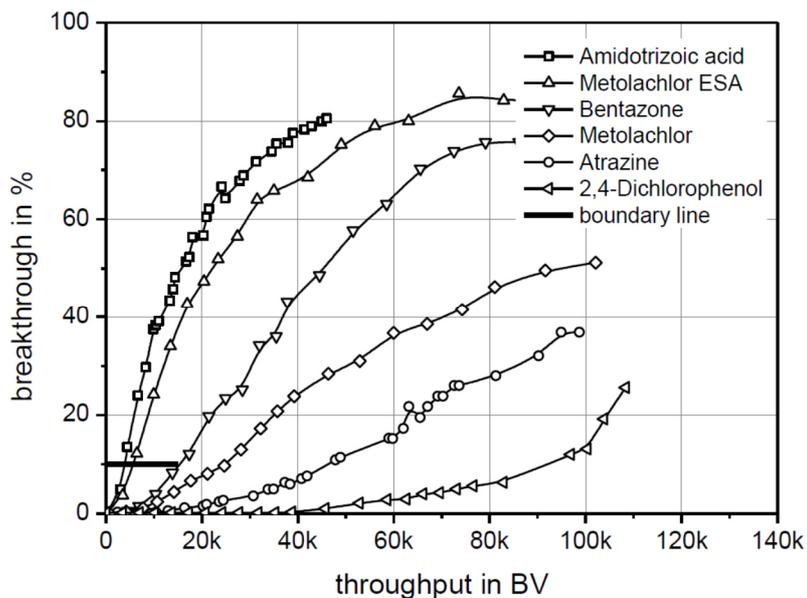


Abbildung 9 Durchbruchskurven von polaren Pestiziden und Pestizidmetaboliten (entnommen aus: HAIST-GULDE, 2012)

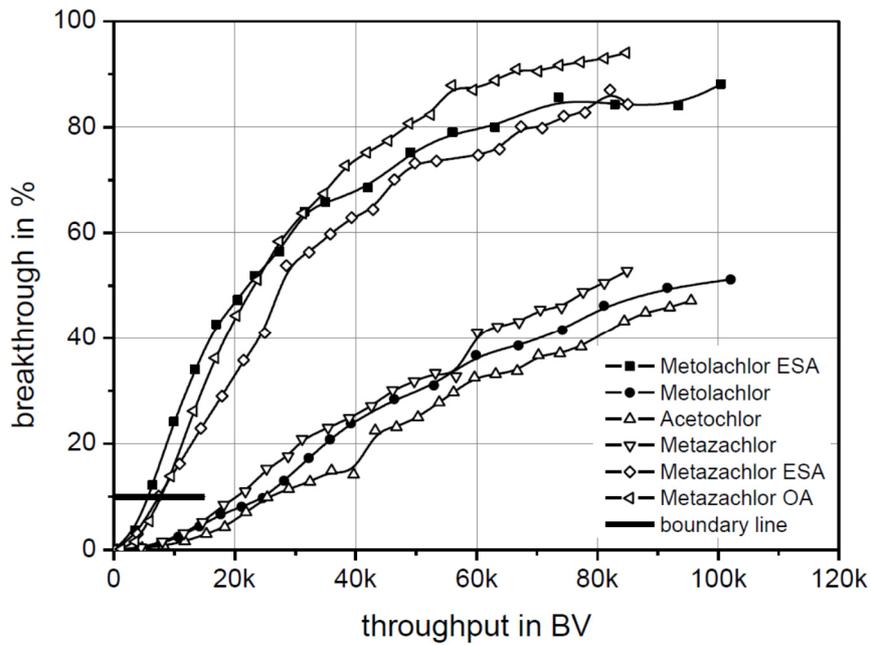


Abbildung 10 Durchbruchskurven von polaren Pestiziden und Pestizidmetaboliten (entnommen aus: HAIST-GULDE, 2012)

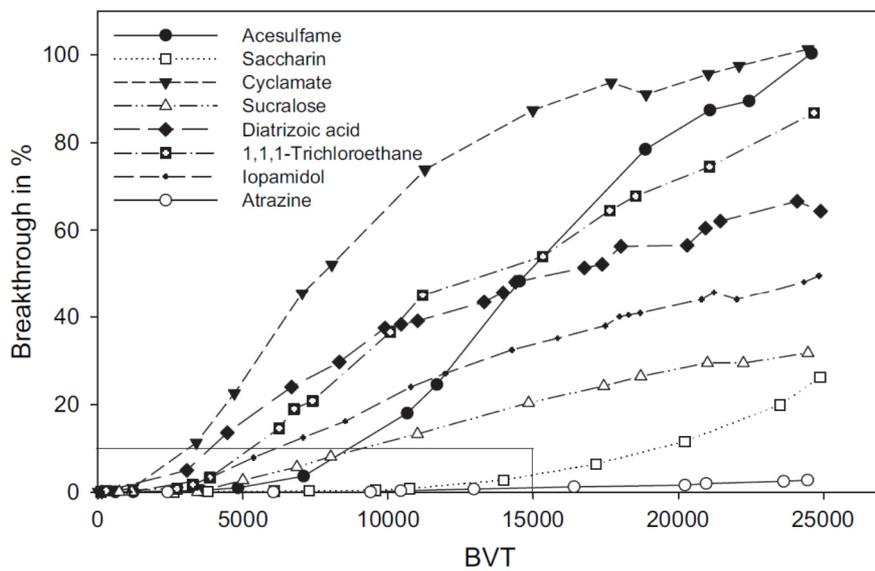


Abbildung 11 Durchbruchskurven von künstlichen Süßstoffen und weiteren Substanzen (entnommen aus: SCHEURER, 2010).

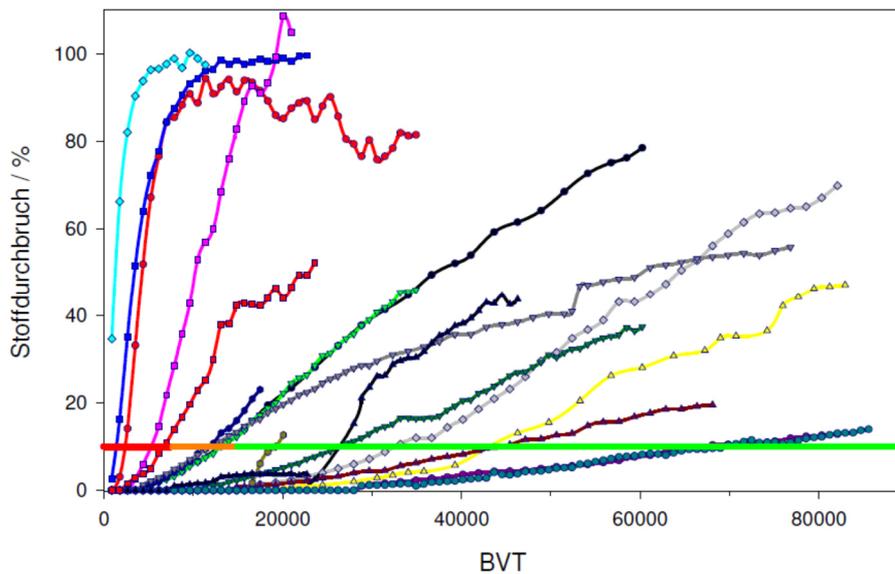


Abbildung 12 Durchbruchskurven akut toxischer Verbindungen (entnommen aus: HAPPEL, 2013)

5.2.3 Grundlagen eines Regelkonzepts

Indikatorsubstanzen kommen im Abwasser vor und können als Repräsentanten für die aus anthropogenen Einflüssen stammenden organischen Verbindungen gelten. In Bezug auf die Kohledosierung sollten Indikatorsubstanzen eine mittlere Entfernbarkeit aufweisen, so dass die Effekte der Änderungen in der Kohledosierung analytisch verfolgt werden können. Substanzen mit sehr schlechter Entfernbarkeit und mit sehr guter Entfernbarkeit sind zum Aufbau einer automatisierten Regelstrecke weniger gut geeignet, weil in beiden Fällen der zeitliche Gradient der Konzentration bei Zugabe von PAK praktisch null ist.

Kann die gewählte Indikatorsubstanz als repräsentativ gelten, lässt sich über sie die Dosierentscheidung ableiten. Aus der variierenden Zulaufkonzentration und dem variierenden Zufluss des Abwassers in die vierte Reinigungsstufe lässt sich die Dosierung anpassen. Als Regelgröße kann der Faktor zwischen Zulauf- und Ablaufgehalt herangezogen werden. Es kann über entsprechende Pilotversuche auch beispielsweise definiert werden, dass im Falle von Benzotriazol als Indikatorsubstanz eine 80%ige Entfernung zu erzielen ist. Ein solcher Ansatz wird in der Schweiz verfolgt, bei dem eine relative Eliminierung im Vordergrund steht. Alternativ oder ergänzend dazu kann aber auch ein absoluter Maximalgehalt definiert werden (z.B. max. 3 µg/L Benzotriazol), der über den automatisierten Regelkreis als Grenzwert eingehalten werden soll. Die Vorgehensweise im Einzelnen sollte mit dem Betreiber optimiert und festgelegt werden.

Entsprechende Pilotversuche vor Ort sind notwendig, da die Schwankungsbreiten zwischen Indikatorsubstanzen und anderen nicht direkt messbaren Zielverbindungen nur in realer Abwassermatrix über einen längeren Zeitraum erforscht und in den Regelkreis implementiert werden können.

