

„Die weitergehende Abwasserreinigung zur Entfernung von organischen Spurenstoffen“

Martin Jekel

Spurenstoffe im kommunalen Abwasser

Seit ca. 20 Jahren werden vermehrt organische Spurenstoffe im gereinigten kommunalen Abwasser und in den abwasserbeeinflussten Gewässern gefunden, vor allem aufgrund der modernen chemischen Analytik, die auf der HPLC-MS-Technik beruht. Die bisherigen Befunde zeigen ein großes Spektrum von Hunderten von Verbindungen im Konzentrationsbereich von unter 1 ng/l bis zu 100 µg/l und mehr. Diese Stoffe sind in der Regel persistent und polarer Natur und entstammen sehr unterschiedlichen Anwendungsbereichen, wie dem medizinischen Bereich (Pharmaka), dem gewerblichen und industriellen Sektor sowie dem Haushalt (Stoffe des täglichen Gebrauchs und aus Lebensmittelzusätzen). Ein Teil der gefundenen Stoffe ist bereits durch einen Metabolismus in der biologischen Kläranlage zu Tochterprodukten umgesetzt worden.

Die Bewertung dieser Befunde, deren Zahl sich fast monatlich erhöht, ist seit einigen Jahren in vollem Gange und es werden erste Vorschläge für Qualitätsziele in Gewässern wie im Trinkwasser in der Fachwelt diskutiert (EU-weit und national). Es zeichnet sich ab, dass es für eine Auswahl solcher Spurenstoffe relevante Zielwerte geben wird, u.a. für die Steroidhormone und einige wichtige Pharmaka, wie Diclofenac und Carbamazepin. Die Konzentrationen im biologisch gereinigten Abwasser liegen dabei ein Vielfaches über den Gewässerzielwerten, so dass nur eine hohe Verdünnung im Vorfluter deren Einhaltung garantiert. Liegt diese Verdünnung nicht vor, ist eine weitergehende Abwasserreinigung mittels geeigneter Verfahren vorzusehen (oft auch als vierte Reinigungsstufe bezeichnet). Die spezifische Abwasser-Vorbehandlung an Emissionsschwerpunkten (z.B. Kliniken) ist dabei selten erfolgversprechend, weil die relevanten Spurenstoffe aus einer diffusen Verwendung stammen, wie dem Haushalt oder einer ambulanten Medikation.

Verfahren der weitergehenden Abwasserbehandlung

Gegenwärtig werden vor allem die Ozonung zur chemischen Oxidation der Spurenstoffe und/oder die Adsorption derselben an Aktivkohle intensiv untersucht. Beide Verfahren sind sehr gut aus der Trinkwasseraufbereitung bei belasteten Rohwässern bekannt und dort schon in den späten 70er Jahren eingeführt worden, wie z.B. beim „Mülheimer Verfahren“ für die Ruhrwasseraufbereitung, an dem der Autor als Doktorand beteiligt war. Es gibt jedoch einen essentiellen Unterschied zwischen der Trink- und Abwasserbehandlung: der Gehalt an Gesamtorganischen Stoffen (als DOC bzw. CSB) ist im Abwasser wesentlich höher, mit Bereichen von ca. 5 bis 16 mg/l DOC. Davon wird die Wirksamkeit der beiden o. g. Hauptverfahren erheblich bestimmt, durch konkurrierende Oxidation wie konkurrierende Adsorption.

Andere Verfahren mit Potentialen für die Spurenstoffentfernung sind die Hochdruckmembranverfahren (Nano- oder Hyperfiltration) mit Teil- und Vollentsalzungswirkung, wobei die Probleme der hohen Kosten und der Konzentratentsorgung nicht gelöst sind.

Ozonung des Abwassers

Ozon wird durch stille elektrische Entladung aus Sauerstoff hergestellt und über einen Gasstrom dem Abwasser zugegeben. Die verfahrenstechnische Ausführung ist Standard der Wassertechnik. Die chemische Oxidationswirkung beruht auf zwei Reaktionsmechanismen: der direkten elektrophilen Oxidation von Aromaten, Amino- und Phenolgruppen (selektiv) und der indirekten und unspezifischen Oxidation mit den aus Ozon gebildeten OH-Radikalen (von Sonntag, von Gunten, 2013). Bei der Vielzahl von Zielstoffen ist bekannt, dass einige sehr gut und schnell direkt mit Ozon umgesetzt werden, andere sind nur über Radikale oxidierbar. Wieder andere reagieren nebeneinander direkt und radikalisch.