Die Dosis der Pulverkohle hängt von mehreren Faktoren ab. Als generelle und wesentliche Steuergrößen lassen sich nennen:

- **Verwendeter Aktivkohletyp.** Durch Substitution gegen andere Kohlen kann eine Kohleeeinsparung erfolgen. Als Praxisbeispiel kann die Kläranlage Mannheim genannt werden, die über eine alternative Kohle eine ca. 30% geringere Dosis realisieren konnte. Die Mehrkosten durch die teurere Kohle wurden durch die geringeren Dosen vollkommen ausgeglichen.
- **Die Verweilzeit und Menge der Aktivkohle im System.** Um zu einer maximalen Ausnutzung der Kohle zu kommen, wird die dosierte Kohle nach ihrer Abtrennung vom gereinigten Wasser zurückgeführt und wieder in den Zulauf dosiert. Aus diesem Grund wird eine höhere Verweilzeit der Pulverkohle im System erreicht, wodurch sich die Kapazität der Kohle besser ausnutzen lässt.
- **Wassermenge.** Im einfachsten Regelkonzept einer zeitproportionalen Dosierung (d.h. $xy \text{ kg/min}$) wird noch nicht die Schwankung der anfallenden Wassermenge berücksichtigt. Als nächste Anpassung ist daher die Kopplung der Kohledosierung an die Zulaufmenge zu nennen. Der hierbei eingesetzte Regelkreis dosiert mengenproportional (d.h. $xy \text{ kg/m}^3$). Eine gleichbleibende Kohledosis pro Volumenelement ist nun zwar sichergestellt, jedoch werden die Variationen in den Stoffganglinien (Tagesganglinie bis Jahresganglinie) noch nicht berücksichtigt. Eine erste Näherung mit derzeit schon kommerziell verfügbaren Instrumenten ist der Aufbau eines Regelkreises, der auf der SAK-Messung basiert. Über einen solchen Regelkreis kann die Wassermenge und der Summenparameter SAK in ein Regelkonzept implementiert werden.
- **Eliminationsrate der Indikatorsubstanz.** Die Auswahl einer Indikatorsubstanz legt den Regelbereich einer Pulverkohledosierung fest. Ggf. können aber auch mehrere Indikatorsubstanzen mit unterschiedlichen Eliminationsraten mit in das Konzept eingebunden werden (z.B. Diclofenac und Benzotriazol). Als nächster Schritt ist die gewünschte Entfernungsleistung (relativ oder absolut) festzulegen. Die zu erreichende Höhe der Elimination kann durch mehrere Randbedingungen beeinflusst sein, wie z.B. technische Umsetzbarkeit, wirtschaftlicher Betrieb, Einhalten von Grenzwerten, öko- oder humantoxikologische Aspekte, usw.
- **Übertragung des Indikatorkonzepts auf andere Verbindungen.** Sollen Kontaminanten aus dem Wasser entfernt werden, die nicht direkt mit dem Online-System gemessen werden können, ist das Indikatorkonzept anzuwenden. Hierbei ist in Pilotversuchen festzustellen, in welchem Maße die Entfernbarkeiten der Indikatorsubstanz und der nicht messbaren Verbindung differieren. Als ein Ergebnis einer solchen Untersuchung kann z.B. folgen, dass eine Entfernung von Verbindung XY immer dann $> 80\%$ ist, wenn die Indikatorsubstanz Benzotriazol zu $> 40\%$ entfernt wurde.

5.3 Analysierbarkeit von Indikatorsubstanzen

Zur Bewertung der Analysierbarkeit wurden zum einen die UV-Spektren der Indikatorsubstanzen aufgenommen, desweiteren wurde die Destillierbarkeit dieser Stoffe untersucht.

5.3.1 UV-Spektren der Indikatorsubstanzen

Die Messung der UV-Spektren der Indikatorsubstanzen erfolgte in einem UV-Vis Spektrometer (UV-1800, Fa. Shimazu) bei einer Konzentration von jeweils $\beta = 10 \text{ mg/L}$ und einer Schichtdicke von 1 cm. Wie Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen, weisen alle ausgewählten Verbindungen eine charakteristische Absorptionskurve im UV-Bereich $< 400 \text{ nm}$ auf. Somit ist die notwendige Bedingung zu einer späteren Entmischung der Absorptionsspektren für die qualitative und quantitative Analyse gegeben.

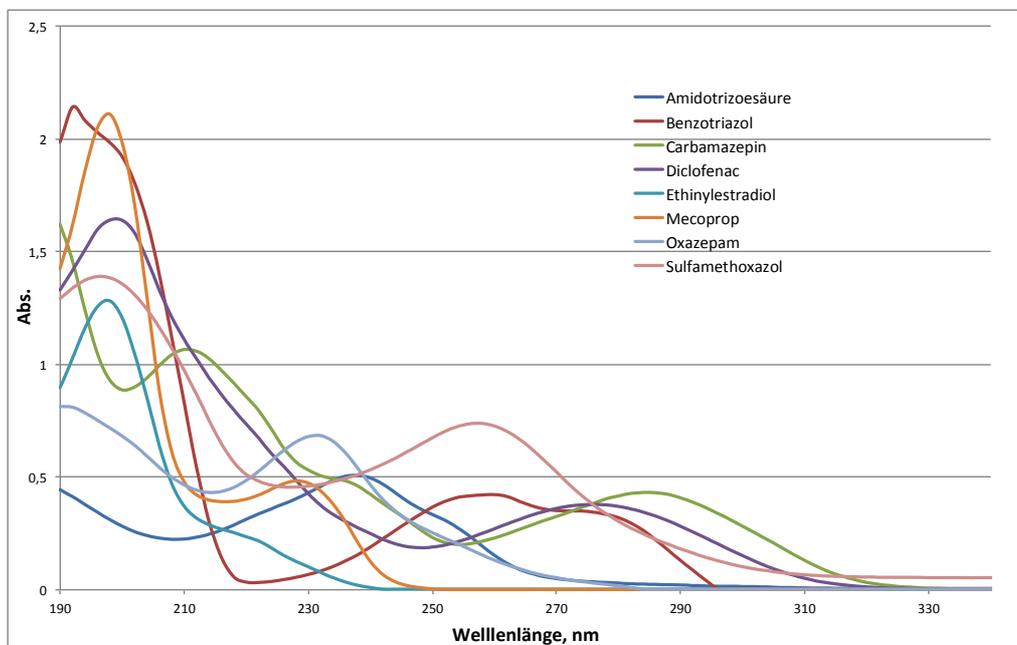


Abbildung 13 UV-Spektren der untersuchten Indikatorsubstanzen (Teil A)

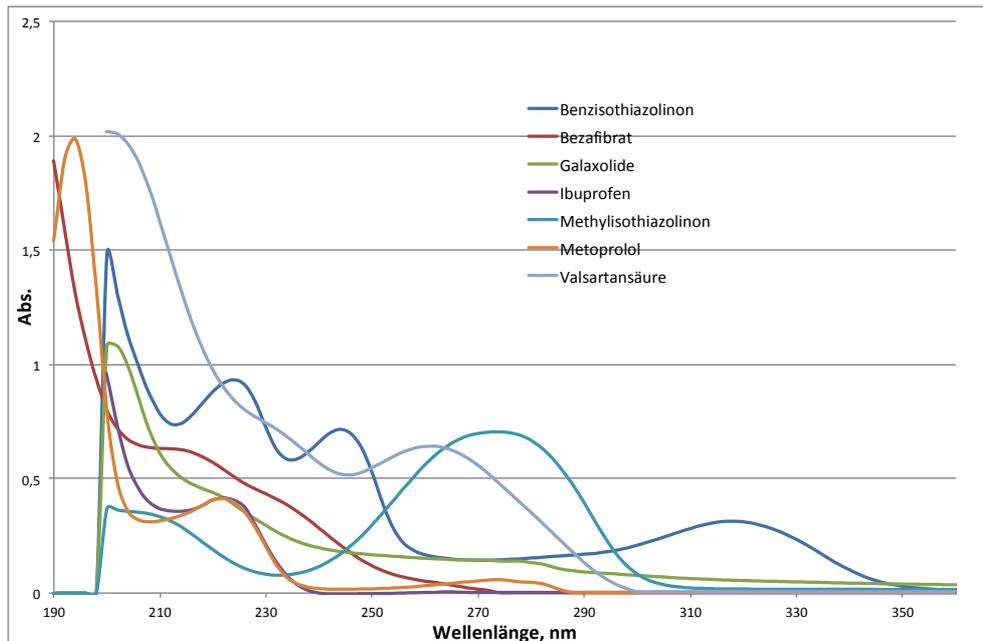


Abbildung 14 UV-Spektren der untersuchten Indikatorsubstanzen (Teil B)

5.3.2 Destillierbarkeit der Indikatorsubstanzen

Zur Bewertung der Destillation als Probenvorbereitungstechnik wurden auch Laborversuche im Spurenstoff-Bereich durchgeführt. Für alle Indikatorsubstanzen wurden durch Verdünnung mit Karlsruher Trinkwasser Gehalte von 1 µg/L hergestellt und mittels Pufferlösungen auf insgesamt vier pH-Werte eingestellt (pH 1, pH 3, pH 7 und pH 11). Anschließend wurden die Lösungen in einer Labordestillationsapparatur destilliert (Abbildung 15). Hierbei wurden innerhalb von 30 Minuten von jeweils 100 ml Lösung 50 ml Destillat in einer Vorlage aufgefangen. Die dotierte Trinkwasserprobe, das Destillat und der Rückstand im Destillationskolben wurden am TZW mittels etablierter Analyseverfahren analysiert, um hierdurch die relativen Anteile der jeweiligen Substanz im Destillat zu ermitteln (Bestimmung der Wiederfindung). In einem weiteren Schritt wurde die so ermittelte Destillierbarkeit bewertet.



Abbildung 15 Laboraufbau der Destillationsapparatur zur Bestimmung der Wiederfindung



Abbildung 16 Automatisierte Destillationsapparatur

Aus dieser Versuchsreihe wurden die Substanzen mit den höchsten Wiederfindungen als Leitsubstanzen für das *ORGANOTRACE* ausgewählt (Tabelle 7). Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, sind alle Substanzen bei einem pH-Wert von 3 in der Destillation flüchtig.

Zusätzlich wurden von den Verbindungen Mecoprop, Benzotriazol und Diclofenac bei pH 3 Destillatfraktionen von jeweils 20 ml aufgefangen um zu untersuchen, ob sich hierdurch höhere Konzentrationen im Destillat erzielen lassen. Wie in Abbildung 17 dargestellt, zeigen sich deutlich höhere Stoffgehalte in der dritten Fraktion (Destillation von jeweils 20 ml) gegenüber einer Einzelfraktion von 50 ml. Dies deutet darauf hin, dass diese Verbindungen relativ schwer flüchtig sind und sich nach der Destillation einer gewissen Wassermenge in der Vorlage anreichern. Über die dann höheren Gehalte in der Vorlage ergeben sich auch höhere Gehalte in der Dampfphase (vgl. Gesetz von Henry), wodurch die höheren Werte in den späteren Fraktionen erklärt werden können. Diese Versuche zeigen, dass durch Optimierung des Destillationsprozesses, indem zeitlich nacheinander in Schritten destilliert und nach jedem Schritt das Destillationsergebnis analysiert wird, ein höherer Gehalt im Destillat erzielt werden kann im Vergleich zur Destillation in einem Schritt. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass durch stufenweise Destillation das Destillationsergebnis verbessert werden kann. Im Hauptprojekt ist daher geplant, den Destillationsprozess stoffspezifisch durch Einführung einer gestuften Destillation gemäß Abb. 17 zu optimieren,

Tabelle 7 Auswahl der Indikatorsubstanzen mit messbarer Konzentration nach der Destillation

Stoff	Typ	pH 3	pH 7	pH11
Diclofenac	Schmerzmittel	Gelb	Rot	Rot
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	Gelb	Rot	Gelb
Mecoprop	Herbizid	Gelb	Rot	Rot
Ethinylestradiol	Hormon	Gelb	Rot	Rot
Ibuprofen	Schmerzmittel	Grün	Rot	Rot
Galaxolide	Duftstoff	Grün	Grün	Rot

Grün	gut messbar >25%
Gelb	messbar 3 – 25%
Rot	schlecht messbar <3%

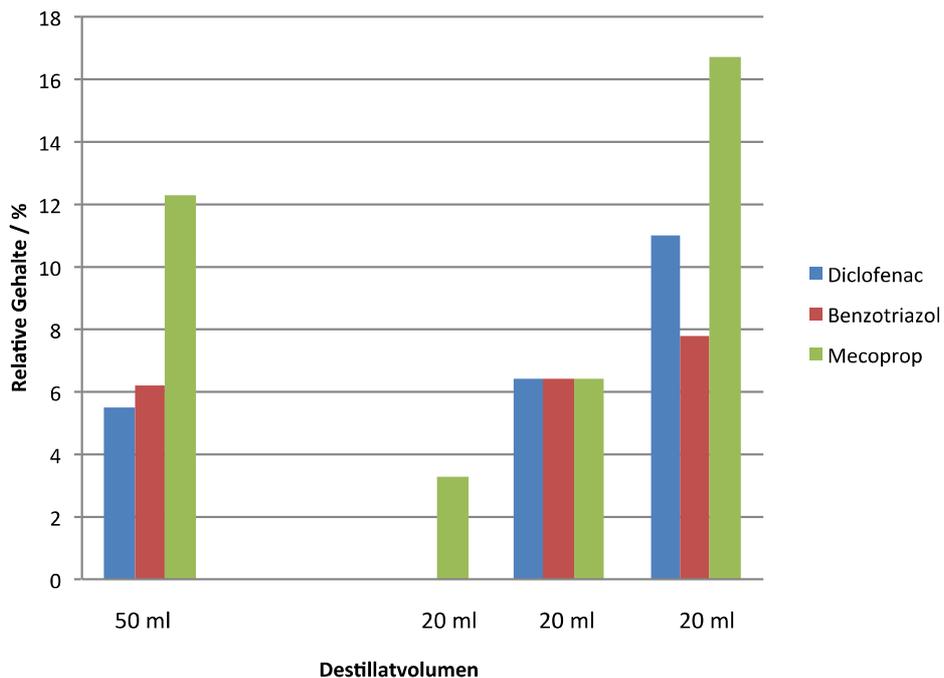


Abbildung 17 Vergleich der Effizienz der Destillation von Diclofenac, Benzotriazol und Mecoprop der Konzentration von jeweils 1 µg/L in Trinkwasser. Links: Destillation von 50 mL in einem Schritt. Mitte: Destillation der ersten 20 mL. Halbrechts: Destillation von weiteren 20 mL. Rechts: Destillation von weiteren 20 mL nach (20 + 20) mL.

5.4 Kalibrierung und Querempfindlichkeiten

Die Sensitivität sowie Selektivität bei der Messung einzelner Substanzen hängt in einem Multikomponentengemisch unter anderem auch stark von den spektralen Überlappungen zu anderen Stoffen ab. Substanzen, die zueinander ähnliche Absorptionsspektren aufweisen, können in der Spektreninterpretation zu falschen Aussagen führen. Um diese Effekte zu minimieren, müssen bei einer Kalibrierung einer Substanz die möglichen anderen Substanzen mitbetrachtet werden. Bei einer „Quer-Kalibrierung“ wird eine einzige Substanz über Kalibrierstandards anhand der Absorptionsspektren definiert und alle anderen Substanzen mit ihren Absorptionsspektren werden als Null (also keine Konzentration) deklariert. Somit darf im Idealfall diese Kalibrierung nur auf die gesuchte Substanz X reagieren.

5.4.1 Kalibrierung von Mecoprop und Diclofenac

Die Kalibrierungen von Substanzen und Substanzgemischen wurden mit der Software OPUS (Fa. Bruker) ausgewertet. Um den Störeinfluss der Spektren quantifizieren zu können, wurden Mischungen mit erhöhten Gehalten (1 mg/L bis 10 mg/L) mit einem Laborspektrometer vermessen. Somit müssen in diesen Versuchen keine weiteren Effekte (z.B. Wiederfindung über Destillation) berücksichtigt werden. In Abbildung 18 und Abbildung 19 sind die Kalibriergeraden von Mecoprop und Diclofenac zu sehen. Diese Kalibriergeraden wurden in reinen Standards aufgenommen. Für die Kalibrierung wurden jeweils von Diclofenac und Mecoprop Konzentrationen mit 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L und 10 mg/L angesetzt. In jeder Kalibrierung wurden jeweils die unterschiedlichen Konzentrationen der anderen Substanz als „Null“ definiert.

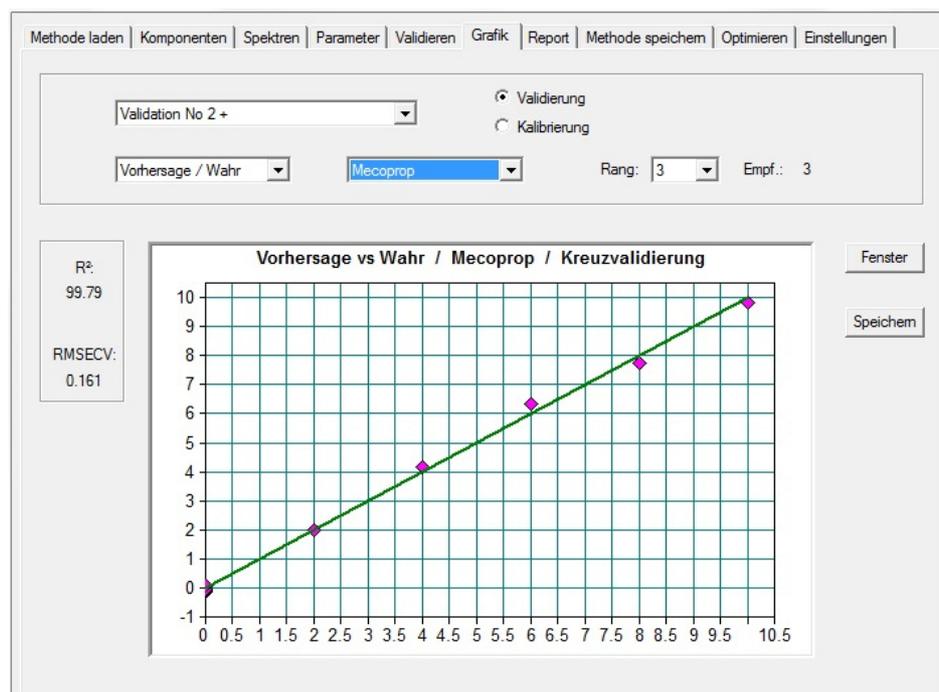


Abbildung 18 Vergleich zwischen Messwerten (Ordinate) und Kalibrierwerten (Abszisse) von Mecoprop aus Destillat-Matrix im Bereich bis 10 mg/L