Tabelle 1: Indikatorsubstanzen für die Ozonung

Bereich Reaktionskonstante k_{O_3} [$M^{-1}s^{-1}$] bei pH 7	Indikator	Beispiele für andere Spurenstoffe mit vergleichbarer Reaktivität	Spezifische Zehrung [$mg\ O_3/mg\ DOC$] bzw. ΔSAK_{254nm} [%] für > 80 % Transformation
> 10^4 (hoch)	Carbamazepin (Diclofenac)	Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Clindamycin, Estron, Estradiol, Ethinylestradiol, Erythromycin, iso-Nonylphenol, Roxithromycin, Trimethoprim	Z = ~0,3 $\Delta SAK_{254nm} = 30 - 40\ %$
$10^2 - 10^4$ (mittel)	Benzotriazol (Acesulfam)	Atenolol, Bezafibrat, Isoproturon, Mecoprop, Metoprolol, Sotatol	Z = 0,7 - 0,8 $\Delta SAK_{254nm} = 50 - 60\ %$
< 10^2 (niedrig)	Nicht erforderlich	Röntgenkontrastmittel, Atrazin, Clofibrinsäure, Diuron, Ibuprofen	

Entscheidend für den Ozonbedarf ist jedoch der jeweils vorliegende DOC, daher wird die spezifische Ozonzehrung Z (in $mgO_3/mg\ DOC$) als wichtige Bezugsgröße des Verfahrens verwendet. Damit können verschiedene Abwässer gut miteinander verglichen werden. Aufgrund der Anoxidation des DOC beobachtet man eine deutliche Verminderung des Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254nm, wodurch dieser einfach zu bestimmende Parameter auch als Steuergröße verwendet werden kann (Bahr et al, 2007).

Tabelle 1: Indikatorsubstanzen für die Ozonung

Die unterschiedliche Reaktivität der Spurenstoffe gegenüber Ozon ist in der Tabelle 1 ersichtlich, die dem Leitfaden über chemische Indikatoren im Wasserkreislauf entnommen ist (Jekel et al., 2013). Die schnell reagierenden Stoffe erfordern nur einen relativ geringen Z-Wert von ca. 0,3 $mgO_3/mgDOC$, wobei in der Regel kein gelöstes Ozon gemessen werden kann. Daher ist die Desinfektionswirkung des Ozons hier gering. Mäßig reagierende Stoffe sind in der 2. Zeile aufgeführt, wobei höhere spezifische Ozondosierungen eingestellt werden müssen. Es kann freies Ozon auftreten, was eine deutliche Desinfektionswirkung bringt.

Die oxidative Behandlung mit Ozon führt nicht zu einer Mineralisierung der Stoffe, aber zur Bildung von Oxidationsmetaboliten, die gegenwärtig intensiv untersucht und quantifiziert werden. Die öko- und humantoxikologische Bewertung dieser Oxidationsprodukte ist ebenso Gegenstand aktueller Forschungsvorhaben. Ein Teil dieser Produkte ist biologisch abbaubar, weshalb oft eine biologische Filtration der Ozonung nachgeschaltet wird.

Adsorption an Aktivkohle

Eine Reihe von organischen Spurenstoffen und Anteile des organischen Hintergrunds (DOC) eines Wassers lassen sich über die Adsorption an pulverförmiger oder granulierter Aktivkohle (PAK, GAK) entfernen. Die sehr unterschiedlichen Stoffeigenschaften (Polarität, Molekülgröße etc.) zeigen sich auch in einer sehr unterschiedlichen Adsorbierbarkeit an Aktivkohle, mit einem weiten Spektrum von sehr gut, gut, über mittel, gering bis nicht adsorbierbar.

Der hohe organische Hintergrund des Abwassers bedingt eine sehr erhebliche Konkurrenz der gut adsorbierbaren Anteile des DOC mit der Anlagerung der Spurenstoffe. Die erreichbare Beladung für eigentlich gut adsorbierbare Spurenstoffe kann dabei um Größenordnungen vermindert werden. Ein Beispiel für die Konkurrenzadsorption zeigt die Abbildung 1. Es sind die Entfernungsgrade für zwei Spurenstoffe (Diclofenac und Sulfamethoxazol) für steigende PAK-Dosierungen über der jeweiligen prozentualen Entfernung des SAK_{254nm} aufgetragen. Danach wird Diclofenac wesentlich besser entfernt

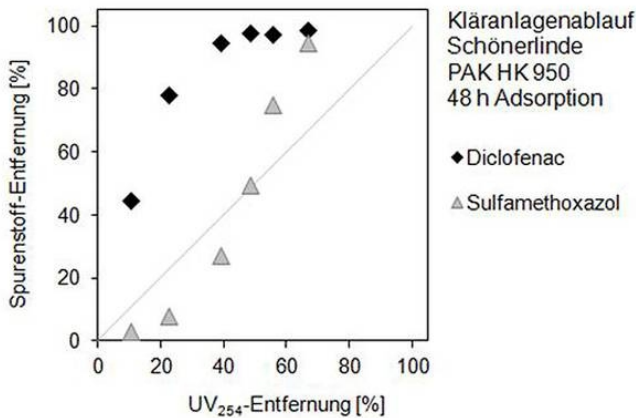


Abbildung 1: Konkurrierende Adsorption von zwei Spurenstoffen mit der UV-Absorption eines Abwassers. Die PAK-Dosiermenge (10 bis 100 mg/l) wurde variiert.