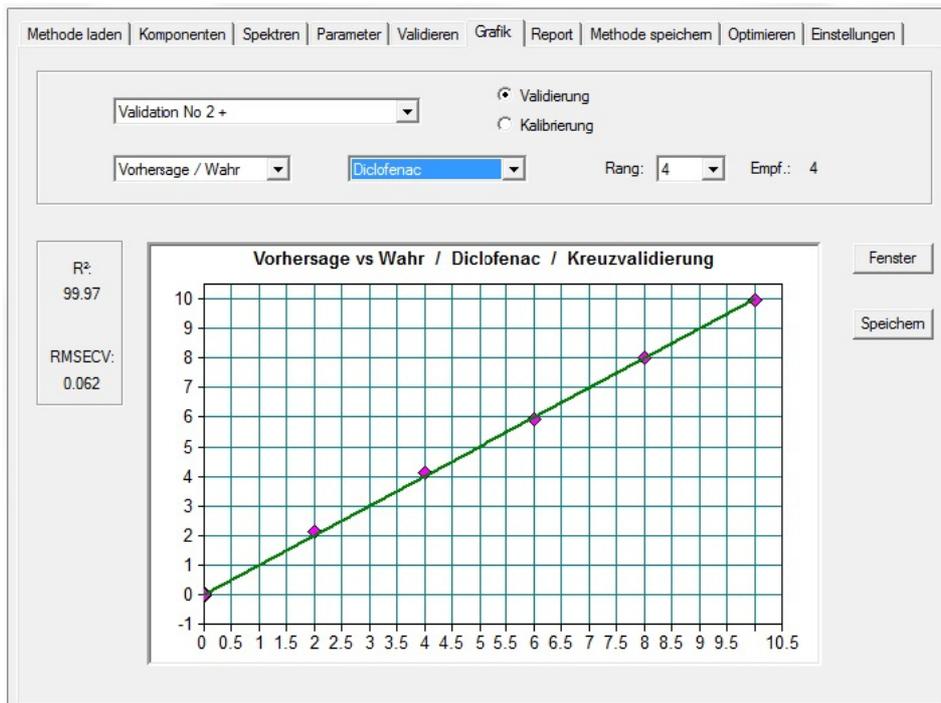


Abbildung 19 Vergleich zwischen Messwerten (Ordinate) und Kalibrierwerten (Abszisse) von Diclofenac aus Destillat-Matrix im Bereich bis 10 mg/L

5.4.2 Querempfindlichkeiten

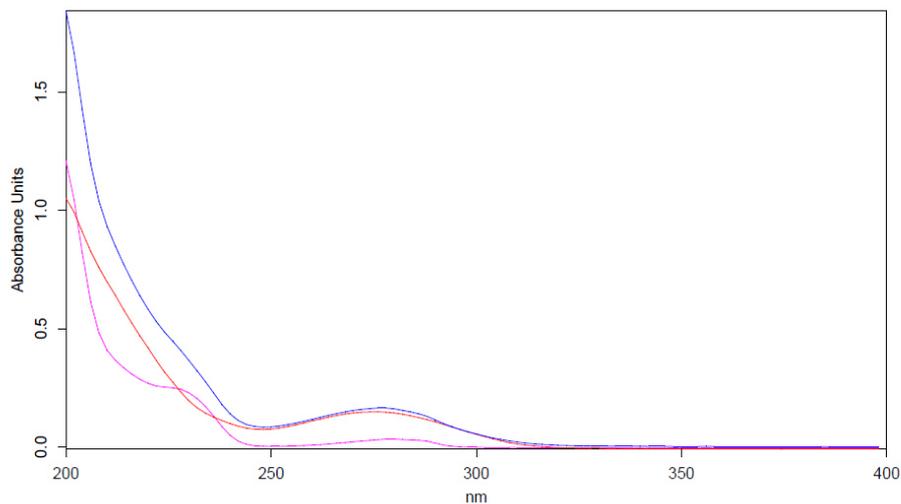
Mit den zwei Kalibrierungen wurden nun Tests zur Bestimmung der Querempfindlichkeiten durchgeführt. Hintergrund dieser Versuche war es zu prüfen, inwieweit die Software OPUS aus Mischspektren (Überlagerung von Adsorptionsspektren mehrerer Einzelkomponenten) noch richtige Quantifizierungen erzielt. Hierfür wurden verschiedene Konzentrationen beider Substanzen gemischt und nach Aufnahme des Absorptionsspektrums über die Kalibrierungen ausgewertet. In **Tabelle 8** werden die erhaltenen Daten (Soll- und Ist-Werte) aufgezeigt. Man sieht, dass eine sehr gute Übereinstimmung erzielt wird trotz überlappenden Spektren.

Tabelle 8 Test der Querempfindlichkeiten anhand des Stoffpaares Mecoprop und Diclofenac

Probe	Konzentration	Vorhersage Kalibrierung Diclofenac	Vorhersage Kalibrierung Mecoprop
Diclofenac	2 mg/L	2,0389	-0,003
Diclofenac	4 mg/L	4,0323	-0,064
Diclofenac	6 mg/L	5,9550	-0,031
Diclofenac	8 mg/L	7,9800	0,048
Diclofenac	10 mg/L	10,0160	0,016
Wasser	0 mg/L	-0,0620	-0,041
Mecoprop	2 mg/L	0,0049	1,981
Mecoprop	4 mg/L	0,0056	4,155
Mecoprop	6 mg/L	0,0020	6,266
Mecoprop	8 mg/L	0,0075	7,81
Mecoprop	10 mg/L	0,0085	9,913
Mischungen			
71% von 10mg/L Mecoprop, 29% von 4mg/L Diclofenac	7,1 mg/L Mecoprop, 1,16 mg/L Diclofenac	1,132	7,1099
50% von 10mg/L Mecoprop, 50% von 10mg/L Diclofenac	5 mg/L Mecoprop, 5 mg/L Diclofenac	5,0233	4,923

Diclofenac und Mecoprop

09.02.2017 10:04:11



Sample Name: 50MECO_50DICLO.1	
Sample Name: DICLOFENAC.1	
Sample Name: MECOPROP.1	

Abbildung 20 Einzelstoff- und Mischspektrn von Diclofenac und Mecoprop

In Abbildung 20 ist jeweils ein Einzelstoff-Absorptionsspektrum von Diclofenac und Mecoprop sowie ein Mischspektrum (50/50) dargestellt. Ein visueller Unterschied der zwei Substanzen in den Einzelstoffspektren ist deutlich zu erkennen. Aus dem Mischspektrum lassen sich, rein visuell betrachtet, schwierig diese zwei Substanzen identifizieren bzw. quantitativ bestimmen. Die Schwierigkeit erhöht sich mit einer wachsenden Anzahl relevanter Substanzen und unterschiedlicher Mischungsverhältnisse. Ein intelligenter Algorithmus, welcher hinter der Auswertesoftware für sich überlappende Spektren steht, kann diese dennoch entmischen.

Um dies in einem Beispiel zu zeigen, wurde ein weiterer Versuch zur Selektivität verschiedener Substanzen durch das Mischen zweier Komponenten durchgeführt. Dazu wurden Standards von Mecoprop (10 mg/L) und Diclofenac (4 mg/L) wie folgt gemischt:

- 1) 71 % Mecoprop und 29 % Diclofenac
- 2) 50 % Mecoprop und 50 % Diclofenac

In **Tabelle 8** sind die berechneten und gefundenen Werte über die zuvor erstellten Kalibrierungen enthalten. Es zeigt sich, dass bei beiden Mischungen eine ausreichende Selektivität des optischen Messverfahrens gegeben ist. Mit dieser Methode lassen sich für dieses Projekt notwendige Substanzen kalibrieren und selektiv nachweisen, ohne dass relevante Fehler durch Querempfindlichkeiten entstehen.

5.5 Derzeitiger Stand des Funktionsmusters *ORGANOTRACE*



Abbildung 21 Aktueller Aufbau des Funktionsmusters *ORGANOTRACE*

Im Laufe dieses Vorprojekts wurde das Sensorsystem *ORGANOTRACE* mit den neusten Erkenntnissen und Erfahrungen zu dem jetzigen Stand weiterentwickelt. Ein modularer Aufbau mit zwei getrennten Kompaktschränken für die Steuereinheit und den Messbereich wurde umgesetzt.

Das Temperaturkonzept wurde mit zwei räumlich getrennten Temperaturkreisläufen realisiert. Mit dem ersten Kreislauf wird der obere Schrank mit der Steuereinheit temperiert. Über einen mit dem unteren Schrank verbundenen trägen Körper kann mit Hilfe geregelter Axiallüfter ein gewünschtes Temperaturniveau eingestellt werden.

Im Vorprojekt wurden viele Versuche zur Destillation mit/ohne Säure, Komplexbildner und verschiedener relevanter Komponenten durchgeführt. Aus diesen Erkenntnissen wurde unter anderem ein neuer passender Destillator konstruiert, angefertigt und erprobt.

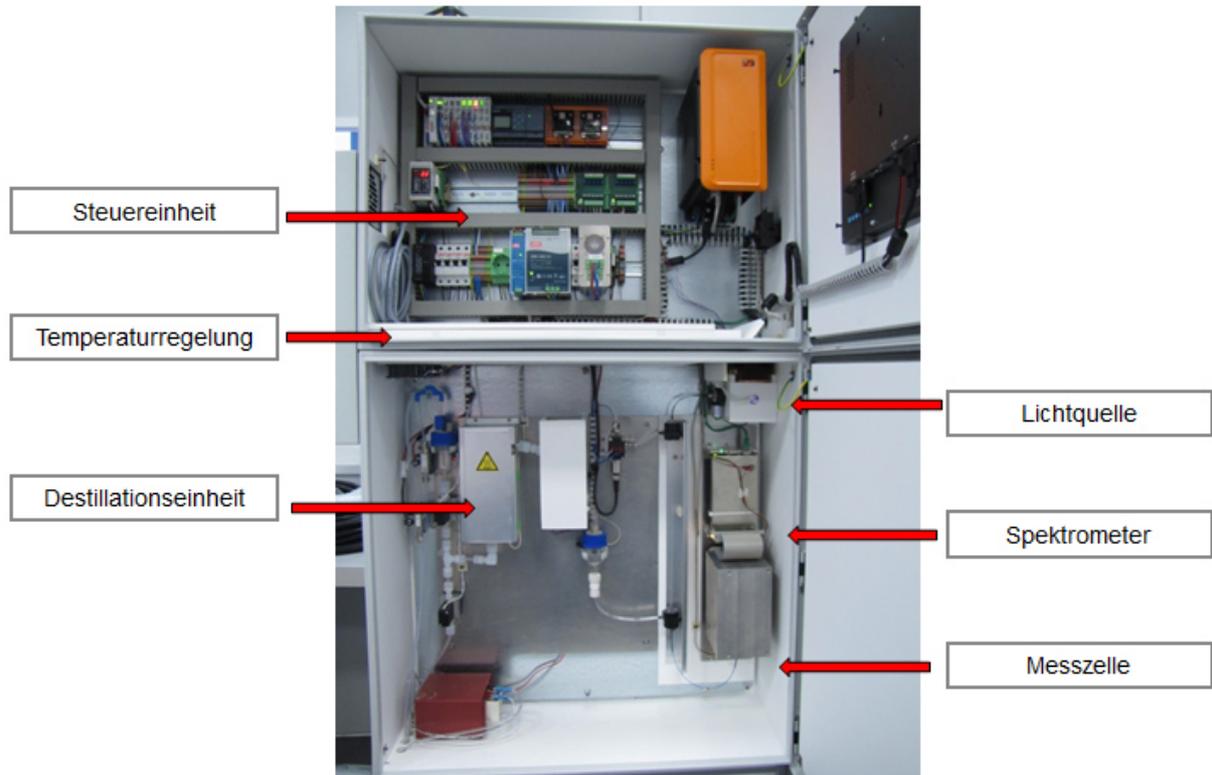


Abbildung 22 aktueller *ORGANOTRACE*-Aufbau im Detail

Merkmale des Sensorsystems:

- Vollautomatische Onlinemessung
- Quantitative Entfernung von Nitrat, der Trübung und von Huminstoffen
- Kompatibel für flüchtige Verbindungen
- Kaum Verbrauchsmaterialien
- Zykluszeit ca. 15 min pro Destillation
- Empfindlichkeit für viele org. Verbindungen bis in den unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich
- Robust und wartungsarm
- Charakteristische Spektren erlauben Identifizierung der Analyten
- Kalibrierung mehrerer Substanzen möglich
- Temperaturregelter Aufbau

5.6 Marktsituation und Kostenkalkulation

Durch das im Projekt zu entwickelnde System soll für die Verfahren der PAK- und Ozondosierung generell der Verbrauch an Betriebsmitteln (Aktivkohle, Sauerstoff, Strom) deutlich vermindert werden. Ziel des Projekts ist es, eine Reduktion um mindestens 10 % zu erreichen. Dies soll durch die Kombination aus Messung (Absorptionsspektroskopie) und Regelung der Schadstoffeliminierung erfolgen. Dies führt zu einer deutlichen Umweltentlastung und zu einer erheblichen Kostenreduktion für die Betreiber, was im Folgenden genauer ausgeführt wird.

a) Pulveraktivkohle-Verfahren

Insgesamt sind in Baden-Württemberg bereits zehn Kläranlagen (einschließlich einer Anlage in Bayern, die überwiegend baden-württembergisches Abwasser behandelt) mit einer Aktivkohleadsorptionsstufe zur gezielten Spurenstoffentfernung in Betrieb [1]. Weitere neun Anlagen sind derzeit in Bau oder in der Planungsphase. Nach deren Inbetriebnahme werden ca. 20 % des gesamten Abwassers in Baden-Württemberg in Reinigungsstufen zur Spurenstoffelimination behandelt.

Wie Abbildung 23 zeigt, tragen die Kosten für die Aktivkohle maßgeblich zu den operativen Kosten des Verfahrens bei. Zusätzlich fallen erhöhte Stromkosten an und außerdem steigt die Schlammproduktion um 5 % bis 10 %, wobei die Aktivkohle mit dem Überschuss-Schlamm in Müllverbrennungsanlagen kostenpflichtig, sofern keine eigene Verbrennungsanlage vorhanden, verbrannt wird.

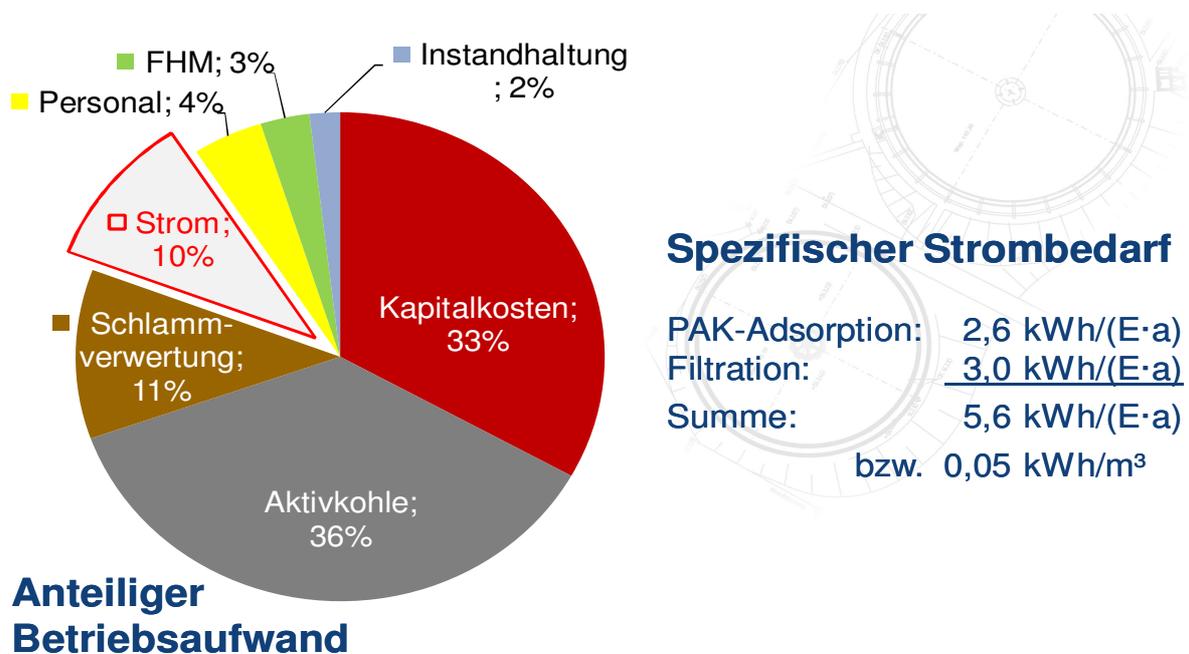


Abbildung 23 Kostenstruktur für die PAK-Adsorption in der Kläranlage Sindelfingen [2]

Durch die Einsparung von Aktivkohle kann auch die Umwelt maßgeblich entlastet werden, da die Herstellung von Aktivkohle ein energieaufwändiger Prozess mit erheblichen Emissionen an SO₂ und CO₂ ist. In Abbildung 24 wird beispielhaft für Aktivkoks eine typische Massenbilanz dargestellt [3].

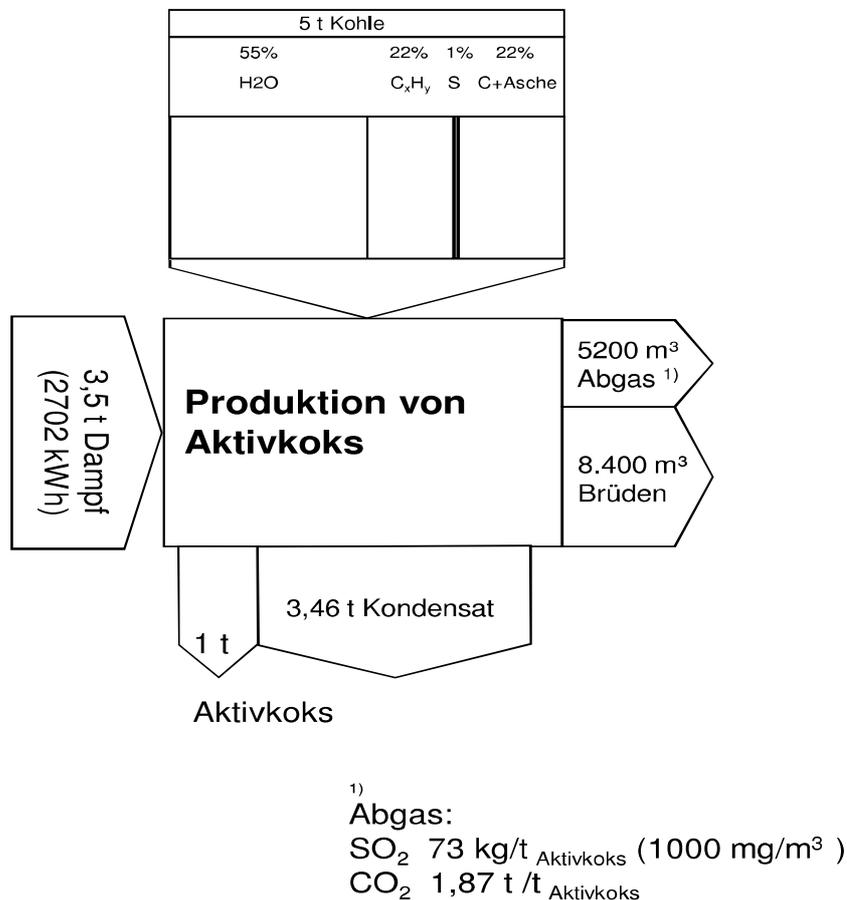


Abbildung 24 Typische Massenbilanz für die Herstellung von Aktivkoks [3]

Abschätzung der Einsparungen an Aktivkohle am Beispiel der Kläranlage Karlsruhe:

- KA Karlsruhe Abwassermenge pro Tag: ca. 110.000 m³ (jährlicher Durchschnittswert)
- Benötigte Kohlemenge pro Liter Abwasser: 10 mg [4]
- Benötigte Kohlemenge pro m³ Abwasser: 10 g
- Benötigte Kohlemenge pro Tag / pro Jahr: 1,1 t / 401,5 t
- Preis für Aktivkohle: 1,40 Euro/kg, 1.540 Euro/d, 562.100 Euro/a

Bei einer konservativ geschätzten Einsparung von 10% A-Kohle durch das Online-Mess- und Regelverfahren können für die Kläranlage Karlsruhe 40 t A-Kohle pro Jahr eingespart werden. Dies entspricht einer Einsparung von 56.000 Euro/a.