als die UV-absorbierenden Anteile des DOC. Sulfamethoxazol ist demgegenüber bei geringen PAK-Dosiermengen benachteiligt gegenüber den UV-absorbierenden Stoffen. Erst wenn ca. 50 % des SAK adsorbiert wurden, kann SMX besser entfernt werden, weil die verbleibenden Organika des Hintergrunds nicht oder kaum adsorbierbar sind.

Als direkte Folge der Konkurrenz davon wird die notwendige Einsatzmenge von Pulveraktivkohle vom DOC-Wert, der Festlegung des Zielstoffes und dessen gewünschten Entfernungsgrad abhängen. Bei einem GAK-Filter werden der

Durchbruchpunkt und damit der erreichte spezifische Durchsatz in m³/kg von der Wahl des Zielstoffs und der angestrebten Ablaufkonzentration abhängen.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass sehr gut und gut adsorbierbare Spurenstoffe mit hohem Wirkungsgrad (> 80%) bei relativ niedrigen Dosiermengen an PAK (unter 20 mg/l in Abwässern) entfernt werden. Bei mittel bis gering adsorbierbaren Stoffen sind derartige Entfernungsgrade unter den üblichen verfahrenstechnischen Randbedingungen nicht erreichbar oder die PAK-Dosierung muss wesentlich erhöht werden. Die Adsorbierbarkeit der Stoffe kann dabei über die Parameter der Isothermengleichung nach Freundlich beschrieben werden, also den k_F-Wert und den Exponenten n (Worch, 2012).

Nach der bisherigen Kenntnis über die relative Adsorbierbarkeit von Spurenstoffen können daher die in Tabelle 2 aufgeführten Indikatorsubstanzen vorgeschlagen werden (Jekel et al, 2013).

Adsorbierbarkeit an Aktivkohle	Indikator	Weitere Spurenstoffe
Sehr gut bis gut	Benzotriazol	Carbamazepin, Diclofenac
Mittel bis schlecht	Acesulfam	Sulfamethoxazol, Röntgenkontrastmittel, Primidon
Nicht adsorbierbar	EDTA ¹⁾	MTBE, ETBE

¹⁾ Messungen zu EDTA sind nicht erforderlich zur Kontrolle der Aktivkohleanwendung

Tabelle 2: Indikatoren für die Adsorbierbarkeit an Aktivkohle

In DOC-armen Wässern (wie in der Trinkwasseraufbereitung) ist die Adsorbierbarkeit immer deutlich besser als in DOC-reichen Wässern (wie im Klarlauf der kommunalen Klärwerke), da weniger Konkurrenz mit dem Hintergrund-DOC auftritt. Die obige Bewertung der Adsorbierbarkeit schließt das dadurch ein, dass die bessere Einstufung immer für DOC-arme Wasser gilt

(DOC um und unter 2 mg/l, d.h. Benzotriazol ist hier sehr gut adsorbierbar, im Abwasser aber nur gut adsorbierbar).

Weil in der Adsorption auch eine Teilentfernung des organischen Hintergrundes stattfindet, kann der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK_{254 nm}) als ein geeigneter

Begleit- und Kontrollparameter verwendet werden. Hierzu können Korrelationen zwischen der relativen UV-Abnahme und der relativen Abnahme der Spurenstoffe etabliert werden (Hilfsbeziehungen). Damit ist eine recht einfache Überwachung der Wirkung der PAK bzw. der GAK-Filter zu erwarten.

Kontakt:		Schlauer Fuchs
	<p>Martin Jekel Technische Universität Berlin, Fachgebiet Wasserreinigung, Strasse des 17. Juni 135, 10623 Berlin</p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>Was macht den essentiellen Unterschied zwischen der Trink- und Abwasserbehandlung aus?</p>
	<p>http://www.tu-berlin.de/</p>	
Literatur:		
<p>[1] Bahr, C., Schumacher, J., Ernst M., Luck, F., Heinzmann, B., Jekel, M. (2007) SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent; Water Science and Technology, 55, 267-274</p>		
<p>[2] Jekel, M., Dott, W.: Leitfaden „Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf“. Vom Wasser 111 (2013) 3, 67–114</p>		
<p>[3] von Sonntag, C., von Gunten, U. (2012) Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment - From Basic Principles to Applications. IWA Publishing.</p>		
<p>[4] Worch, E. (2012) Adsorption Technology in Water Treatment. De Gruyter, Berlin/Boston. ISBN 978-3-11-024022-1</p>		