Neben der Einsparung an Aktivkohle wird auch der spezifische Strombedarf zum Betrieb der Kohledosierung vermindert. Abschätzung für die Kläranlage Karlsruhe:

$$0,05 \text{ kWh/m}^3 \times 110.000 \text{ m}^3/\text{Tag} = 5.500 \text{ kWh/Tag} = 2000 \text{ MWh/Jahr}$$

Bei einem geschätzten Minderverbrauch von 10% lassen sich somit etwa 200 MWh pro Jahr einsparen. Das entspricht in etwa einer Einsparung an Stromkosten von ca. 30.000 € pro Jahr.

Zusätzlich kann bei der Produktion von Aktivkohle (auf Basis von Aktivkoks) eingespart werden (Abbildung 24):

$$\text{SO}_2: 73 \text{ kg/t}_{\text{Aktivkoks}} \times 40,15 \text{ t}_{\text{Aktivkoks/a}} = 2.931 \text{ kg/a}$$

$$\text{CO}_2: 1,87 \text{ t/t}_{\text{Aktivkoks}} \times 40,15 \text{ t}_{\text{Aktivkoks/a}} = 75,1 \text{ t/a}$$

$$\text{Energie: } 2702 \text{ kWh/t}_{\text{Aktivkoks}} \times 40,15 \text{ t}_{\text{Aktivkoks/a}} = 108.500 \text{ kWh/a}$$

Neben den drastischen Reduktionen von SO₂, CO₂ und des Energiebedarfs bei der Herstellung von A-Kohle können in einem Klärwerk von der Größe der Kläranlage Karlsruhe **durch Minderverbrauch von A-Kohle und Einsparung von Stromkosten etwa 86.000 € pro Jahr eingespart** werden. Unter Annahme eines Verkaufspreises für das spektroskopische Mess- und Regelsystem von ca. 100.000 € ergibt sich daher eine **Amortisationszeit von deutlich weniger als zwei Jahren.**

Für bereits bestehende bzw. sich in Planung befindlichen Kläranlagen mit einer vierten Reinigungsstufe ergibt sich insgesamt ein sehr großes Einsparpotenzial (Abbildung 26).

b) Ozonungsverfahren

Bei der Ozonung macht der Energiebedarf für die Ozonherstellung sowie die Kühlung des Ozongenerators und Verbrauch des flüssigen Sauerstoffs den wesentlichen Anteil des Gesamtenergiebedarfs bzw. der Kosten aus (Abbildung 25). Im Mittel werden für eine Ozonung 0,17 kWh/m³ benötigt. Obwohl von den Anwendern das Ozonungsverfahren in Deutschland selten eingesetzt wird, wird im Folgenden am Beispiel des Klärwerks Karlsruhe ein Kostenvergleich mit dem PAK-Verfahren durchgeführt.

Abschätzung der Einsparungen am Beispiel der Kläranlage Karlsruhe:

- KA Karlsruhe Abwassermenge pro Tag: 110.000 m³ (jährlicher Durchschnittswert)
- Ozonverbrauch pro m³: ca. 8 g [5]
- Benötigte Ozonmenge pro Tag: 880 kg
- Benötigte Ozonmenge pro Jahr: 321 t
- Preis pro kg Ozon 1 Euro, Kosten pro Tag: 880 Euro, Kosten pro Jahr 321.200 Euro
- Benötigte Energie: 110.000 m³/d x 0,17 kWh = 18.700 kWh, pro Jahr = 6.825 MWh

Bei einer konservativ geschätzten Einsparung von 10% durch das sensorgesteuerte Dosierverfahren könnten für die Kläranlage Karlsruhe 32.120 kg/a Ozon und 6.830 MWh eingespart werden. Dies entspricht einer Gesamteinsparung von 134.000 Euro pro Jahr.

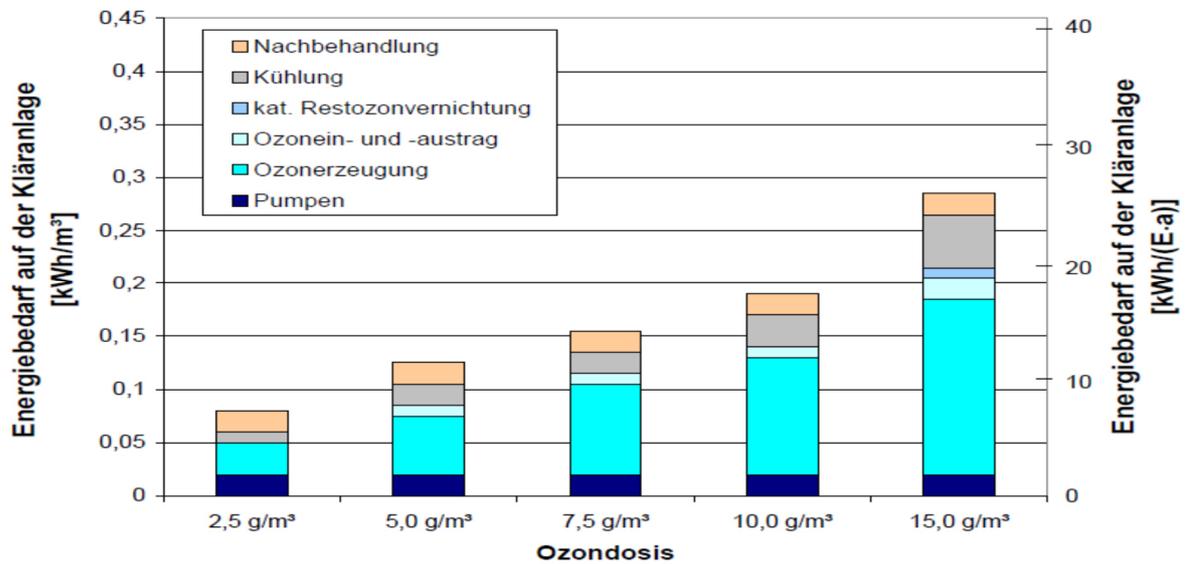


Abbildung 25 Aufteilung des Energiebedarfs auf einer Kläranlage bei einer Ozonung

Kläranlagen mit einer Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffelimination in Baden-Württemberg

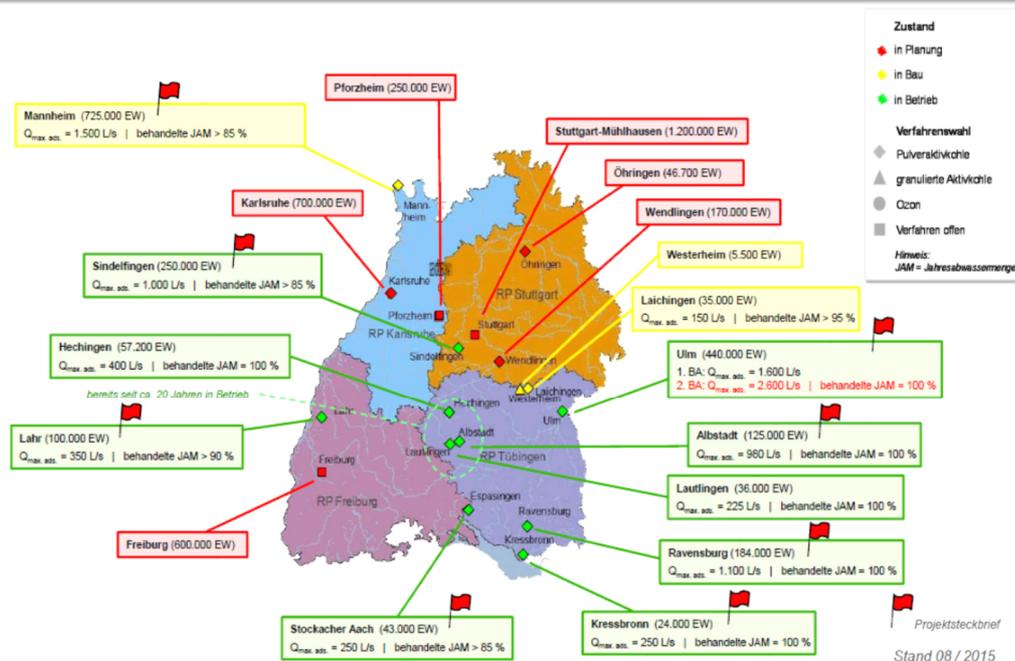


Abbildung 26 : Kläranlagen mit 4. Reinigungsstufe in Baden-Württemberg [7]

Ausgehend von der Zahl im Aufbau bzw. im Betrieb befindlicher vierter Reinigungsstufen kann auf Sicht von 5 bis 7 Jahren mit einem *ORGANOTRACE*-Absatzvolumen von ca. 200 Stück gerechnet werden.

Bedingt durch die Modulkosten von UV-Spektrometer, Destillationseinheit, Messzelle, Lichtquelle, Mikroelektronik, Lichtwellenleiter, Thermostatisierung, Software, Gehäuse, Wetterschutz, Modem-Verbindung, Mess-/Regel- und Dosiereinheit werden die Gesamtkosten pro System bei ca. 100.000 € liegen.

Da mit großer Wahrscheinlichkeit eine Amortisation dieser Kosten durch Kohleersparung innerhalb von 1 bis 2 Jahren möglich ist, ist das Mess- und Regelsystem aus Sicht des Klärwerk-Betreibers nicht kostenrelevant. Die jährlichen Wartungskosten liegen deutlich unter 5000€/a.

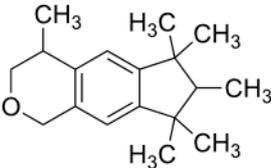
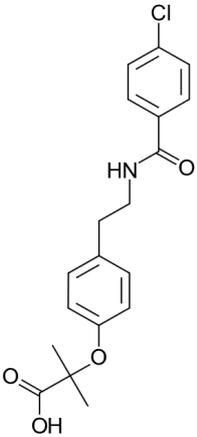
Neben der verbesserten Reinigungswirkung auf das Abwasser sind vor allem die Vorteile bezüglich Gesundheitsvorsorge, Umweltschutz und Ressourcenschutz positiv herauszustellen.

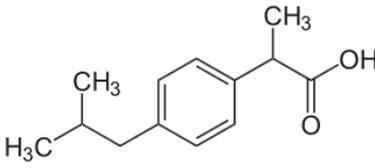
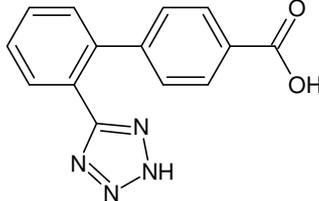
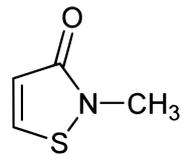
Da nach derzeitigem Stand des Projektes eine Serienreife innerhalb von 2 Jahren erreicht werden kann, besteht die Möglichkeit von einer eventuell zu erwartenden Gesetzgebung bezüglich der Festlegung von Grenzwerten für anthropogene Spurenstoffe in Klärwassern abzusehen. Vielmehr sollte das Online-Messsystem in Kombination mit dem geplanten Regelungssystem dafür sorgen, dass die Stoffkonzentrationen deutlich unterhalb festzulegender Grenzwerte liegen.

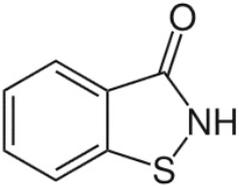
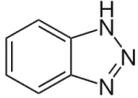
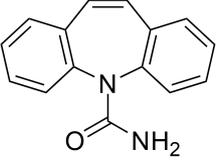
6 Anhang

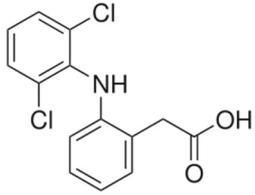
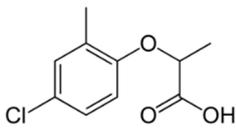
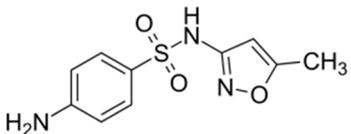
6.1 Ausgewählte Verbindungen

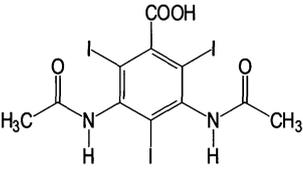
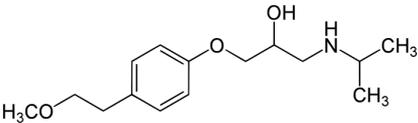
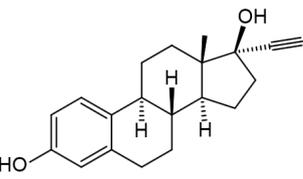
Tabelle 9 (Anhang) Übersicht über die im Vorhaben ausgewählten Verbindungen

Name und Struktur	Stoffdaten
<p style="text-align: center;">Galaxolide HHCB (Moschusdunststoff)</p> 	<p>CAS: 1222-05-5 Molgewicht: 258,4 g/mol Siedepunkt: 300 °C Dampfdruck: 72,7 mPa @ 25 °C Löslichkeit: 1,75 mg/L</p> <p>TZW-Methode: GC-MS Anreicherung: C-18 Prüfvolumen: 500 mL Bestimm.-gr.: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L</p> <p>(1 Pa = 0,01 mbar)</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH 2,2 bis pH 7,9</p>
<p style="text-align: center;">Bezafibrat (Lipidsenker)</p> 	<p>CAS: 41859-67-0 Molgewicht: 361,8 g/mol Siedepunkt: Dampfdruck: Löslichkeit:</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Anreicherung: unterhalb 2 µg/L Ausgangskonzentration Prüfvolumen: 10 mL Bestimm.-gr.: 2 µg/L (wenn Anreicherung)</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH 0 bis pH 4,6</p>

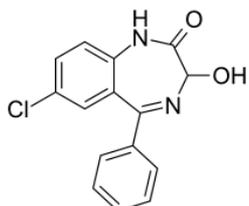
<p style="text-align: center;">Ibuprofen (Schmerzmittel)</p> 	<p>CAS: 15678-27-1 Molgewicht: 206,3 g/mol Siedepunkt: 160 °C @ 5 mbar Dampfdruck: 1,2 mPa @ 25 °C Löslichkeit: 21 mg/L</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Anreicherung: unterhalb 2 µg/L Ausgangskonzentration Prüfvolumen: 10 mL Bestimm.-gr.: 2 µg/L (wenn Anreicherung)</p> <p>(1 Pa = 0,01 mbar)</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH 0 bis pH 3,7</p>
<p style="text-align: center;">Valsartansäure</p> 	<p>CAS: 164265-78-05 Molgewicht: 266,1 g/mol</p> <p>TZW-Methode: LC-MS/MS Anreicherung: direkt Prüfvolumen: 10 mL Bestimm.-gr.: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH 0 bis pH 3,3</p>
<p style="text-align: center;">Methylisothiazolinon (Fungizid)</p> 	<p>CAS: 2682-20-4 Molgewicht: 115,2 g/mol Siedepunkt: 93 °C Dampfdruck: 4 Pa Löslichkeit: 4,2 g/L Log Kow: 0,119</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Anreicherung: direkt Prüfvolumen: 10 mL Bestimm.-gr.: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): praktisch über den gesamten pH-Bereich</p>

<p style="text-align: center;">Benzisothiazolinon (Fungizid)</p> 	<p>CAS: 2634-33-5 Molgewicht: 151,2 g/mol Siedepunkt: 93 °C Dampfdruck: 4 Pa Löslichkeit: 4,2 g/L Log Kow: 0,119</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Anreicherung: direkt Prüfvolumen: 10 mL Bestimm.-gr.: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): praktisch über den gesamten pH-Bereich</p>
<p style="text-align: center;">Benzotriazol</p> 	<p>CAS: 95-14-7 Molgewicht: 119,1 g/mol Siedepunkt: 350 °C Löslichkeit: 20 g/L</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS Anreicherung: SPE od. direkt Prüfvolumen: 10 mL Bestimmungsgr.: 10 ng/L Oberes Limit: 2000 ng/L (SPE) 200 µg/L (direkt)</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH 2,2 bis pH 7,9</p>
<p style="text-align: center;">Carbamazepin</p> 	<p>CAS: 298-46-4 Molgewicht: 236,3 g/mol Schmelzpunkt: 190 °C Löslichkeit: 0,205 g/L</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Prüfvolumen: 10 mL Bestimmungsgr.: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L Methode: Pharmaka-Multi</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form(berechnet): pH 0,7 bis pH 13,7</p>

<p style="text-align: center;">Diclofenac</p> 	<p>CAS: 15307-86-5 Molgewicht: 296,2 g/mol Schmelzpunkt: 156-158 °C Löslichkeit: 0,0024 g/L</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Prüfvolumen: 10 mL Bestimmungsgr: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L Methode: Pharmaka-Multi</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH < 3,7</p>
<p style="text-align: center;">Mecoprop</p> 	<p>CAS: 93-65-2 Molgewicht: 214,7 g/mol Schmelzpunkt: 95 °C Löslichkeit: 0,9 g/L</p> <p>TZW-Methode: GC-MS (Derivat u. SPE) Prüfvolumen: 500 mL Bestimmungsgr.: 10 ng/L Oberes Limit: 5000 ng/L Derivatisierung: TMSD</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH < 2,4</p>
<p style="text-align: center;">Sulfamethoxazol</p> 	<p>CAS: 723-46-6 Molgewicht: 253,3 g/mol Schmelzpunkt: 167 °C Löslichkeit: 0,6 g/L @ 37°C</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Prüfvolumen: 10 mL Bestimmungsgr: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L Methode: Pharmaka-Multi</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH 2,4 bis pH 5,0</p>

<p style="text-align: center;">Röntgenkontrast mittel (Amidotrizoesäure)</p> 	<p>CAS: 117-96-4 Molgewicht: 613,9 g/mol Schmelzpunkt: > 300 °C Löslichkeit: (100 mg/L ???)</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Prüfvolumen: 10 mL Bestimmungsgr: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L Methode: Pharmaka-Multi Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH < 0,8</p>
<p style="text-align: center;">Metoprolol</p> 	<p>CAS: 37350-58-6 Molgewicht: 267,4 g/mol Schmelzpunkt: 120 °C (Tartrat) Löslichkeit in Wasser: 16,8 g/L (25 °C)</p> <p>TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt) Prüfvolumen: 10 mL Bestimmungsgr: 10 ng/L Oberes Limit: 1000 ng/L Methode: Pharmaka-Multi</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH 10,1 bis pH 13,3</p>
<p style="text-align: center;">Ethinylestradiol</p> 	<p>CAS: 57-63-6 Molgewicht: 296,4 g/mol Schmelzpunkt: > 140°C Löslichkeit: fast unlöslich</p> <p>TZW-Methode: GC-MS/MS (Derivat u. SPE) Prüfvolumen: 1000 mL Bestimmungsgr.: 0,1 ng/L Oberes Limit: 500 ng/L Derivatisierung: MSTFA</p> <p>Bereich in >80% neutraler Form (berechnet): pH < 9,4</p>

Oxazepam



CAS: 604-75-1
Molgewicht: 286,7 g/mol
Schmelzpunkt: 205 °C
Löslichkeit: 0,18 g/L

TZW-Methode: HPLC-MS/MS (direkt)
Prüfvolumen: 10 mL
Bestimmungsgr: 10 ng/L
Oberes Limit: 1000 ng/L
Methode: Pharmaka-Multi

Bereich in >80% neutraler Form (berechnet):
pH 2,5 bis pH 10,9

6.2 Daten zu Kohleversuchen

Tabelle 10 (Anhang) Rohdaten zur Adsorptionsisotherme – Beispiel Bezafibrat

Experimente zu Aktivkohle-Adsorptionsisotherme mit Pulverkohle

Stand	13.10.2016				
Substanz	Bezafibrat				
Aktivkohle	Pulverkohle, SAE Super				
Volumen je Messpunkt	200 ml Karlsruher Trinkwasser				
Stoffgehalt β / mg/L	0,5				
Adsorptionszeit	24 h auf Schüttler bei Raumtemperatur				
Freundlich Parameter	K-Wert	n-Wert	Kohlezugabe für 90%ige Entfernung / mg/L	Kohlezugabe-Faktor	
	123	0,066	4	9	
Auswahl der Werte zur Berechnung der Freundlichparameter:					
Kohlemenge / mg/L	Stoffgehalt β / mg/L	Beladung q / mg/g	Entfernung / %	log (β / mg/L)	log (q / mg/g)
1,00	0,36	100,0	21,7	-0,44	2,00
1,50	0,29	113,3	37,0	-0,54	2,05
2,50	0,12	136,0	73,9	-0,92	2,13
4,00	0,05	102,3	88,9	-1,29	2,01
5,00	0,03	87,0	94,6	-1,60	1,94

$y = 0,1829x + 2,1803$
 $R^2 = 0,7636$

Tabelle 11 (Anhang) Rohdaten zum Kleinfiltrertest – Beispiel Bezafibrat

Substanz	CAS	MW / g/mol	Gehalt / %	Hersteller
Bezafibrat	41859-67-0	361,8	100	

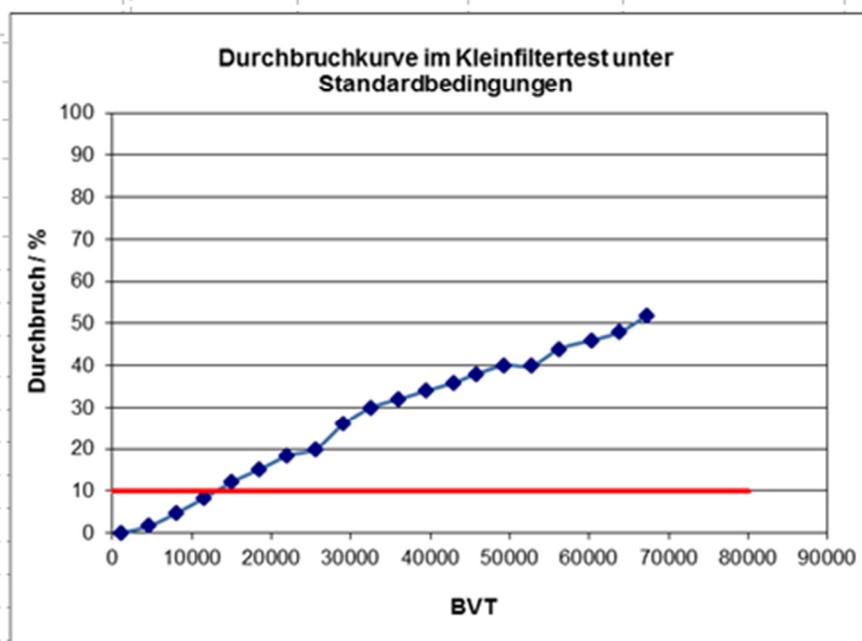
Adsorbierbarkeit in Komkohlefiltern (Standardbed. = 0,5 mg/L)

Stand:	Stoffgehalt / β / $\mu\text{g/L}$
Probenahmezeitpunkt / h	
Startgehalt:	500,0
8	0,0
32	8,4
56	24,0
80	42,0
104	61,0
128	76,0
152	92,0
176	100,0
200	130,0
224	150,0
248	160,0
272	170,0
296	180,0
315	190,0
339	200,0
363	200,0
387	220,0
415	230,0
439	240,0
463	260,0

Versuchsparameter

Flussrate:	8 mL/min	Filterhöhe:	4,2 cm
Filterdurchmesser:	10 mm	Filterfläche:	0,79 cm ²
Kohlemenge:	1,65 g	Filtervolumen:	3,3 mL
Partikelgröße:	300 μm - 400 μm	Bettvolumen pro Tag (BVT):	ca. 3500
Matrix:	Karlsruher Leitungswasser	Filtergeschwindigkeit:	6,1 m/h
Zusatz:	Natriumazid 100 mg/L	Stoffgehalt (β):	0,5 mg/L
Kohletyp:	F300	Temperatur:	20 °C

BVT = durchgesetztes Wasservolumen in mL/ Filtervolumen in mL



10 % Stoffdurchbruch bei BVT: 13100

7 Literaturverzeichnis

- [HAPPEL2012a] HAPPEL, O., MERTINEIT, S., BRAUCH, H.-J., Onlinesensor zur Überwachung der Wasserbeschaffenheit auf organische Verbindungen, *Vom Wasser*, **2012**, 110(3), 80-83.
- [HAPPEL2012b] HAPPEL, O., MERTINEIT, S., BRAUCH, H.-J., KRIEG, G., FEY, D., CORIC, D., WALTER, M., Online-Sensorsystem zur Überwachung der Wasserbeschaffenheit auf organische Verbindungen, *Mitt Umweltchem Ökotox*, **2012**, 18(3), 66-69.
- [HAPPEL2015] HAPPEL, O., VAN DEN BROEKE, J., Weltweite Erfahrungen beim Einsatz von Online-Sensoren im Trink- und Abwasserbereich, *Vom Wasser*, **2015**, 113(1), 15-20.
- [KRIEG2013] KRIEG, G., FEY, D., MERTINEIT, S., HAPPEL, O., Verfahren und Vorrichtung zur Detektion von Fremdstoffen in Wasser (Offenlegungsschrift) *Ger. Offen.*, **2013**, DE 102011087673 A1 20130606.
- [SCHEURER2010] SCHEURER, M., STORCK, F.R., BRAUCH, H.-J., LANGE, F.T., Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners, *Water Res.*, **2010**, 44, 3573-3584.
- [HAIST-GULDE2012] HAIST-GULDE, B., HAPPEL, O., Removal of Pesticides and their ionic degradates by adsorptive processes, *Water Research Foundation*, **2012**, Report 4022.
- [HAPPEL2013] HAPPEL, O., KÖRNER, B., MERTINEIT, S., STORCK, F.R., BRAUCH H.-J., Entfernungsleistung gängiger Aufbereitungsverfahren für akut toxische Chemikaliengenhalte, STATuS-Informationsveranstaltung, Leipzig, Mai **2013**.
- [1] Kommunales Abwasser, Lagebericht 2015, Baden-Württemberg, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft
- [2] Kompetenzzentrum Spurenstoffe BW, <http://www.koms-bw.de>
- [3] W. Esser-Schmittmann, S. Schmitz, Vergleichende Ökobilanzen für Adsorbentien zur Abgasreinigung, <http://www.forschungsboerse.de/>
- [4] http://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Abschlussbericht_klaeranlage_oeynhausens.pdf
- [5] http://grontmij.de/DE/LeistungenGrontmij/WasserAbwasserwirtschaft/Documents/140402_Vortrag%20Herbst%20VKU_hhe_ANT_gek%C3%BCrzt.pdf
- [6] N. Biebersdorf, Tuttahs&Meyer GmbH, 44789 Bochum, 2. Fachsymposium Mikroschadstoffe NRW (2012), <http://www.masterplan-wasser.nrw.de/data/files/595/Biebersdorf-Kurzfassung.pdf>
- [7] <http://www.koms-bw.de/>
- [8] Dr. Jörg-Peter Conzen, Multivariate Kalibration ISBN978-3-929431-13-1 3.Auflage, 2014